



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Efecto del soporte en las características y actividad del
catalizador (Ni)Mo / ZrO₂-SBA-15 en HDS profunda”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

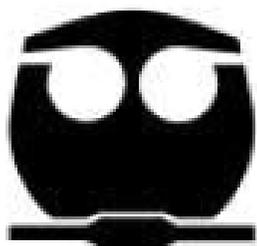
P R E S E N T A :

OLIVER YAIR GUTIÉRREZ TINOCO

TUTOR:

DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

2009





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: Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez
Secretario: Dr. Rafael Herrera Nájera
Vocal: Dr. José Manuel Saniger Blesa
1^{er} Suplente: Dr. Pedro Roquero Tejeda
2^{do} Suplente Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Lugar donde se realizó la tesis:
Laboratorio 222, Edificio de Ingeniería Química, Conjunto “E” de la Facultad
de Química, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana Klimova Berestneva por la excepcional dirección en el desarrollo del proyecto.

A los Doctores Gustavo Ariel Fuentes Zurita y José Guadalupe Pérez Ramírez por su valiosa ayuda para el desarrollo del proyecto.

A los miembros del jurado por las observaciones y comentarios en la revisión 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 M. en C. Manuel Aguilar Franco por su colaboración en la realización de los análisis de DRX de ángulos bajos.

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

Al Dr. Enrique Geffroy Aguilar por las facilidades otorgadas en su laboratorio.

Al CONACYT por la beca otorgada para realizar estudios de Doctorado.

A la DGAPA por el financiamiento otorgado a través del proyecto IN-110609.

Dedicada a mi esposa y nuestra familia

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Hipótesis y objetivo del presente trabajo	4
2	ANTECEDENTES	5
2.1	Hidrodesulfuración	5
2.1.1	Definición y características de la hidrodesulfuración profunda	5
2.1.2	Generalidades del proceso y reactor de HDS	9
2.2	Catalizador de HDS	10
2.2.1	Descripción del catalizador de HDS	10
2.2.2	Sitios activos del catalizador de HDS	12
2.2.3	Modelos de fase activa en el catalizador de HDS	17
2.3	Soporte del catalizador de HDS	21
2.3.1	Efecto del soporte sobre el catalizador de HDS	21
2.3.2	Materiales mesoporosos ordenados de sílice y SBA-15	23
2.3.3	Aplicación de materiales SBA-15 como soportes catalíticos en HDS	26
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
3.1	Síntesis de soportes y catalizadores	29
3.1.1	Síntesis de óxidos puros (SBA-15, ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$)	29
3.1.2	Incorporación de zirconia al SBA-15	30
3.1.3	Síntesis de los precursores oxidados de los catalizadores de Mo y NiMo	30
3.2	Métodos de caracterización de soportes, precursores oxidados y catalizadores	31
3.2.1	Fisisorción de N_2	31
3.2.2	Difracción de Rayos X (DRX y DRX-ab)	32
3.2.3	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)	34
3.2.4	Determinación de punto isoeléctrico	35
3.2.5	Reducción a temperatura programada (TPR)	36
3.2.6	Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)	37
3.3	Evaluación de la actividad de los catalizadores	37
3.3.1	Activación de los catalizadores	37
3.3.2	Pruebas de actividad catalítica	38
4	RESULTADOS	41
4.1	Resultados de caracterización de soportes	41
4.1.1	Propiedades texturales y estructurales de los soportes	41
4.1.2	Presencia de fases cristalinas en los soportes	44
4.1.3	Caracterización de la superficie los materiales ZrO_2 -SBA-15 por determinación de punto isoeléctrico (PIE)	46
4.2	Resultados de caracterización y actividad de catalizadores	49

4.2.1	Propiedades texturales y estructurales de los catalizadores	49
4.2.2	Caracterización de las especies oxidadas de Mo en los diferentes soportes	52
4.2.3	Caracterización de las especies sulfuradas de Mo sobre los diferentes soportes	58
4.2.4	Resultados de pruebas de actividad	68
4.3	Análisis cinético	75
4.3.1	Cinética y red de reacciones para la HDS de DBT y 4,6-DMDBT	75
4.3.2	Constantes de rapidez de reacción	82
5	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	85
5.1	Relación entre el comportamiento catalítico y los sitios activos	85
5.2	Efecto del soporte $ZrO_2(x)SBA$ y del promotor en la cantidad y distribución de sitios activos	86
5.3	Efecto de la morfología de la fase activa en la actividad catalítica	93
5.4	Efecto de las características del precursor oxidado sobre la morfología del catalizador sulfurado	96
5.5	Efecto del soporte $ZrO_2(x)SBA$ en las especies de Mo	99
5.6	Consideraciones finales sobre los sitios activos	102
9	CONCLUSIONES	103
10	REFERENCIAS	105

ÍNDICE DE FIGURAS

2 ANTECEDENTES

2.1	Mecanismos de reacción para la HDS de algunos compuestos orgánicos azufrados presentes en el petróleo: tiofeno y dibenzotiofeno	6
2.2	Reactividad en HDS de varios compuestos azufrados con relación a su tamaño, la presencia de anillos aromáticos y las posiciones de los sustituyentes en los anillos	7
2.3	Rutas de reacción para la HDS de dibenzotiofenos	8
2.4	Diagrama de flujo típico de un proceso de HDS	10
2.5	Estructura hexagonal de las unidades S-Mo-S y los enlaces de Van der Waals entre las capas	11
2.6	Sección de una capa de MoS ₂ : Posición de los planos 1010, vista superior y lateral	12
2.7	Modelo de las vacancias	13
2.8	Interacción del 4,6-DMDBT con la fase activa: adsorción plana y contacto directo entre el catalizador y el S en la molécula	14
2.9	Estructuras estereoquímicas del compuesto dibenzotiofénico 4,6-DMDBT, 4H-DMDBT, 6H-DMDBT y 4,6-DMDBT completamente hidrogenado	14
2.10	Centros catalíticos con dos vacancias de azufre	16
2.11	Ejemplos de centros catalíticos: Sitios para hidrogenólisis y para hidrogenación	17
2.12	Representación esquemática de un cristal de la fase activa de MoS ₂ promovido con Ni	17
2.13	Posición del átomo de promotor en el MoS ₂ según el modelo Co(Ni)-Mo-S	18
2.14	Representación esquemática de diferentes fases presentes en un catalizador típico Ni(Co)Mo soportado en alúmina	19
2.15	Modelo Rim-Edge (Cuerpo - Borde) del MoS ₂	20
2.16	Fórmula química del Pluronic	24
2.17	Síntesis del SBA-15	25
2.18	Actividad del catalizador de NiMo con respecto al contenido de ZrO ₂ o TiO ₂ en el soporte	28

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1	Espectro de DRS del precursor oxidado Mo/ γ -Al ₂ O ₃ en diferentes escalas	35
3.2	Sistema para la activación de los catalizadores	38
3.3	Sistema de reacción	39

4 RESULTADOS

4.1	Isotermas de adsorción-desorción de materiales tipo SBA-15 y	42
-----	--	----

	mezclas mecánicas	
4.2	Difractogramas de DRX-a.b. de materiales tipo SBA-15 y mezclas mecánicas	43
4.3	Difractogramas de DRX de SBA-15 y materiales con zirconia	45
4.4	Espectros de DRS UV-vis de materiales con zirconia	46
4.5	PIE y porcentaje de área de zirconia determinados para SBA-15 y materiales con ZrO_2	47
4.6	Isotermas de adsorción-desorción de catalizadores de Mo y NiMo	50
4.7	Difractogramas de DRX-a.b. de soportes y los respectivos catalizadores	52
4.8	Difractogramas de DRX de catalizadores de Mo y NiMo	53
4.9	Espectros de DRS UV-vis de catalizadores de Mo	54
4.10	Espectros de DRS UV-vis de los catalizadores de NiMo	56
4.11	Termogramas de catalizadores de Mo y NiMo	57
4.12	Número de pilas y longitud de los cristales de MoS_2 en catalizadores de Mo	59
4.13	Micrografía del catalizador NiMo/SBA-15	60
4.14	Micrografía del catalizador NiMo/ ZrO_2	61
4.15	Micrografía del catalizador NiMo/ $ZrO_2(25)SBA$	62
4.16	Micrografía del catalizador NiMo/ $ZrO_2(50)SBA$	63
4.17	Número de pilas y longitud de los cristales de MoS_2 en catalizadores de NiMo	64
4.18	Representación esquemática de un cristal de MoS_2 con geometría hexagonal perfecta	65
4.19	Reactivos y productos principales en la HDS de DBT	70
4.20	Reactivos y productos principales en la HDS de 4,6-DMDBT	70
4.21	Distribución de productos de la reacción de HDS de DBT (usando catalizadores de Mo)	71
4.22	Distribución de productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT (usando catalizadores de Mo)	72
4.23	Distribución de productos de la reacción de HDS de DBT (usando catalizadores de NiMo)	73
4.24	Distribución de productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT (usando catalizadores de NiMo)	74
4.25	Posibles rutas de reacción para la HDS de dibenzotiofenos	75
4.26	Red de reacciones propuesto por Houalla para la HDS de DBT	78
4.27	Red de reacciones propuesto por Farag para la HDS de 4,6-DMDBT	79
4.28	Etapas principales en la HDS de compuestos dibenzotiofénicos	79
4.29	Red de reacciones propuesta en el presente trabajo	80
5	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
5.1	Variación de las constantes de pseudo-primer orden de las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT y DBT con respecto al contenido de ZrO_2 en	88

	el soporte	
5.2	Constantes k_1 y k_2 de la HDS de DBT y 4,6-DMDBT (catalizadores de Mo)	91
5.3	Constantes k_1 y k_2 de la HDS de DBT y 4,6-DMDBT (catalizadores de NiMo)	91
5.4	Relación k_2/k_1 para DBT y 4,6-DMDBT de catalizadores de Mo y NiMo	92
5.5	Correlaciones: $k_{\text{DBT}} - f_{\text{Mo}}$ y $k_{4,6\text{-DMDBT}} - f'_{\text{Mo}}$ (catalizadores de NiMo)	94
5.6	Correlaciones: $k_{\text{DBT}} - f_{\text{Mo}}$ y $k_{4,6\text{-DMDBT}} - f'_{\text{Mo}}$ (catalizadores de Mo)	95
5.7	Especies de Mo oxidadas en coordinación tetraédrica y octaédrica	96

ÍNDICE DE TABLAS

2 ANTECEDENTES

2.1 Conversiones y velocidades iniciales de reacción observadas en la HDS de 4,6-DMDBT utilizando catalizadores de NiMo	27
---	----

4 RESULTADOS

4.1 Propiedades texturales de óxidos puros y los materiales SBA-15 modificados con ZrO ₂	41
4.2 Parámetro de celda y espesores de pared de materiales tipo SBA-15	44
4.3 Porcentajes de área y area específica de ZrO ₂ en materiales SBA-15 modificados	47
4.4 Propiedades texturales de los catalizadores de Mo	49
4.5 Propiedades texturales de los catalizadores de NiMo	49
4.6 Propiedades texturales teóricas de los catalizadores y porcentaje en que la propiedad experimental se acerca a la teórica	51
4.7 Energías de borde de los catalizadores de Mo	55
4.8 Pilas y longitud de cristales de MoS ₂ promedio en diferentes catalizadores	64
4.9 Catalizadores de Mo: Fracciones f_{Mo} y f'_{Mo}	67
4.10 Catalizadores de NiMo: Fracciones f_{Mo} y f'_{Mo}	67
4.11 Conversiones de DBT y 4,6-DMDBT utilizando catalizadores de Mo	68
4.12 Conversiones de DBT y 4,6-DMDBT utilizando catalizadores de NiMo	69
4.13 Constantes obtenidas utilizando catalizadores de Mo	82
4.14 Constantes obtenidas utilizando catalizadores de NiMo	84

5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Constantes de velocidad de catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y ZrO ₂ (37)SBA y su incremento al reemplazar el soporte SBA-15 puro por el modificado con 37 % de ZrO ₂	87
5.2 Constantes de velocidad de catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y ZrO ₂ (37)SBA y su incremento al adicionar Ni al catalizador de Mo	89
5.3 Constantes de velocidad de catalizadores de Mo y NiMo soportados en ZrO ₂ y γ -Al ₂ O ₃ y su el incremento al adicionar Ni al catalizador de Mo	89
5.4 Grado e intervalo de reducción en diferentes catalizadores	98
5.5 Concentración de átomos de Mo en los catalizadores utilizados en este trabajo	100

RESUMEN

En respuesta al problema de eliminar azufre del diesel, en este trabajo de tesis se propone la aplicación en HDS de un sistema catalítico basado en un material mesoestructurado de sílice (SBA-15) modificado con ZrO_2 . El objetivo de esta propuesta es eliminar el azufre de moléculas sin impedimento estérico (DBT) y de aquellas con impedimento estérico (4,6-DMDBT) utilizando un solo catalizador. De esta forma el sistema (Ni)Mo/ ZrO_2 -SBA-15 fue probado en la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT.

Se prepararon materiales SBA-15 modificados con ZrO_2 (ZrO_2 -SBA-15). Para incorporar las diferentes cargas de zirconia (12, 25, 37 y 50 % en peso) se utilizó el método de impregnación incipiente. También se sintetizaron los óxidos puros: SBA-15 (sílice), ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$ como materiales de referencia. Para evaluar la incorporación de zirconia al SBA-15, también se prepararon y caracterizaron mezclas mecánicas de SBA-15 con ZrO_2 (en proporciones de 25:75 y 50:50, ZrO_2 :SBA-15). Todos los materiales fueron caracterizados por fisisorción de N_2 , DRX de polvos y ángulos bajos, DRS en el UV-Vis. Adicionalmente se determinó el punto isoeléctrico (PIE) del SBA-15, ZrO_2 y los materiales ZrO_2 -SBA-15. Los resultados de las caracterizaciones demostraron que el ZrO_2 se encuentra altamente disperso en la estructura del SBA-15 (DRX, DRS), cubriendo un gran porcentaje de la superficie silíceo (PIE). Solo a cargas de ZrO_2 de 37 % o mayores la estructura mesoporosa original se ve afectada de forma importante (DRX de ángulos bajos).

Utilizando los materiales ZrO_2 -SBA-15, SBA-15, ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$ como soportes, se sintetizaron los respectivos precursores oxidados de Mo y NiMo por impregnaciones incipientes sucesivas. Estos precursores fueron caracterizados por fisisorción de N_2 , DRX de polvos y ángulos bajos, DRS en el UV-Vis y TPR. Los catalizadores (sulfuros de Ni y Mo) fueron sometidos a pruebas de HRTEM. Se encontró que las especies de Mo se encuentran más dispersas sobre los materiales tipo SBA-15 modificados que sobre el resto de los soportes tanto en los precursores oxidados (DRX, DRS) como en los catalizadores (HRTEM). Dichas especies parecen estar interactuando preferentemente con la zirconia introducida al material mesoporoso. La adición del promotor Ni tiene el efecto de dispersar las especies de MoO_3 (DRX, DRS) y facilitar su reducción (TPR) en los precursores oxidados de los catalizadores. También ocasiona un aumento en la superficie activa de los cristales de MoS_2 (HRTEM) en los catalizadores.

Los catalizadores sintetizados fueron sometidos a pruebas de actividad catalítica: reacciones simultáneas de HDS de DBT y 4,6-DMDBT. Los resultados fueron sometidos a un estudio cinético basado en una red de reacciones simplificada y la suposición de orden uno en cada paso de reacción. Así se obtuvieron las constantes de rapidez de reacción de las etapas principales de las reacciones estudiadas.

En las pruebas de actividad catalítica y el análisis cinético se encontró que los catalizadores tanto no promovidos (Mo) como promovidos (NiMo) soportados en los materiales ZrO_2 -SBA-15 son más activos en la HDS de ambas moléculas modelo que

soportados en óxidos puros. Además de ser activos para convertir las moléculas reactantes iniciales, los catalizadores NiMo/ZrO₂-SBA-15 también son eficaces en la remoción de azufre de los correspondientes intermediarios hidrogenados. En el catalizador de NiMo soportado en el SBA-15 modificado con 37 % de zirconia se encontró el máximo de actividad en la conversión de DBT, de 4,6-DMDBT y en la extracción de azufre de los intermediarios.

La razón de este comportamiento catalítico es la morfología de la fase activa, MoS₂. Sobre ZrO₂-SBA-15, los cristales de MoS₂ tuvieron un nivel de apilamiento medio (entre 2 y 3 capas) y la longitud promedio más pequeña. Además se presentaron las distribuciones más homogéneas de ambas propiedades: longitud y grado de apilamiento de los cristales. Por otro lado, la adición del promotor disminuye la longitud de los cristales sobre todos los soportes lo que provoca un aumento en la superficie catalítica activa. El promotor también favorece la ruptura de enlaces C-S.

La principal conclusión es que la morfología de la fase activa de los catalizadores de NiMo encontrada sobre los nuevos materiales ZrO₂-SBA-15 otorga al catalizador un balance óptimo de sitios de desulfuración y de hidrogenación a la vez que maximiza la superficie activa expuesta. Esto permite transformar y eliminar azufre de DBT, 4,6-DMDBT y los correspondientes intermediarios simultáneamente.

ABSTRACT

In the present work, with the aim of searching for new catalysts highly effective for deep hydrodesulfurization (HDS), a series of Mo and NiMo catalysts was prepared using SBA-15 modified with different ZrO₂ loadings (12.5–50 wt.%) as a support. Prepared catalysts and supports were characterized by N₂ physisorption, small- and wide-angle XRD, UV–vis diffuse reflectance spectroscopy, temperature-programmed reduction, SEM-EDX and HRTEM, and their catalytic activity was evaluated in the simultaneous HDS of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT). It was observed that ZrO₂ in the SBA-15 acts as a geometric promoter improving the dispersion of the unpromoted and Ni-promoted oxidic and sulfided Mo species. Ni addition also improves the dispersion of Mo species and additionally increases the speed of sulfur extraction specially from hydrogenated intermediaries. However, the dispersion effect of Ni is not as high as that observed with ZrO₂ incorporation to the support. All catalysts supported on ZrO₂-modified SBA-15 material showed higher activity in HDS of both 4,6-DMDBT and DBT than those supported on pure oxides (ZrO₂, SBA-15 or γ -Al₂O₃). It was observed a maximum in the HDS activity using the NiMo catalyst having 37 wt.% ZrO₂ in the support. In the same ZrO₂-SBA-15 material it was also observed the highest ZrO₂ surface: 448 m² of ZrO₂ per gram of support. High activity of (Ni)Mo/ZrO₂-SBA-15 catalysts was related to the morphological characteristics of the MoS₂ active phase determined by HRTEM.

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo es el recurso natural no renovable al cual se debe el desarrollo tecnológico de los últimos dos siglos. A pesar de su importancia, la definición de petróleo es sencilla: nombre genérico que se le da a una mezcla de hidrocarburos con proporciones minoritarias de otros compuestos. La apariencia, composición exacta y propiedades fisicoquímicas del petróleo dependen del sitio del cual es extraído. Así la proporción de hidrocarburos en la mezcla puede ser desde 97 % en los petróleos ligeros hasta 50 % en los petróleos más pesados o bitúmenes. Estos hidrocarburos son en su mayor parte alcanos (parafinas), cicloalcanos, alquenos (oleofinas) y varios tipos de hidrocarburos aromáticos. También están presentes otros compuestos que pueden contener nitrógeno, oxígeno, azufre o metales como hierro, níquel, cobre y vanadio. La composición elemental del petróleo es típicamente: carbono (83-87 % en peso), hidrógeno (10-14 % en peso), nitrógeno (0.1-2 % en peso), oxígeno (0.1-1.5 % en peso), azufre (0.5-6 % en peso) y metales (<1000 ppm) [1].

Los componentes del petróleo son separados por grupos en función de su punto de ebullición por medio de destilación fraccionada. Los principales grupos de compuestos ó fracciones del petróleo en función del número de átomos de carbono por molécula son: gas no condensable (C_1-C_2), gas licuado (C_3-C_4), gasolina (C_5-C_9), keroseno ($C_{10}-C_{14}$), gasóleo ($C_{15}-C_{23}$), lubricantes y ceras ($C_{20}-C_{35}$), combustóleo pesado ($C_{25}-C_{39}$) y asfaltos ($>C_{39}$) [2]. Las primeras cinco fracciones (mas del 80 % en volumen del petróleo) son usadas como combustibles.

El uso de estos combustibles derivados del petróleo ha traído consigo el problema de la contaminación atmosférica. Los vehículos que utilizan motores de combustión constituyen una de las fuentes más importante de sustancias contaminantes que llegan a la atmósfera. La naturaleza y composición de dichas sustancias depende del combustible utilizado por el motor de los vehículos pero los desechos más comunes de la combustión de gasolina, keroseno y gasóleo (diesel) son óxidos de carbono, azufre y nitrógeno, partículas pesadas, ozono, compuestos aromáticos, etc. Cada uno de los contaminantes tiene mayor o menor efecto en la química atmosférica, los ecosistemas y los organismos que los habitan. El ser humano y sus obras no escapan del efecto nocivo de los contaminantes en la atmósfera. En respuesta a esta problemática, los gobiernos de diferentes países han establecido límites en el contenido de los precursores de contaminantes en los combustibles. El contenido máximo de azufre en diesel es 50 ppm en los Estados Unidos de Norteamérica (EU) y en la Unión Europea (UE) desde el 2004 y el 2005 respectivamente. Este contenido máximo bajó a 15 ppm en EU desde el 2006 y en la UE se prevé un máximo de 10 ppm a partir del 2009. En Alemania el contenido de azufre máximo es 10 ppm desde el 2003. En México el contenido de azufre pasó de 500 a 300 ppm en el 2006 y en el 2008 bajó a 15 ppm. Esto representa un gran reto para México porque el contenido de azufre en el crudo que se extrae en el territorio nacional es elevado: 0.8, 1.3 y 3.3 % de azufre en peso en los crudos Olmeca (súper ligero), Istmo (ligero) y Maya (pesado) respectivamente. Siendo el crudo Maya

(pesado y de alto contenido de azufre) el que constituye casi el 70 % del crudo extraído en México.

Además de los problemas ambientales que acarrea la combustión de sustancias azufradas (la emisión de óxidos de azufre a la atmósfera), éstas presentan otros inconvenientes particulares. Actúan como venenos para los catalizadores de diferentes etapas de hidrotreatmento, de los convertidores catalíticos en vehículos, provocan altos niveles de corrosión en equipos y tuberías y son indeseables en tecnologías emergentes como la de celdas de combustibles.

La acción de eliminar el S es llamada desulfuración y toma el nombre de hidrodesulfuración (HDS) si el proceso se basa en la tecnología de transformar las moléculas de crudo con hidrógeno, altas temperaturas y presiones y un catalizador. En el presente trabajo se afrontó el problema de la eliminación de azufre de la fracción de crudo correspondiente al combustible diesel. La problemática de la hidrodesulfuración de diesel consiste en que el proceso actual no logra eliminar el azufre hasta los límites máximos establecidos. Este azufre se encuentra en los compuestos dibenzotiofénicos sustituidos también llamados “refractarios” difíciles de procesar. A la HDS enfocada en eliminar azufre de estas moléculas refractarias se le conoce como HDS profunda.

Para solucionar el problema de la baja conversión de compuestos dibenzotiofénicos sustituidos se han seguido principalmente cuatro líneas de acción: modificar las condiciones de operación, modificar el proceso o el reactor, implementar nuevas tecnologías o modificar el catalizador [3].

La respuesta de las refinerías ante las nuevas regulaciones en cuanto al contenido de azufre en los combustibles fue incrementar la severidad del proceso (temperatura y presión), incrementar la cantidad de catalizador utilizado, el tiempo de residencia o la cantidad de hidrógeno alimentado al reactor. Estos cambios en las condiciones de proceso tienen un efecto limitado en la cantidad de azufre removido dado que la alimentación en cada refinería llega a ser sensible sólo a algunos de los parámetros anteriores. Además de que aumentan los costos de seguridad y operación.

Una alternativa muy extendida es el uso de una etapa adicional en el reactor con un catalizador diferente o a distintas condiciones de operación para tratar los compuestos refractarios. Lo anterior puede llevarse a cabo en uno o más reactores adicionales o en camas adicionales de catalizador en el mismo equipo. Esta opción evidentemente hace imprescindible nuevas inversiones.

El desarrollo de nuevas tecnologías para remover azufre también es posible aunque su implementación está limitada por la existencia de toda una infraestructura basada en el hidrotreatmento. Algunos ejemplos de nuevos procesos para HDS son: adsorción y remoción del azufre usando metales reducidos u óxidos metálicos que reaccionan con él para formar sulfuros; adsorción selectiva para remover compuestos de azufre; oxidación y posterior extracción de los compuestos azufrados; biodesulfuración (ataque de una bacteria al átomo de azufre).

La solución al problema de la HDS que implica las menores modificaciones en la infraestructura existente es la modificación del catalizador. Para lo cual se tienen

tres opciones: cambios en la fase activa, integración de nuevos promotores y aditivos o la modificación de los soportes.

En este reporte se presenta un catalizador capaz de transformar moléculas tanto refractarias como no refractarias. Para obtener este catalizador se propuso una modificación en el catalizador basado en Ni y Mo: cambiar del soporte tradicional (alúmina) por un material nanoestructurado innovador: SBA-15 modificado con zirconia. En este trabajo también se reporta el estudio del sistema completo: soporte (ZrO_2 -SBA-15), catalizador (Mo) y promotor (Ni). Se estableció el objetivo de determinar el efecto del soporte sobre la fase activa y sobre el desempeño del catalizador en la reacción de HDS profunda. De forma que el presente trabajo contribuye al esclarecimiento de la interacción de la fase activa con el soporte así como de las moléculas azufradas con el sistema catalítico.

El presente trabajo escrito está dividido en diferentes secciones: antecedentes, desarrollo experimental, resultados, discusión de resultados y conclusiones. En el capítulo “antecedentes” se explica detalladamente el proceso, el catalizador y la problemática de la HDS profunda. Atención especial mereció la descripción del catalizador, desde su composición hasta las teorías propuestas para explicar su actividad catalítica. También se presenta el material mesoestructurado “SBA-15” y algunas de sus potenciales aplicaciones entre las que destaca su aplicación como soporte de HDS. Se concluye la sección explicando el por qué de la elección del sistema catalítico NiMo/ ZrO_2 -SBA-15 como objeto de estudio del proyecto de investigación y presentando objetivo e hipótesis.

En la sección “desarrollo experimental”, se detallan los aspectos experimentales y técnicos involucrados en la síntesis y caracterización de soportes y catalizadores. También se describe el procedimiento utilizado para efectuar las pruebas de actividad. La sección de resultados está estructurada de forma que primero se describen los soportes haciendo uso de las respectivas caracterizaciones. Posteriormente se presentan los resultados de las caracterizaciones de catalizadores de Mo y NiMo agrupados por técnica para evidenciar los cambios provocados por la adición del promotor. A continuación se reportan los resultados de las pruebas de actividad catalítica en la HDS simultánea de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), moléculas modelo. Para finalizar la sección se describe el análisis cinético aplicado a los resultados de actividad catalítica y se presentan los parámetros cinéticos obtenidos a partir de dicho análisis.

En el capítulo “discusión de resultados” se correlacionan los datos de todas la secciones precedentes. Se inicia explicando los resultados de actividad y cinéticos con ayuda de las caracterizaciones de la fase sulfurada. Se hacen correlaciones entre las características de catalizadores promovidos (NiMo), no promovidos (Mo) y sus respectivos soportes. La discusión se orienta hacia el objetivo de discernir las funciones de soporte y promotor. La sección de análisis de resultados conduce hacia la obtención de conclusiones y a la descripción de las contribuciones más sobresalientes del trabajo, lo que se enlista en el capítulo final: “conclusiones”.

1.1 Hipótesis y objetivo del presente trabajo

En el presente trabajo de tesis se realizó la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT para esclarecer la interacción entre dibenzotiofenos de características distintas y la fase activa del catalizador, así como para obtener más información sobre los sitios activos de ambas rutas de HDS. La hipótesis del presente trabajo de fue:

“El catalizador NiMo/ZrO₂-SBA-15 reúne las características necesarias para ser activo en la HDS de compuestos dibenzotiofénicos con y sin impedimento estérico”

El objetivo del proyecto de investigación fue evaluar el desempeño del catalizador NiMo/ZrO₂-SBA-15 en la reacción de HDS de un diesel sintético y realizar un estudio fundamental para entender el funcionamiento del catalizador.

Para cumplir este objetivo fue necesario fijar objetivos particulares:

Esclarecer la interacción de diferentes compuestos azufrados con la fase activa en el catalizador. Por ello se realizó la HDS de forma simultánea de moléculas modelo con y sin impedimento estérico: DBT y 4,6-DMDBT. Se utilizaron catalizadores soportados en materiales ZrO₂-SBA-15 y óxidos puros como referencia (SBA-15, alúmina y zirconia).

Evaluar el efecto de la zirconia en el soporte SBA-15 sobre el comportamiento de los catalizadores de NiMo en HDS profunda. Para esto se preparó una serie de soportes ZrO₂-SBA-15 con contenido de zirconia variable (entre 12.5 y 50 % en peso).

Evaluar el efecto del promotor Ni en el catalizador. Por ello fue necesario obtener resultados de caracterización y actividad de los catalizadores de Mo y contrastarlos con los resultados de catalizadores promovidos.

Para evaluar los efectos de la zirconio y el promotor fue necesario caracterizar todos los soportes y catalizadores, estos últimos en su forma oxidada y sulfurada. También fue necesario aplicar un estudio cinético sobre los resultados de actividad catalítica.

2. ANTECEDENTES

2.1 Hidrodesulfuración

2.1.1 Definición y características de la hidrodesulfuración profunda

El petróleo debe ser sometido a una serie de procesos físicos y químicos de separación, transformación y purificación para poder ser utilizado en cualquiera de sus aplicaciones. En la etapa de purificación, entendiéndola como la remoción de heteroátomos indeseables (S, N, O, metales, etc.) de alguna fracción de petróleo, se utilizan ampliamente los procesos de hidrotreamiento.

Hidrotreamiento (HDT) es el tratamiento de diversas fracciones de crudo con hidrógeno, en presencia de un catalizador a altas temperaturas y presiones. Con el HDT es posible llevar a cabo la remoción de elementos indeseados, incrementar el contenido de hidrógeno o disminuir el peso molecular mediante reacciones de hidrorompimiento en alguna fracción. Según sea el objetivo del tratamiento, se le denomina hidrogenación (HDN), hidrodemetalización (HDM), hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación (HID), hidrorompimiento (HCK, por sus siglas en inglés), etc.

La mayoría de las formulaciones de los catalizadores de HDT se basan en combinaciones específicas de un promotor y un elemento activo por ejemplo: CoMo, NiMo, NiW. Como se puede apreciar, los catalizadores de hidrotreamiento contienen al menos dos elementos de los grupos VI y VIII de la tabla periódica. Las composiciones típicas de dichos elementos son 1-4 % para Co y Ni, 8-12 % para Mo y 12-25 % para W. La carga metálica es depositada sobre otro componente, el soporte, que tradicionalmente es alúmina y en menor medida se utiliza sílice, mezclas de alúmina y sílice, zeolitas, etc.

La elección de la fase activa, promotor y soporte a utilizar depende de los productos deseados. Lo mismo se puede decir de la temperatura y la presión de operación. La temperatura varía en el intervalo de 300 a 400 °C y la presión desde 15 atm hasta 150 atm en aplicaciones de HCK. El presente trabajo se enfoca en reacciones para la remoción de azufre de moléculas difíciles de procesar presentes en el diesel por lo que el proceso que se detallará es el de HDS.

La HDS es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles que cumplan con las regulaciones ambientales y su importancia va en aumento [4]. Los compuestos organosulfurados presentes en el petróleo son: mercaptanos (R-SH), sulfuros (R-S-R), disulfuros (R-S-S-R), varios tiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados, reaccionan con hidrógeno obteniéndose la molécula desulfurada y H₂S. La existencia de varios pasos de reacción es posible antes y después de la extracción de azufre de la molécula. Como ejemplo de ello, en la Figura 2.1 se presentan las reacciones de algunas moléculas modelo.

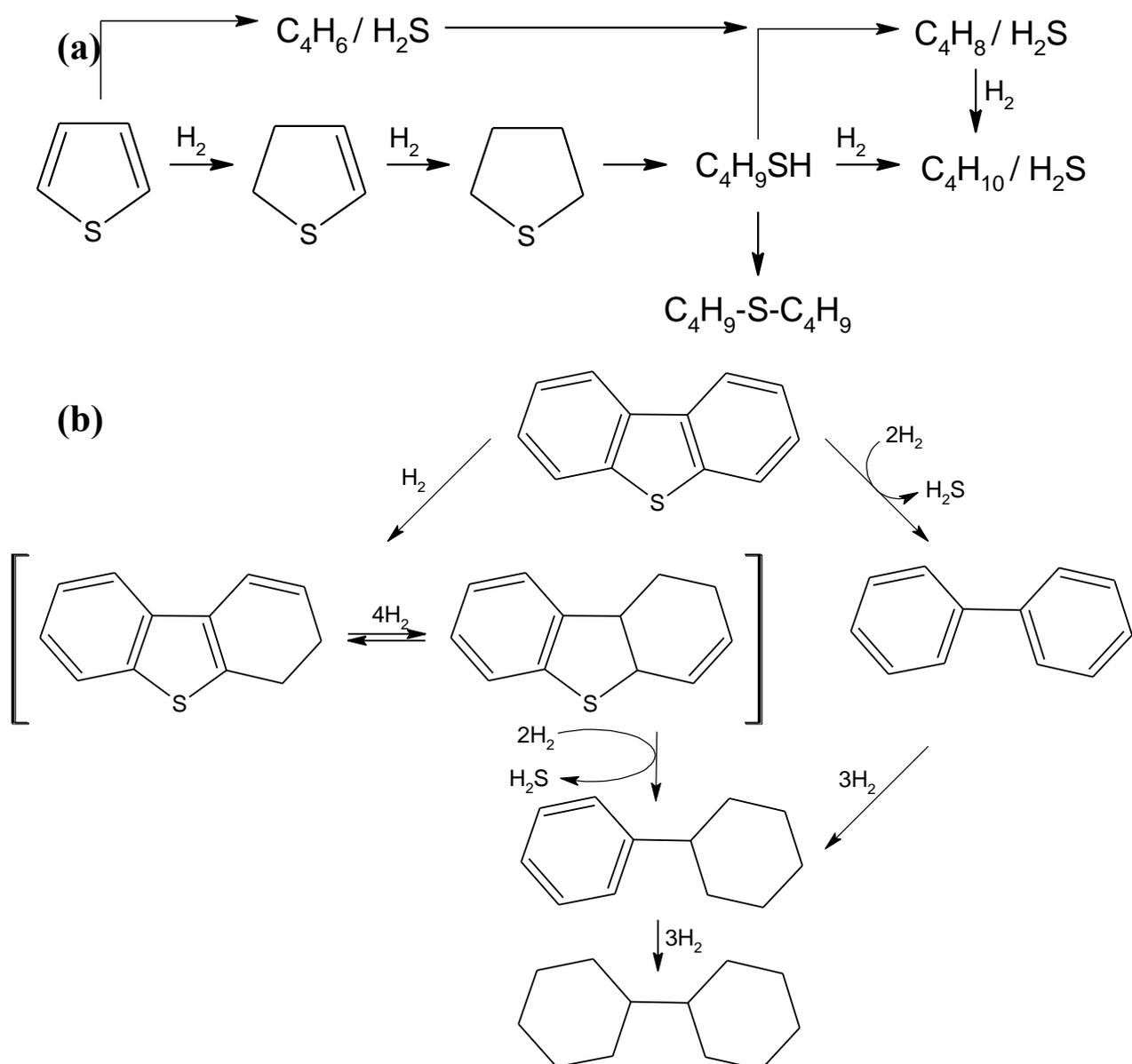


Figura 2.1. Mecanismos de reacción para la HDS de algunos compuestos orgánicos azufrados presentes en el petróleo: tiofeno (a) y dibenzotiofeno (b) [11].

La facilidad con la que se remueve el azufre de las diversas fracciones de crudo está relacionada con la estructura química de las moléculas azufradas presentes. La reactividad de cualquier molécula en HDS decrece al aumentar su tamaño y complejidad, además varía dependiendo de la presencia de grupos sustituyentes. La Figura 2.2 presenta una relación cualitativa de tipo y tamaño de moléculas azufradas en varias fracciones de combustible destilado y sus reactividades relativas. La posición de las reactividades en la Figura 2.2 está basada en observaciones experimentales y gran cantidad de información bibliográfica [5-7].

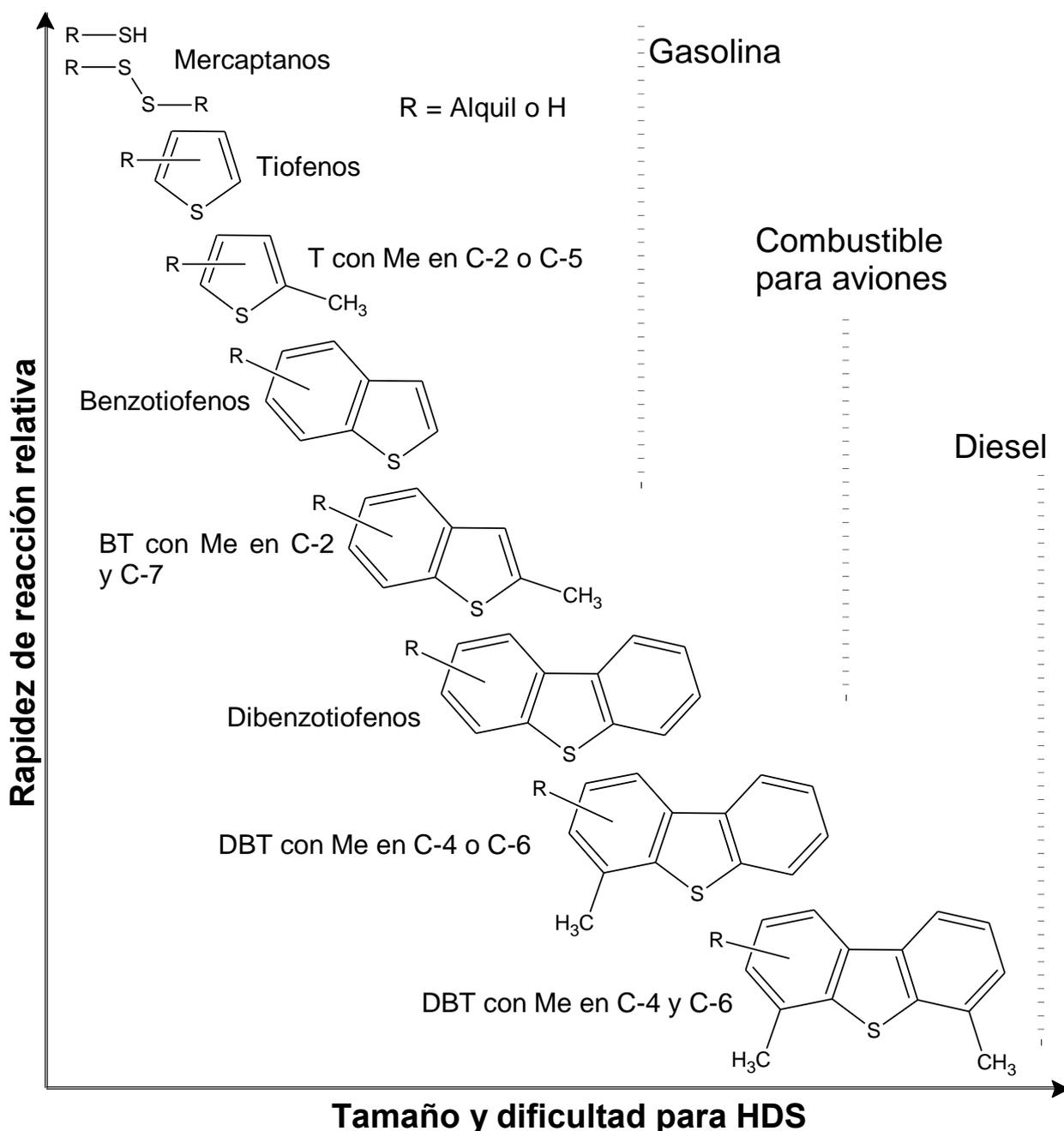


Figura 2.2 Reactividad en HDS de varios compuestos azufrados con relación a su tamaño, la presencia de anillos aromáticos y las posiciones de los sustituyentes en los anillos [10].

Para los compuestos de azufre sin estructura conjugada entre los pares de electrones del átomo de azufre y los electrones π de un anillo aromático (disulfuros, sulfuros, tioles, tetrahidrotiofeno) la HDS ocurre a través de un paso de hidrogenólisis. Mientras que el proceso de HDS de los compuestos dibenzotiofénicos puede proceder a través los dos caminos: hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD) [7]. En el caso de los dibenzotiofenos sustituidos en las posiciones adyacentes al átomo de azufre (compuestos refractarios) el camino favorecido es la hidrogenación previa a la remoción de azufre [8,9]. Por otro lado, se ha observado que la presencia de

compuestos aromáticos inhibe la conversión de los compuestos refractarios en HDS profunda. El H_2S también tiene un efecto inhibitor sobre el proceso de HDS compitiendo contra los compuestos azufrados afectando la hidrogenólisis que es la ruptura directa del enlace C-S [10].

Generalmente, los tioles, disulfuros y moléculas con el azufre incorporado a un anillo bencénico son altamente reactivos porque tienen mayor densidad electrónica sobre el átomo de azufre y enlaces C-S más débiles. Sin embargo, las especies en donde el azufre está incorporado en un anillo aromático tipo tiofeno son menos reactivas y la dificultad para convertirlas crece de acuerdo al orden mostrado en la Figura 2.2. Para estructuras con más de tres anillos aromáticos la reactividad vuelve a crecer.

La razón de dicho comportamiento es que existen diversos mecanismos a través de los cuales se remueve el azufre y el “camino” o “ruta” preferida depende de la estructura de las sustancias reactantes. En la Figura 2.3 se presentan algunas de las posibles rutas para la desulfuración de dibenzotiofenos. Dicho esquema ilustra los dos principales caminos ya mencionados hacia los productos desulfurados. El primero es llamado desulfuración directa o hidrogenólisis (DSD), en donde el azufre es removido de la estructura y reemplazado por hidrógeno sin la hidrogenación de cualquier enlace $C = C$ (k_{D0} , k_{D1} , k_{D2} en la Figura 2.3). La segunda ruta es llamada de hidrogenación (HID) y asume que al menos un anillo aromático de la molécula ha sido hidrogenado antes de remover al azufre (k_{HS1} y k_{HS2} en la Figura 2.3). También es posible un paso de hidrogenación posterior a la remoción de azufre (k_{HP1} , k_{HP2} en la Figura 2.3).

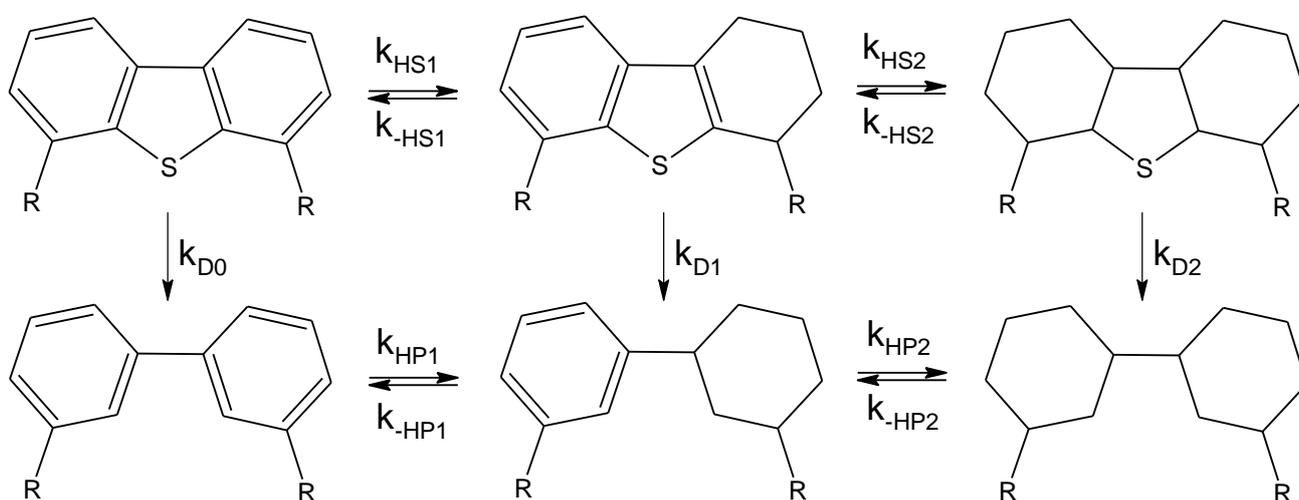


Figura 2.3. Rutas de reacción para la HDS de dibenzotiofenos [12].

Los problemas de desulfuración de diesel y gasolina se están volviendo más serios porque la tendencia mundial es que el crudo a refinar es cada vez de mayor densidad y contiene mayor contenido de compuestos azufrados. En el diesel, fracción con un contenido importante de compuestos refractarios, las moléculas con azufre pueden ser clasificadas en cuatro grupos: benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos

sin sustituyentes en las posiciones 4 y 6, dibenzotiofenos alquilados con solo un sustituyente en posición 4 o 6 y dibenzotiofenos con sustituyentes en las posiciones 4 y 6. Esta clasificación sólo toma en cuenta las posiciones 4 y 6 porque los sustituyentes en estas posiciones son los que causan la baja reactividad de las moléculas refractarias en HDS.

Cuando el contenido total de azufre es reducido a 500 ppmw, los compuestos azufrados más abundantes en el combustible son dibenzotiofenos alquil- y dialquil-sustituidos. Al reducir el contenido total de azufre a 20 ppmw, los compuestos azufrados que permanecen en el combustible hidrotratado son principalmente dibenzotiofenos con sustituyentes en las posiciones 4 y 6. El proceso utilizado para alcanzar los niveles de S inferiores a las 500 ppmw es llamado HDS profunda.

2.1.2 Generalidades del proceso y reactor de HDS

El tipo y cantidad de equipos utilizados en una unidad desulfuradora varían en función de las características de la alimentación y el producto requerido. Pero los equipos básicos se muestran en la Figura 2.4 [11], donde se presenta un diagrama típico del proceso de HDS. La alimentación es precalentada antes de entrar al reactor. Usualmente se usa la corriente efluente del reactor y puede existir un calentador adicional. Como se aprecia en la Figura 2.4, el H_2 puede ser mezclado con la corriente de hidrocarburos antes de entrar al reactor (A) pero también es usual que el hidrógeno se mezcle con los hidrocarburos en el reactor. El efluente del reactor (B) es enfriado con la corriente de alimentación al reactor y con enfriamiento adicional (C). Después de lo cual pasa por una serie de tanques y destiladores (D) que separan la corriente de hidrocarburos desulfurados (E) de la mezcla de H_2 con los productos de la desulfuración, principalmente H_2S (F). Esta última corriente es tratada (en la Figura 2.4 con aminas) para poder reutilizar algo de H_2 en la etapa inicial del proceso (G).

Como en todo proceso, la parte más importante en la HDS es el reactor. Dicho reactor es de lecho empacado y puede constar de una o varias camas en cada una de las cuales pueden estar presentes catalizadores con diferentes características. Por ejemplo, en la primera cama puede estar un catalizador hábil para tratar hidrocarburos con alto contenido de nitrógeno. En las camas subsecuentes se colocan catalizadores con alta actividad en HDS, los cuales son fácilmente envenenados por compuestos nitrogenados. El mismo motivo puede provocar configuraciones que utilicen dos o más reactores.

Cuando el hidrógeno es alimentado directamente al reactor se introduce en el sentido opuesto a la corriente de hidrocarburos o entre las camas de catalizador. Esto tiene la ventaja de mantener la presión de H_2 necesaria entre cama y cama. Otra ventaja es que el H_2 fresco sirve para controlar la temperatura del reactor dado que las reacciones de HDS son exotérmicas.

Ambos sulfuros: MoS_2 y WS_2 son fases que llevan a cabo las reacciones químicas en HDT. En el caso de catalizadores promovidos por Ni(Co) el promotor también puede formar parte de la fase activa. La descripción del catalizador de HDS que se presenta a continuación se enfoca en el sistema catalítico Co(Ni)Mo pero es válida también para el catalizador basado en W. En la Figura 2.5 se muestra la estructura del sulfuro de Mo donde es posible observar sus principales características. Un cristal de MoS_2 está formado por una capa de átomos de Mo entre dos capas de átomos de azufre. La superposición de estas unidades de MoS_2 forma una estructura cristalina y laminar parecida a la del grafito.

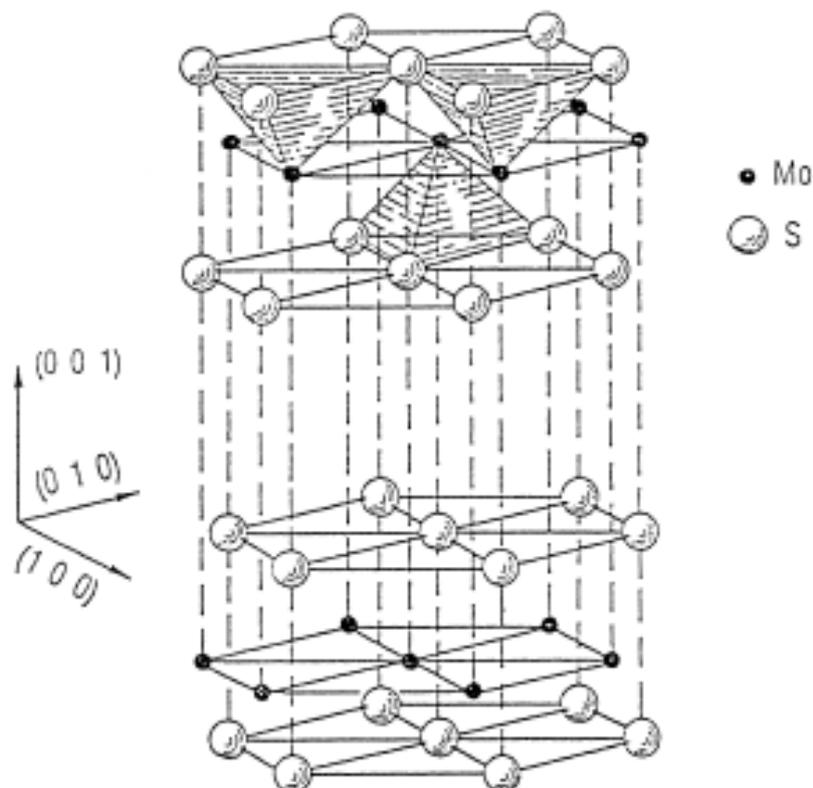


Figura 2.5. Estructura hexagonal de las unidades S-Mo-S y los enlaces de Van der Waals entre las capas [13].

La simetría de los cristales de MoS_2 es hexagonal y se ha observado que el sulfuro de Mo depositado en Au forma cristales de forma triangular [14]. La adición de átomos de Co altera la forma de las partículas para darles la forma triangular truncada cercana a la forma hexagonal. Por otro lado, los cálculos *ab initio* han mostrado que las capas de MoS_2 son más estables cuando están rodeadas de átomos de azufre en lugar de átomos de molibdeno [15]. Considerando lo anterior, la disposición geométrica más estable de una sola capa de MoS_2 es la mostrada en la Figura 2.6.

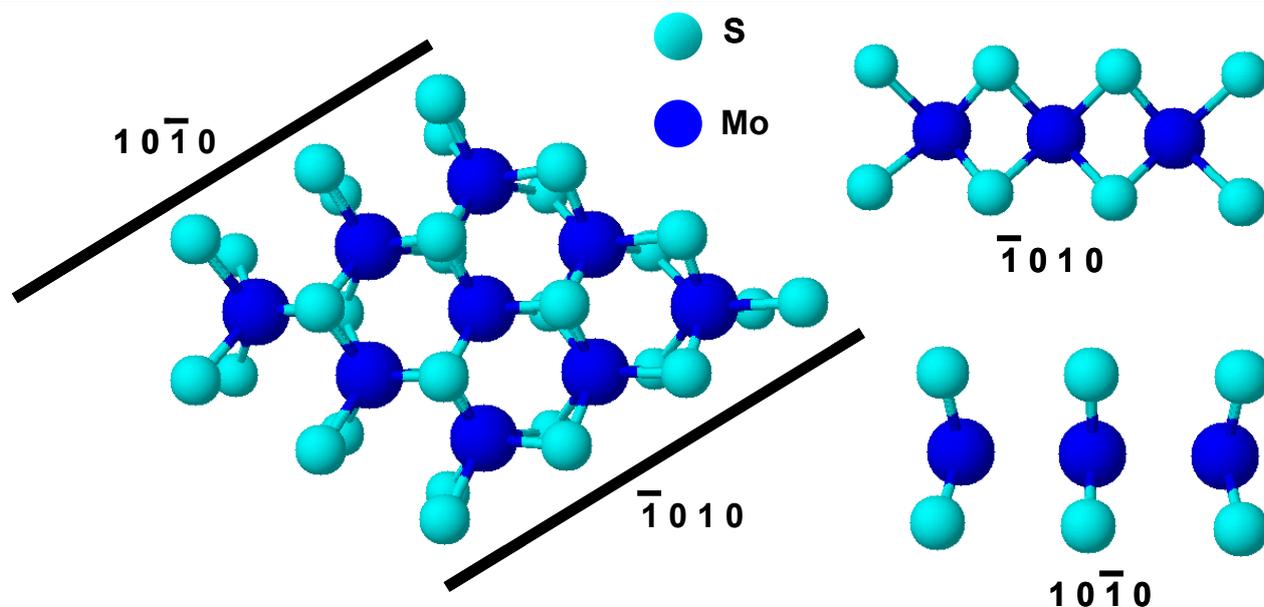


Figura 2.6. Sección de una capa de MoS₂: Posición de los planos 1010, vista superior y lateral [15].

2.2.2 Sitios activos del catalizador de HDS

Muchos investigadores coinciden en que existen dos tipos de sitios activos en el catalizador de HDS, o sitios con diferentes funcionalidades: hidrogenólisis o extracción de S (sitios σ) e hidrogenación (sitios τ) [16]. En la Figura 2.7 se muestra el mecanismo más aceptado de ambas reacciones para moléculas pequeñas y detalles sobre el sitio activo (modelo de las vacancias para el mecanismo de HDS). El centro activo es un sitio metálico “insaturado”, coloquialmente conocido como “vacancia”. Específicamente, átomos de Mo que no tienen completa su esfera de coordinación y funcionan como aceptores de electrones. En estos sitios es posible una adsorción química del azufre presente en la molécula por un enlace σ . Para la función hidrogenante el compuesto se coordina a través de un enlace π (en un doble enlace de la molécula adsorbida). Los grupos SH vecinos están involucrados en la transferencia de hidrógeno en ambos procesos [11].

Existen varios factores que pueden explicar la incompatibilidad entre la ruta de DSD y los dibenzotiofenos sustituidos pero la principal parece ser el impedimento estérico [7]. Los grupos sustituyentes en posiciones 4 o 6 impiden la interacción del átomo de azufre del anillo tiofénico en el sitio activo (adsorción “vertical”) y por lo tanto su remoción. Por otro lado, la hidrogenación de un anillo aromático requiere una adsorción plana que no está impedida por los grupos sustituyentes. Lo anterior se ilustra en la Figura 2.8. Los dibenzotiofenos sin sustituyentes en las posiciones 4 o 6 no tienen problemas para ambos tipos de adsorción. De hecho, algunos estudios teóricos indican que la adsorción plana, primer paso en la ruta de HID para la HDS de DBT está energéticamente más favorecida que la adsorción perpendicular que da origen a la hidrogenólisis [17,18].

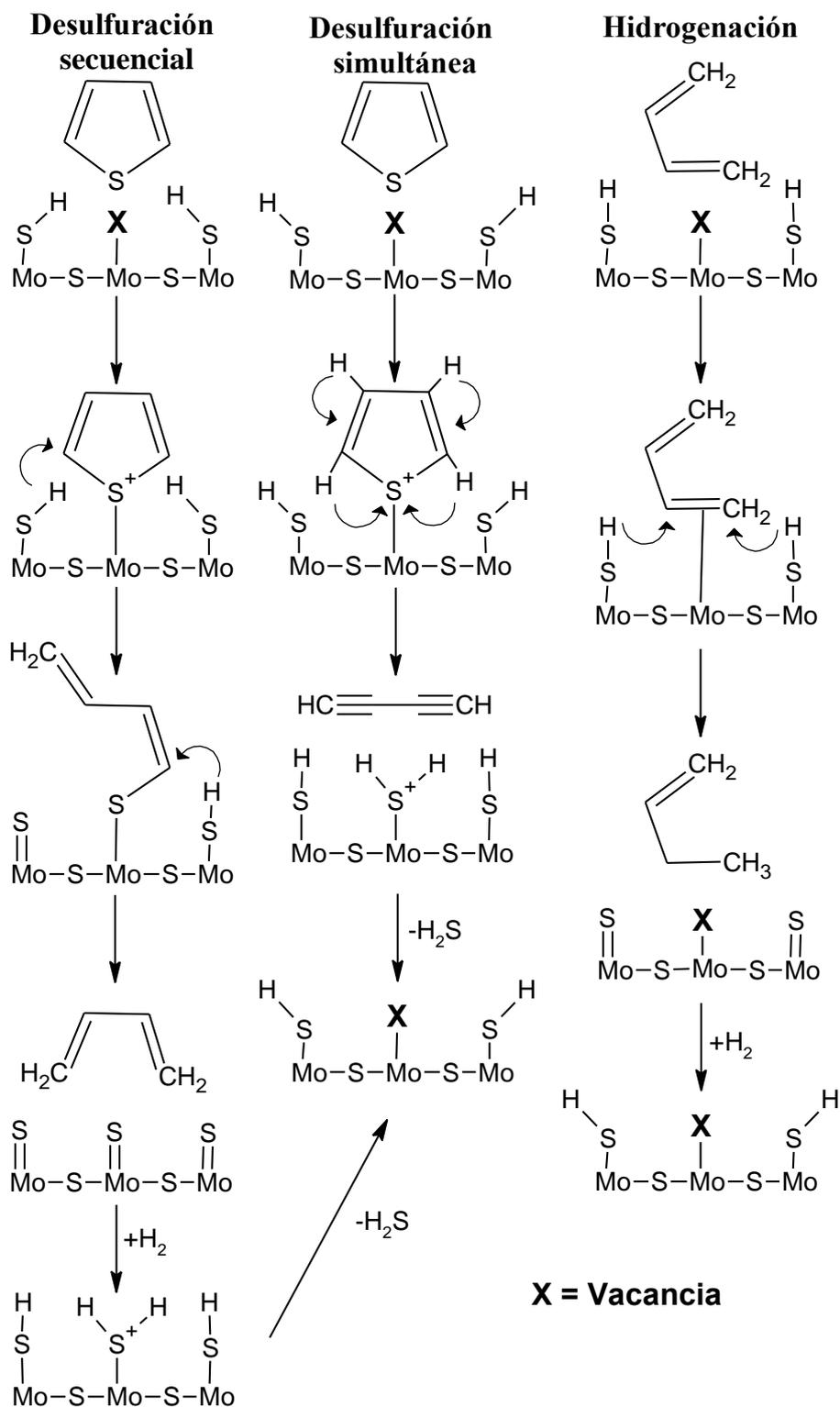


Figura 2.7. Modelo de las vacancias [11].

En la ruta de HID, después de la adsorción plana y la hidrogenación de un anillo aromático, la remoción del azufre es mucho más sencilla. Esto se debe a que la hidrogenación altera la rígida estructura aromática plana desplazando a un sustituyente hacia afuera del plano del sistema del anillo tiofénico. De tal forma la interacción entre el átomo de azufre con el sitio activo del catalizador deja de estar impedida. En la

Figura 2.9 se puede ver la diferencia entre las estructuras de los dibenzotiofenos sustituidos (4,6-DMDBT, como ejemplo) con todos los anillos aromáticos y aquellas que han sido hidrogenadas. Con la hidrogenación, también se incrementa la densidad electrónica sobre el azufre, el enlace carbón-azufre se vuelve más débil y la desulfurización sucede con mayor facilidad.

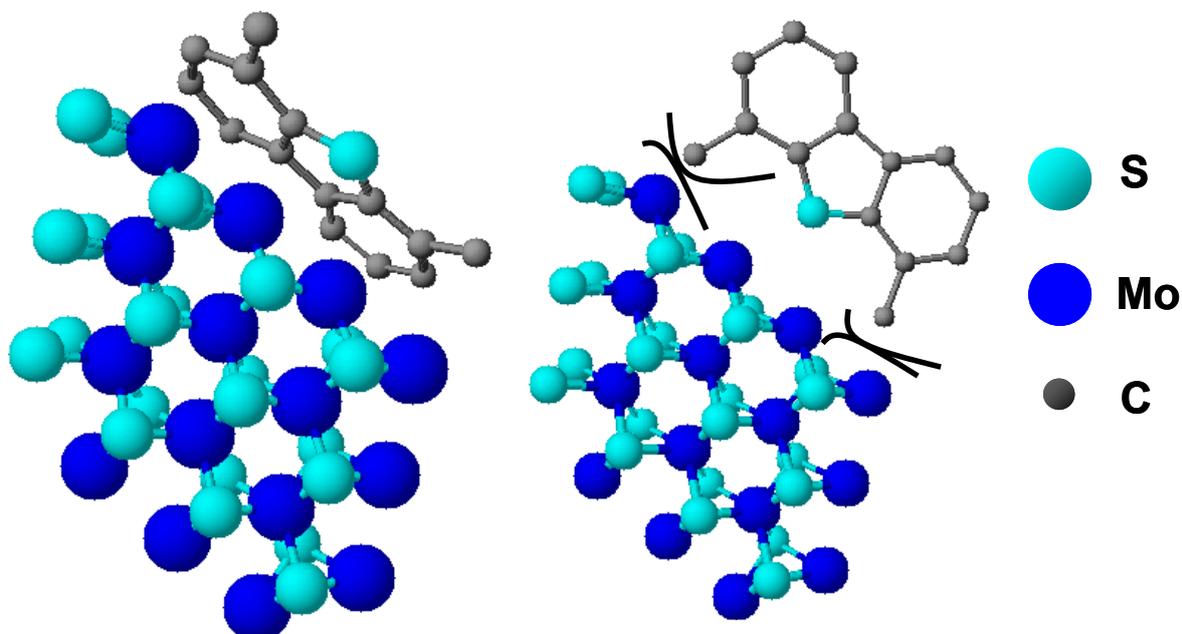


Figura 2.8. Interacción del 4,6-DMDBT con la fase activa. Izquierda: adsorción plana. Derecha: los sustituyentes crean un impedimento estérico que evita el contacto directo entre el catalizador y el S en la molécula [7].

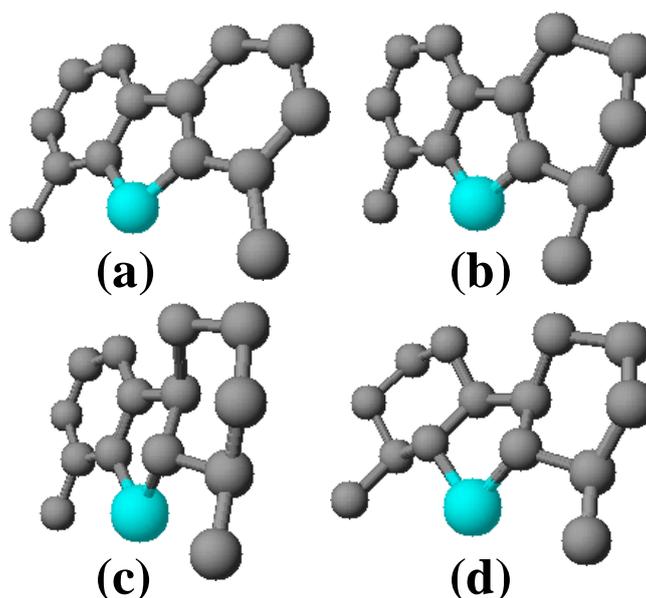


Figura 2.9. Estructuras estereoquímicas del compuesto dibenzotiofénico 4,6-DMDBT (a); el compuesto tetra-hidrogenado 4H-DMDBT (b); el compuesto hexa-hidrogenado 6H-DMDBT (c); y completamente hidrogenado (d) [17].

Kasztelan [19] presentó la posible configuración de los sitios activos que pueden ser generados en el borde de una capa del cristal de MoS_2 o WS_2 en función de la geometría del cristal, el número de vacancias y adsorbatos. Reportó una lista de todas las configuraciones posibles y concluyó que los posibles sitios de hidrogenólisis, hidrogenación e isomerización deben encontrarse en esa lista. Pero como el mismo autor lo aceptó en su momento, aún se está lejos de conocer la configuración correcta de sitios, vacancias, grupos SH y protones adsorbidos que son necesarios para efectuar una u otra reacción.

En esta misma línea, Bataille et al. [20] realizaron un completo análisis sobre la desulfuración de dibenzotiofenos sustituidos y determinaron las características que deben tener los sitios activos. Concluyeron que en principio para ambas funcionalidades (DSD y HID) debe haber dos vacancias y un átomo de azufre cerca, lo cual da origen a muchas configuraciones posibles en los planos activos de una capa de MoS_2 . Las configuraciones posibles se muestran en la Figura 2.10 para ilustrar que la interacción entre una molécula con azufre y el sitio activo es mucho más compleja de lo que se puede ver con el modelo de las vacancias (Figura 2.7).

En su trabajo, Bataille y colaboradores también propusieron que la diferencia entre ambos sitios, durante la reacción es que los sitios para hidrogenación deben estar compuestos de una vacancia asociada con un grupo SH y con un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de Mo. Para el rompimiento del enlace C-S se necesitan dos vacancias asociadas con un azufre aniónico.

Como ejemplo se puede tomar el caso V_{a1} de la Figura 2.10, su posible configuración durante la reacción se muestra en la Figura 2.11. En el caso (a) existen dos vacancias y grupos S^{2-} , en el caso (b) se cumplen las condiciones de una sola vacancia y la presencia de un grupo SH y un protón en la vecindad. Es notable que la diferencia entre un sitio de DSD y uno de HID es la presencia de una molécula de H_2 adsorbida, con lo cual, los autores sugirieron la idea de la interconversión de sitios catalíticos. Algunos años después el mismo grupo de investigación efectuó pruebas de HDS de 4,6-DMDBT utilizando diferentes sustancias conocidas por actuar como venenos específicos para las diferentes rutas de reacción [21]. Observaron que los venenos afectaron de igual forma ambas rutas de reacción por lo que concluyeron que los sitios de HDS son los mismos. Entonces, un sitio activo es capaz de efectuar ambos tipos de reacciones pero realizará uno u otro dependiendo de los reactivos adsorbidos en un momento específico.

Whitehurst et al. [22], desde 1998 habían sugerido que el mismo sitio activo podía exhibir dos comportamientos catalíticos y que la ruta de conversión depende en primer lugar de las características de las moléculas reactantes y en segundo término de la estructura del catalizador.

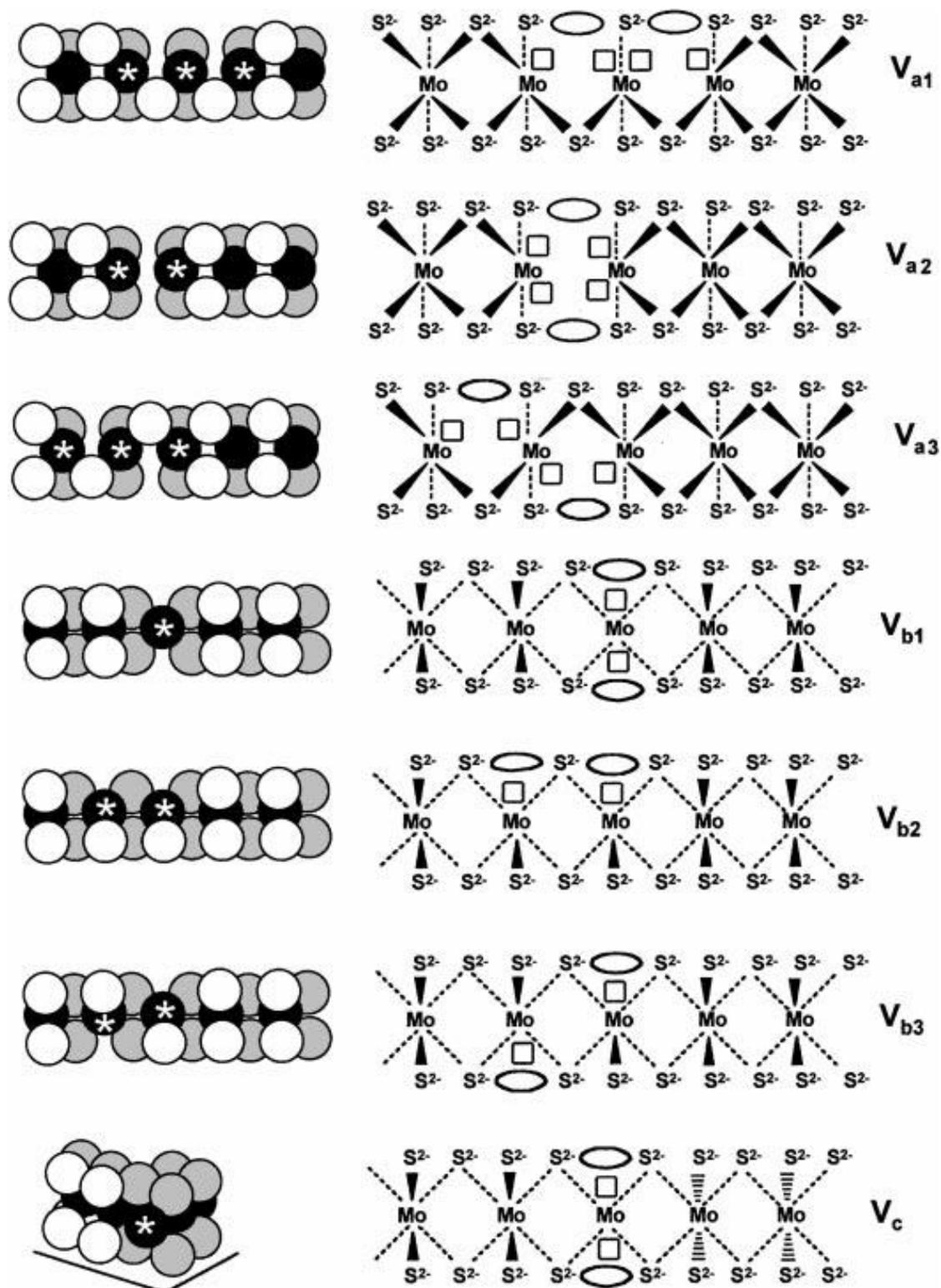


Figura 2.10. Centros catalíticos con dos vacancias de azufre. Los círculos blancos o grises representan átomos de S; los círculos negros representan átomos de Mo. Los átomos de Mo insaturados se indican con un asterisco. Las vacancias de azufre están indicadas con elipses y las posiciones para coordinación por cuadrados [20].

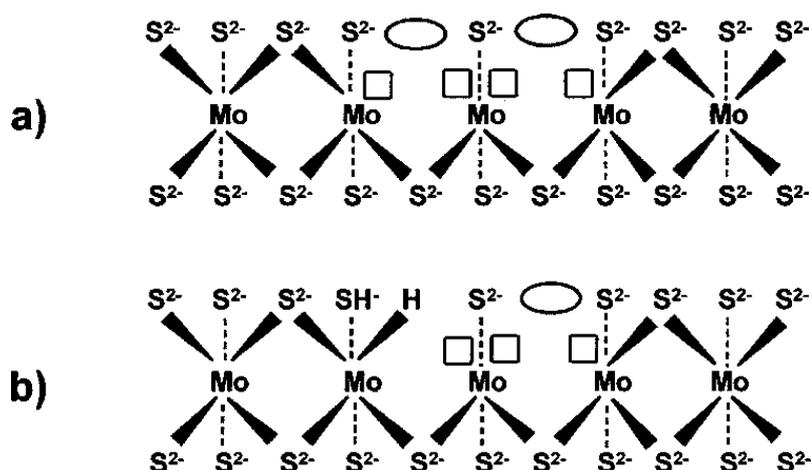


Figura 2.11. Ejemplos de centros catalíticos. Sitios para hidrogenólisis (a) y para hidrogenación (b) [20].

2.2.3 Modelos de fase activa en el catalizador de HDS.

Evidentemente la reacción de desulfuración se lleva a cabo sobre la superficie del catalizador, pero no en su totalidad. Los experimentos han establecido que los planos basales (0001) del cristal de MoS_2 no tienen una función catalítica en HDS. También es comúnmente aceptado que los sitios catalíticos más activos son las nuevas especies formadas al añadir el promotor. En estas especies, el Co o Ni están enlazados a las esquinas de la superficie de pequeños cristales de MoS_2 a través de puentes de sulfuro. Esto se ilustra en la Figura 2.12.

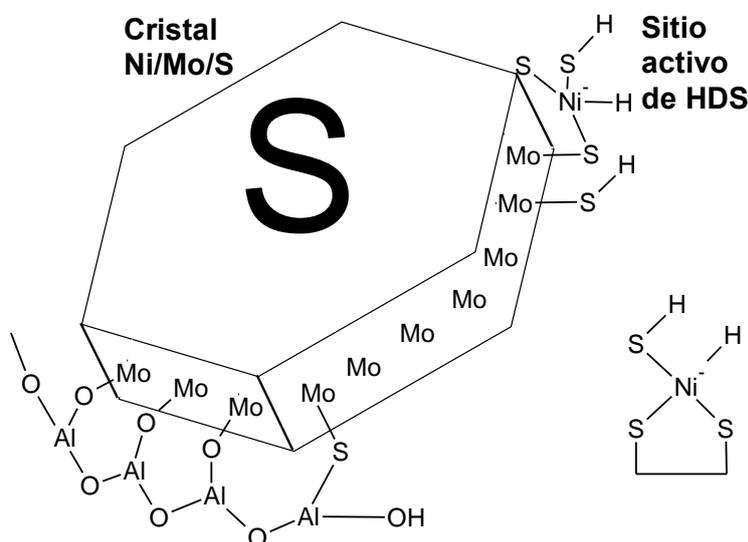


Figura 2.12. Representación esquemática de un cristal de la fase activa de MoS_2 promovido con Ni y enlazado a la superficie del soporte (alúmina) a través de enlaces Mo-O-Al y Mo-S-Al . Se muestra al H_2S disociado y adsorbido sobre el Ni [22].

El concepto del promotor coordinado en las aristas del cristal de MoS_2 formando sitios nuevos de mayor actividad fue ideado por Tøpsoe et al. [23]. Dicho concepto es el fundamento del modelo Co(Ni)-MoS_2 , aceptado como el modelo

estructural para el centro activo del catalizador binario basado en MoS_2 . Este modelo (su abreviatura más común es Co-Mo-S) establece que el átomo del promotor se encuentra en un borde del cristal y corresponde a cinco átomos de Mo coordinados con átomos de azufre (como se muestra en la Figura 2.13) y permite relacionar cuantitativamente el efecto de la cantidad de átomos de Co o Ni en la estructura Co-Mo-S con la actividad.

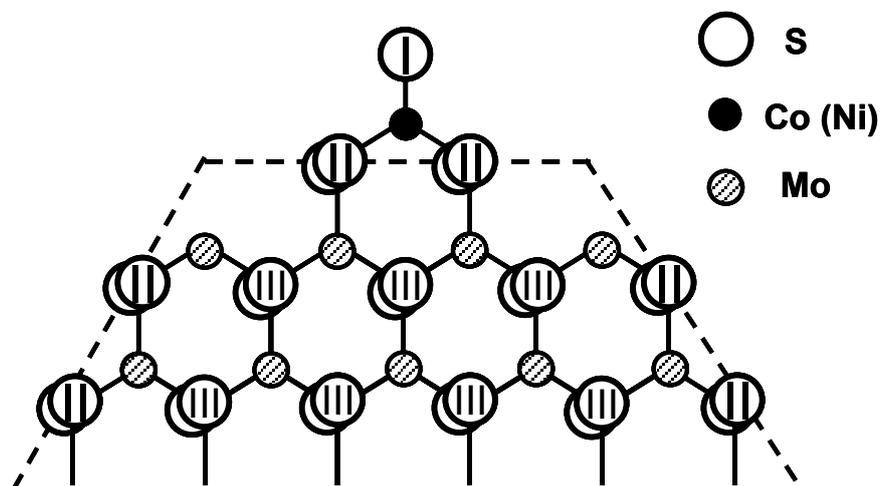


Figura 2.13. Posición del átomo de promotor en el MoS_2 según el modelo Co(Ni)-Mo-S. El átomo de azufre I, con un solo enlace, está localizado en el plano del Mo. Los átomos de azufre con dos y tres enlaces están denotados como II y III y se encuentran tanto por encima como por debajo de la capa de Mo [11].

El modelo Co-Mo-S tiene ventajas sobre otros modelos propuestos porque es el único basado en caracterizaciones fisicoquímicas de la fase activa promovida por Ni(Co) realizadas *in situ* [11]. Durante la activación del catalizador, la fase Co-Mo-S no es la única que se forma. Pueden aparecer fases de MoS_2 no promovidas, sulfuros del promotor como Co_9S_8 o el cobalto se puede introducir en la estructura del soporte como sucede sobre alúmina (Figura 2.14). Las fases diferentes a la estructura Co-Mo-S le restan actividad al catalizador. Tøpsoe también clasificó dos diferentes tipos de sitios, los cuales tienen diferente actividad y selectividad en HDS [24]: sitios tipo I y II. En un principio, los sitios de tipo I fueron definidos como monocapas de MoS_2 y los sitios tipo II como multicapas. El Co-Mo-S tipo II parece tener relativamente más lugares donde la adsorción de reactante puede ocurrir. Consecuentemente, más estructuras Co-Mo-S tipo II pueden dar más sitios activos de catalizador para efectuar la desulfuración.

En la literatura se puede encontrar una gran cantidad de resultados experimentales sobre el proceso de HDS, mismos que han sido correlacionados con la morfología del MoS_2 por diversos autores. Por ello existe un gran número de interpretaciones que a veces son reconciliables, complementarias o incluso mutuamente excluyentes entre sí. Para agravar esta situación, muchas de las correlaciones se han hecho con base en experimentos realizados utilizando moléculas

como el DBT o de mayor reactividad. Mientras que los dibenzotiofenos con impedimento estérico tienen tendencias totalmente contrarias [25] y su comportamiento e interacción con el sitio activo seguramente no pueden ser descritos de igual forma que en el caso de los compuestos sencillos. Para ilustrar esta problemática a continuación se describen algunos de los resultados reportados en la literatura.

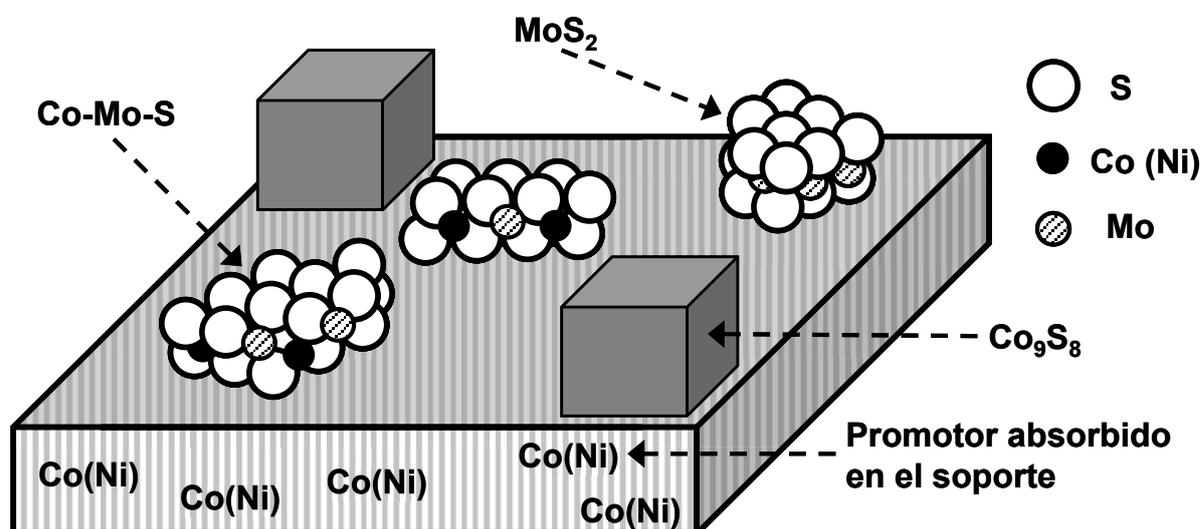


Figura 2.14. Representación esquemática de diferentes fases presentes en un catalizador típico Ni(Co)Mo soportado en alúmina [11].

Chianelli fue de los primeros investigadores en señalar la importancia de la morfología de la fase MoS_2 en la HDS de dibenzotiofenos [26]. Más tarde propuso un modelo que establece para la HDS de DBT existen dos tipos de sitios en los cristales de MoS_2 , estos sitios fueron llamados “rim” y “edge” [27]. La traducción de ambas al español es borde pero “edge” se refiere a los sitios asociados con las orillas de las capas terminales del cristal y “rim” a los sitios asociados con las orillas de las capas internas en la pila, tal y como se muestra en la Figura 2.15. El modelo de “Rim-Edge” no es un modelo de funcionamiento de la fase activa sino una correlación entre la geometría de los cristales de MoS_2 con la funcionalidad observada experimentalmente. Las conclusiones de los autores fueron que mientras que los planos basales no tienen ninguna actividad, los sitios de hidrogenación están correlacionados con los sitios “edge” y la extracción directa del azufre está relacionada con los sitios “rim” del cristal. Daage y Chianelli explicaron la tendencia argumentando que tanto la hidrogenólisis del enlace C-S como la hidrogenación puede tomar lugar en las caras activas de todas las capas. Pero que la adsorción π , de la que resulta la hidrogenación de DBT, es mucho más difícil en las capas que forman el cuerpo por impedimento estérico.

Vrinat y colaboradores encontraron una correlación entre la actividad del catalizador Mo/ZrO_2 para la HDS de tiofeno con la presencia de estructuras de MoS_2 poco apiladas [28]. Por lo que concluyó que sólo la capa superior de un serie de capas

de MoS_2 superpuestas es reactiva. Por otro lado, Massoth y colaboradores [29] hicieron pruebas de HDS de tiofeno e HID de 1-hexeno y observaron que el grado de apilamiento tenía poca influencia en la actividad del catalizador. Además propusieron que los sitios de HDS se encuentran en las esquinas del cristal de MoS_2 mientras que los sitios activos para hidrogenación se encuentran en el resto de los bordes (“edges”).

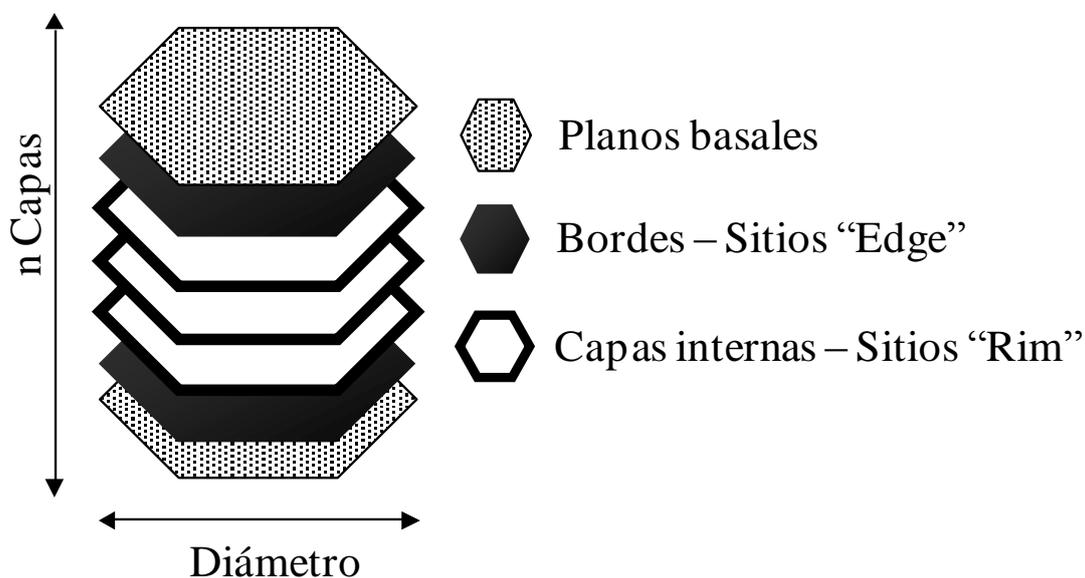


Figura 2.15. Modelo Rim-Edge (Cuerpo - Borde) del MoS_2 [27].

Hensen y colaboradores, efectuaron pruebas de HDS de tiofeno, DBT e hidrogenación de tolueno utilizando catalizadores de Mo soportados en sílice, alúmina y sílice-alúmina [30]. Utilizando sus resultados relacionaron directamente la actividad hidrogenante del catalizador con el incremento en el grado de apilamiento de la fase activa. Curiosamente atribuyeron esta observación a un menor impedimento estérico para la adsorción plana en los cristales apilados, en clara contraposición con el trabajo de Daage y Chianelli. Además concluyeron que la adsorción que conduce a la hidrogenólisis es preferida por la molécula de tiofeno mientras que el DBT prefiere la adsorción plana.

Las contradicciones entre el modelo “Rim-Edge” con las observaciones experimentales de otros investigadores se pueden deber a que el modelo fue ideado a partir de catalizadores no soportados y no promovidos. Recientemente, el mismo Chianelli [31] aplicó el modelo “Rim-Edge” a los catalizadores soportados y promovidos y concluyó que en el catalizador soportado la mayor parte de los sitios activos son sitios “Rim” capaces de efectuar tanto reacciones de HID como de DSD. Propuso que la selectividad del catalizador en HDS de DBT depende más de la fuerza de la interacción con el soporte que con el apilamiento en las partículas de MoS_2 . Mencionó también que los sitios CoMo tipo II tiene una capacidad hidrogenante mayor que el tipo I pero adjudicó esto a la ausencia de enlaces entre la fase activa y el soporte.

De cualquier forma, la observación común en todas las investigaciones en HDS es que tanto la morfología de la fase activa MoS_2 (en gran parte determinada por el

soporte) como las características de la molécula reactante, determinan el desempeño del catalizador (actividad y selectividad). Otro punto de consenso es que a pesar de que catalizadores como el sulfuro de Mo promovido con Co soportado en alúmina ($\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y otros relacionados han sido usados por más de 70 años, la naturaleza química de la fase activa y el papel que juega el promotor aun no son completamente conocidos.

2.3 Soporte del catalizador de HDS

2.3.1 Efecto del soporte sobre el catalizador de HDS

El primer objetivo de la incorporación de un material catalítico en un soporte de alta superficie específica es incrementar el área activa del catalizador, frecuentemente haciéndolo más efectivo. Además, variando la geometría porosa del soporte también se puede modificar la actividad y evitar problemas de difusión interna.

En el caso de catalizadores de HDS el papel del soporte es más complejo y sobrepasa su objetivo primario de aumentar la fase de área activa. Es sabido que el soporte influye en las propiedades catalíticas y electrónicas de la fase activa de sulfuro de Ni-Mo y Co-Mo a causa de la fuerza de interacción entre fase activa y soporte. Por un lado, las interacciones fuertes fase activa - soporte facilitan la preparación de MoS_2 disperso que permanece estable durante la reacción. Por otro lado, puede inducir la formación de nuevas especies superficiales a través de las reacciones de estado sólido del promotor y el óxido de molibdeno, lo que es indeseable. Estas últimas especies se vuelven difíciles de sulfurar y consecuentemente el catalizador presenta menor actividad en HDS.

La interacción fase activa–soporte tiene tanta importancia que la clasificación de Tøpsoe de sitios tipo I y II está basada en ella. Los sitios I se presentan cuando existe una interacción fuerte con el soporte y la fase activa no está completamente sulfurada. Los sitios del tipo II tienen interacciones débiles y la sulfuración es más completa. Así, las definiciones modernas indican que el MoS_2 tipo II no es necesariamente aquel que está apilado como se definía sino el que está completamente sulfurado [32].

Sobre alúmina la interacción es tan fuerte que el MoS_2 alcanza una alta dispersión, se organiza en forma de monocapas y se forman enlaces Mo-O-Al. Los catalizadores soportados en alúmina exhiben buen desempeño en las reacciones de HDS y HDN y actividad moderada en hidrocrqueo [33]. Sin embargo, el catalizador soportado en alúmina no es activo en HDS de compuestos con impedimento estérico porque promueve el camino de la DSD, mientras que los dibenzotiofenos sustituidos experimentan más hidrogenación antes de la remoción del azufre [34].

El caso contrario se observa sobre sílice donde la débil interacción metal-soporte provoca un gran crecimiento y apilamiento de cristales de MoS_2 [33]. Casos intermedios se pueden encontrar usando ZrO_2 o TiO_2 como soporte donde incluso se han reportado partículas de MoS_2 adheridas al soporte por planos no basales [35].

En este trabajo presentamos la modificación del catalizador reemplazando el soporte dado su efecto determinante sobre el catalizador de HDS [36,37]. Existen diferentes publicaciones que exploran las opciones restantes [38]. Uno de los candidatos más atractivos y más estudiados para sustituir a la alúmina es la titania. Numerosos estudios han demostrado que la actividad del catalizador MoS₂ soportado en TiO₂ es superior a aquellos catalizadores soportados en Al₂O₃ [39-43]. La zirconia es otro material que ha llamado la atención en su uso en HDT y en aplicaciones catalíticas en general aunque los reportes de su uso son menos frecuentes

La zirconia puede ser un catalizador efectivo para muchas reacciones y ha sido aplicado ampliamente como soporte [44]. Las aplicaciones catalíticas del ZrO₂ son promisorias dado su carácter bifuncional ácido-base, su resistencia mecánica y su estabilidad bajo atmósfera reductora. Se ha observado que los catalizadores promovidos de Mo y W soportados en zirconia son más activos en HDS de tiofeno e HID de tetralina que los soportados en alúmina o titania [37,45]. La actividad intrínseca (calculada por mol o átomo de Mo) de los catalizadores de Mo soportados en ZrO₂ es comparable o mucho mayor que la de los catalizadores comerciales en la HDS de tiofeno y benzotiofeno [46,47]. Sin embargo, la zirconia disponible comercialmente tiene bajas características porosas y texturales (áreas específicas por debajo de 100 m²/g) que restringen su aplicación en catálisis. Se han hecho muchos intentos para preparar ZrO₂ con mejores propiedades texturales mediante el uso de métodos no convencionales. Por ejemplo, D'Souza y colaboradores [48] sintetizaron zirconia tetragonal con altas áreas específicas (134-336 m²/g) para usarla como soporte de catalizadores de Pt. También se ha intentado aplicar óxidos mixtos compuestos por ZrO₂ y otros óxidos de mejores propiedades texturales en HDS. Damyanova et al. [49], llevaron a cabo la HDS de tiofeno utilizando catalizadores de Mo soportados en sílice y alúmina con diferentes cantidades de ZrO₂. La carga de ZrO₂ incrementó la actividad de los catalizadores ligeramente pero de forma lineal añadida a la alúmina y de forma importante pero alcanzando un máximo añadida a la sílice. Otra alternativa para obtener soportes con una alta área de ZrO₂ es combinar dicho óxido con un material de altas características texturales como los materiales mesoporosos ordenados de sílice. Esta combinación puede lograrse por varias técnicas experimentales como la adición del precursor de zirconia durante la síntesis del material mesoporoso, el injertado químico del precursor en la superficie del material, varios métodos de impregnación, etc. [50]. Diversos materiales mesoporosos de sílice modificados con diferentes cantidades de ZrO₂ han sido usados en una gran variedad de reacciones como HDS de tiofeno [51], oxidación de octadecanol [52] y bencilación de fenol [53], solo para citar algunos ejemplos. En el grupo de trabajo de la Dra. Klimova, el material ZrO₂-SBA-15 ha sido probado como soporte para catalizadores de Mo y NiMo en la HDS de 4,6-DMDBT [54]. En estos reportes, los catalizadores basados en el sistema mesoporoso modificado con ZrO₂ han mostrado mejores propiedades texturales que el ZrO₂ puro y mayores actividades catalíticas que los catalizadores de referencia.

2.3.2 Materiales mesoporosos ordenados de sílice y SBA-15

La IUPAC distingue tres tipos de materiales porosos: microporosos (con tamaño de poro menor a 2 nm), mesoporosos (poros entre 2 y 50 nm) y macroporosos (con poros mayores a 50 nm) [55]. Los materiales de interés en aplicaciones catalíticas corresponden al primer y segundo grupo. Dentro de la familia de materiales microporosos, los mejor conocidos son las zeolitas, las cuales son materiales cristalinos y sus variedades y aplicaciones están ampliamente documentadas [56].

Fue en 1992 que científicos de la corporación Mobil Oil reportaron la síntesis de una sílice mesoporosa ordenada abriendo todo un nuevo campo de investigación. Dichos pioneros llamaron a su material “Mobil Composition of Matter No 41” ó simplemente MCM-41 y se sintetiza a partir de una fuente de sílice, un tensoactivo iónico y condiciones fuertemente básicas. El MCM-41 es sílice amorfa a nivel atómico pero con un arreglo de poros simétrico (dos dimensiones hexagonal) y una distribución homogénea de diámetros de poros. Desde entonces se han preparado muchas otras familias de silicas mesoporosas variando las condiciones de síntesis y las materias primas [57]. De forma general, la preparación de los materiales mesoporosos ordenados de sílice se lleva a cabo en tres pasos principales:

- Precipitación de especies de sílice en una solución de algún tensoactivo que origina aglomeraciones de partículas precursoras (etapa de formación del gel).
- Condensación hidrotérmica durante la cual ocurre la polimerización de cadenas de sílice (etapa de maduración del gel).
- La eliminación del tensoactivo, lo que deja vacíos los poros del material (generalmente por calcinación).

Las sílices mesoporosas ordenadas poseen áreas superficiales internas altas y arreglos periódicos de poros con tamaños uniformes. Variando las condiciones de reacción y los reactivos se puede controlar el diámetro de los poros y la geometría del arreglo en el material final. Además, estas sílices son químicamente y térmicamente estables; muchas de ellas también poseen estabilidades mecánicas e hidrotérmicas notables. Todas estas características han despertado un gran interés en el desarrollo y aplicación de las sílices mesoporosas ordenadas, lo que se ve reflejado en la gran cantidad de publicaciones de la que han sido objeto [57]. En estos trabajos es posible encontrar las diferentes técnicas de síntesis y características de las diferentes sílices mesoporosas ordenadas. Los materiales mesoporosos estructurados a la fecha ya han encontrado muchas aplicaciones en los campos de la catálisis, adsorción y diseño avanzado de materiales [58-60]. Landau y colaboradores [50] enlistaron las ventajas que los materiales estructurados de sílice tienen sobre los soportes convencionales:

- Su área superficial es alrededor de tres veces más alta que la de los soportes mesoporosos tradicionales (sílice, alúmina, etc.).
- Las limitaciones al crecimiento de partícula dentro de los canales de las mesoestructuras mantienen una alta dispersión de la fase activa.

- Es posible controlar la localización de las fases activas (como partículas o capa fina) en la matriz de sílice: en mesoporos, microporos, superficie externa, etc.
- Las partículas de fases activas presentan cristalografía inusual y estabilidad térmica alta dentro de la mesoestructura.

En 1998 Zhao et al. [61] desarrollaron nuevas estructuras dentro de la familia de materiales mesoporosos ordenados de SiO₂. A diferencia de los MCM's, en la síntesis de estas nuevas estructuras se usaron tensoactivos no iónicos para dirigir la formación de diferentes estructuras de sílice ordenadas y con tamaño de poro mayor bajo condiciones fuertemente ácidas. Los nuevos materiales fueron llamados SBA's (por Santa Barbara, universidad donde se llevó a cabo la investigación). El procedimiento desarrollado por Zhao utiliza copolímeros de tres bloques anfifílicos para dirigir la organización de especies de silicio polimerizables, lo que da origen a estructuras de sílice mesoporosas de diferentes geometrías, bien ordenadas, con tamaños de poro de hasta 300 Å, fracciones de volumen de poro de hasta 0.85 y espesores de pared de sílice de 31 a 64 Å [61]. El miembro de la familia de los SBA's que nos interesa por sus propiedades texturales es el SBA-15 de arreglo hexagonal de poros en dos dimensiones que puede ser preparado a bajas temperaturas en un amplio intervalo de diámetros de poro uniforme y espesores de pared.

En una preparación típica de SBA-15, el tensoactivo no iónico Pluronic 123 (Figura 2.16) se disuelve en agua y se agrega una solución de algún ácido con agitación constante. Entonces, la fuente de sílice es añadida a la solución homogénea. Después de un tiempo se forma un precipitado blanco. El producto sólido es recuperado, lavado, secado y sometido a algún tratamiento posterior para remover el tensoactivo. La Figura 2.17 presenta un esquema general de síntesis del SBA-15.

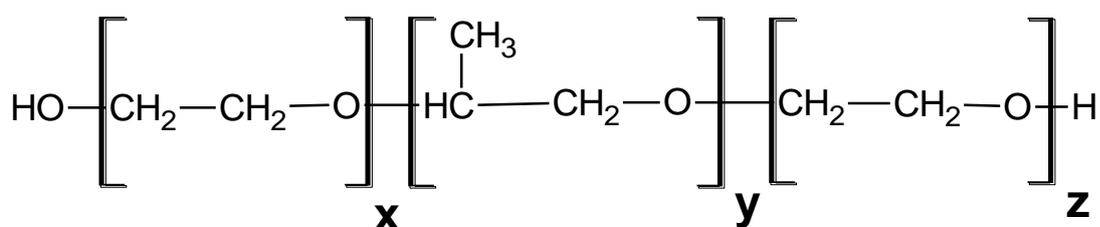
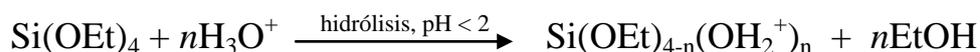


Figura 2.16. Fórmula química del Pluronic. Para P123 x = 20, y = 70, z = 20 [62].

El ensamble de la sílice mesoporosa dirigido por tensoactivos de óxido de alquil-etileno no iónicos o especies de copolímeros de tres bloques en medio ácido ocurre a través del siguiente mecanismo. Primero, la fuente de sílice, (por ejemplo especies de alcoxilano) se hidrolizan:



La hidrólisis es seguida por una oligomerización parcial de la sílice. Los bloques EO del tensoactivo en medio fuertemente ácido se asocian con los iones hidronio:



Donde:

R = alquil o poli(óxido de propileno)

X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, H_ySO₄^{-2+y}, H_yPO₄^{-3+y}

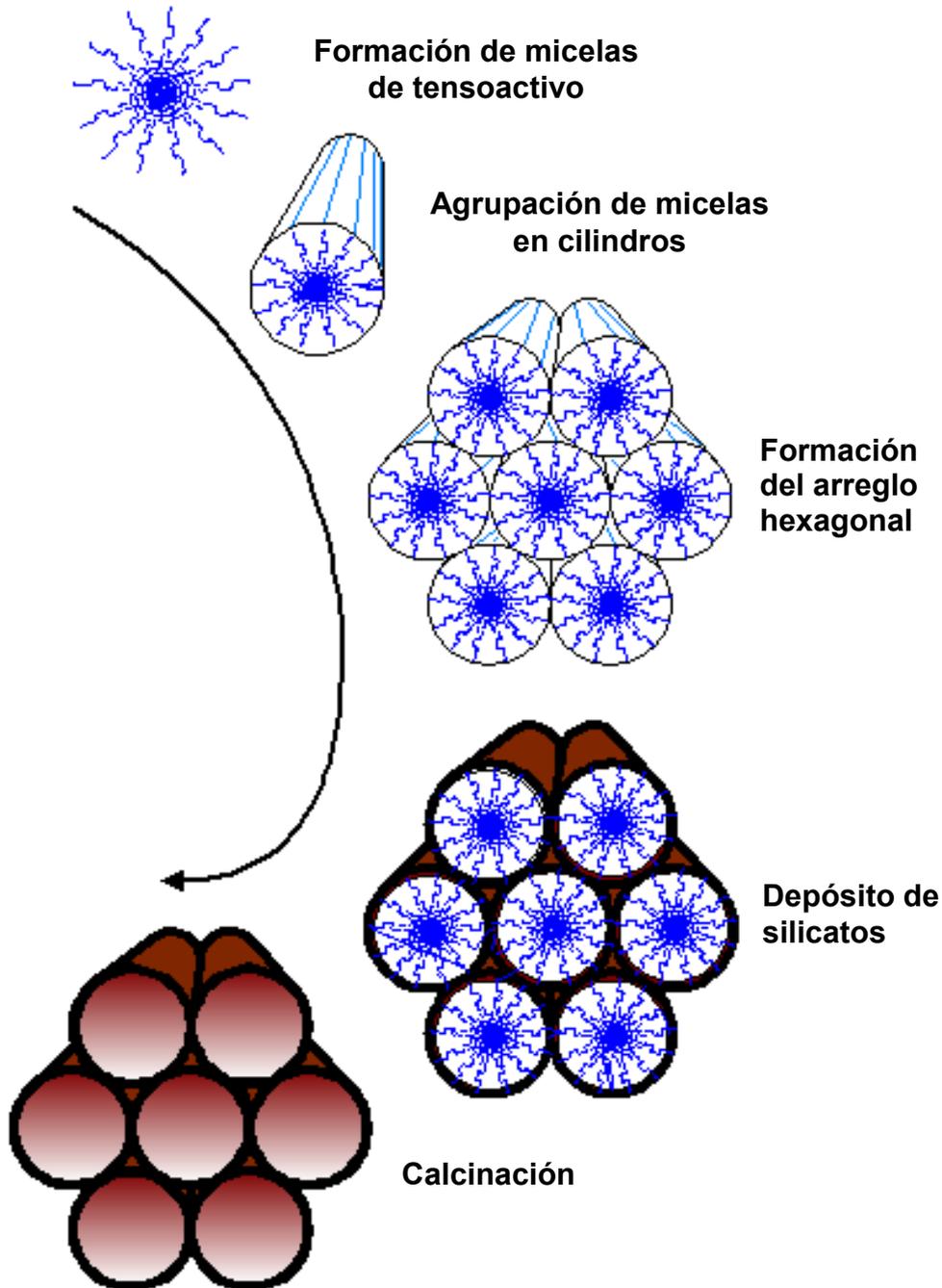


Figura 2.17. Síntesis del SBA-15. Los tensoactivos forman micelas al estar en medio acuoso, las cuales se agregan en estructuras tubulares y éstas a su vez se aglomeran en geometría hexagonal. Posteriormente se incorpora el precursor de SiO₂ y finalmente se remueve la base polimérica por calcinación para obtener las estructuras mesoporosas de sílice [62,63].

Por el mecanismo descrito anteriormente se forman las micelas cargadas positivamente y rodeadas por los contraiones X^- . Zhao propone que estas unidades EO cargadas y las especies de sílice catiónica son ensambladas juntas por una combinación de interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno y de Van der Waals $REO_{m-y}[(EO \cdot H_3O^+)_y \cdots yX^- \cdots I^+]$, las cuales pueden ser designadas como $(S^0H^+)(XI^+)$ donde I^+ representa a las especies catiónicas de sílice presentes en la solución y S^0 representa al tensoactivo.

La interacción entre las cadenas externas de las micelas (oligo- o polioxido de alquileo) y la red creciente de sílice es de particular interés, porque define la estructura de las paredes del material mesoporoso. Las secciones hidrofóbicas del tensoactivo que dirige la formación de la estructura determina el tamaño final y el volumen de mesoporo. Kruk et al. [64] encontraron que el SBA-15 además de tener mesoporos de tamaño uniforme, exhibe una amplia distribución de microporos desordenados y pequeños mesoporos. El volumen y tamaño de estos poros complementarios dependen de los cambios en las temperaturas de síntesis y de maduración. También demostraron que una gran cantidad de poros pequeños se encuentran localizados en las paredes de los mesoporos primarios ordenados y explican su origen: los grupos de óxido de etileno poliméricos penetran la estructura de los materiales de sílice. Estas cadenas poliméricas quedan ocluidas dentro de las paredes del material y el SBA-15 calcinado exhibe mesoporos y microporos complementarios en las partes de la estructura donde una vez estuvieron localizados los bloques de óxido de etileno, estos vacíos no son eliminados completamente como resultado de la condensación de la estructura después de la calcinación.

En contraste con el MCM-41, las estructuras SBA-15 sintetizadas a partir de tensoactivos copoliméricos son estables después de calentarlos en agua hirviente por al menos 48 h. Los resultados de Zhao et al. [61] confirman que el SBA-15 calcinado es hidrotérmicamente estable debido a que tiene paredes más gruesas que el MCM-41. Esta es una importante ventaja de síntesis de un solo paso contra los tratamientos postsintéticos de dos pasos que se usan para estabilizar el MCM-41 por la reestructuración de las paredes inorgánicas con sílice adicional. Por otra parte, Khodakov et al. [65] reportaron que la incorporación de pequeñas cantidades de Co por impregnación incipiente provocan cambios dramáticos en la estructura del MCM-41, lo cual se refleja en las propiedades texturales y en el arreglo hexagonal de poros. En cambio, en el SBA-15, la estructura periódica y las propiedades texturales permanecen prácticamente iguales después de la incorporación de Co y la posterior calcinación.

2.3.3 Aplicación de materiales SBA-15 como soportes catalíticos en HDS

Ya se han reportado resultados sobre la evaluación del SBA-15 como soporte de catalizadores. Zhang et al. [66] han utilizado el SBA-15 en la epoxidación de estireno; Dhar et al. [67] sintetizaron catalizadores de Mo y NiMo soportados sobre SBA-15 y probaron su actividad en las reacciones de HDS de tiofeno e hidrogenación de

ciclohexeno. Vradman et al.[68] y Sampieri et al. [69] probaron al material de sílice pura en HDS de DBT. En los reportes mencionados, se observó que el catalizador optimizado sobre SBA-15 fue más activo en HDS e HID que el soportado sobre alúmina. Además, su diámetro de poro hace que sea más fácil dispersar las especies de Mo depositadas en comparación con el MCM-41. Estos resultados promisorios fueron obtenidos a pesar de que la sílice no es un buen soporte de HDS por su débil interacción con la fase activa (mencionado anteriormente). Por consiguiente es posible aumentar la actividad de los catalizadores modificando la superficie del soporte SBA-15 con otros óxidos [70-72].

Para mejorar la actividad de los catalizadores de HDS soportados en SBA-15 de sílice, el soporte fue modificado con diferentes óxidos metálicos (TiO_2 , ZrO_2 o Al_2O_3 , etc.) [54,73]. Los catalizadores de NiMo soportados en materiales SBA-15 de diferentes composiciones fueron evaluados en la reacción de HDS profunda de la molécula modelo 4,6-DMDBT. Los resultados fueron prometedores pues los catalizadores de NiMo evaluados tuvieron una actividad superior para transformar 4,6-DMDBT que aquellos soportados en alúmina, SBA-15 puro o sílice-alúmina amorfa (SAA). De hecho, el catalizador que registró la mayor actividad fue el depositado sobre SBA-15 modificado con ZrO_2 . Para ilustrar esto, en la Tabla 2.1 se presentan las conversiones de 4,6-DMDBT alcanzadas después de 8 horas de reacción y las respectivas rapidezces iniciales en las reacciones de HDS llevadas a cabo utilizando los soportes mencionados.

Tabla 2.1. Conversiones (a 8 horas) y rapidezces iniciales de reacción observadas en la HDS de 4,6-DMDBT utilizando catalizadores de NiMo sobre diferentes soportes.

Soporte	Conversión (%)	Rapidez inicial (mol/L s g catalyst)	Referencia
SBA-15	56	2.66×10^{-6}	40
TiO_2 -SBA-15	88	5.78×10^{-6}	40
ZrO_2 -SBA-15	92	6.67×10^{-6}	40
Al_2O_3 -SBA-15	80	4.56×10^{-6}	73
SAA	62	2.92×10^{-6}	73
γ - Al_2O_3	61	2.75×10^{-6}	73

Se observó que la actividad del catalizador NiMo/ ZrO_2 -SBA-15 aumentaba con la carga de ZrO_2 en el soporte y era mayor que sobre materiales modificados con TiO_2 , como se muestra en la Figura 2.18. Dado que el 4,6-DMDBT se desulfura principalmente por la ruta de HID, en estos trabajos previos no fue posible predecir el comportamiento del catalizador NiMo/ ZrO_2 -SBA-15 en la eliminación de azufre de los dibenzotiofenos que siguen la ruta de DSD.

Por tal motivo, en este trabajo de investigación se realizó la HDS de DBT y 4,6-DMDBT de forma simultánea utilizando catalizadores NiMo/ ZrO_2 -SBA-15. Así fue posible observar el desempeño del catalizador en la HDS de compuestos que siguen la ruta de DSD además de aquellos con impedimento estérico con preferencia por la ruta de HID. Como resultado de los antecedentes presentados anteriormente se

esperaba comprobar que el sistema catalítico NiMo/ZrO₂-SBA-15 reúne las características necesarias para ser activo en la HDS de compuestos dibenzotiofénicos con y sin impedimento estérico.

Con el objetivo de dilucidar el efecto del promotor Ni, también se realizaron las mismas pruebas de actividad utilizando catalizadores no promovidos. En este trabajo también se reemplazo el método de injertado químico por la impregnación incipiente, la cual permite incorporar cargas mayores de ZrO₂ de las que se pueden incorporar por injertado. La serie de materiales ZrO₂-SBA-15 reportada en este trabajo tiene un contenido de zirconia variable entre 12.5 y 50 % en peso [74]. La aplicación de estos materiales como soportes catalíticos permitió estudiar el efecto de la ZrO₂ sobre la estructura mesoporosa del SBA-15 y sobre la actividad del catalizador a concentraciones más altas de las utilizadas en reportes previos.

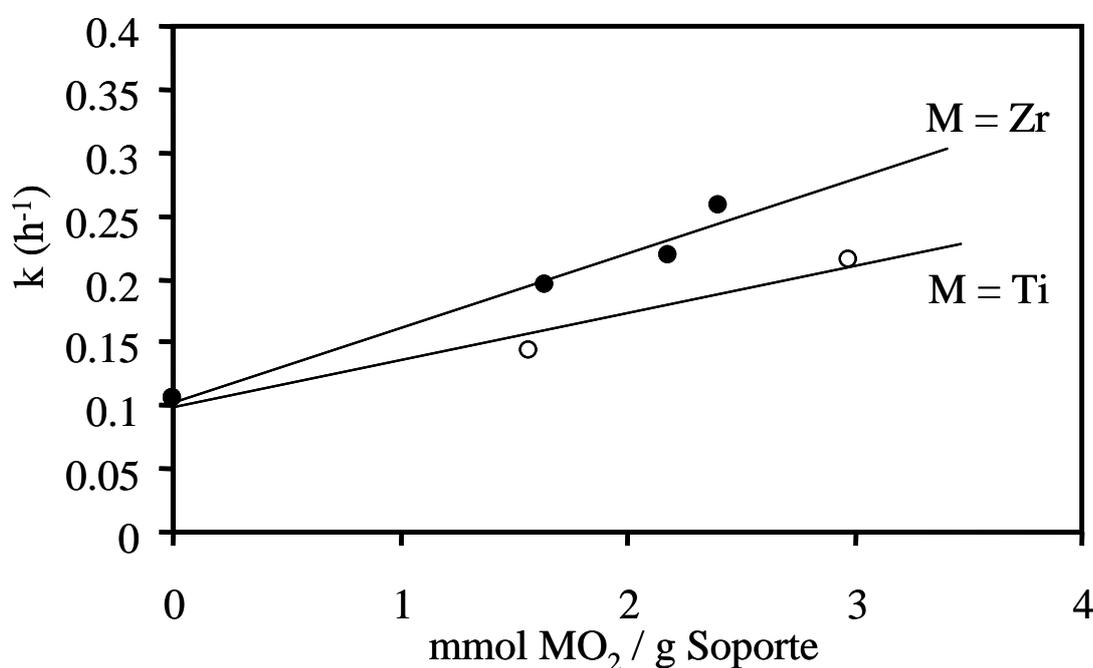


Figura 2.18. Actividad del catalizador de NiMo (representada por la constante de pseudo-primer orden) con respecto al contenido de ZrO₂ o TiO₂ en el soporte [54].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de soportes y catalizadores

La secuencia de desarrollo del trabajo experimental partió de la síntesis de óxidos puros: SBA-15 de sílice pura, ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$. A partir del SBA-15 se obtuvieron materiales modificados con diferentes cargas de ZrO_2 por el método de impregnación incipiente. Adicionalmente, se prepararon algunas mezclas mecánicas de SBA-15 y zirconia pura con el fin de de comparar las caracterizaciones de dichas mezclas con los materiales SBA-15 modificados.

Sobre los materiales arriba mencionados se prepararon los catalizadores de Mo y posteriormente se les añadió el Ni. Ambos metales fueron introducidos por impregnación incipiente. La caracterización de todos los materiales se realizó conforme eran sintetizados. Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo al obtener los catalizadores de Mo o NiMo sulfurados. A continuación se reportan los procedimientos experimentales empleados para sintetizar los soportes y los catalizadores de Mo y NiMo, así como para activar los catalizadores y evaluar su actividad. También los métodos empleados para la caracterización de dichos materiales son descritos brevemente.

3.1.2 Síntesis de óxidos puros (SBA-15, ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$)

Los reactivos utilizados en la síntesis típica del SBA-15 fueron: Pluronic P123 (PM = 5750, Polioles), ácido clorhídrico (HCl, 37.2 % en peso, J. T. Baker) y ortosilicato de tetraetilo (TEOS, Aldrich, 98 %); estos productos fueron utilizados sin tratamiento previo a la síntesis.

El procedimiento utilizado para sintetizar el SBA-15 fue el reportado por Zhao y colaboradores [61]. El Pluronic P123 fue agregado a 30 ml de agua destilada a temperatura ambiente y con agitación constante. Treinta minutos después se añadieron 120 ml de una solución 2 M de HCl. Cuando la mezcla se volvió homogénea se colocó en un autoclave recubierto con teflón, a 35 °C y se añadió el TEOS. Al término de la adición de TEOS, el autoclave fue cerrado y mantenido a temperatura constante de 35 °C por 20 horas. Después se retiró la agitación y se elevó la temperatura del autoclave a 80 °C para dejar reposar la mezcla por 48 horas (periodo de maduración). El gel resultante fue filtrado, lavado con agua destilada y secado a vacío. Finalmente, el sólido seco fue pulverizado y calcinado con las rampas de temperatura: 100 °C por 1 hora, 300 °C por 30 min y 550 °C por 6 horas, siempre con velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

También se prepararon los óxidos de zirconia y alúmina puros con el propósito de comparar su desempeño como soportes catalíticos con el de los materiales basados en el SBA-15. El precursor de zirconia utilizado fue el oxocloruro de zirconio octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $ZrOCl_2$, 99 %, Merck). Para sintetizar zirconia se partió de una solución 1 M de $ZrOCl_2$ a la cual se le agregó una solución de NH_4OH 5M

hasta alcanzar un pH de 11. El precipitado resultante fue filtrado y lavado con agua destilada. Después fue añadido a una solución de NH_4OH con un pH de 11 en la que fue tratada con agitación constante y reflujo por 72 horas. El sólido fue nuevamente filtrado, lavado y finalmente calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas (con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Este procedimiento fue reportado por Jia et al. [75]. La alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) fue preparada a partir de la Boehmita B, calcinandola a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas con una velocidad de calentamiento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Las mezclas mecánicas de ZrO_2 y SBA-15 se prepararon mezclando dichos óxidos en las proporciones adecuadas y moliendo la mezcla resultante en un mortero de ágata. Las caracterizaciones de estas mezclas fueron comparadas con las correspondientes de los materiales ZrO_2 -SBA-15 con fines comparativos.

3.1.2 Incorporación de zirconia al SBA-15

Se utilizó propóxido de zirconio ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$, $\text{Zr}(\text{PrO})_4$, 70 %, Fluka) como precursor de ZrO_2 y etanol absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, EtOH, 99.9 %, J. T. Baker) como disolvente. Estas sustancias fueron usadas sin tratamiento posterior a su recepción.

El método utilizado para incorporar la zirconia fue la impregnación incipiente que consiste en seis pasos básicos: determinación del volumen de impregnación de la muestra sólida, previo tratamiento térmico del soporte, impregnación del sólido con una solución del precursor metálico, homogeneización de la mezcla sólido-líquido, eliminación del disolvente y formación de los óxidos metálicos.

Primero se determinó el volumen de impregnación del material agregándole por goteo la mayor cantidad de agua destilada posible mientras la mezcla tuviera la apariencia de un polvo húmedo. Durante la adición de agua, el SBA-15 se mantuvo en movimiento para que la mezcla fuera homogénea. Si la mezcla adquiría la apariencia de una pasta la cantidad de agua agregada estaba un poco excedida. El volumen de impregnación corresponde al volumen de agua introducido de la forma descrita por unidad de masa (g) de la muestra.

Previamente a la impregnación, el SBA-15 fue sometido a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Después se agregó el volumen necesario (según el volumen de impregnación) de una solución de $\text{Zr}(\text{PrO})_4$ en alcohol absoluto a cada muestra de SBA-15 con la misma técnica usada para medir el volumen de impregnación (la concentración de $\text{Zr}(\text{PrO})_4$ dependió de la carga de ZrO_2 deseada). Se dejó la mezcla resultante en reposo a temperatura ambiente por ocho horas y posteriormente se secó a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Finalmente, para obtener el óxido de zirconio, el sólido fue calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h con una velocidad de calentamiento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.1.3 Síntesis de los precursores oxidados de los catalizadores de Mo y NiMo

En el presente trabajo fueron preparados catalizadores de Mo con carga de 12.37 % en peso de MoO_3 y catalizadores NiMo con contenido de los óxidos

metálicos MoO_3 y NiO de 12 % y 3 % en peso respectivamente. Se utilizó heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Merck) como fuente de Mo y nitrato de níquel $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Aldrich) como fuente de Ni. Ambos sin tratamiento previo al procedimiento experimental.

Para incorporar ambos elementos se utilizó la técnica de impregnación incipiente tal y como se hizo para incorporar ZrO_2 pero usando agua destilada como disolvente de las sales de Ni y Mo. Después de la impregnación, el producto seco fue calcinando a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas con una velocidad de calentamiento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Los metales fueron incorporados de forma consecutiva, primero el Mo y después del tratamiento térmico, el Ni.

3.2 Métodos de caracterización de soportes, precursores oxidados y catalizadores

Las técnicas empleadas son diversas y cada una de ellas proporciona información específica acerca de las propiedades físicas y químicas de los sólidos sintetizados. Soportes y catalizadores fueron caracterizados por fisisorción de N_2 , difracción de Rayos X de polvos (DRX), difracción de Rayos X de ángulos bajos (DRX-ab), espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-visible (DRS UV-Vis), reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM). A continuación se describen las técnicas empleadas.

3.2.1 Fisisorción de N_2

La adsorción física de nitrógeno (fisisorción de N_2) a su temperatura de ebullición (77 K) es uno de los métodos más utilizados en la caracterización textural de los sólidos porosos. La técnica proporciona los datos del volumen de N_2 adsorbido (V_a) en función de la presión relativa (P/P_o) con los que se pueden construir las isotermas de adsorción y desorción. Estas isotermas proporcionan información sumamente importante sobre la forma y tamaño de los poros, las propiedades texturales de los sólidos porosos, así como de su interacción con el adsorbato.

El equipo empleado para realizar la fisisorción de N_2 fue el ASAP 2000 de Micrometrics y el procedimiento se realizó en dos etapas: la etapa de desgacificación y la de obtención de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 . En la primera etapa la muestra es sometida a $270\text{ }^\circ\text{C}$ y presiones de vacío del orden de 10^{-4} Torr por 3 h a fin de eliminar la mayor cantidad de gases y agua adsorbidos. En la segunda etapa se inyecta N_2 a 77 K a una presión conocida pero menor que la atmosférica, posteriormente el equipo espera a que se alcance el equilibrio físico y entonces determina la cantidad de N_2 fisisorbido. Al ir aumentando la presión en el sistema se obtiene la isoterma de adsorción, mientras que la isoterma de desorción se genera al disminuirla.

Los datos de V_a contra P/P_o (isoterma de adsorción) permiten calcular el área específica (S_g) de soportes y catalizadores con el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), el área y volumen de microporos con el método t-plot, el volumen total

de poros y hacer una estimación del tamaño de poros con el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH). El error experimental máximo en las determinaciones texturales en este método es de 5 %.

3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX y DRX-ab)

La difracción de Rayos X de polvos es una técnica que permite identificar cualitativa y cuantitativamente las fases cristalinas presentes en soportes y catalizadores. Un difractograma de DRX de polvos contiene mucha información estructural: la posición angular de las reflexiones está relacionada con las distancias interplanares y la forma de la celda unitaria mientras que las intensidades reflejan la simetría del arreglo y la densidad electrónica (prácticamente la posición y tipos de átomos) dentro de la celda unitaria [76].

Un cristal es una disposición ordenada de materia a nivel atómico o molecular y por ello es susceptible a ser analizado por DRX. Por otro lado, un arreglo periódico de poros es también una disposición ordenada de materia en el cual la periodicidad radica en los “huecos” en la materia, por lo tanto también es posible identificar dicho arreglo por DRX. Siendo el mismo fenómeno, el fundamento teórico para ambas pruebas de difracción de rayos X (polvos y ángulos bajos) es el mismo. Para explicar esto se puede acudir a la aproximación que Bragg hizo de la difracción [76]. Dicha aproximación considera a los cristales como una serie de capas o planos superpuestos, cada uno de ellos actúa como un espejo semi-transparente, de modo que parte de los rayos X se reflejan y otros se transmiten y son reflejados por los planos siguientes. La interferencia constructiva requiere que el doble del producto de la distancia entre planos multiplicado por el seno del ángulo de incidencia sea un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación. Esta es la condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal y se conoce como la ley de Bragg (Ecuación 3.1).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

En la ecuación (3.1), “ θ ” es el ángulo entre el plano y el haz incidente; “ n ” es un número entero positivo; “ d ” es la distancia interplanar; y “ λ ” es la longitud de onda del haz. La ecuación (3.1) establece que la distancia interplanar d es recíproco al ángulo al cual los rayos X son dispersados, de tal forma que a ángulos suficientemente bajos, se pueden observar cosas que sobrepasan por varios órdenes la escala atómica. Este es el principio de la prueba de DRX de ángulos bajos, la cual es una técnica ideal para nanoestructuras y ha sido ampliamente utilizado en la caracterización de materiales mesoestructurados donde se le da al arreglo poroso el mismo tratamiento que a los arreglos atómicos en la escala correspondiente. Así la diferencia entre DRX de polvos y DRX-ab radica solamente en la escala, la cual depende del ángulo en que incide la radiación, de allí el indicativo de “ángulos bajos”.

Los índices de Miller para una familia particular de planos son $(h\ k\ l)$, donde h , l , y k son enteros positivos, negativos o cero y constituyen la forma más común de

designar planos en una estructura cristalina o un arreglo poroso según la escala de aplicación. La magnitud del espacio entre los planos es una función directa de estos índices, siendo entonces para una estructura hexagonal de la forma presentada en la ecuación (3.2).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

En la ecuación (3.2) “ d_{hkl} ” es espacio interplanar definido con los índices de Miller (Å); “ a ” y “ c ” son los parámetros de celda (Å). El espesor de pared de los materiales tipo SBA-15 es un dato importante que se puede obtener mediante el análisis de rayos X de ángulos bajos. Para ello, es necesario obtener el valor del espacio interplanar correspondiente a alguna de las reflexiones características y calcular el parámetro de celda unitaria. La reflexión característica utilizada es la que corresponde al plano (100), donde $h = 1$, $k = 0$ y $l = 0$, entonces la ecuación (11) se puede expresar como se muestra en la ecuación (3.3).

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (3.3)$$

En la ecuación (3.3) “ d_{100} ” es la distancia (Å) entre los planos (100). El espesor de la pared de los poros de los materiales tipo SBA-15 “ δ ” se obtiene restando al parámetro de celda “ a ” el valor del diámetro de poro “ D ” determinado por el método de fisisorción de N_2 (ecuación 3.4).

$$\delta = a - D \quad (3.4)$$

A partir de los difractogramas de DRX de polvos es posible obtener parámetros como el tamaño de los cristales de las fases cristalinas presentes usando la ecuación de Scherrer [77] mostrada en la ecuación (3.5).

$$D_c = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.5)$$

En la ecuación (3.5) “ D_c ” es el tamaño del cristal (Å); “ λ ” es la longitud de onda; “ k ” es la constante de Scherrer y “ B ” es la anchura del pico a la altura media en radianes. La determinación del tamaño de cristal por este método puede tener un error de 100 Å.

Antes de realizar la prueba de DRX, la muestra fue pulverizada en un mortero de ágata. La DRX de polvos se llevó a cabo en un equipo SIEMENS D 5000, a 35 kV y 20 mA. La DRX-ab se realizó en un difractómetro BRUKER D8 Advance a 40 KV y 30 mA. La radiación empleada en ambos casos fue de $CuK\alpha$. Se utilizó una rejilla de divergencia y una de convergencia de 1 mm, mientras que la rejilla del detector fue de 0.1 mm para DRX de polvos y de 0.002 mm para DRX-ab. El barrido se realizó en

un intervalo de 3 a 80 °2θ en DRX-polvos y de 0.5 a 10 °2θ para DRX-ab. El error de esta técnica es muy bajo, entre dos difractogramas de la misma muestra puede existir un corrimiento en la posición de los picos de ~ 0.001 °2θ.

3.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)

La reflectancia difusa fue desarrollada para facilitar el análisis de materiales que se presentan como polvos en su estado natural. La técnica de espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre las posibles estructuras de los metales de transición presentes en la muestra [78]. Las especies metálicas manejadas en este trabajo se pueden encontrar en coordinación octaédrica ó tetraédrica.

La energía de borde (E_g) es un parámetro que se obtiene por DRS UV-Vis y nos permite discernir entre las posibles estructuras metálicas que se pueden encontrar en los materiales. La energía de borde se obtiene al ajustar en la zona de baja energía, una línea recta en la grafica de $[f(R)E]^2$ contra E (energía del fotón incidente) [78]. Al interceptar esta línea con el eje de las abscisas se obtiene el valor de la energía de borde. “ $f(R)$ ” es la función Kubelka-Munk que describe la respuesta del material analizado a la longitud de onda de la radiación que incide en el él. El valor de E se calcula usando la ecuación (3.6).

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.6)$$

En la ecuación (3.6) “ h ” es la constante de Planck (4.135732×10^{-15} eV s); “ c ” es la velocidad de la luz en el vacío (2.99792×10^8 m s⁻¹) y λ es la longitud de onda (m). En la Figura 3.1 se presenta el espectro de DRS del precursor oxidado de Mo soportado en alúmina como $f(R)$ contra λ y como $[f(R)E]^2$ contra E . En la Figura 3.1-I se ejemplifican términos que serán utilizados más adelante: máximo de banda (el valor más alto de $F(R)$) y borde de absorción (el extremo de la banda a mayores longitudes de onda). En la Figura 3.1-II se muestra la intercepción del borde de absorción con el eje de las abscisas donde se obtiene el valor de E_g .

Antes de realizar las mediciones de DRS, los catalizadores fueron secados y pulverizados en un mortero de ágata. Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en un espectrómetro Cary (5E) UV-VIS-NIR, usando politetrafluoroetileno como referencia. El error experimental en esta técnica es muy bajo, menos del 5% y sólo en la determinación de E_g .

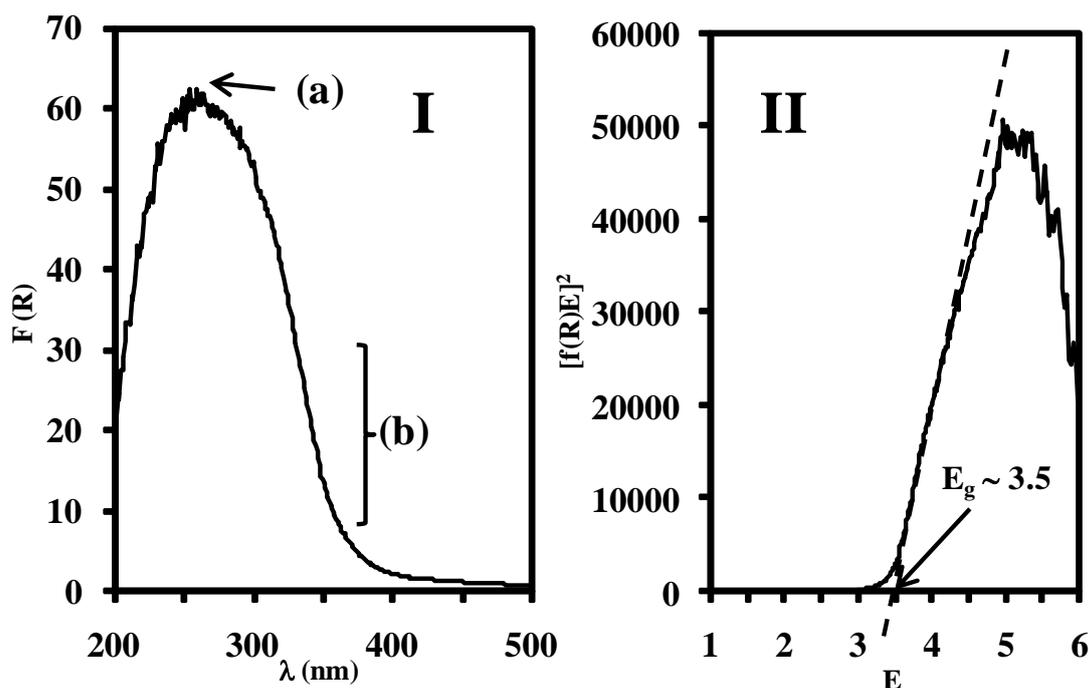


Figura 3.1. Espectro de DRS del precursor oxidado Mo/ γ -Al₂O₃; $f(R)$ contra λ (I), se muestra el máximo de la señal y el borde de absorción; $[f(R)E]^2$ contra E .

3.2.4 Determinación de punto isoeléctrico

En un sistema coloidal, la carga superficial de una partícula produce una diferencia en el potencial eléctrico entre la superficie de la partícula y el fluido. Esta diferencia es llamada “potencial zeta” y depende de la naturaleza de la partícula y el pH del medio. Al aplicar un voltaje de corriente directa en el coloide por medio de dos electrodos, las partículas suspendidas se mueven y su velocidad es proporcional a su potencial zeta. Variando el pH del medio cambia el potencial zeta y por lo tanto también la velocidad del movimiento de las partículas suspendidas. Es posible encontrar un pH en el cual las partículas no se mueven. En este pH, que se le conoce como punto isoeléctrico, la carga electrostática neta de la superficie es cero.

El potencial zeta de partículas de ZrO₂, SBA-15 y SBA-15 modificado con ZrO₂ suspendidas en agua fue medido utilizando el dispositivo de electroforesis Zeta-Meter System 3.0+. A partir de la movilidad de las partículas la unidad calcula automáticamente el potencial zeta utilizando la ecuación de Smoluchowski. Las mediciones fueron obtenidas en función del pH de las suspensiones que fue ajustado usando soluciones ácidas (HCl) o básicas (LiOH). Cada suspensión fue agitada utilizando una parrilla de agitación y un agitador magnético hasta estabilizar el pH y transferida a una celda de electroforesis para las mediciones (se tomaron más de diez lecturas en cada caso). El voltaje aplicado durante las mediciones fue de 100 mV. El error experimental de esta caracterización es de 10 % o menor.

Los valores de punto isoeléctrico fueron utilizados para calcular el porcentaje del área recubierta con ZrO₂ en los materiales SBA-15 modificados (ASC, por sus

siglas en inglés). Para tal efecto se utilizó la ecuación (3.2) reportada por Lliambas et al. [79].

$$ASC = \frac{M_s^{-1}(PIE_s - PCC)}{(M_z^{-1} - M_s^{-1})(ZPC - PIE_s) + M_z^{-1}(PIE_s - PIE_z)} \times 100 \quad (3.2)$$

En la ecuación (3.2) “*M*” es el peso molecular y “*PIE*” es el punto isoeléctrico de SBA-15 y ZrO₂ puros, denotados por los subíndices “*Z*” y “*S*”, respectivamente. “*PCC*” es el punto isoeléctrico de la muestra de SBA-15 modificado con ZrO₂.

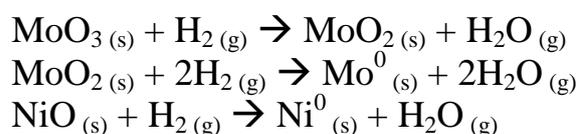
3.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Cuando se lleva a cabo un experimento a temperatura programada, la muestra es expuesta a una serie de ambientes gaseosos y la temperatura es incrementada gradualmente. La respuesta del sistema al cambio de temperatura es monitoreada al medir distintos parámetros. Este grupo de técnicas da información acerca de la naturaleza de compuestos sólidos (análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido), la cinética de la reducción de óxidos metálicos (TPR), y la naturaleza y número de sitios ácidos (desorción de piridina o amoníaco a temperatura programada), entre otros.

La técnica de TPR es de gran utilidad para la caracterización de los catalizadores. La esencia de ésta técnica es la reducción de un sólido por un gas al mismo tiempo que la temperatura del sistema se altera con una velocidad de calentamiento predeterminada. La información química es derivada de un registro de análisis de productos gaseosos. El sólido es reducido por un flujo de H₂, cuya concentración es monitoreada después del reactor, el registro del análisis es simplemente el consumo de H₂ y es usualmente desplegado como una función de la temperatura del reactor.

Un perfil de reducción consiste en una serie de picos donde cada señal representa un proceso de reducción distinto involucrando especies químicas particulares del sólido. La posición de cada pico en el perfil es determinado por la naturaleza y ambiente del componente químico y el área de cada pico corresponde a la concentración del componente presente en el sólido.

En el caso específico de los catalizadores estudiados en el presente trabajo, hay dos óxidos metálicos propensos a ser reducidos: NiO y MoO₃. Las señales registradas dan información acerca del estado de coordinación, así como de la fuerza de interacción que presentan las fases depositadas con los soportes. La reducción se lleva a cabo en dos etapas para especies de Mo⁶⁺ y en una sola etapa para especies de Ni²⁺, como se muestra a continuación:



El análisis de reducción a temperatura programada se efectuó en el equipo AutoChem II de Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), un reactor de cuarzo y un horno de cerámica. Antes de la prueba la muestra del material a analizar fue sometida a un tratamiento térmico: calcinación a 400 °C por 3 horas (velocidad de calentamiento de 10 °C/min). La cantidad de muestra empleada en cada caso fue de 0.025 g en promedio. Durante el análisis se hizo pasar una corriente de H₂ en argón (10 % mol de H₂, 40 ml/min) mientras que el reactor era calentado a razón de 10 °C/min hasta alcanzar 1000 °C. El agua producida en la reducción se retuvo en una trampa fría (-88 °C). El corrimientos de las señales de reducción utilizando muestras del mismo material en distintas pruebas no es mayor a 5 °C.

3.2.6 Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM)

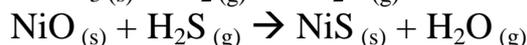
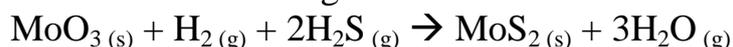
La HRTEM es una técnica por la cual, con ayuda de un microscopio electrónico de transmisión, es posible visualizar materiales mediante imágenes amplificadas. Esto es muy útil para el estudio de la estructura porosa de los soportes y de la morfología de la fase activa en la superficie de los catalizadores, es decir el tamaño y el apilamiento de los cristales de MoS₂.

Para el estudio de la fase activa, los catalizadores fueron primero sulfurados y dispersados en heptano (99 % de pureza, Aldrich). Posteriormente, se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón, la cual fue secada a temperatura ambiente para finalmente examinarla en el microscopio electrónico. En el caso de los soportes el procedimiento a seguir fue el mismo exceptuando la sulfuración. El equipo utilizado para HREM fue un microscopio electrónico TEM 2010 JEOL con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

3.3 Evaluación de la actividad de los catalizadores

3.3.1 Activación de los catalizadores

La evaluación experimental de la actividad catalítica se hizo en dos etapas principales: activación del catalizador y reacción de HDS. La activación de los catalizadores consiste en la transformación de los precursores oxidados de Ni y Mo a sulfuros de acuerdo a las siguientes reacciones:



La sulfuración se llevó a cabo en un sistema continuo cuyo diagrama se muestra en la Figura 3.2. El procedimiento típico de activación fue el siguiente:

- Una muestra de 0.15 g de catalizador fue depositada en el plato poroso del reactor.
- El reactor fue conectado al sistema de conducción de gases dentro del horno y se colocó el termopar en el termopozo.

- La muestra fue calcinada a 400 °C por cuatro horas. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 6.3 °C/min, partiendo y llegando a temperatura ambiente.
- Desde temperatura ambiente hasta 150 °C durante el calentamiento y desde 150 °C hasta temperatura ambiente durante el enfriamiento, la muestra de catalizador fue sometida a una corriente de nitrógeno de 20 ml/min (N₂, Praxair, ultra alta pureza).
- Desde 150 °C en el calentamiento hasta 150 °C durante el enfriamiento el catalizador fue sometido a una corriente de 20 ml/min de una mezcla hidrógeno-ácido sulfhídrico (85% de H₂ y 15% de H₂S en volumen).
- Al término de la calcinación se aisló el contenido del reactor en una atmósfera de N₂ para evitar la oxidación de la fase sulfurada del catalizador.

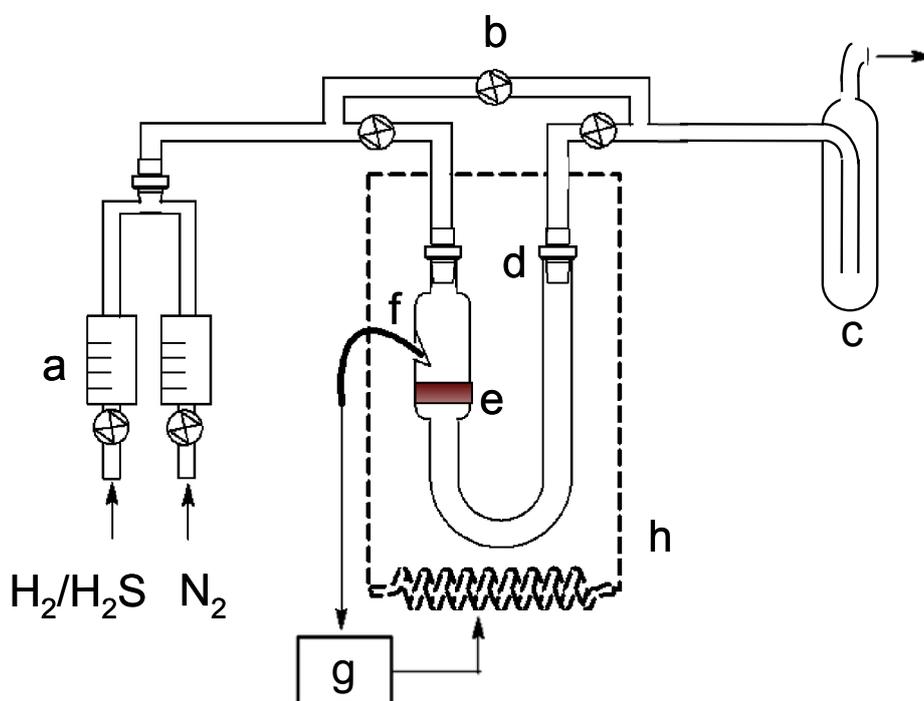


Figura 3.2. Sistema para la activación de los catalizadores: a) rotámetros, b) By-pass, c) trampa de sosa, d) reactor “U”, e) plato poroso del reactor, f) termopar dentro del termopozo, g) control de temperatura, h) horno.

3.3.2 Pruebas de actividad catalítica

Los reactivos utilizados fueron el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, 97 %, Aldrich) y el dibenzotiofeno (DBT, 98 %, Aldrich). Ambos son reactivos modelo de compuestos dibenzotiofenicos refractarios y no refractarios, respectivamente. Se preparó una solución 0.012 M en 4,6-DMDBT y 0.016 M en DBT usando hexadecano (HX, 99.0% pureza, Aldrich) como disolvente, lo cual representa aproximadamente 500 ppm y 1300 ppm de azufre en 4,6-DMDBT y DBT, respectivamente. Estas sustancias fueron usadas sin tratamiento previo a la reacción.

La evaluación de los catalizadores se realizó mediante la reacción simultánea de HDS de DBT y 4,6-DMDBT. Se utilizó un reactor batch a 300 °C, 1100 psi de presión total de H₂ y agitación constante de 1000 rpm, durante 8 horas. El esquema del sistema de reacción se muestra en la Figura 3.3.

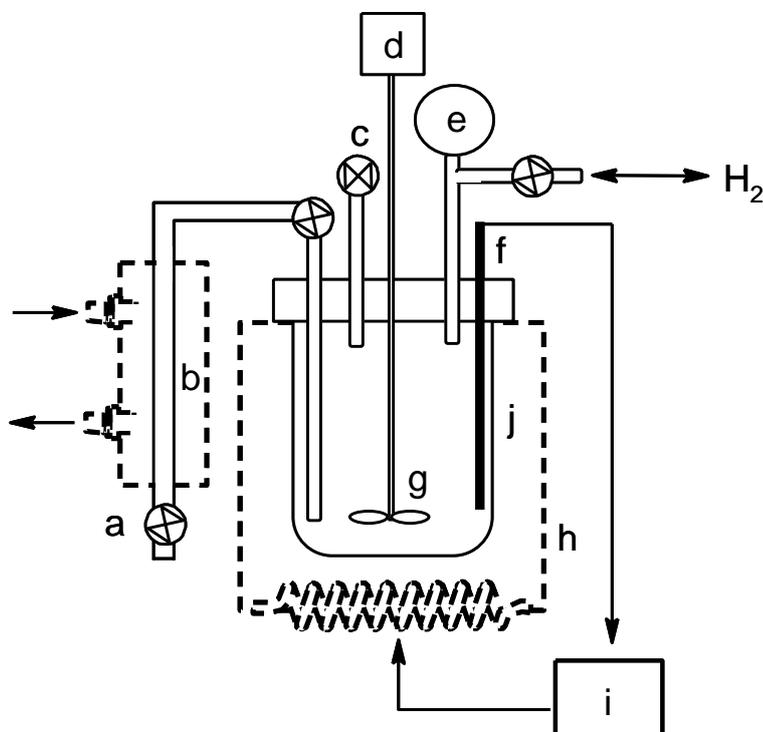


Figura 3.3. Sistema de reacción: a) dispositivo para tomar muestras, b) chaqueta de enfriamiento con circulación de agua, c) válvula de seguridad, d) motor, e) manómetro, f) termopar, g) agitación, h) manta de calentamiento, i) control de temperatura, j) reactor.

El procedimiento para efectuar la reacción fue el siguiente.

- La muestra de catalizador sulfurado fue introducida al reactor junto con 40 ml de solución de 4,6-DMDBT y DBT bajo atmósfera inerte.
- Se introdujo H₂ al reactor hasta alcanzar una presión de 700 psi.
- El reactor se montó en un soporte donde se le colocó la manta de calentamiento y se conectó el termopar, el agitador mecánico y el dispositivo de muestreo.
- Se conectó la circulación de agua, cuya temperatura fue de 25 °C, al dispositivo de muestreo. Se activó la agitación y se inició el calentamiento.
- Alcanzadas las condiciones de operación (300 °C y 1100 psi), se comenzó a tomar las muestras para monitorear la reacción en intervalos de 1 h durante 8 horas.

Las muestras colectadas durante la reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC con inyección automática, operando a las siguientes condiciones:

- Temperaturas inicial y final del horno de 90 y 200 °C, con velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

- Temperatura de inyector y detector: 180 y 225 °C.
- Flujos de gases (ml/min): 400 de aire, 14 de N₂, 40 de H₂, 1 de He.
- Presión de la columna: 150 KPa.

Se ha observado que las variaciones en la conversión entre dos reacciones utilizando el mismo catalizador y la mismas concentraciones de reactivos no son mayores a 5 %.

4. RESULTADOS

4.1 Resultados de caracterización de soportes

Según lo descrito en la parte experimental, se obtuvieron tres óxidos puros como materiales de partida para obtener materiales modificados y catalizadores: SBA-15 de sílice, zirconia y alúmina. Posteriormente se obtuvieron materiales tipo SBA-15 modificados con diferentes cantidades de ZrO_2 . En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones aplicadas a los materiales utilizados como soportes y a las mezclas mecánicas cuando sea oportuno. La nomenclatura utilizada para los materiales modificados es: $ZrO_2(x)SBA$ donde x representa el porcentaje en peso de ZrO_2 en el SBA-15.

4.1.1 Propiedades texturales y estructurales de los soportes

Con las pruebas de fisisorción de N_2 se obtuvieron las propiedades texturales de los soportes. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.1: área específica (S_{BET}), área de microporos (S_M), volumen total de poros (V_P), volumen de microporos (V_M), diámetros de poro calculados con la isoterma de adsorción (D_A) y la de desorción (D_D).

Tabla 4.1. Propiedades texturales de óxidos puros, materiales $ZrO_2(x)SBA$ y mezclas mecánicas (25 y 50 % de ZrO_2 con SBA-15).

	S_{BET} (m^2/g)	S_M (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	V_M (cm^3/g)	D_D (nm)	D_A (nm)
SBA-15	826	135	1.101	0.053	6.0	7.3
$ZrO_2(12)SBA$	692	112	0.899	0.044	5.3	6.9
$ZrO_2(25)SBA$	581	105	0.670	0.039	5.3	6.1
$ZrO_2(37)SBA$	505	75	0.551	0.030	3.9	5.9
$ZrO_2(50)SBA$	391	65	0.395	0.026	3.1	5.6
ZrO_2	58	5.9	0.249	0.002	11.5	14.4
$ZrO_2(25):SBA-15(75)$	651	90	0.883	0.035	n.d.	n.d.
$ZrO_2(50):SBA-15(50)$	469	70	0.697	0.028	n.d.	n.d.
$\gamma-Al_2O_3$	199	0	0.48	0	7.5	10

n.d. no determinado

Como era de esperarse, el SBA-15 tiene un área específica muy extensa y la incorporación de ZrO_2 produce un decremento en los valores iniciales. Dicho fenómeno es debido en gran parte al aumento en la densidad del material. Aunque a medida que se incrementa la carga de óxido introducido el bloqueo de poros parece ser más importante porque el descenso en las propiedades texturales ya no puede justificarse del todo por el aumento de la densidad. La alúmina y la zirconia presentan propiedades texturales características, mientras que las propiedades texturales de las

mezclas mecánicas fueron las esperadas considerando las proporciones de SBA-15 y ZrO_2 que las componen.

Las isothermas de fisisorción de N_2 de los materiales tipo SBA-15 se presentan en la Figura 4.1-I. Para el SBA-15 es clara la isoterma de adsorción del tipo IV con una forma de histéresis H1 de acuerdo a la clasificación IUPAC. La línea de adsorción muestra un punto de inflexión alrededor del valor de presión relativa de 0.7. Estas características indican una condensación capilar dentro de mesoporos cilíndricos abiertos por dos extremos.

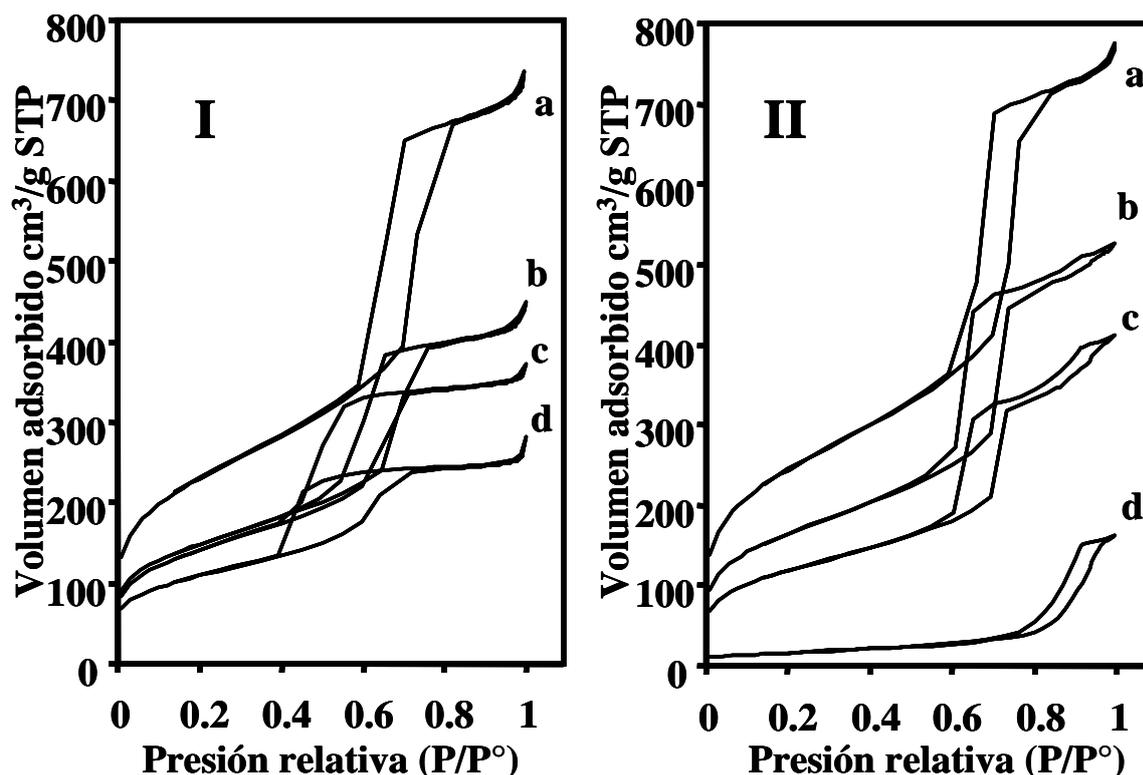


Figura 4.1. I: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 en los materiales tipo SBA-15. SBA-15 (a); $ZrO_2(25)SBA$ (b); $ZrO_2(37)SBA$ (c) y $ZrO_2(50)SBA$ (d). II: Isothermas de SBA-15 (a); mezclas mecánicas de SBA-15 con 25 % de ZrO_2 (b) y 50 % de ZrO_2 (c); ZrO_2 (d).

La adición de 25 % de zirconia no tiene efecto sobre la forma de la isoterma, sólo disminuye el total de gas adsorbido debido al aumento de la densidad del material. Sin embargo una carga de 37 % provoca una deformación en la forma de la histéresis, específicamente en la isoterma de desorción. La deformación se acentúa a cargas de 50 % de ZrO_2 . La alteración en la forma de la isoterma indica que la distribución de poros se hace menos uniforme al crecer la carga de ZrO_2 incorporada. Además, el corrimiento de la isoterma de desorción a presiones relativas más bajas indica que la modificación con ZrO_2 tiene un mayor impacto sobre el diámetro de desorción que sobre el diámetro de adsorción (Tabla 4.1). Los diámetros de adsorción y desorción corresponden, en la estructura porosa, a los diámetros interno y externo respectivamente. Por consiguiente, si la adición de ZrO_2 afecta más al diámetro de

desorción, esto indica que a cargas elevadas, el ZrO_2 tiende a aglomerarse en la boca de los poros bloqueándolos.

En contraste, en las isothermas de las mezclas mecánicas presentadas en la Figura 4.1-II, se observan claramente las contribuciones de ambos óxidos. Es posible distinguir dos secciones en la histéresis: presiones desde 0 hasta 0.8 para el SBA-15 y de 0.8 a 1 para el ZrO_2 . Las diferencias de las isothermas de los materiales $ZrO_2(25)SBA$ y $ZrO_2(50)SBA$ en la Figura I con las mezclas mecánicas, donde el óxido de zirconio no está incorporado a la estructura del SBA-15, en la Figura II ponen en evidencia que en los primeros la zirconia se encuentra incorporada a la matriz silícea, incluso a cargas altas.

Los difractogramas de DRX-ab de los materiales tipo SBA-15 se muestran en la Figura 4.2. En la línea correspondiente al SBA-15 puro se observó el patrón de difracción típico: una señal muy intensa en $0.97^\circ 2\theta$ y dos más débiles en las posiciones 1.67 y $1.91^\circ 2\theta$. Estas señales corresponden a los planos (100), (110) y (200), respectivamente. La aparición de estas tres señales evidencia que el material SBA-15 tiene un ordenamiento regular de la estructura hexagonal mesoporosa. La incorporación de ZrO_2 disminuye la intensidad de las señales, haciéndolas imperceptibles a cargas altas (50 %). En el caso de las mezclas mecánicas, la intensidad de las señales también decrece pero no desaparecen por completo. Esto indica que mientras en las mezclas mecánicas la disminución en la intensidad de las señales se debe a la dilución del material ordenado, en el material ZrO_2 -SBA-15 las señales disminuyen en intensidad por la dilución y por la incorporación de zirconia al sistema poroso.

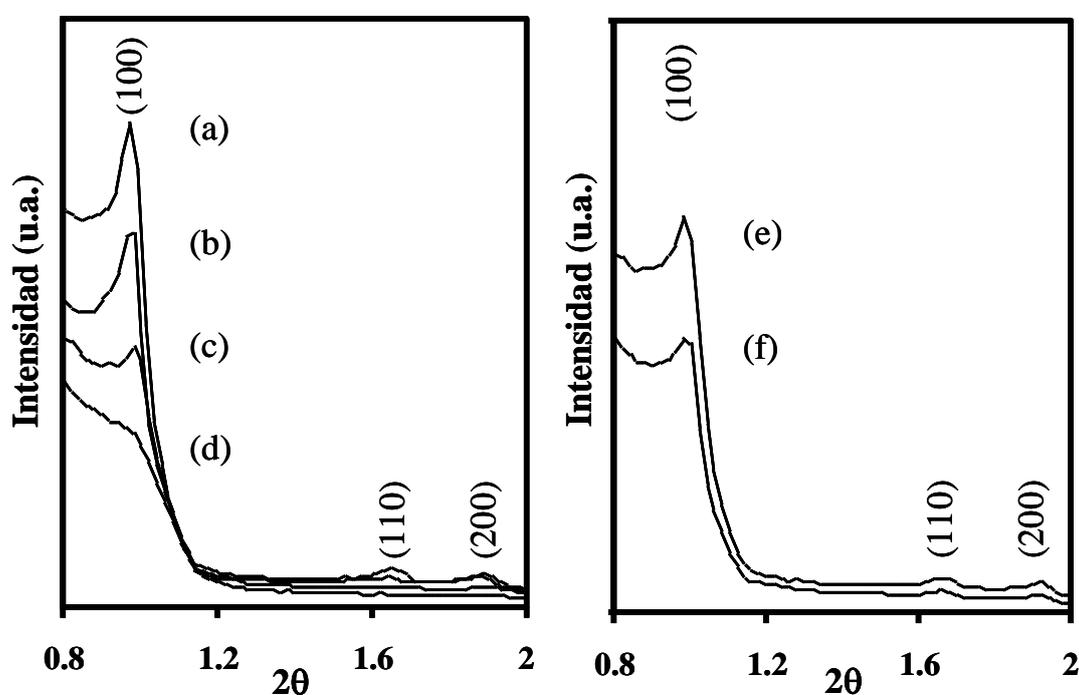


Figura 4.2. Difractogramas de DRX-a.b. de materiales tipo SBA-15. SBA-15 (a); $ZrO_2(25)SBA$ (b); $ZrO_2(37)SBA$ (c); $ZrO_2(50)SBA$ (d); mezclas mecánicas de SBA-15 con 25 % de ZrO_2 (e) y 50 % de ZrO_2 (f).

Usando los resultados de DRX-ab se pudieron determinar los parámetros de celda de los materiales tipo SBA-15. Dicha información, junto con los valores de diámetro de poro calculados en fisorción de N₂, permitió determinar los espesores de pared presentados en la Tabla 4.2 (la descripción detallada y las ecuaciones correspondientes pueden ser consultadas en la sección de desarrollo experimental).

Tabla 4.2. Parámetro de celda (a) y espesores de pared (δ) de algunos materiales tipo SBA-15.

Soporte	a (nm)	δ _{des} (nm)	δ _{ads} (nm)
SBA-15	10.6	4.6	3.3
ZrO ₂ (25)SBA	10.6	5.3	4.5
ZrO ₂ (37)SBA	10.6	6.7	4.7

La modificación del SBA-15 con ZrO₂ provoca un aumento en el grosor de pared y la consecuente disminución en el diámetro de los poros, lo que indica que la introducción de ZrO₂ ocurre dentro de los poros del material inicial. Con una carga alta de ZrO₂ (50 %) las señales del arreglo periódico de la estructura mesoporosa se pierden. Esto significa que los poros están siendo bloqueados en tanto que en la mezcla mecánica con la misma carga de ZrO₂ las señales en el difractograma de DRX-a.b. se preservan. La desaparición del arreglo periódico no puede interpretarse como una destrucción del soporte porque esta destrucción debería haber disminuido las propiedades texturales mucho más de lo reportado con anterioridad.

4.1.2 Presencia de fases cristalinas en soportes

Todos los soportes fueron sometidos a DRX de polvos. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 4.3. El SBA-15, material amorfo, presentó una señal característica amplia y poco intensa entre 20 y 30 °2θ. En el resto de los materiales se detectaron señales de zirconia cristalina en las fases monoclinica y tetragonal. La intensidad de las señales de ZrO₂ aumentó con el contenido de ZrO₂, lo que indica que la presencia de fases cristalinas aumenta con la carga de ZrO₂. A la carga de 25 % sólo fue posible detectar trazas de zirconia tetragonal, a partir de la carga de 37 % se observó una mezcla de zirconia en fases tetragonal y monoclinica. A 50 % se observó una distribución de fases muy parecida entre el material modificado y la zirconia pura, aunque las señales en el difractograma de ZrO₂ son las más intensas.

Utilizando la ecuación de Scherrer [77], a partir de la posición e intensidad de la señal más prominente (alrededor de 31 °(2θ), correspondientes al plano (111)) se calculó el tamaño de los cristales presentes en las muestras. Los resultados fueron 13, 23 y 34 nm para los materiales ZrO₂(37)SBA, ZrO₂(50)SBA y ZrO₂, respectivamente. No fue posible calcular el tamaño de cristal para el ZrO₂(25)SBA dada la baja definición de la señal en el difractograma. De acuerdo con los resultados de DRX de polvos, la presencia de fases cristalinas en los materiales SBA-15 modificados es

importante a partir 37 % de zirconia. Estos aglomerados cristalinos deben originar el bloqueo de algunos poros detectado por fisisorción de N_2 y DRX-a.b.

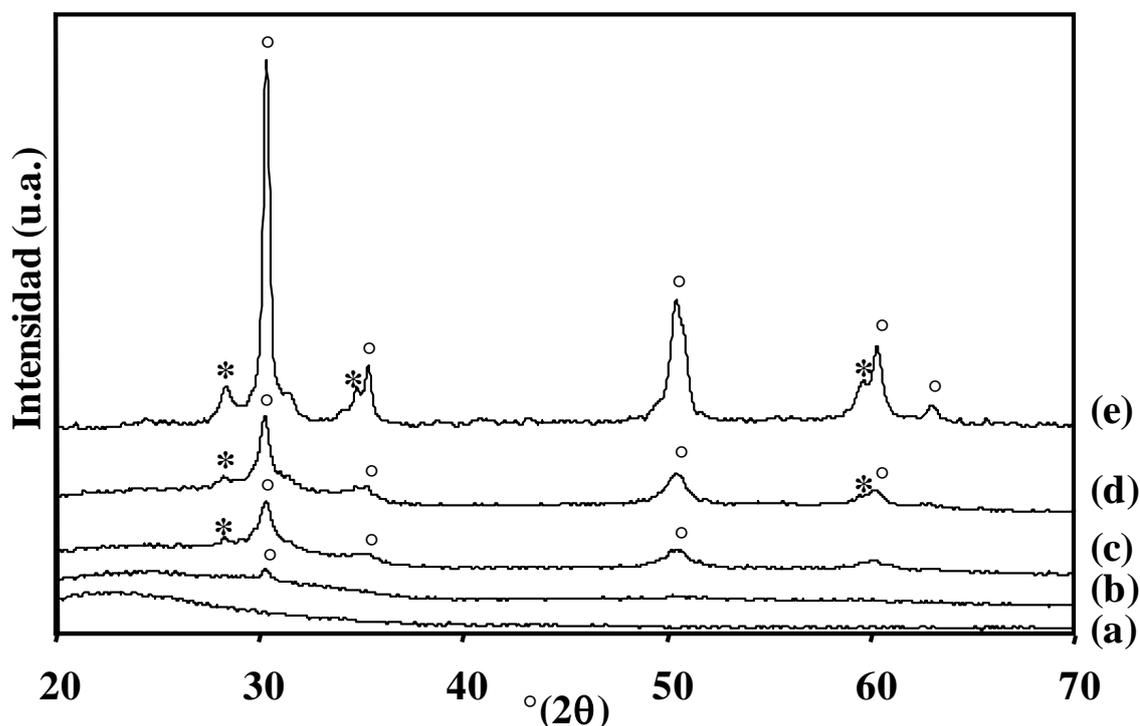


Figura 4.3. Difractogramas de DRX de SBA-15 y materiales con zirconia. SBA-15 (a); $ZrO_2(25)$ SBA (b); $ZrO_2(37)$ SBA (c); $ZrO_2(50)$ SBA (d) y ZrO_2 (e). Zirconia tetragonal (*) y monoclinica (o) (números JCPDS 14-0534 y 13-0307).

Se efectuó la caracterización de los materiales con zirconia por DRS UV-vis, los resultados se muestran en la Figura 4.4. La zirconia presenta un borde de absorción característico a 240 nm. Mientras que la banda de absorción en los materiales modificados muestra un corrimiento a menores longitudes de onda y la intensidad de las señales es proporcional al contenido de zirconia.

La señal característica en DRS para la zirconia es indicativo de una mezcla de especies de Zr^{4+} tetraédrica, octaédrica y octaédrica cristalina aglomerada. El corrimiento hacia longitudes de onda menores, observado en los materiales $ZrO_2(x)$ SBA, indica que la proporción de zirconia cristalina aglomerada disminuye dramáticamente para dar lugar a especies de zirconia altamente dispersas. La región donde se da la absorción a cargas bajas de ZrO_2 , 12 o 25 %, indica una mezcla de especies tetraédricas y octaédricas. A cargas mayores, 37 y 50 % se observa adicionalmente, un hombro a 230 nm, que debe corresponder a las fases cristalinas detectadas por DRX de polvos.

Los resultados de DRS-UV vis y DRX indican una alta dispersión de especies de zirconia en el SBA-15 a cargas de 25 % o menores. A cargas más altas se sobrepasa la capacidad de dispersión de la estructura de sílice y se forman algunas partículas aglomeradas. Si bien la proporción de dichas especies cristalinas es baja en comparación con la zirconia dispersa (DRS), el tamaño de cristal crece al aumentar la carga de ZrO_2 (DRX). La aparición y crecimiento de los aglomerados cristalinos

provoca el taponamiento de poros en el SBA-15 y la consecuente pérdida de propiedades texturales y ordenamiento poroso.

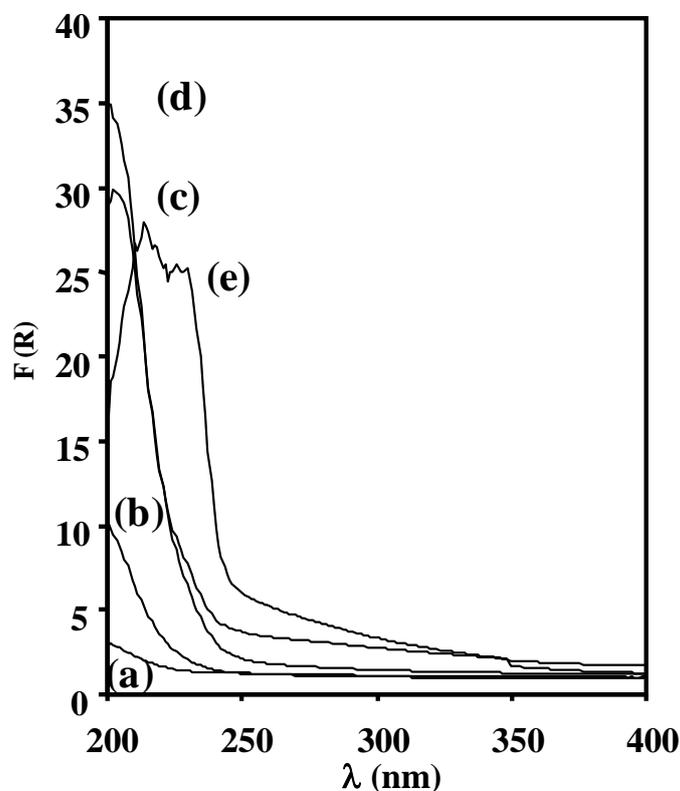


Figura 4.4. Espectros de DRS UV-vis de materiales con zirconia. $\text{ZrO}_2(12)\text{SBA}$ (a); $\text{ZrO}_2(25)\text{SBA}$ (b); $\text{ZrO}_2(37)\text{SBA}$ (c); $\text{ZrO}_2(50)\text{SBA}$ (d) y ZrO_2 (e).

4.1.3 Caracterización de la superficie los materiales ZrO_2 -SBA-15 por determinación de punto isoeléctrico (PIE)

Es claro que el contenido de ZrO_2 en los soportes SBA-15 modificados no refleja necesariamente el porcentaje de área que está efectivamente recubierta con zirconia. Con el fin de conocer más sobre esta cuestión se determinó el PIE de todos los materiales SBA-15 modificados con ZrO_2 así como del SBA-15 y el ZrO_2 . En la Figura 4.5-I se muestra la relación encontrada entre el contenido de ZrO_2 (% en peso) en los diferentes materiales y el punto isoeléctrico determinado para cada material. La primera observación es que la relación entre el punto isoeléctrico y el contenido de ZrO_2 en peso no es lineal.

Con los puntos isoeléctricos fue posible conocer el porcentaje de área que corresponde a ZrO_2 en cada material utilizando la expresión publicada por Llambías et al. [79], ecuación (3.2) en la sección de desarrollo experimental. Dicho porcentaje se muestra en la Figura 4.5-II. Se presenta el mismo comportamiento que el observado con los puntos isoeléctricos pero resulta más evidente que la zirconia se encuentra recubriendo la mayor parte de la superficie de los materiales. A cargas tan bajas como 12 % en peso, el área recubierta con zirconia es del 71 %.

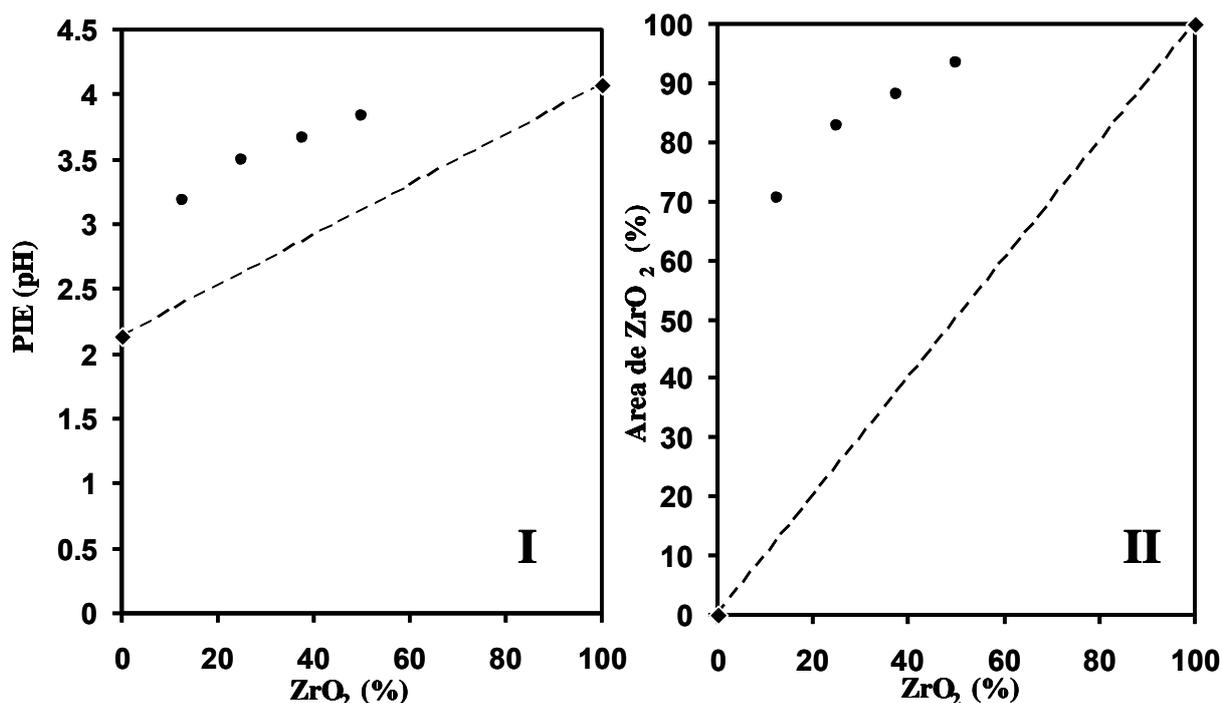


Figura 4.5. I: PIE determinado para el SBA-15 (0 %), la zirconia (100 %) y cada material SBA-15 modificado con diferente contenido de ZrO₂. II: Porcentaje de área de zirconia calculado a partir de los datos de PIE.

Con el porcentaje superficial de ZrO₂ y la caracterización textural de los soportes, se determinó el área específica de zirconia en cada material. Esta información se presenta en la Tabla 4.3. Se observa que en todos los casos, el área de la zirconia depositada en el SBA-15 es mucho mayor al área de la zirconia pura (58 m²/g).

Tabla 4.3. PIE, porcentajes de área y área específica de ZrO₂ a diferentes contenidos (% en peso) de dicho óxido en los materiales SBA-15 modificados. Los contenidos de ZrO₂ de 0 y 100% corresponden al SBA-15 y a la zirconia pura respectivamente.

ZrO ₂ (% en peso)	PIE (pH)	ZrO ₂ (% en área)	ZrO ₂ (m ² /g)
0	2.14	0	0
12	3.19	71.1	492
25	3.50	82.7	439
37	3.68	88.8	448
50	3.75	91	356
100	4.10	100	58

Los resultados obtenidos mediante la determinación de PIE están de acuerdo con la caracterización de los materiales ZrO₂-SBA-15 por fisisorción de N₂, DRS y DRX donde fue observado que las especies de zirconia depositadas sobre SBA están mejor dispersas que las partículas de ZrO₂ en la zirconia pura. Esto se debe a que solo

partículas de ZrO_2 muy dispersas pueden dar lugar a la gran cobertura de la superficie de SBA-15. Cabe mencionar que en la literatura se ha reportado la síntesis de zirconia con áreas no mayores a $284 \text{ m}^2/\text{g}$ [75] por lo que es posible concluir que los materiales $ZrO_2(x)\text{SBA}$ tienen áreas específicas de zirconia superiores a la que se puede encontrar en la zirconia pura.

4.2 Resultados de caracterización y actividad de catalizadores

A partir de los óxidos puros y los materiales $ZrO_2(x)SBA$ se prepararon los respectivos precursores oxidados de Mo y NiMo según lo estipulado en la sección experimental. A partir de esta sección a estos precursores oxidados se les llamara catalizadores o forma oxidada del catalizador. Aquí se describirán los resultados de las caracterizaciones que les fueron aplicadas. La nomenclatura utilizada para catalizadores de Mo y NiMo es Mo/S y NiMo/S donde S es el respectivo soporte.

4.2.1 Propiedades texturales y estructurales de los catalizadores

Las pruebas de fisisorción de N_2 hicieron posible conocer las propiedades texturales de catalizadores y analizar su evolución desde el respectivo soporte. Las isotermas de fisisorción de N_2 de algunos catalizadores se presentan en la Figura 4.6 (las observaciones son comunes para todos ellos). Al comparar la Figura 4.6 (catalizadores) con la Figura 4.1-I (soportes), es evidente que la síntesis de catalizadores no afecta la estructura original del soporte dado que no cambia la forma de la histéresis. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 4.4 y 4.5: área específica (S_{BET}), área de microporos (S_M), volumen total de poros (V_P), volumen de microporos (V_M), diámetros de poro calculados con la isoterma de adsorción (D_D) y la de desorción (D_A).

Tabla 4.4. Propiedades texturales de los catalizadores de Mo.

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	S_M (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	V_M (cm^3/g)	D_D (nm)	D_A (nm)
SBA-15	602	75	0.851	0.030	6.0	7.5
$ZrO_2(25)SBA$	400	55	0.522	0.021	4.8	6.5
$ZrO_2(37)SBA$	346	35	0.392	0.013	3.7	5.6
$ZrO_2(50)SBA$	283	32	0.301	0.012	3.4	5.6
ZrO_2	54	2.3	0.222	0	17.2	21.5
$\gamma-Al_2O_3$	191	0	0.41	0	7.1	10.3

Tabla 4.5. Propiedades texturales de los catalizadores de NiMo.

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	S_M (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	V_M (cm^3/g)	D_D (nm)	D_A (nm)
SBA-15	543	65	0.784	0.026	5.8	7.5
$ZrO_2(25)SBA$	374	32	0.523	0.011	4.9	6.1
$ZrO_2(37)SBA$	317	25	0.383	0.008	3.7	5.6
$ZrO_2(50)SBA$	244	15	0.273	0.004	3.1	5.6
ZrO_2	58	1	0.219	0	16.7	18.8
$\gamma-Al_2O_3$	185	0	0.39	0	7.0	10.2

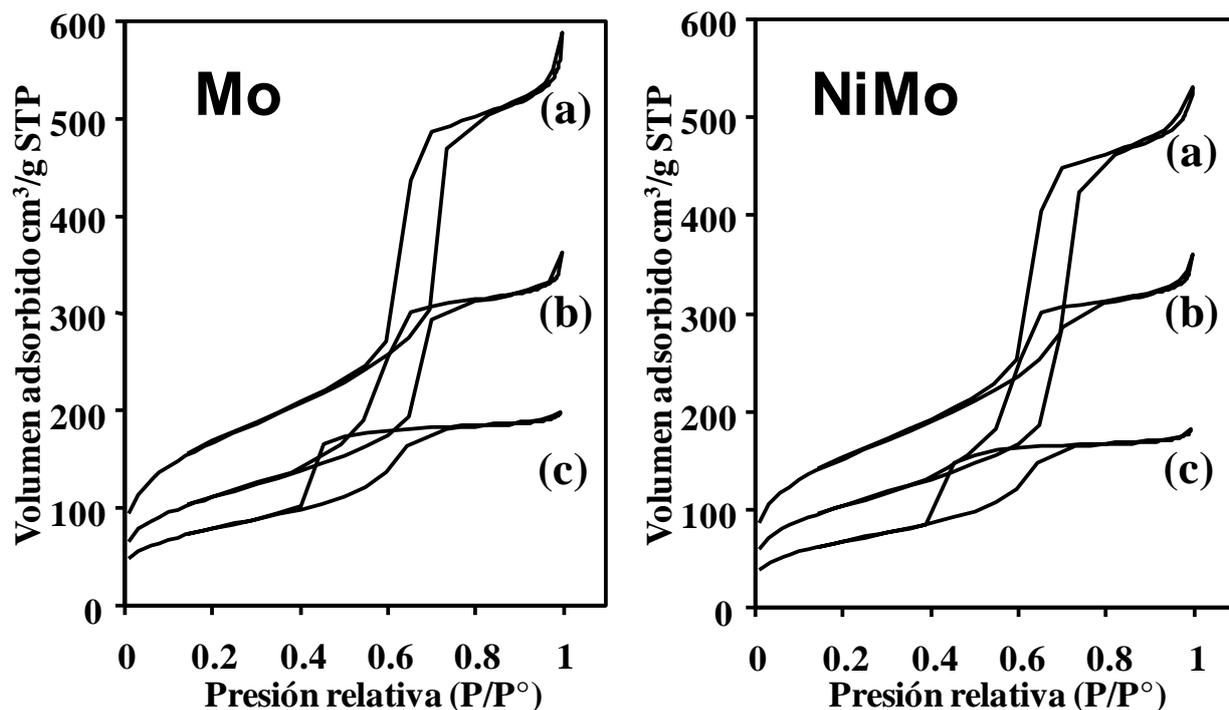


Figura 4.6. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 en catalizadores de Mo y NiMo soportados en: SBA-15 (a), $ZrO_2(25)SBA$ (b) y $ZrO_2(50)SBA$ (c).

Tanto en las propiedades texturales (Tablas 4.4 y 4.5) como en el volumen adsorbido (Figura 4.6) se observa un decremento con respecto a las propiedades de los respectivos soportes (Tabla 4.1) que se debe en gran parte a que la introducción de Mo y posteriormente de Ni incrementa la densidad del material.

A partir de las características de los materiales utilizados como soportes se pueden estimar los valores para las propiedades texturales de los precursores oxidados de los catalizadores, considerando que el aumento en la densidad es la única causa de la disminución de propiedades texturales. A estos valores se les puede llamar propiedades texturales teóricas. Estas pueden ser calculadas multiplicando la propiedad del soporte por 0.876 en el caso de los catalizadores de Mo y 0.85 para catalizadores de NiMo. Estos números corresponden a la fracción en peso de soporte en los precursores oxidados de los catalizadores. En la Tabla 4.6 se presentan las propiedades teóricas del área superficial (S_{BET}) y el área de microporos (S_M) de los catalizadores.

Al comparar las propiedades teóricas de los precursores oxidados con los reales (Tablas 4.4 y 4.5) es evidente que no concuerdan. Las diferencias se deben a causas adicionales al aumento de la densidad del material, tal y como el taponamiento de los poros. Para comparar de forma cuantitativa los valores teóricos de la Tabla 4.6 con los valores experimentales de las Tablas 4.4 y 4.5 se utilizó la ecuación (4.1) donde " $S_{EXPERIMENTAL}$ " es la propiedad experimental del catalizador (tomado de las Tablas 4.4 y 4.5), " $S_{TEORICA}$ " es la propiedad teórica del catalizador (Tabla 4.6) y " n " es el porcentaje en que la propiedad experimental se acerca a la teórica. Dada esta definición un valor de $n = 100$ significa que el valor experimental concuerda

plenamente con el valor teórico y todo el descenso es atribuible al aumento de densidad.

$$n = \frac{S_{EXPERIMENTAL} \times 100}{S_{TEORICA}} \quad (4.1)$$

Tabla 4.6. Propiedades texturales teóricas de los catalizadores y porcentaje en que la propiedad experimental se acerca a la teórica.

Catalizador	S_{BET}		S_M	
	(m ² /g)	n (%)	(m ² /g)	n (%)
Mo/SBA-15	724	83	118	63
Mo/ZrO ₂ (25)SBA	509	79	83	59
Mo/ZrO ₂ (37)SBA	443	78	66	53
Mo/ZrO ₂ (50)SBA	342	83	57	56
Mo/ZrO ₂	51	106	8	29
Mo/ γ -Al ₂ O ₃	174	109	0	-
NiMo/SBA-15	702	77	115	57
NiMo/ZrO ₂ (25)SBA	494	76	81	40
NiMo/ZrO ₂ (37)SBA	429	74	64	39
NiMo/ZrO ₂ (50)SBA	332	73	55	27
NiMo/ZrO ₂	49	117	8	13
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	169	109	0	-

En la Tabla 4.6 se puede observar que el valor de n para el área superficial (S_{BET}) y el área de microporos (S_M) es menor a 100 en todos los materiales tipo SBA-15. Esto indica que algunos poros deben estar bloqueados. Para los catalizadores de Mo, los valores de n correspondientes al área de microporos son menores que los correspondientes al área total, es decir, la carga de Mo tiene un efecto mayor en el área de microporos que en el área total. Esto indica que el Mo se deposita dentro de los mesoporos bloqueando una gran cantidad de los microporos que se encuentran dentro de los mesoporos en los materiales SBA-15. Sobre el SBA-15 de sílice pura, el descenso de microporos es más ligero que en los materiales modificados, lo que sugiere que una mayor proporción de Mo se deposita fuera de los mesoporos que sobre los materiales ZrO₂(x)SBA. La adición de Ni también tiene un efecto mayor sobre el área de microporos que sobre el área total y el descenso más pronunciado se observa en los materiales modificados. Esto parece indicar que el Ni redistribuye las especies de Mo dentro de los mesoporos y esto resulta mas fácil en los materiales ZrO₂(x)SBA. Utilizando zirconia o alúmina pura, los valores de n para el área superficial total son mayores a 100. Esto se debe a que son óxidos poco porosos y el área las especies de Mo depositadas en su superficie contribuyen a aumentar el área total.

Los difractogramas de DRX-ab de algunos catalizadores se muestran en la Figura 4.7. Los patrones de difracción de los soportes y los respectivos catalizadores

no difieren salvo en intensidad, lo que indica que la síntesis de catalizadores (Mo y NiMo) no altera de forma significativa la estructura silícea. Lo cual confirma las observaciones de fisisorción de N_2 . Pero entre los catalizadores soportados en SBA-15 y aquellos preparados a partir de $ZrO_2(x)SBA$ existe una diferencia en el comportamiento de las intensidades en las señales. Para el caso del material silíceo puro, la adición de Mo y Ni produce un notorio descenso de la intensidad de los picos en el difractograma de DRX-ab. Mientras que la presencia de ZrO_2 en el soporte conlleva a un decremento menos marcado. Dado que la intensidad de las señales en DRX-ab está relacionada con el nivel de arreglo de los poros es posible concluir que en el $ZrO_2(x)SBA$ la distribución de especies de Mo y Ni sobre la superficie del soporte es más uniforme y ocasiona una mínima pérdida del arreglo poroso mientras que sobre SBA-15 de sílice pura las especies de Mo y Ni se depositan formando aglomerados que taponan los mesoporos alterando el arreglo inicial del soporte.

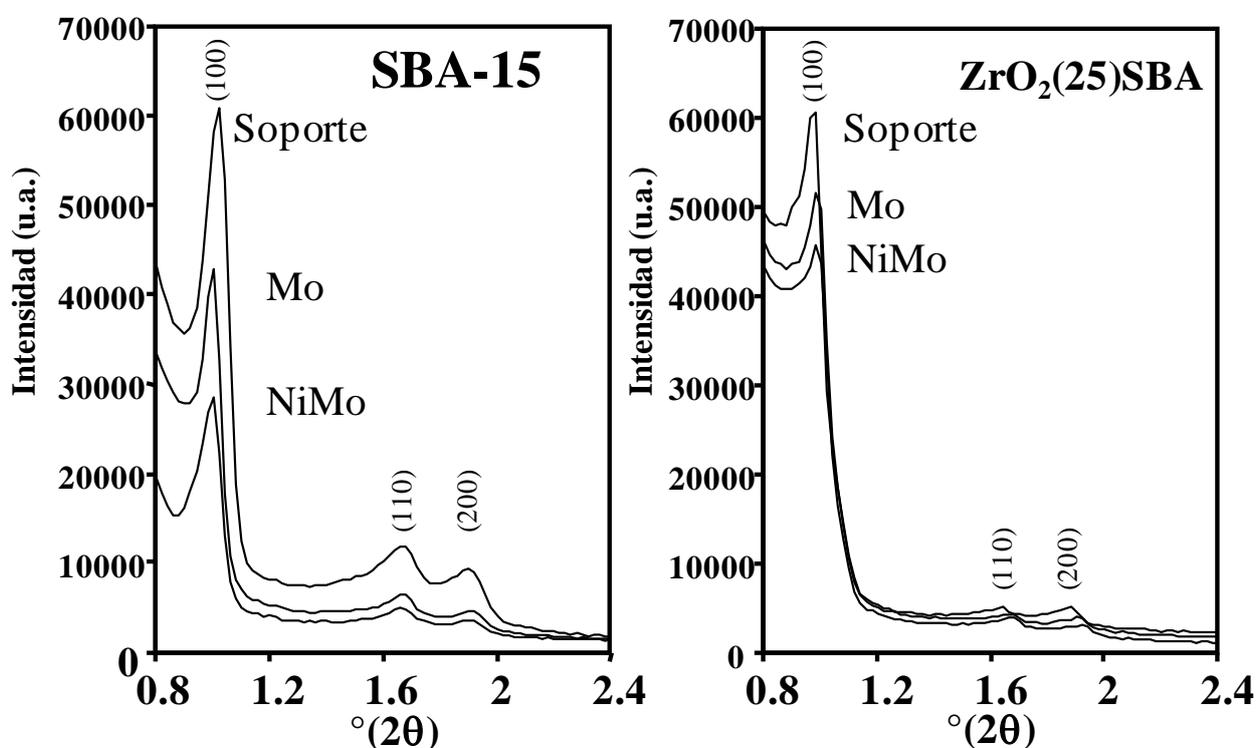


Figura 4.7. Difractogramas de DRX-ab de los soportes seleccionados (SBA-15 y $ZrO_2(25)SBA$) y los respectivos catalizadores de Mo y NiMo.

4.2.2 Caracterización de especies oxidadas de Mo en los diferentes soportes

Se utilizó DRX de polvos para detectar especies cristalinas en los catalizadores. En la Figura 4.8 se presentan los patrones de DRX de polvos de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en sílice pura, en un soporte modificado con zirconia y un mezcla mecánica SBA-15 - ZrO_2 .

En los catalizadores soportados en SBA-15 puro se presentaron las señales características de la fase cristalina de MoO_3 ortorrómbico. La adición de Ni disminuye la intensidad de las señales de MoO_3 pero siguen siendo claras. Sobre las mezclas

mecánicas también se observaron señales de MoO_3 cristalino que disminuyeron en intensidad con la adición de Ni. En cambio, no se observó ninguna señal de óxidos de Mo en los materiales $\text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$. El ejemplo más claro se presenta en la Figura 4.8, donde se pueden observar los patrones de difracción de los catalizadores de Mo y Ni soportados en el material SBA-15 modificado con 25% de ZrO_2 y en la mezcla mecánica con la misma proporción de SBA-15 y ZrO_2 (75 y 25 % respectivamente).

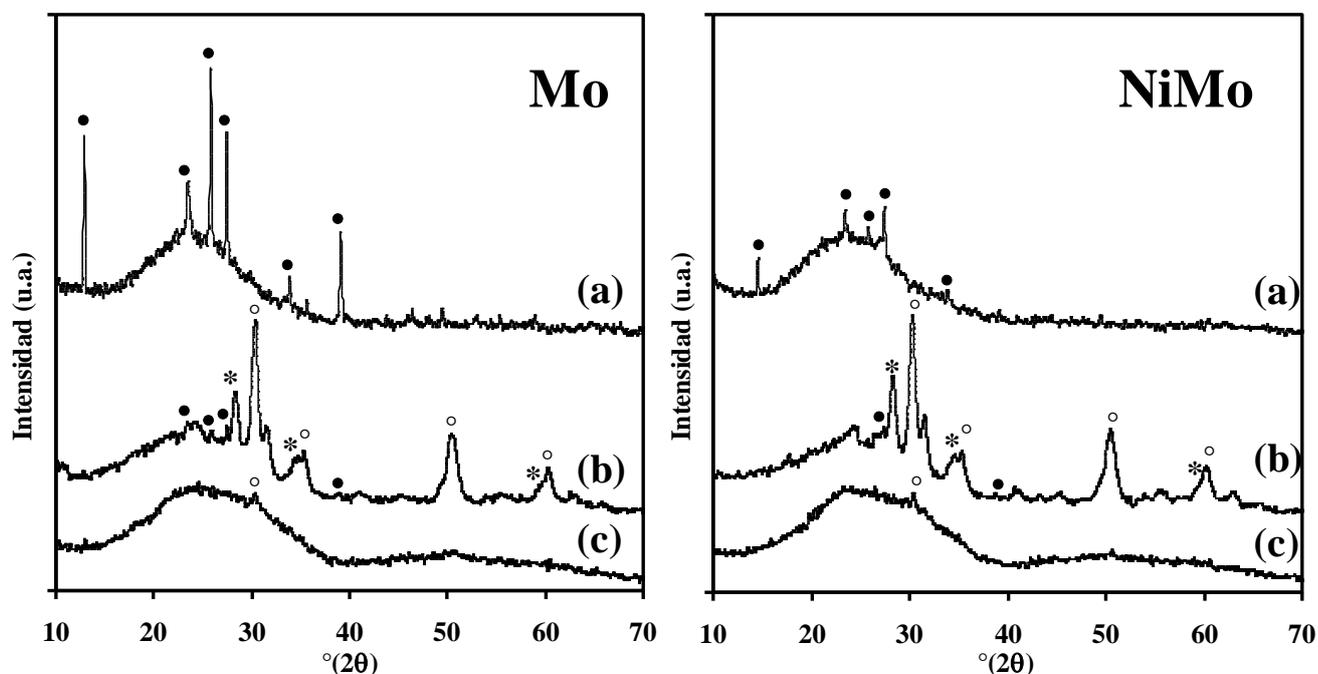


Figura 4.8. Difractogramas de DRX de catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 (a); mezcla mecánica ZrO_2 (25 %) – SBA-15 (b); y $\text{ZrO}_2(25)\text{SBA}$ (c). Las fases presentes son: ZrO_2 tetragonal (°), ZrO_2 monoclinica (*) y MoO_3 ortorrómbico (●) (números JCPDS 14-0534, 13-0307 y 35-609 respectivamente).

En los materiales $\text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$ la zirconia se debe encontrar recubriendo la estructura silícea formando una superficie con características uniformes, dando lugar a una dispersión uniforme de especies de Mo. Pero en la mezcla mecánica las especies de MoO_3 están distribuidas sobre ambos tipos de superficie: ZrO_2 y SiO_2 (donde las especies de Mo tienden a aglomerarse).

Sobre los materiales con zirconia o alúmina, a la misma carga de MoO_3 y NiO (12 y 3 % en peso respectivamente), no fue posible detectar señales diferentes a las observadas en los respectivos soportes. Esto se debe a que la interacción entre el Mo o Ni con la zirconia y la alúmina es fuerte y se evita la aparición de fases aglomeradas de MoO_3 o NiO detectables por el método de DRX de polvos. La ausencia de fases cristalinas aglomeradas en los materiales $\text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$ indica que la interacción Mo-soporte es más fuerte que en el SBA-15 inicial. Lo que sugiere que la incorporación de ZrO_2 en la superficie del soporte SBA-15 aumenta la interacción de especies de Mo con el soporte y promueve la dispersión de MoO_3 .

Los catalizadores fueron examinados por DRS UV-vis. Las señales de absorción de los respectivos soportes fueron eliminados de los espectros para observar señales producidas solo por especies de Mo. Es sabido que la posición del máximo y el borde de absorción están correlacionadas con la dispersión de especies de Mo y su coordinación. Al aumentar la dispersión de especies en la muestra, el borde de absorción corre a longitudes de onda menores. Los resultados para los catalizadores de Mo se muestran en la Figura 4.9. En todos los casos, los espectros muestran bandas de absorción en la región entre 200 y 400 nm que son asignadas a los iones Mo(VI) con una configuración d^0 debida a una transferencia de carga de ligando a metal: O^{2-} a Mo^{6+} [80]. Cabe mencionar que de acuerdo a la información bibliográfica, la banda de absorción entre 250 y 280 nm se puede asignar a las especies de Mo^{6+} en coordinaciones tanto tetraédrica como octaédrica, mientras que las especies de Mo en coordinación octaédrica presentan señales también en el intervalo entre 300 y 330 nm [81].

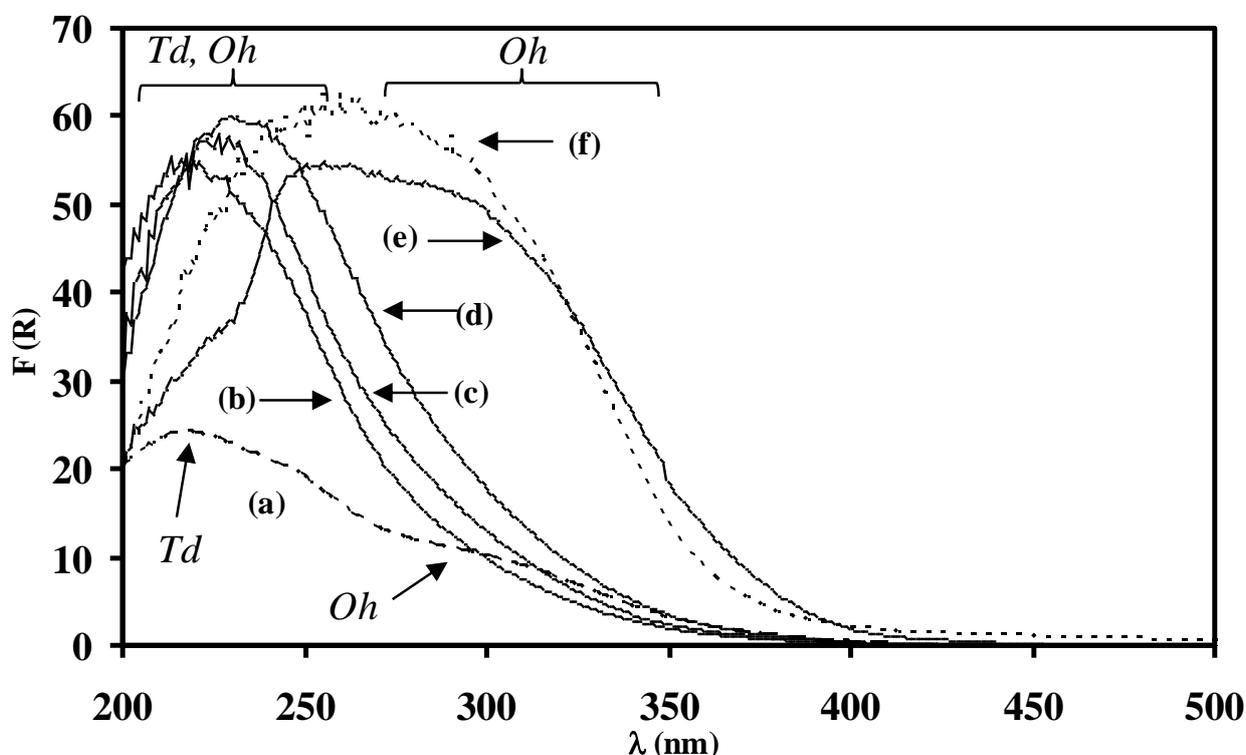


Figura 4.9. Espectros de DRS UV-vis de los catalizadores de Mo (12.4% en peso de MoO_3) soportados en: SBA-15 (a); $ZrO_2(25)SBA$ (b); $ZrO_2(37)SBA$ (c); $ZrO_2(50)SBA$ (d); ZrO_2 (e) y $\gamma-Al_2O_3$ (f). Td: Mo en coordinación tetraédrica. Oh: Mo en coordinación octaédrica.

En todos los casos, la posición de las bandas de absorción mostradas en la Figura 4.9 indica una mezcla de especies de Mo octaédricas y tetraédricas. Sin embargo, la proporción de cada de ellas cambia en función del soporte utilizado. Las bandas de los catalizadores soportados sobre ZrO_2 o $\gamma-Al_2O_3$ tienen máximos entre 250 y 300 nm y bordes de absorción entre 350 y 400 nm (extremo izquierdo de las líneas e y f en la Figura 4.9). Por otro lado, las bandas de absorción observadas sobre

los materiales modificados con ZrO_2 son más finas, sus máximos se desplazan a longitudes de onda menores (con máximo entre 230 y 250 nm) a la vez que la intensidad de la absorción entre 260–280 nm decrece. Lo anterior indica que la proporción de especies de Mo tetraédrico u octaédrico altamente disperso aumenta sobre materiales $ZrO_2(x)SBA$. Sobre sílice, la distribución es aún más heterogénea que sobre $\gamma-Al_2O_3$ o ZrO_2 pues son distinguibles dos bandas de absorción correspondientes al Mo altamente disperso (220 nm) y al octaédrico aglomerado (330 nm), MoO_3 observado por DRX.

Las energías de borde o banda prohibida (E_g) determinadas a partir de los espectros de la Figura 4.9 se presentan en la Tabla 4.7 (en la sección de desarrollo experimental se presenta el método detallado y ejemplificado). Los valores de E_g calculados para los catalizadores soportados en óxidos puros son más cercanos a 3.1 eV (el valor conocido para MoO_3 [78]) que los calculados sobre materiales $ZrO_2(x)SBA$. Esto indica cierto grado de aglomeración de especies de Mo en la superficie. Sin embargo, estos aglomerados no llegan a formar cristales de MoO_3 de tamaño importante sobre $\gamma-Al_2O_3$ ó ZrO_2 en tanto que no fueron detectados por DRX. Sobre los materiales modificados se observaron energías de 4 eV o mayores, lo que corresponde a especies tetraédricas bien dispersas [78], confirmándose así una mayor dispersión en comparación con los óxidos puros.

Tabla 4.7. Energías de borde de los catalizadores de Mo soportados en diferentes soportes.

Soporte	E_g (eV)
SBA-15	3.4
$ZrO_2(25)SBA$	4.0
$ZrO_2(37)SBA$	4.1
$ZrO_2(50)SBA$	4.2
ZrO_2	3.4
$\gamma-Al_2O_3$	3.5

En la Figura 4.10 se muestran los resultados de DRS UV-vis de los catalizadores de NiMo soportados en materiales tipo SBA-15. La banda de absorción correspondiente al catalizador NiMo/SBA-15 (línea (a) de la Figura 4.10) es más estrecha y el borde de absorción cae a longitudes de onda menores en comparación con el catalizador no promovido Mo/SBA-15 (línea (a) en la Figura 4.9). Por el contrario, la adición de Ni tuvo un efecto muy limitado en los soportes SBA-15 modificados con ZrO_2 .

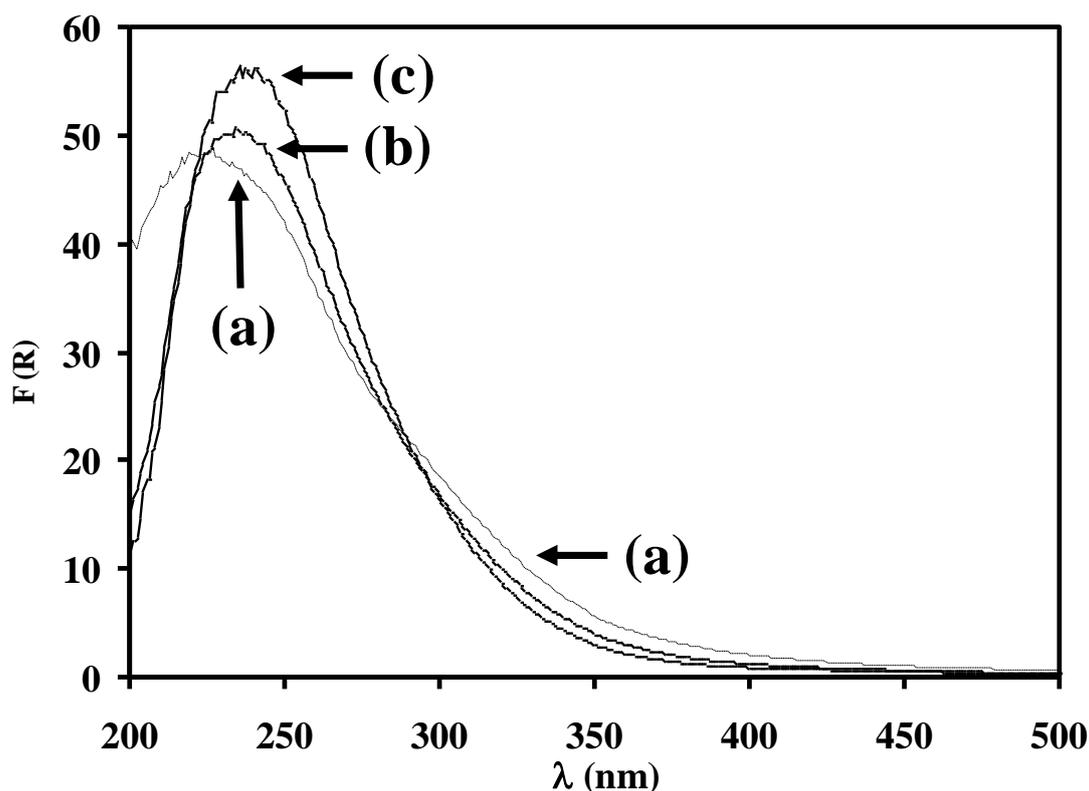


Figura 4.10. Espectros de DRS UV-vis de los catalizadores de NiMo soportados en: SBA-15 (a); ZrO₂(37)SBA (b) y ZrO₂(50)SBA (c).

Tanto los catalizadores de Mo como los de NiMo fueron sometidos a la prueba de reducción a temperatura programada. Los termogramas correspondientes a los catalizadores de Mo y NiMo se muestran en la Figura 4.11.

En el catalizador de Mo soportado sobre SBA-15 se observa un primer pico de reducción a 490 °C, asignado a la primera etapa de reducción de las especies poliméricas de Mo octaédrico (de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺) [82]. En este catalizador también se observa una señal amplia de reducción que se traslapa con el primer pico, permanece constante hasta 720 °C donde presenta un declive que continúa hasta 1000 °C. Esta banda ancha se debe al traslape de la reducción de las especies cristalinas MoO₃ (observadas por DRX de polvos), la segunda etapa de reducción de las especies de Mo octaédrico (de Mo⁴⁺ a Mo⁰) y la primera etapa de reducción de Mo tetraédrico.

La reducción de los catalizadores de Mo sobre soportes modificados con zirconia mostró señales mejor definidas. El primer pico de reducción se corre a temperaturas menores (alrededor de 460 °C) de forma gradual al aumentar el contenido de ZrO₂ en el soporte. La segunda etapa de reducción de las especies de Mo octaédrico y la primera de Mo tetraédrico produce un pico bien definido a 650°C cuya intensidad crece al aumentar el contenido de ZrO₂ en el soporte. El hombro a 530 °C, sobre los soportes ZrO₂(x)SBA, señala la presencia de especies de MoO₃ aglomerado [49]. Estas especies deben tener tamaños inferiores a 5 nm en tanto que no se observan en DRX.

En los catalizadores de Mo soportados en alúmina y zirconia aparecen también tres señales atribuibles a: la primera etapa de reducción de las especies octaédricas de Mo (380 y 400 °C en ZrO_2 y Al_2O_3 respectivamente), la segunda etapa de reducción de las especies octaédricas junto con primera etapa de reducción de Mo tetraédrico (620 y 780 °C en ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$ respectivamente) y señales de MoO_3 a 330 y 570 °C sobre ZrO_2 y 590 °C sobre $\gamma-Al_2O_3$.

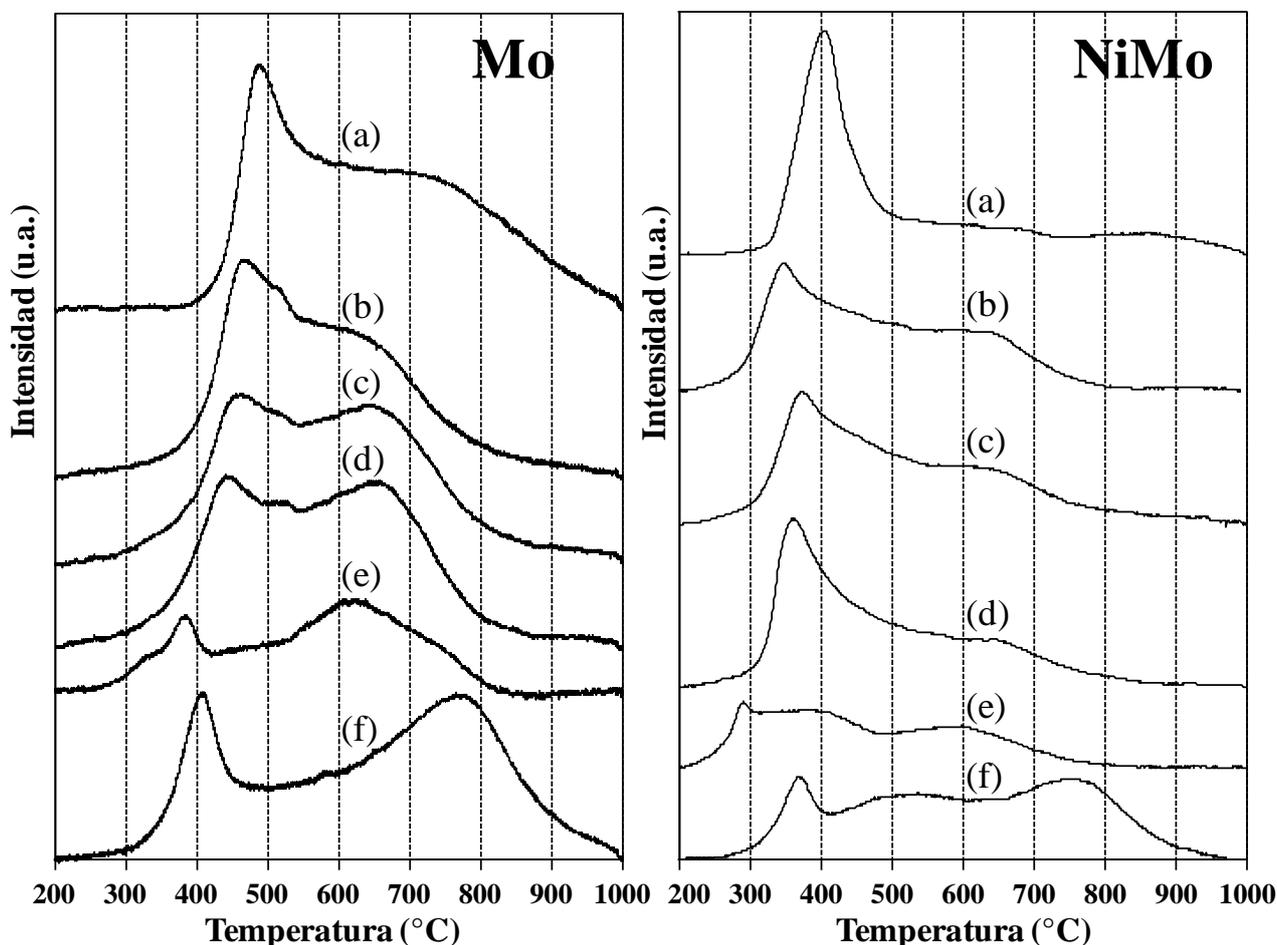


Figura 4.11. Termogramas de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 (a); $ZrO_2(25)SBA$ (b); $ZrO_2(37)SBA$ (c); $ZrO_2(50)SBA$ (d); ZrO_2 (e) y $\gamma-Al_2O_3$ (f).

La adición de Ni en los catalizadores provoca el corrimiento del primer pico de reducción a temperaturas menores en todos los catalizadores (a 400 °C sobre SBA-15 y alrededor de 360 °C en el resto de los catalizadores), lo que indica que el Ni facilita la reducción de las especies de Mo octaédrico. El Ni también disminuye la intensidad del segundo pico de reducción debido a que la proporción de especies de Mo cambia, haciéndose más abundantes las especies octaédricas. Sin embargo, cabe señalar que sobre $\gamma-Al_2O_3$ el Mo tetraédrico sigue siendo el más abundante. Sobre los materiales tipo SBA la adición de Ni provoca la disminución en la intensidad de las especies MoO_3 hasta hacerlas imperceptibles, salvo sobre SBA-15 donde el hombro que aparece a 450 °C puede ser asignado a especies cristalinas, lo cual concuerda con DRX de polvos donde las especies aglomeradas de MoO_3 fueron evidentes aún

después de promoción del catalizador. En los catalizadores de NiMo, las señales que se observan entre los dos máximos de reducción (el intervalo de 400 a 600 °C) son difíciles de asignar porque pueden deberse a la reducción de Ni o de polimolibdatos que experimentan una interacción fuerte con el soporte [83]. Es importante hacer notar que sobre todos los materiales $ZrO_2(x)SBA$ las señales correspondientes a las especies de Mo tetraédricas aparecen en la misma posición que sobre ZrO_2 , es decir, las especies de Mo directamente en contacto con el soporte tienen la misma interacción con los materiales $ZrO_2(x)SBA$ que con la ZrO_2 . Así, la probabilidad de que el Mo se deposite sobre el área cubierta de ZrO_2 se ve confirmada por los resultados de TPR.

4.2.3 Caracterización de las especies sulfuradas de Mo sobre los diferentes soportes

Los resultados de HRTEM reflejan la dependencia de la morfología del MoS_2 hacia el soporte. Los cristales típicos de MoS_2 con una distancia interplanar de 6.1 Å fueron observados en micrografías de los catalizadores no promovidos (Mo) soportados en SBA-15, ZrO_2 , $ZrO_2(25)SBA$ y $\gamma-Al_2O_3$, así como en los catalizadores promovidos (NiMo) soportados en SBA-15, ZrO_2 , $ZrO_2(25)SBA$, $ZrO_2(50)SBA$ y $\gamma-Al_2O_3$. Cabe aclarar que para la presentación y el análisis de las caracterizaciones se consideró a los catalizadores soportados en el material $ZrO_2(25)SBA$ como representativos del sistema catalítico (Ni)Mo/ $ZrO_2(x)SBA$. Para ilustrar los resultados obtenidos por HRTEM en las Figuras 4.13, 4.14, 4.15 y 4.16 se muestran algunas micrografías de algunos catalizadores promovidos (NiMo).

Se realizó la caracterización de la longitud y nivel de apilamiento de los cristales de MoS_2 presentes en los catalizadores de Mo y NiMo soportados en $ZrO_2(25)SBA$ y los óxidos puros SBA-15, ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$. Las distribuciones de longitudes y apilamiento de los cristales de MoS_2 se muestran en las Figuras 4.12 y 4.17 para los catalizadores de Mo y NiMo, respectivamente. En ambos casos es claro que las características de la fase activa dependen fuertemente del soporte.

Entre los catalizadores no promovidos (Figura 4.12) es posible observar que los cristales más apilados se producen sobre SBA-15 con casi 10 % de cristales formados de 5 o más capas aunque la presencia de monocapas (cristales con una sola capa) es alta (9 %). Esto indica una gran heterogeneidad de especies de MoS_2 sobre el SBA-15. La adición de ZrO_2 en el soporte disminuye el grado de apilamiento haciendo que el porcentaje de cristales con 2 o 3 capas crezca en detrimento de los cristales de 4 capas o más. Sobre $\gamma-Al_2O_3$ y ZrO_2 la mayor parte de los cristales están constituidos por monocapas (más del 50 %) y bicapas (casi 40 %).

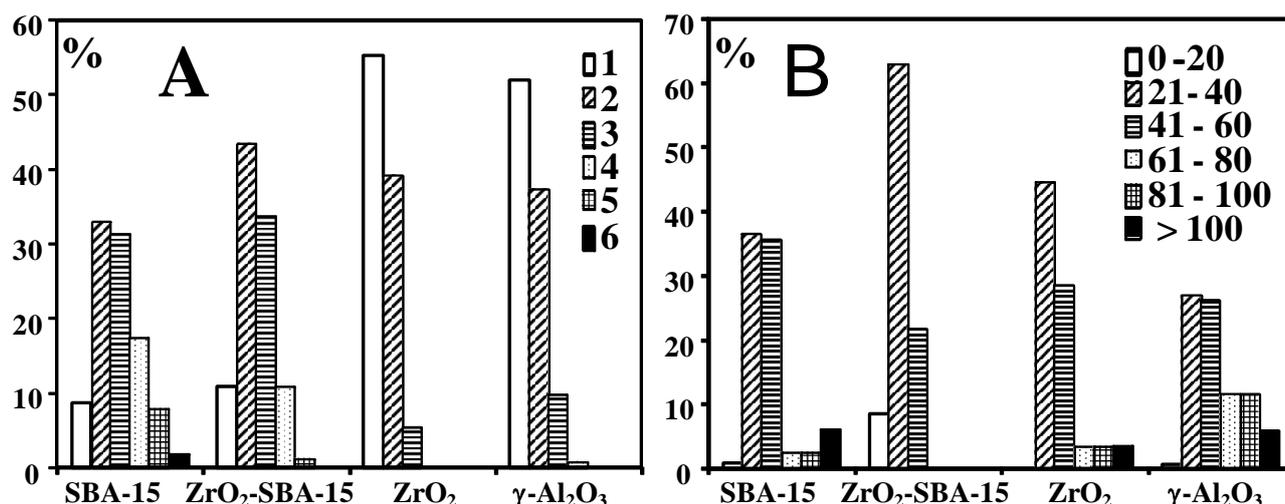


Figura 4.12. Distribución de las características de los cristales de MoS_2 en los catalizadores de Mo soportados los soportes seleccionados: número de pilas que componen el cristal (A); y longitud en \AA (B). El soporte ZrO_2 -SBA-15 tiene 25 % en peso de zirconia.

Con respecto a la longitud de los cristales, sobre SBA-15 se observaron desde cristales muy pequeños hasta cristales con longitudes de más de 100 \AA . La adición de ZrO_2 en el soporte aumenta de forma notable la homogeneidad de la distribución de longitudes de los cristales al provocar que la presencia de cristales de más de 60 \AA fuera indetectable. Sobre ZrO_2 o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la fase activa presenta una distribución de longitudes heterogénea con una presencia importante de cristales de MoS_2 muy largos, especialmente sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Entre las muestras estudiadas, sobre $\text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$ los cristales de MoS_2 presentaron una distribución en el apilamiento con máximo en dos capas sin la presencia de cristales 6 o más capas. Al mismo tiempo, los cristales tienen la menor longitud (más del 60 % de los cristales se encuentra en el intervalo de 21-40 \AA). Ambas distribuciones fueron las más simétricas.

La adición de Ni tiene un efecto profundo en las características de la fase activa. En las Figura 4.13 y 4.14 se muestran las típicas imágenes del catalizador de NiMo soportado en SBA-15 y ZrO_2 respectivamente. En la Figura 4.13 se observa que las partículas de MoS_2 llegan a tener muchas capas y ser muy largos, además de estar depositadas sobre una superficie amorfa (sílice). En cambio, en la Figura 4.14, que muestra una micrografía del catalizador NiMo/ ZrO_2 , se puede observar que el MoS_2 está poco apilado y se encuentra sobre ZrO_2 cristalino.

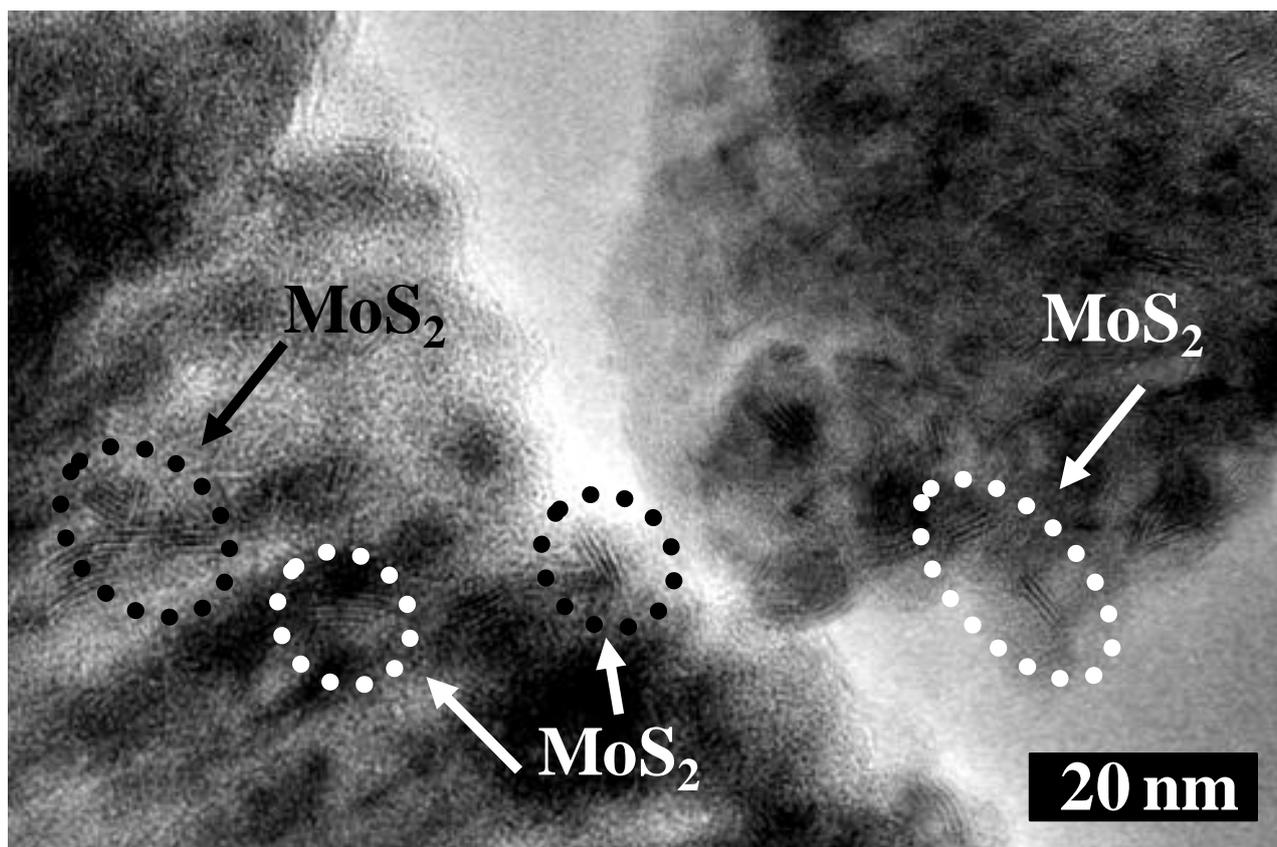


Figura 4.13. Micrografía del catalizador NiMo/SBA-15 donde se resaltan partículas de MoS₂.

En la Figura 4.15 se muestra una micrografía del catalizador de NiMo/ZrO₂(25)SBA, se observa que los cristales son más cortos que sobre SBA-15. En esta micrografía en particular no se observan cristales de ZrO₂ debido a que en general los cristales de ZrO₂ son escasos en la muestra de catalizador soportado en el material ZrO₂(25)SBA. En la Figura 4.16 se presenta una micrografía del catalizador de NiMo soportado en el material ZrO₂(50)SBA. Es importante notar en la figura que los cristales de MoS₂ se encuentran en cerca de las partículas de zirconia (marcadas con cuadros en la Figura 4.16). Las imágenes del catalizador soportado en el material modificado son más parecidas al catalizador soportado en ZrO₂ que al soportado en SBA-15. Esto indica que el MoS₂ puede estar asociado con las partículas de ZrO₂ en el soporte ZrO₂(50)SBA.

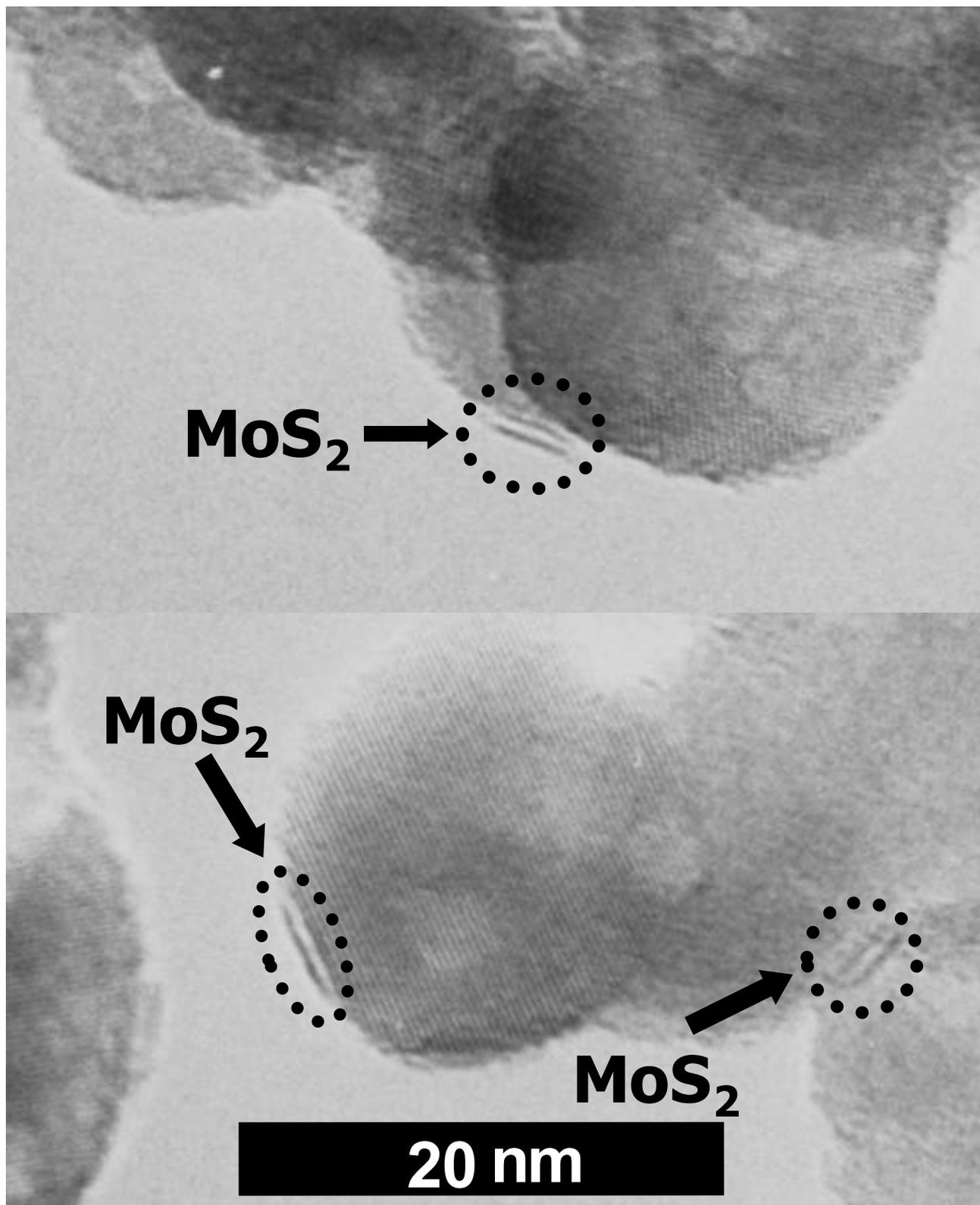


Figura 4.14. Micrografía del catalizador NiMo/ZrO₂ donde se resaltan partículas de MoS₂ depositadas sobre ZrO₂.

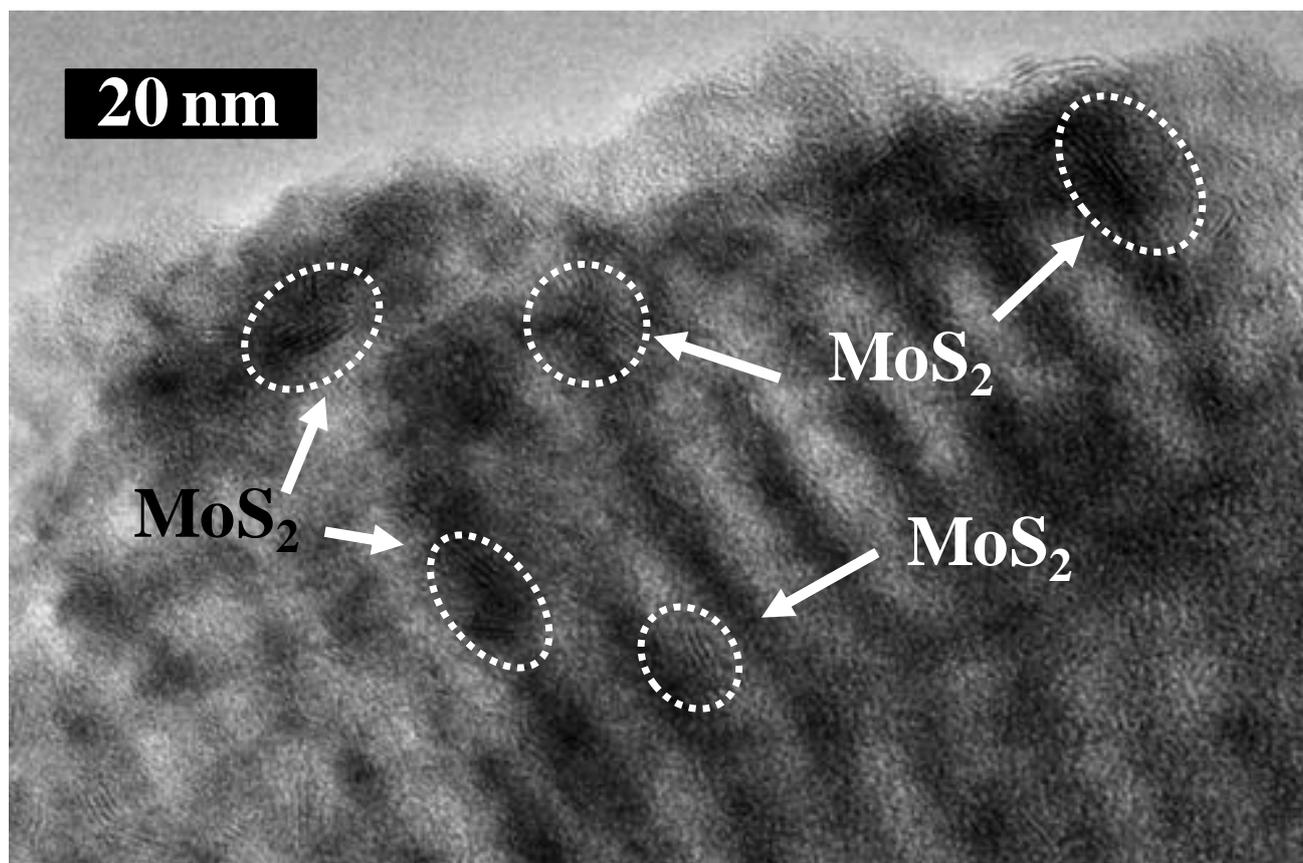


Figura 4.15. Micrografía del catalizador NiMo/ZrO₂(25)SBA-15 donde se resaltan partículas de MoS₂.

En la Figura 4.17 se presentan las distribuciones del grado de apilamiento y longitud de cristales de MoS₂ de los catalizadores promovidos (NiMo) sobre diferentes soportes. Se pueden observar dos efectos de la promoción muy marcados y comunes para todos los soportes. Por un lado, el grado de apilamiento de los cristales crece, (Figura 4.13-A), los cristales formados por dos capas dejan de ser predominantes sobre los soportes tipo SBA-15 y los cristales de tres capas se vuelven los más abundantes. Mientras que sobre γ -Al₂O₃ o ZrO₂ el porcentaje de cristales en monocapas decrece a favor del porcentaje de cristales con dos capas. Resultados similares fueron reportados por Berhault y colaboradores [31] quienes encontraron que la promoción de la fase activa MoS₂ con Co ocasiona un incremento en el grado de apilamiento sin importar el soporte.

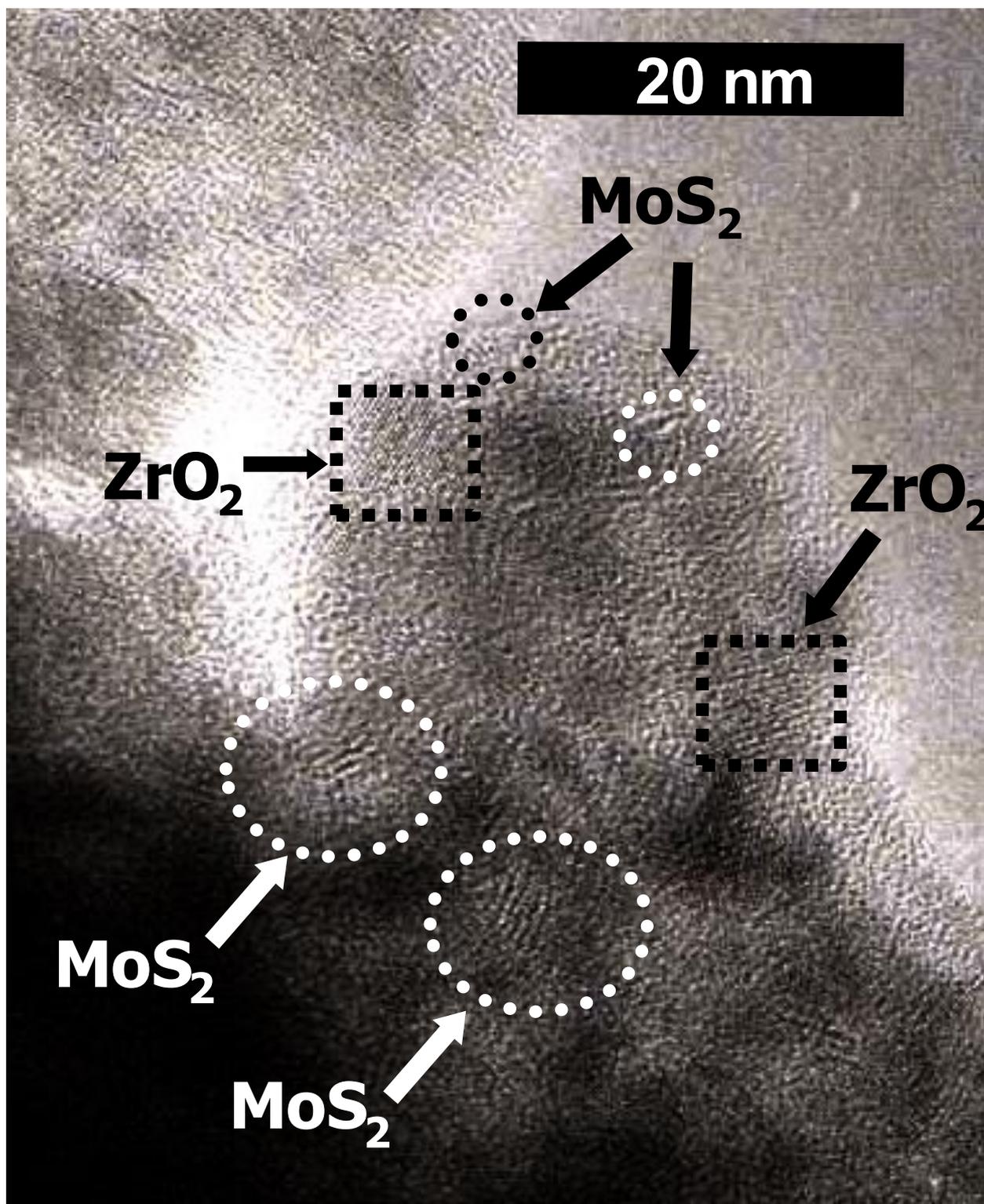


Figura 4.16. Micrografía del catalizador NiMo/ZrO₂(50)SBA-15 donde se resaltan partículas de MoS₂ y de ZrO₂.

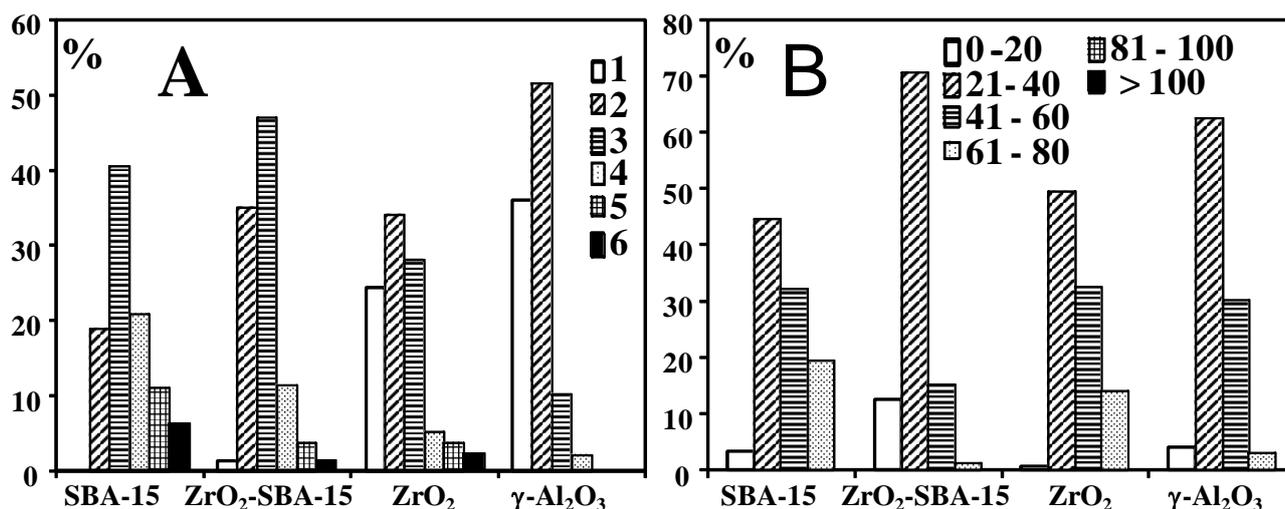


Figura 4.17. Distribución de las características de los cristales de MoS₂ en los catalizadores de NiMo soportados los soportes seleccionados: número de pilas que componen el cristal (A); y longitud en Å (B). El soporte ZrO₂-SBA-15 tiene 25 % en peso de zirconia.

El segundo efecto de la promoción es el de disminuir la longitud de los cristales observada por HRTEM lo cual es evidente dada la escasez de cristales con más de 100 Å de longitud. En todos los casos, el predominio de cristales entre 21 y 40 Å de longitud fue maximizado en detrimento de los cristales más largos. En la Tabla 4.8 se presentan los valores promedio de longitud y apilamiento de los cristales de MoS₂, comparando estos valores, las diferencias de los cristales en los diferentes catalizadores son más claras.

Se puede observar que sobre SBA-15 se producen los cristales más grandes y apilados. En cambio sobre zirconia o alúmina más del 60 % de los cristales de MoS₂ están constituidos por una o dos capas. La distribución de los cristales en Zr(25)SBA es la más homogénea, más del 80 % del MoS₂ tiene dos o tres pilas y la longitud de la mayoría de los cristales está en el intervalo de 21 - 40 Å. De nuevo la fase activa presenta apilamiento intermedio pero las longitudes más cortas.

Tabla 4.8. Valores promedio del número de pilas (n) y longitud de los cristales (L) de MoS₂ en diferentes catalizadores.

Catalizador	n	L (Å)
Mo/SBA-15	2.6	52
Mo/ZrO ₂ (25)SBA	2.3	36
Mo/ZrO ₂	1.4	49
Mo/γ-Al ₂ O ₃	1.5	59
NiMo/SBA-15	3.6	47
NiMo/ZrO ₂ (25)SBA	2.9	31
NiMo/ZrO ₂	2.1	46
NiMo/γ-Al ₂ O ₃	1.8	36

Como lo propuso Hensen y colaboradores [30], una medida para la dispersión de MoS_2 es la fracción promedio de átomos de Mo en la superficie activa del cristal (f_{Mo}). Dicha fracción puede ser calculada por el método reportado por Kasztelan et al. [84], asumiendo que los cristales de MoS_2 están presentes como hexágonos perfectos. En la Figura 4.18 se ilustran las consideraciones geométricas hechas por Kasztelan et al. y las características observadas por HRTEM.

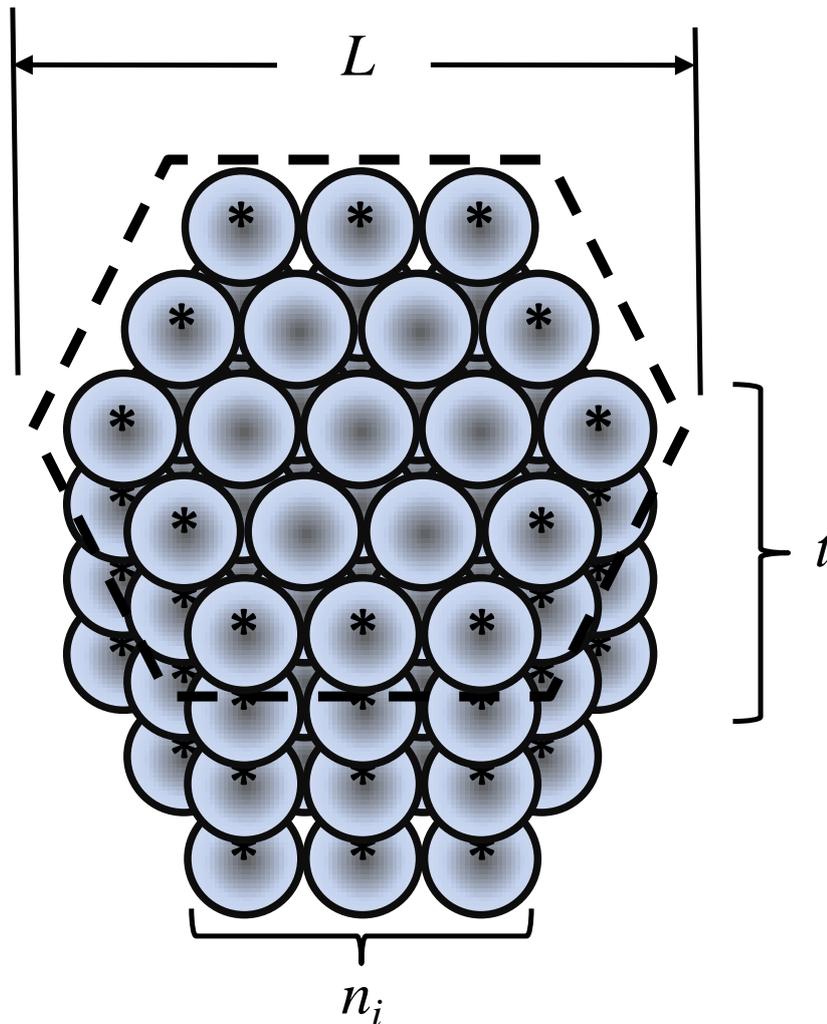


Figura 4.18. Representación esquemática de un cristal de MoS_2 con geometría hexagonal perfecta. Las esferas representan átomos de Mo, las esferas marcadas representan átomos de Mo en la superficie activa. Características observadas en HRTEM: longitud L (Å) y número de capas t (un número entero). n_i es el número de átomos de Mo en un lado de una capa del cristal (número entero).

Del análisis geométrico derivado de las consideraciones ilustradas en la Figura 4.18 resulta que f_{Mo} se obtiene con la expresión (4.1). En dicha expresión el numerador representa el número de átomos de Mo en la superficie activa del cristal de MoS_2 (esferas marcadas en la Figura 4.18) y el denominador es el número total de átomos en el cristal (todas las esferas de la Figura 4.18).

$$f_{Mo} = \frac{\sum_{i=1..t} (6n_i - 6)}{\sum_{i=1..t} (3n_i^2 - 3n_i + 1)} \quad (4.1)$$

En la expresión (4.1) t es el número total de capas en el cristal y n_i es el número de átomos de Mo en un lado de una capa de MoS₂. Este número de átomos se calcula a partir de la longitud (L) en Å observada en HRTEM de la forma que muestra la expresión (4.2).

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5 \quad (4.2)$$

Usando los resultados de HRTEM fue posible determinar varios valores de f_{Mo} , los cuales se muestran en las Tablas 4.9 y 4.10 para catalizadores de Mo y NiMo respectivamente. En este trabajo se propone una estimación de la superficie de fase activa que puede participar en la transformación catalítica de compuestos con impedimento estérico, definida como se muestra en la ecuación (4.3).

$$f'_{Mo} = \frac{\sum_{i=1..t-1} 6n_i - 6}{\sum_{i=1..t} 3n_i^2 - 3n_i + 1} \quad (4.3)$$

En la expresión (4.3), el numerador es el número total de átomos de Mo en la superficie activa de las pilas con excepción de una, de donde resulta el término $t-1$. El denominador sigue siendo el número total de átomos en la partícula de MoS₂. Esta relación establece la fracción de átomos de Mo en la superficie activa de las capas de MoS₂ exceptuando la primera. El propósito de esta modificación es obtener la fracción de superficie activa que no esté próxima al soporte. La capa de MoS₂ cercana al soporte puede ser de difícil acceso para algunas moléculas reactantes. Esta idea se detalla y comprueba en la sección de discusión de resultados.

Los valores de f_{Mo} y f'_{Mo} se muestran en las Tablas 4.9 y 4.10. Se observó que los valores y tendencias de f_{Mo} y f'_{Mo} dependen del soporte y de la presencia de promotor. En los catalizadores de Mo, por ejemplo, los valores de f_{Mo} y f'_{Mo} siguen la misma tendencia siendo el soportado en ZrO₂(25)SBA el que tiene mayores números: 0.32 y 0.18 para f_{Mo} y f'_{Mo} , respectivamente. Le sigue el catalizador soportado en SBA-15 cuyos valores de f_{Mo} y f'_{Mo} calculados fueron 0.23 y 0.14. Los catalizadores soportados en ZrO₂ y γ -Al₂O₃ presentaron valores de 0.24 y 0.21 para f_{Mo} y 0.069 y 0.065 para f'_{Mo} .

Después de la promoción con Ni los valores de f_{Mo} y f'_{Mo} son más altos. Los valores de f_{Mo} crecen en función del soporte en el orden: SBA-15 < ZrO₂ < γ -Al₂O₃ < ZrO₂(25)SBA mientras que los de f'_{Mo} lo hacen en el orden: γ -Al₂O₃ < ZrO₂ < SBA-15 < ZrO₂(25)SBA. En estas sucesiones se puede observar que sobre óxidos puros, las tendencias de los valores de f_{Mo} y f'_{Mo} en los catalizadores de NiMo son contrarias. Sin embargo, invariablemente los valores para los catalizadores soportados en ZrO₂(25)SBA son los más altos.

Tabla 4.9. Catalizadores de Mo: Fracción de Mo en la superficie (f_{Mo}) y fracción de Mo accesible de la superficie fuera de la primera capa (f'_{Mo}).

<i>Soporte</i>	f_{Mo}	f'_{Mo}
SBA-15	0.23	0.14
ZrO ₂ (25)SBA	0.32	0.18
ZrO ₂	0.24	0.07
γ -Al ₂ O ₃	0.21	0.07

Tabla 4.10. Catalizadores de NiMo: Fracción de Mo en la superficie (f_{Mo}) y fracción de Mo accesible de la superficie fuera de la primera capa (f'_{Mo}).

<i>Soporte</i>	f_{Mo}	f'_{Mo}
SBA-15	0.25	0.18
ZrO ₂ (25)SBA	0.37	0.24
ZrO ₂	0.26	0.14
γ -Al ₂ O ₃	0.32	0.14

A menor longitud (L) y menor apilamiento de las partículas de MoS₂, mejor dispersión y mayor cantidad de superficie activa. Por ejemplo, en los valores calculados de f_{Mo} para los catalizadores de NiMo. Sobre SBA-15, los cristales son grandes y se encontró el valor más bajo para f_{Mo} , sobre ZrO₂ y γ -Al₂O₃ los cristales son poco apilados y los valores para f_{Mo} crecen. Sobre ZrO₂(25)SBA, los cristales crecen en apilamiento pero son más cortos por lo que se obtiene el valor de f_{Mo} más alto. Lo presentado durante esta sección será analizado a profundidad en la sección de análisis de resultados.

4.2.4 Resultados de pruebas de actividad

Conversiones de DBT y 4,6-DMDBT

Se llevaron a cabo numerosas pruebas de actividad utilizando catalizadores de Mo y NiMo soportados en diferentes materiales después de la activación de los respectivos precursores oxidados. En la Tabla 4.11 se enlistan los catalizadores de Mo utilizados, así como las conversiones de DBT y 4,6-DMDBT observadas a diferentes tiempos sobre cada uno.

Tabla 4.11. Conversiones de DBT y 4,6-DMDBT durante las pruebas de HDS simultánea utilizando diferentes catalizadores de Mo.

Catalizador	Reactante	Conversión(%)			
		2	4	6	8 ^a
Mo/SBA-15	DBT	7.8	17.5	26.1	35.1
	4,6-DMDBT	10.5	19	27.2	38.5
Mo/Zr(37)SBA	DBT	11.5	23.1	34.1	48.3
	4,6-DMDBT	13.6	28.6	46.4	66.9
Mo/ZrO ₂	DBT	4.9	17.5	16.6	22.1
	4,6-DMDBT	7.7	17.5	23.8	28.5
Mo/ γ -Al ₂ O ₃	DBT	2	5.2	9.4	15.1
	4,6-DMDBT	3	6	9.4	14

^a Tiempo de reacción (h)

El catalizador de Mo que condujo a la mayor conversión tanto de DBT como de 4,6-DMDBT fue el soportado en ZrO₂(37)SBA. Utilizando ambas moléculas (DBT y 4,6-DMDBT) la actividad de los catalizadores de Mo crece en función de los soportes en el orden: γ -Al₂O₃ < ZrO₂ < SBA-15 < Zr(37)SBA. Las conversiones del 4,6-DMDBT fueron comparables o mayores que las observadas para el DBT. Una discusión más detallada en función de constantes de actividad se presenta en la sección de análisis cinético.

Todos los catalizadores de NiMo y sulfurados fueron sometidos a pruebas de actividad catalítica en HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. Como referencia, la misma prueba fue aplicada al catalizador comercial de Criterion DN-200. En la Tabla 4.12 se muestran las conversiones de DBT y 4,6-DMDBT observadas al utilizar los diferentes catalizadores. La consecuencia evidente de la promoción es que los catalizadores de NiMo muestran conversiones de reactivos más altas que los correspondientes catalizadores de Mo. El análisis cuantitativo de estos cambios se hace con base en constantes de rapidez de reacción en la sección de análisis cinético.

Tabla 4.12. Conversiones de DBT y 4,6-DMDBT durante las pruebas de HDS simultánea utilizando diferentes catalizadores de NiMo

Catalizador	Reactivo	Conversión (%)			
		2	4	6	8 ^a
NiMo/SBA-15	DBT	23.2	47.6	64.5	78.0
	4,6-DMDBT	15.7	33.8	48.0	64.0
NiMo/Zr(25)SBA	DBT	41	72.9	88.5	96.2
	4,6-DMDBT	23.1	50.4	71.1	88.1
NiMo/Zr(37)SBA	DBT	43.9	78.6	90.5	96.8
	4,6-DMDBT	25.7	57.5	76.2	91.2
NiMo/Zr(50)SBA	DBT	40.5	73.2	89.2	96.2
	4,6-DMDBT	27.9	53.4	74.6	88.8
NiMo/ZrO ₂	DBT	32.4	62.8	79.1	89.5
	4,6-DMDBT	8.0	17.4	27.4	37.9
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	DBT	36	68.4	84.6	93.2
	4,6-DMDBT	12.9	28.2	40.5	55.9
DN-200	DBT	33.0	67.2	85.9	92.0
	4,6-DMDBT	10	22.9	39.2	52.0

^a Tiempo de reacción (h)

Sobre ZrO₂ o γ -Al₂O₃, se presentó una importante conversión de DBT pero las más bajas para 4,6-DMDBT. Por otro lado, el SBA-15 produjo la peor conversión de DBT pero una conversión de 4,6-DMDBT mayor que la registrada sobre zirconia y alúmina.

Resultó evidente que todos los catalizadores de NiMo soportados en materiales ZrO₂(x)SBA condujeron a una alta conversión de ambas moléculas: DBT y 4,6-DMDBT. Estos catalizadores NiMo/ZrO₂(x)SBA mostraron conversiones de DBT un poco mayores que el catalizador convencional soportado en alúmina pero conversiones de 4,6-DMDBT sustancialmente mayores. También se observó que el catalizador DN-200 tuvo un comportamiento muy similar al catalizador soportado en alúmina, por lo que se debe destacar que los catalizadores soportados en ZrO₂(x)SBA son mejores que el catalizador comercial. Los productos registrados en la HDS de ambas moléculas modelo fueron los mismos que en el caso de los catalizadores no promovidos. Sin embargo, las distribuciones de productos sí cambiaron sustancialmente.

Redes de reacción de la HDS de DBT y 4,6-DMDBT

Ambos reactivos, DBT y 4,6-DMDBT están relacionados con sus respectivos productos por las redes de reacción mostradas en las Figura 4.19 y 4.20 respectivamente. Los principales productos del DBT (Figura 4.19) observados durante

las reacciones de HDS fueron difenilo (DF), tetrahidrodibenzotiofeno (4H-DBT) y ciclohexilbenzeno (CHB).

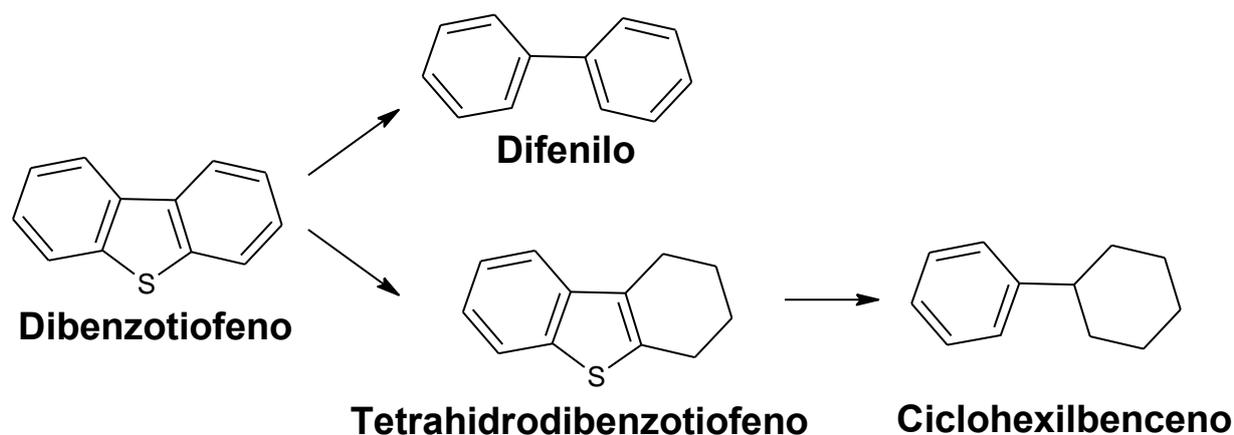


Figura 4.19. Reactivos y productos principales en la HDS de DBT.

Los productos derivados del 4,6-DMDBT observados durante las reacciones (Figura 4.20) fueron: dimetildifenilo (DMDF), tetrahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno (4H-DMDBT), hexahidro-dimetildibenzotiofeno (6H-DMDBT), metilciclohexiltolueno (MCHT), dimetildiciclohexilo (DMDCH).

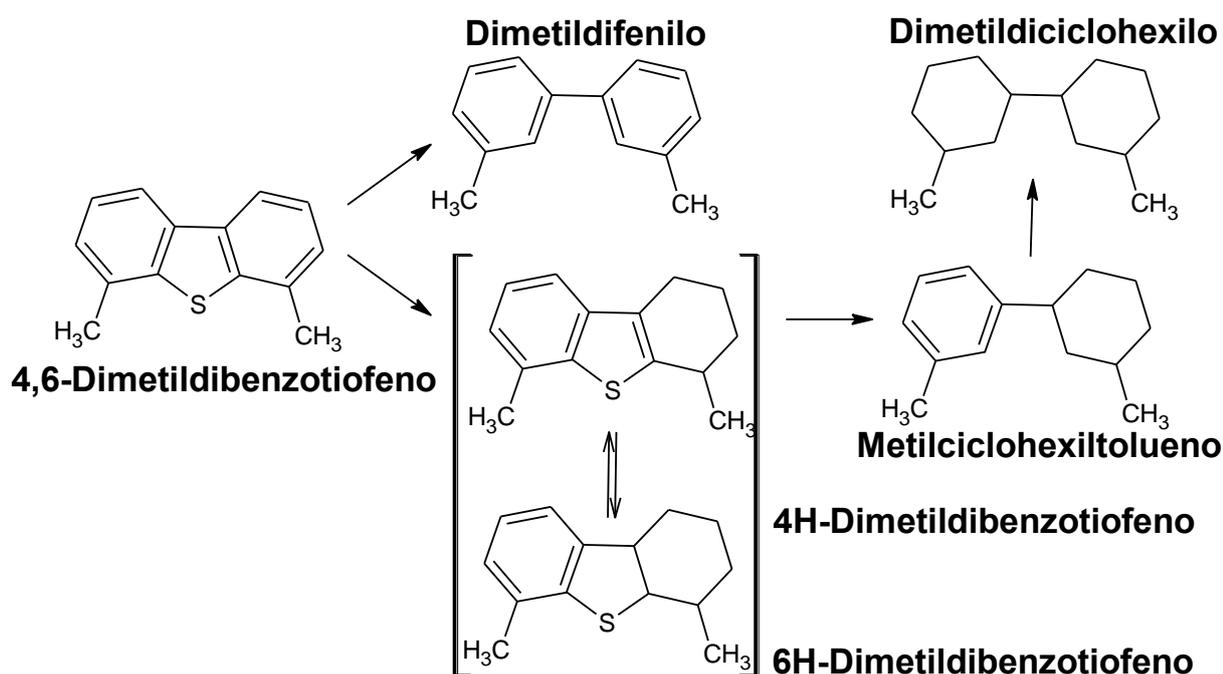


Figura 4.20. Reactivos y productos principales en la HDS de 4,6-DMDBT.

Distribuciones de productos observadas

La distribución de productos resultantes de la HDS de DBT se presenta en la Figura 4.21. Sobre SBA-15 el DF fue el principal producto a conversiones por debajo de 20 %. A conversiones mayores (la conversión aumenta con el tiempo de reacción como se muestra en las Tablas 4.11 y 4.12), el CHB se convierte en el producto más

abundante. La adición de zirconia al SBA-15 hace al DF más abundante e incrementa la producción de 4H-DBT en detrimento del CHB. Sobre ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$ las cantidades de 4H-DBT y CHB fueron muy bajas haciendo del DF el producto mayoritario.

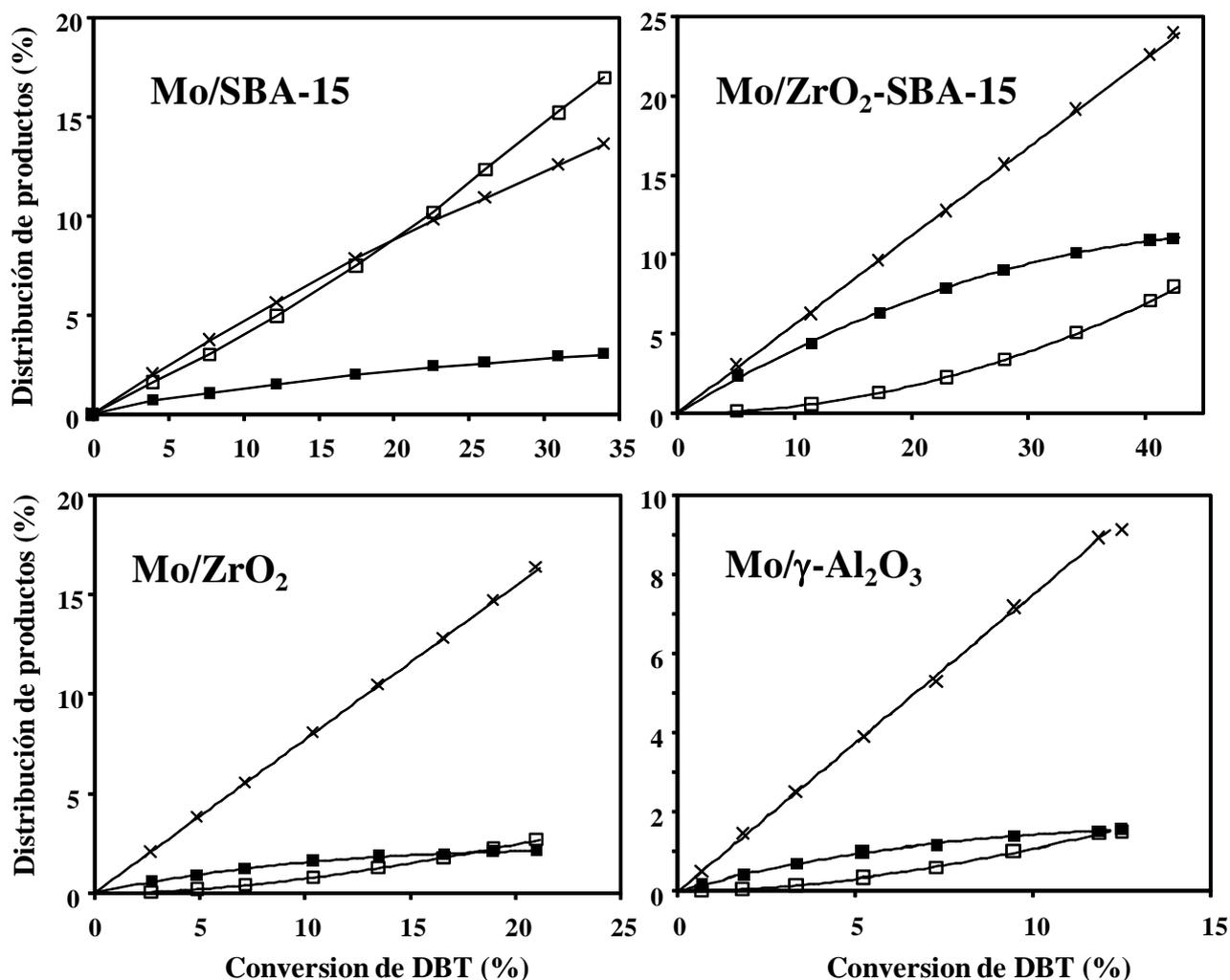


Figura 4.21. Distribución de los productos de la reacción de HDS de DBT observada sobre diferentes catalizadores de Mo. Difenilo (×), tetrahidrodibenzotiofeno (■) y ciclohexilbenzeno (□). Los puntos en las gráficas son el porcentaje molar de la respectiva sustancia contra la conversión de DBT (que aumenta con el tiempo de reacción). La suma de los moles de todas las sustancias presentes es el 100 %. Los puntos en las gráficas son el porcentaje molar del respectivo producto contra la conversión de DBT (que aumenta con el tiempo de reacción). La suma de los moles de todas las sustancias presentes es el 100 %.

La distribución de productos resultantes de la HDS de 4,6-DMDBT se presenta en la Figura 4.22. En todos los casos los productos predominantes son los hidrodibenzotiofenos seguidos por los productos desulfurados MCHT, MCHT y DMDCH. Cabe señalar que los catalizadores soportados en SBA-15 y $ZrO_2(x)SBA$

presentan distribuciones de productos muy parecidas, en los cuales la preferencia hacia MCHT es más alta que sobre ZrO_2 o $\gamma-Al_2O_3$.

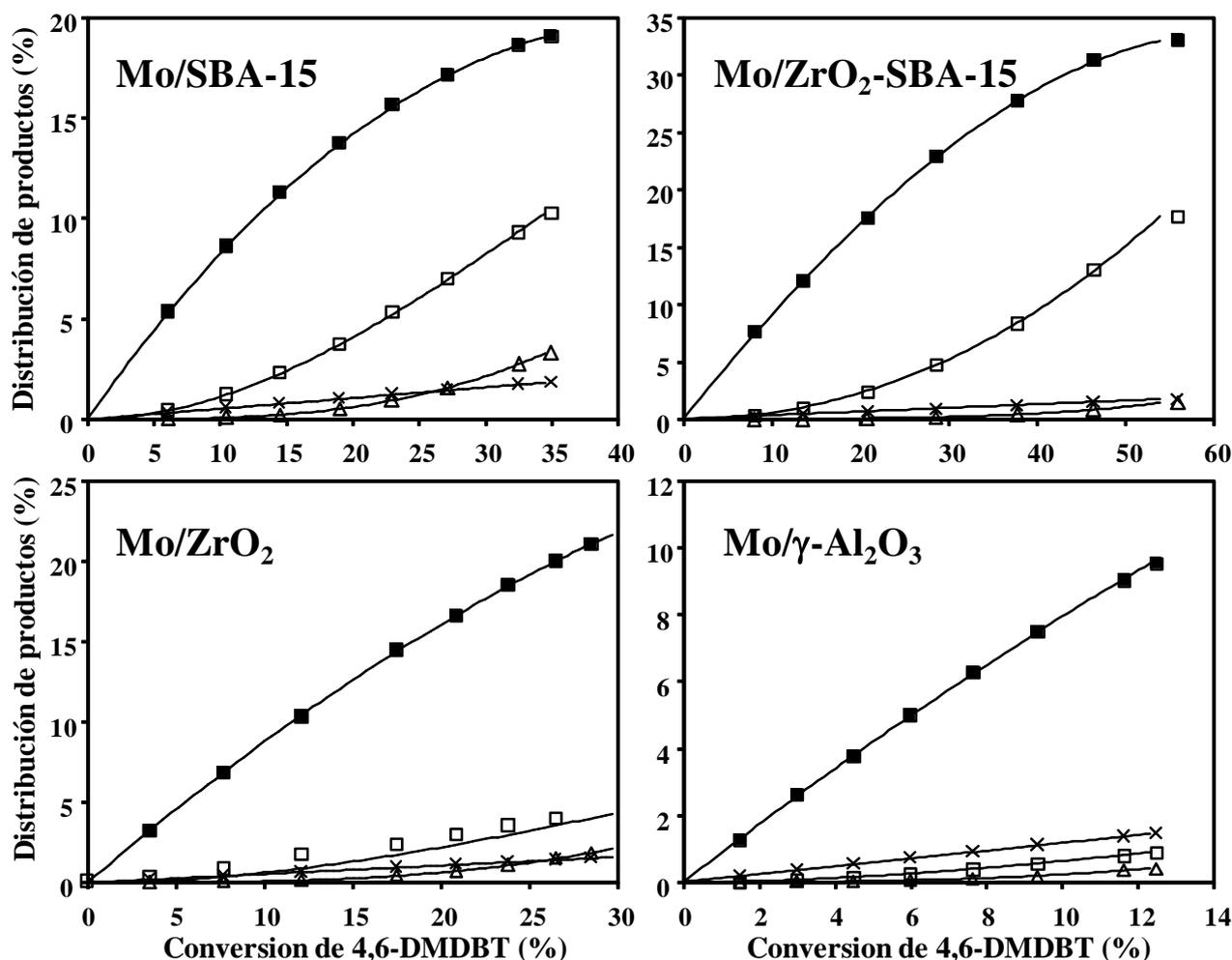


Figura 4.22. Distribución de los productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT observada sobre diferentes catalizadores de Mo. Dimetilfenilo (×), hidrodibenzotiofenos (■), metilciclohexiltolueno (□) y dimetildiciclohexilo (Δ). Los puntos en las gráficas son el porcentaje molar de la respectiva sustancia contra la conversión de 4,6-DMDBT (que aumenta con el tiempo de reacción). La suma de los moles de todas las sustancias presentes es el 100 %. Los puntos en las gráficas son el porcentaje molar del respectivo producto contra la conversión de 4,6-DMDBT (que aumenta con el tiempo de reacción). La suma de los moles de todas las sustancias presentes es el 100 %.

En la Figura 4.23 se presenta la distribución de productos de la HDS de DBT. Dado que sobre todos los soportes $ZrO_2(x)SBA$ la distribución de productos es muy similar, sólo se presenta la determinada con el catalizador soportado en el material $ZrO_2(37)SBA$. Se observó que en todos los casos la concentración de THDBT es muy baja y su evolución al aumentar la conversión de DBT indica que es un intermediario que se transforma rápidamente. Sobre ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$ las distribuciones son muy parecidas, siendo la cantidad de DF la más alta seguida por la del CHB. La misma tendencia se observó sobre $ZrO_2(x)SBA$ pero la diferencia es mucho menor indicando

preferencias hacia el DF y el CHB comparables. Por el contrario, sobre SBA-15 el CHB fue el producto favorecido incluso más que el DF.

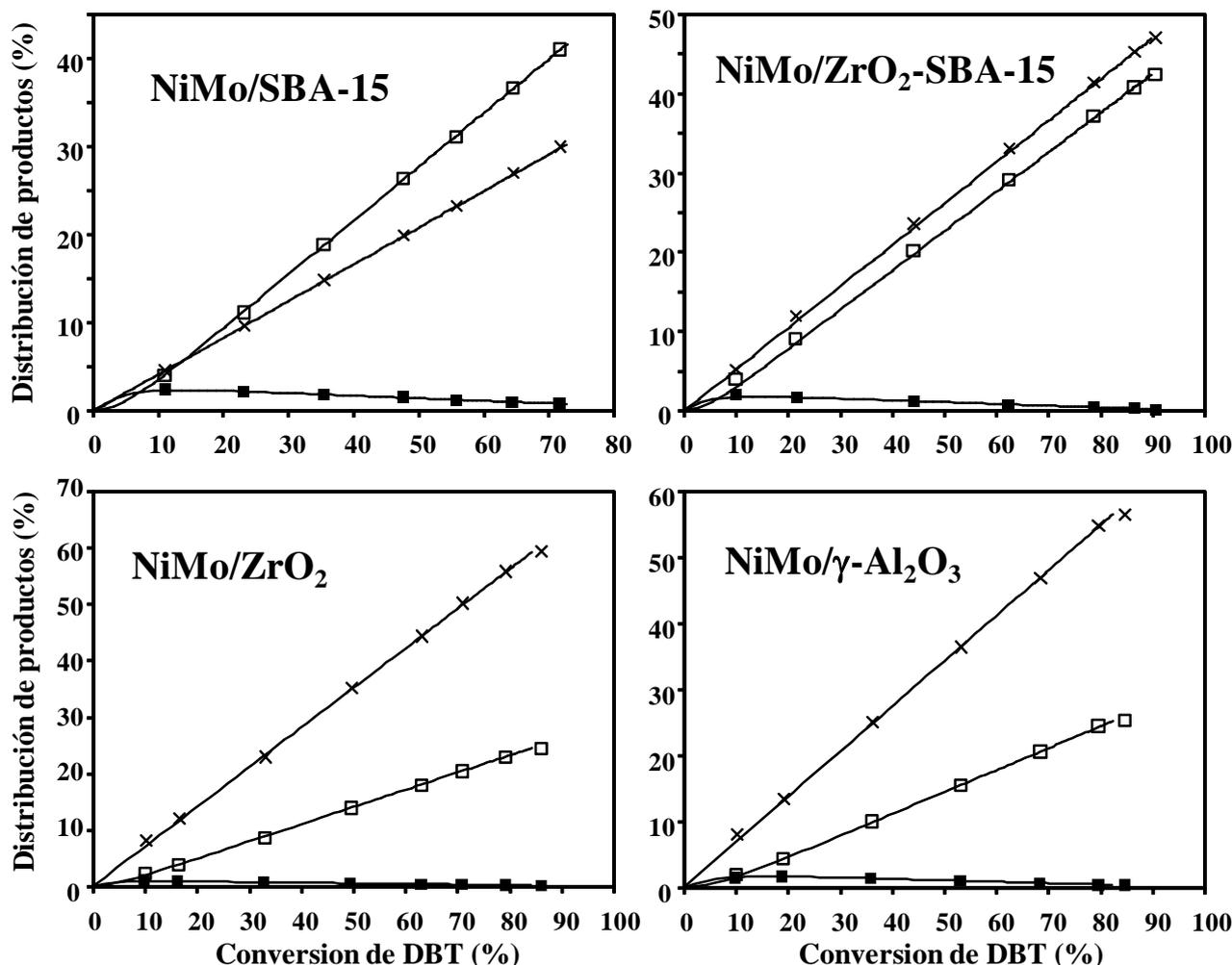


Figura 4.23. Distribución de los productos de la reacción de HDS de DBT observada sobre diferentes catalizadores de NiMo. Difenilo (×), tetrahidrodibenzotiofeno (■) y ciclohexilbenzeno (□). Los puntos en las gráficas son el porcentaje molar del respectivo producto contra la conversión de DBT (que aumenta con el tiempo de reacción). La suma de los moles de todas las sustancias presentes es el 100 %.

En la Figura 4.24 se presenta la distribución de productos de la HDS del 4,6-DMDBT obtenida sobre los catalizadores de NiMo. Se observa que en todos los casos los productos hidrogenados del 4,6-DMDBT (suma de 4H-DMDBT y 6H-DMDBT) presentan la mayor contribución al total de productos a conversiones bajas (32, 12, 10 y 11 % para los catalizadores soportados en SBA-15, ZrO₂(x)SBA, ZrO₂ y γ-Al₂O₃, respectivamente). A conversiones mayores el MCHT se convierte en el producto más abundante. También en todos los casos la concentración del DMDF permanece por debajo de los productos hidrogenados y del MCHT. Durante casi todo el transcurso de las reacciones la concentración de DMDCH es la más baja pero hacia el final de las mismas se incrementa rápidamente hasta superar a la concentración de MCHT. Este incremento de la concentración de MCHT es más notorio en el catalizador

NiMo/ZrO₂(x)SBA, sobre el cual también se observa un máximo en la concentración MCHT y es el catalizador que produjo la mayor conversión entre todos los estudiados en el presente trabajo. Los efectos tanto de soportes como de promotor serán analizados utilizando herramientas cinéticas, las cuales se detallan en la sección de análisis cinético.

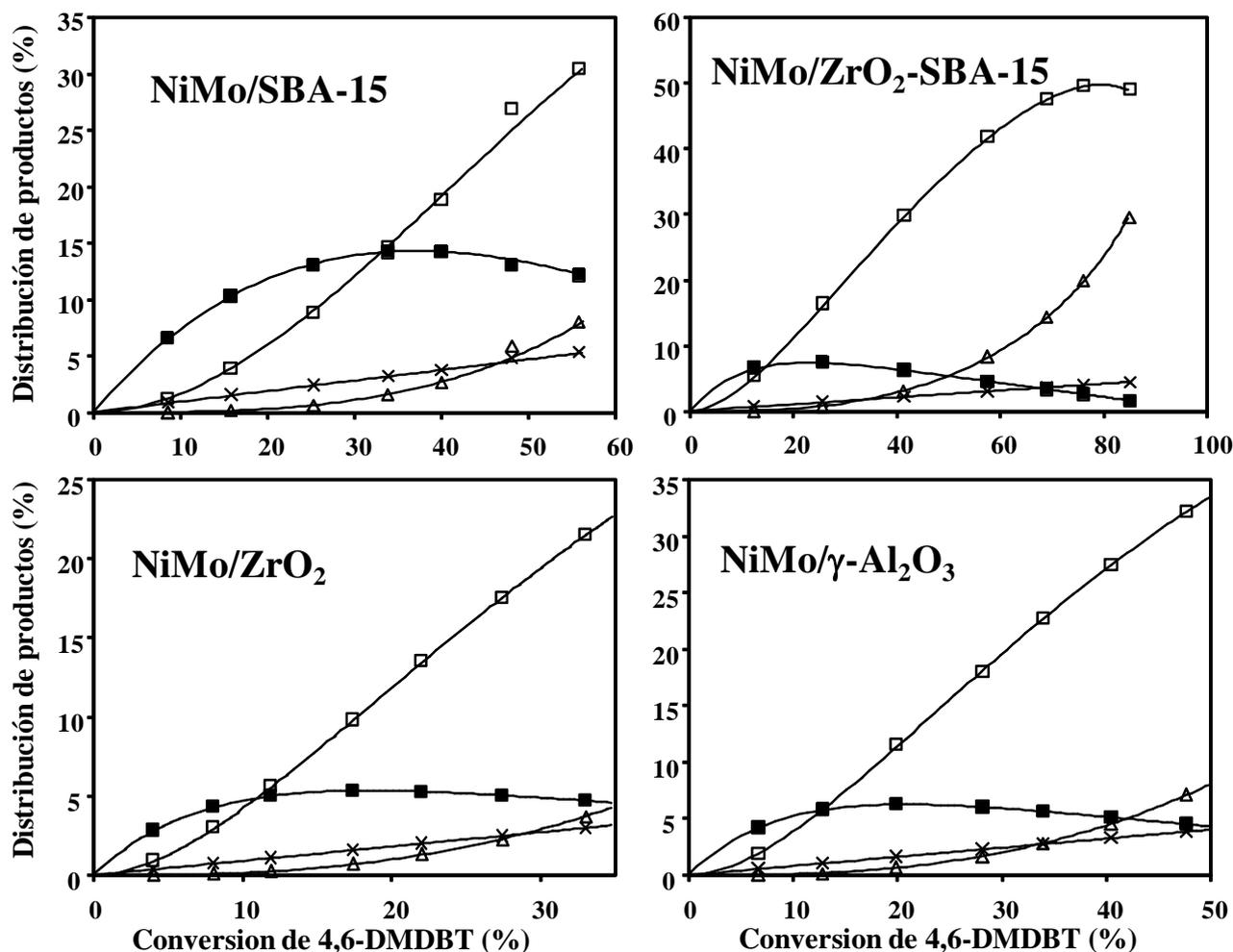


Figura 4.24. Distribución de los productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT observada sobre diferentes catalizadores de NiMo. Dimetilfenilo (×), hidrodibenzotiofenos (■), metilciclohexiltolueno (□) y dimetildiciclohexilo (Δ). Los puntos en las gráficas son el porcentaje molar del respectivo producto contra la conversión de 4,6-DMDBT (que aumenta con el tiempo de reacción). La suma de los moles de todas las sustancias presentes es el 100 %.

4.3. Análisis cinético

4.3.1 Cinética y red de reacciones para la HDS de DBT y 4,6-DMDBT

Ya se ha comentado que la HDS de compuestos dibenzotiofénicos puede proceder por diferentes rutas. En la Figura 4.25 se presentan las rutas más comentadas en la literatura. El esquema implica que tanto el compuesto dibenzotiofénico como el H₂ deben ser adsorbidos en la superficie del catalizador, se lleva a cabo la extracción de azufre o la hidrogenación y finalmente la desorción de los productos. Posteriormente los productos pueden ser adsorbidos y reaccionar de nuevo.

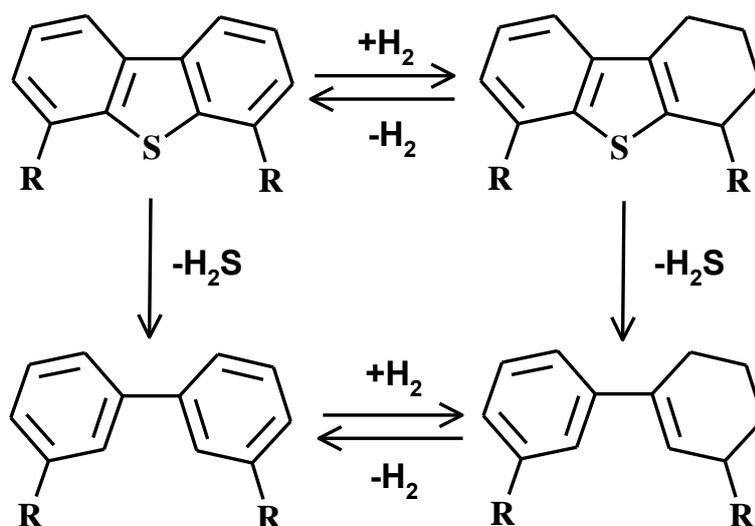


Figura 4.25. Posibles rutas de reacción para la HDS de dibenzotiofenos.

Para modelar matemáticamente estos fenómenos en la literatura se encuentran dos enfoques principales sobre el análisis cinético de las reacciones de HDS. Uno de ellos toma en cuenta la adsorción de las sustancias (reactivos, productos, inhibidores, etc.) en los centros activos del catalizador. El otro enfoque considera que la HDS del DBT y sus derivados comprende una serie de reacciones homogéneas de primer orden.

Cuando los fenómenos de adsorción son incluidos en el análisis cinético, diferentes efectos pueden ser tomados en cuenta o despreciados dependiendo del objetivo del estudio, lo cual hace que las ecuaciones obtenidas sean simples o complicadas. Por ejemplo, la cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H) tradicional, reportada para la HDS de DBT se presenta en la ecuación (4.4) [85]:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} K_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S}} \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \quad (4.4)$$

En la ecuación (4.4), r_{HDS} es la rapidez del proceso total de HDS; k_{HDS} es la constante de rapidez de HDS; K_{DBT} , K_{H_2S} y K_{H_2} son las constantes de equilibrio de adsorción de DBT, H₂S y H₂; C_{DBT} , C_{H_2S} , y C_{H_2} son las concentraciones de DBT, H₂S

y H₂. Este tipo de modelo matemático se puede volver más complejo cuando se consideran otros factores. Por ejemplo, se puede tomar en cuenta que la HDS de compuestos derivados del DBT ocurre a través de dos rutas de reacción paralelas: desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID). También se puede considerar el efecto del H₂S y los compuestos aromáticos que ha sido ampliamente documentado (ver sección de antecedentes). De esta forma, Knudsen et al. [5] reportaron la expresión (4.5) útil para describir la cinética de HDS profunda.

$$r_{HDS} = \frac{k_{DDS} C_{DBT}^n C_{H_2}^\alpha}{1 + K_{H_2S} C_{H_2S}} + \frac{k_{HYD} C_{DBT}^m C_{H_2}^\beta}{1 + K_F C_F} \quad (4.5)$$

En la expresión (4.5), el primer término a la derecha de la igualdad representa la ruta de DSD, la cual se ve favorecida por la concentración de hidrógeno pero inhibida por el H₂S. El segundo término denota la ruta de HID, cuya rapidez es proporcional a la concentración de hidrógeno pero se ve afectada por los compuestos aromáticos (denotados por *F*). Los términos *n* y *m* son los órdenes de reacción con respecto al compuesto dibenzotiofénico; *α* y *β* son los órdenes de reacción con respecto al hidrogeno.

El desarrollo de cinética que considera la adsorción de los reactivos está orientado a la simulación, el modelamiento de reactores y se aplica usualmente a la HDS de fracciones reales de crudo. Por ejemplo, Froment et al. [16] reportaron una ecuación de tipo Hougen-Watson (4.6)-(4.8) que considera la adsorción de todas las sustancias presentes y que son capaces de ocupar un sitio activo durante el proceso de HDS, así como las características estructurales de cada compuesto (DBT o derivado).

$$r_{HDS} = C_{DBT} C_{H_2} \left[\frac{f_{DBT,\sigma} k_\sigma K_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma}}{DEN_\sigma} + \frac{f_{DBT,\tau} k_\tau K_{DBT,\tau} K_{H_2,\tau}}{DEN_\tau} \right] \quad (4.6)$$

$$DEN_\sigma = (1 + \sum_i K_{i,\sigma} C_i + \sqrt{K_{H_2,\sigma} C_{H_2}})^3 \quad (4.7)$$

$$DEN_\tau = (1 + \sum_i K_{i,\tau} C_i + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}})^3 \quad (4.8)$$

En la expresión (4.6), los términos entre paréntesis corresponden a las dos rutas de reacción mencionadas: DSD e HID. Los símbolos “σ” y “τ” se refieren a sitios activos donde las reacciones de DSD e HID se llevan a cabo respectivamente. *DEN_σ* y *DEN_τ* representan el efecto inhibitor que las especies adsorbidas tienen sobre las reacciones en ambos tipos de sitios. Además, *f_{DBT}* representa las contribuciones electrónicas y los efectos de impedimento estérico de la estructura molecular sobre las reacciones que toman lugar en ambos tipos de sitios (σ ó τ).

Por otro lado, el desarrollo de detalladas y complejas ecuaciones cinéticas no es siempre necesario para el análisis de datos experimentales. De hecho fue demostrado que es posible trabajar con la ecuación (4.9), que es una simplificación de la ecuación (4.4) asumiendo que en presencia de un exceso de H₂ su concentración puede ser incluida en la constante de rapidez y que el término de H₂S puede ser despreciado cuando está presente en bajas concentraciones. La expresión (4.9) se ha usado para estudiar el efecto de los disolventes y del H₂S [86,87].

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} K_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}} \quad (4.9)$$

De la ecuación (4.9) es posible obtener una ecuación de pseudo-primer orden (4.10) considerando que k_{HDS} y K_{DBT} pueden ser combinados en una sola constante y que el efecto de las especies adsorbidas es despreciable.

$$r_{HDS} = k C_{DBT} \quad (4.10)$$

A pesar de que la aproximación de pseudoprimer orden puede parecer artificiosa por todas las consideraciones que implica, bajo ciertas condiciones experimentales este tipo de cinética se ajusta muy bien a observaciones experimentales. En la literatura ha sido reportado que la cinética de primer orden es más exacta que ecuaciones tipo L-H ajustando datos cinéticos en las reacciones de HDS de moléculas modelo [88]. De hecho, desde los trabajos pioneros de Houalla et al. [89], la cinética de primer orden ha sido especialmente útil en el estudio de reacciones de HDS.

Para la reacción de HDS de DBT, Houalla y colaboradores propusieron la red de reacción mostrada en la Figura 4.26. Se puede observar que el DBT y sus productos están relacionados por las rutas ya mencionadas: desulfuración directa (DSD) que produce difenilo (DF) e hidrogenación (HID) que produce tetrahidro-dibenzotiofeno y después diciclohexilo. Otros pasos de hidrogenación son posibles de DF a ciclohexilbenceno (CHB) y finalmente diciclohexilo. Para cada paso de la red de reacciones de la Figura 4.26, se consideró cinética de primer orden y las constantes de velocidad involucradas fueron calculadas por una correlación de mínimos cuadrados. Este reporte pionero ilustra que la consideración de cinética de primer orden permite estudiar modelos cinéticos complejos, el desempeño de catalizadores y mecanismos de reacción. Cabe mencionar que las constantes de rapidez de reacción mostradas en la Figura 4.26 fueron obtenidas utilizando un catalizador soportado en alúmina. La constante de rapidez de reacción de DSD es mayor que la constante de HID (2.8×10^{-5} y 4.2×10^{-8} m³/(kg_{Catalizador} s) respectivamente), lo que concuerda con los resultados que se presentan más adelante.

Con el transcurso del tiempo se han propuesto variaciones al mecanismo de HDS de compuestos dibenzotiofénicos y la mayor parte de ellos utilizan cinética de primer orden para analizarlos. Por ejemplo Farag et al. [90] trabajaron con la red de reacciones mostrada en la Figura 4.27 en la cual se considera que la hidrogenación de

un anillo aromático en el compuesto azufrado es reversible y la hidrogenación del CHB es ignorada.

En el análisis de este tipo de redes de reacción es posible enfrentar un problema inherente a la resolución de los sistemas de ecuaciones: varios conjuntos de constantes cinéticas pueden ajustar de forma satisfactoria a los datos experimentales. Como ha sido comentado por el mismo Farag [91], este problema puede ser atribuido al uso de pocos datos experimentales en los métodos de ajuste y a la falta de suficientes condiciones de frontera para especificar correctamente el sistema de ecuaciones. Hay varios métodos para establecer condiciones de frontera a las constantes de rapidez de reacción: se pueden determinar independientemente los valores de las constantes de reacción de algunas etapas en la red de reacción; establecer relaciones entre las constantes llevando a cabo reacciones competitivas o calculando los equilibrios termodinámicos.

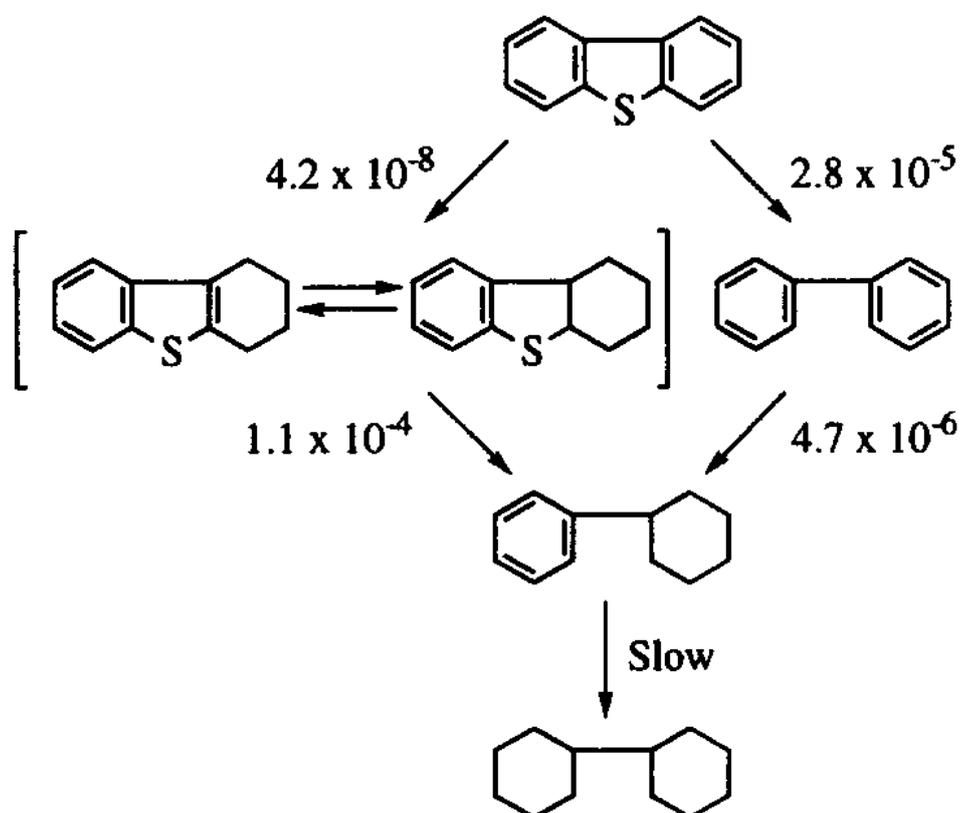


Figura 4.26. Red de reacciones propuesto por Houalla [89] para la HDS de DBT. Las constantes tienen las unidades $\text{m}^3/(\text{kg}_{\text{Catalizador}} \text{s})$.

Dichas alternativas implican introducir más consideraciones sobre las etapas individuales en la red de reacciones. Además, si las sustancias adsorbidas tienen algún efecto importante durante alguna etapa de la reacción, dicho efecto puede ser considerado invariable entre los diferentes experimentos si las concentraciones iniciales son las mismas en todos ellos. Por el contrario, el uso de diferentes condiciones iniciales de concentración puede provocar que las constantes cinéticas calculadas no puedan ser comparadas entre diferentes experimentos.

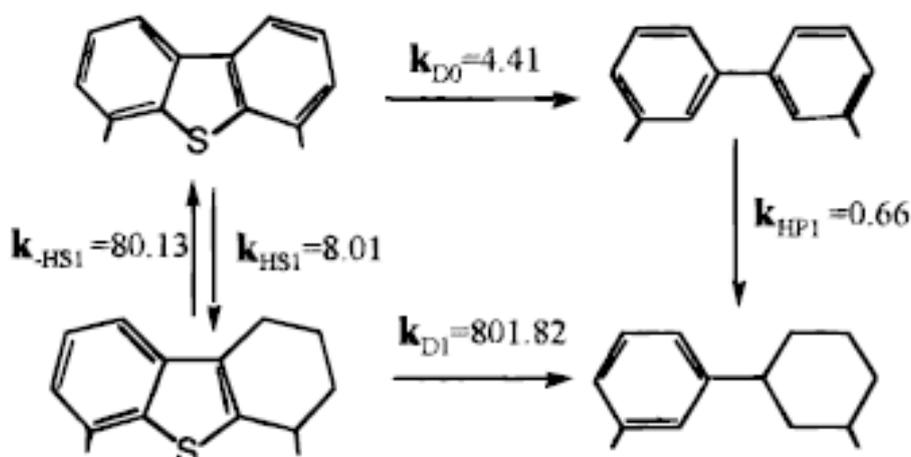


Figura 4.27. Red de reacciones propuesto por Farag [90] para la HDS de 4,6-DMDBT. Las constantes están expresadas en $10^4 (\text{g}_{\text{Catalizador s}})^{-1}$.

Para evitar estas diferencias y las consideraciones adicionales la red de reacciones de HDS puede ser simplificada. Un ejemplo de ello es el método de selectividades iniciales utilizado por Kim et al. [92] en la HDS de 4,6-DMDBT. A conversiones muy bajas la HDS se comporta como un típico sistema de dos reacciones paralelas (Figura 4.28) cuya solución es el sistema simplificado de ecuaciones (4.11) y (4.12) donde P_{DSD} y P_{HID} son los productos de las rutas de DSD y HID respectivamente.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -(k_{DDS} + k_{HYD}) t \quad (4.11)$$

$$\frac{k_{DDS}}{k_{HYD}} = \frac{P_{DDS}}{P_{HYD}} \quad (4.12)$$

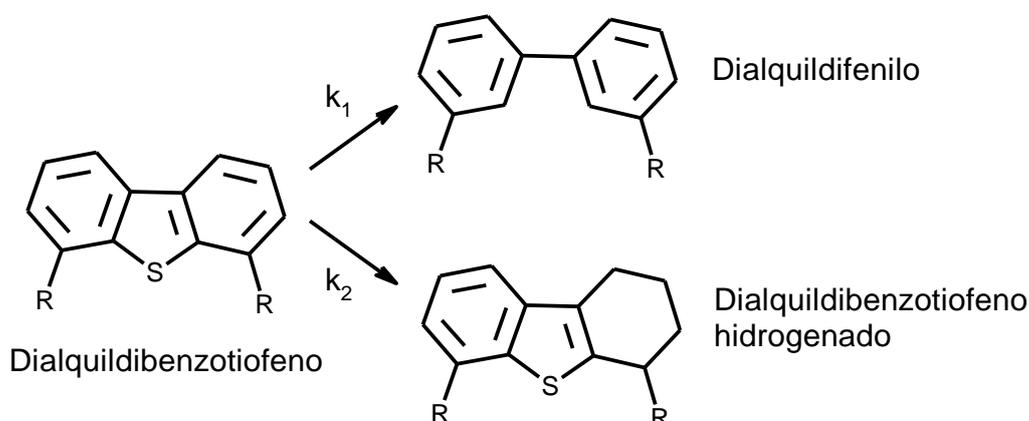


Figura 4.28. Etapas iniciales en la HDS de compuestos dibenzotiofénicos.

En el presente trabajo de tesis se hizo uso de la cinética de pseudo-primer orden y se adoptó un punto de vista intermedio para el mecanismo de HDS tanto de DBT como de 4,6-DMDBT considerando más de los pasos principales pero manteniendo

una red sencilla. En la Figura 4.29 se presenta la red de reacción propuesta, en ella no se incluye reversibilidad en la hidrogenación del dibenzotiofeno, los compuestos tetra y hexa-hidrogenados se consideran como una sola especie y la hidrogenación de los compuestos desulfurados tampoco es considerada. Estos pasos de hidrogenación son omitidos en tanto que ha sido reportado que su velocidad es despreciable a bajas conversiones del compuesto dibenzotiofénico y a altas rapidezces de extracción de azufre del derivado hidrogenado en la ruta de HID [92-95].

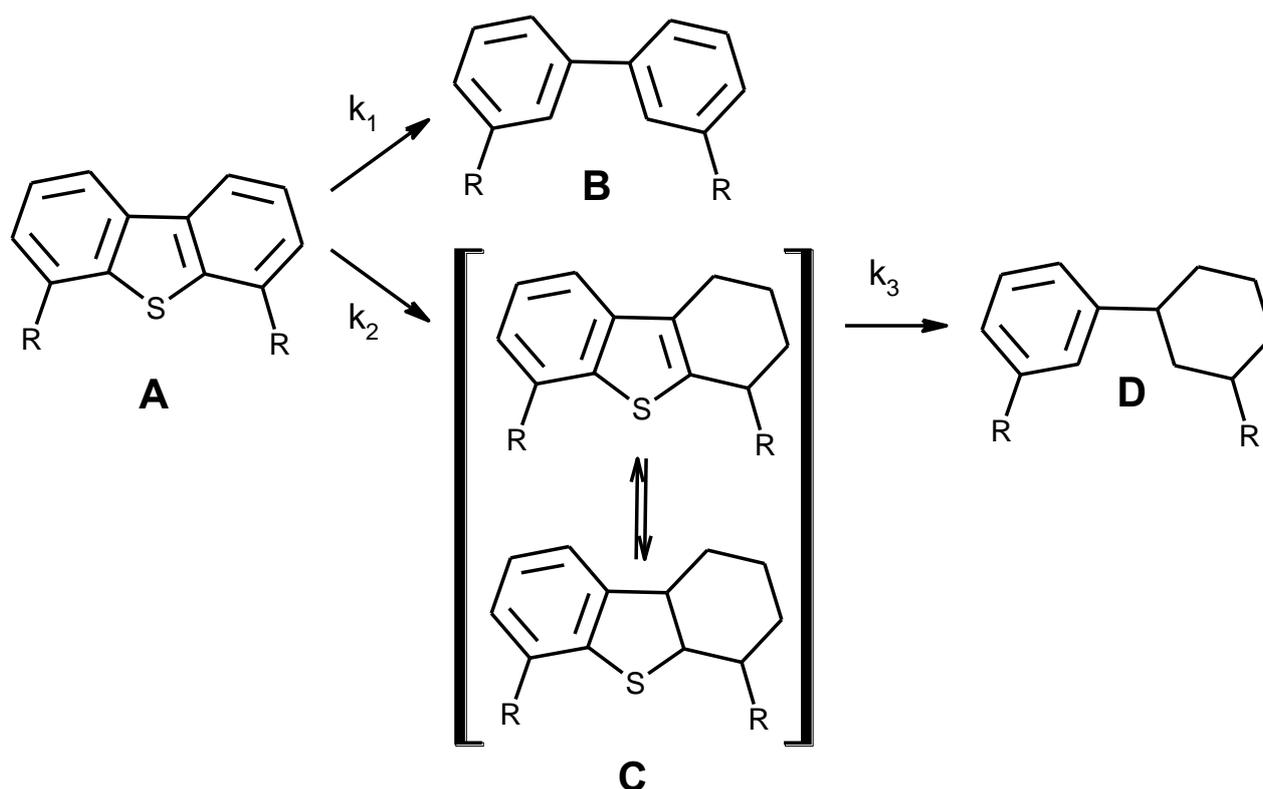


Figura 4.29. Red de reacciones propuesta en el presente trabajo.

La red de reacciones propuesta tiene la ventaja de ofrecer la posibilidad de estudiar las etapas principales en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT y el correspondiente sistema de ecuaciones puede ser resuelto con un solo conjunto de constantes cinéticas. El sistema de ecuaciones de rapidez que corresponde a la red de la Figura 4.29 se presenta en las ecuaciones (4.13)-(4.16).

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2) C_A \quad (4.13)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A \quad (4.14)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_A - k_3 C_C \quad (4.15)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 C_C \quad (4.16)$$

El sistema de ecuaciones (4.13)-(4.16) tiene una peculiaridad, si se cuenta con los valores de las constantes cinéticas el sistema está correctamente especificado. A un tiempo dado se pueden calcular las rapidezces de reacción de cuatro especies químicas distintas utilizando cuatro ecuaciones. Pero si se cuenta con valores experimentales de las concentraciones y las constantes cinéticas son las incógnitas, entonces el sistema está sobre especificado, a un tiempo dado se cuenta con las concentraciones de cuatro especies químicas para calcular tres incógnitas. En este caso, las ecuaciones (4.13)-(4.15) son suficientes para solucionar el problema. La ecuación (4.16) fue utilizada para verificar la exactitud del modelo.

Para resolver el sistema se utilizó la forma diferencial de las ecuaciones (4.13)-(4.15), es decir tal y como están presentadas. Se aplicó el método numérico “Runge-Kutta” de cuarto orden con un tamaño de paso $h = 0.1$. Dicho método fue introducido en una hoja de cálculo con la función “solver” que puede encontrar raíces, mínimos o máximos en funciones introducidas en la hoja de cálculo. En nuestro caso, la función “solver” fue utilizada para encontrar el mínimo en la suma del cuadrados de los errores, entendiendo error como la diferencia entre el valor de una concentración calculada a partir de una constante de rapidez propuesta y el valor experimental de la misma concentración. Para diferentes pero adecuados valores de las constantes de rapidez propuestos se obtuvieron los mismos valores en el ajuste, pero para valores inadecuados (por ejemplo números negativos) el programa fue incapaz de converger en valor alguno. La función busca un valor para la constante que minimice el error por medio de un proceso iterativo (que de hecho toma segundos). La función “solver” es capaz de ajustar todas las constantes de forma simultánea pero se eligió hacerlo de forma secuencial para visualizar la respuesta del modelo a cada constante introducida. El algoritmo de cálculo fue el siguiente:

- Utilizando la ecuación (4.13) se ajustó el valor de la suma (k_1+k_2) para minimizar la diferencia entre las concentraciones calculadas y experimentales del reactivo A (DBT o 4,6-DMDBT).
- Utilizando la ecuación (4.14) se ajustó el valor de k_1 al minimizar la diferencia entre las concentraciones calculadas y experimentales del reactivo B (DF o DMDF). Dado que previamente se tenía el valor de la suma (k_1+k_2), el valor de k_2 también queda fijo.
- Utilizando la ecuación (4.15) se ajustó el valor de k_3 al minimizar la diferencia entre las concentraciones calculadas y experimentales del reactivo C (CHB o MCHT).
- Se verificó el error del modelo al comparar las concentraciones experimentales del compuesto D (DCH o DMDCH) con las calculadas utilizando las constantes encontradas.

Es importante mencionar que los datos experimentales utilizados en este procedimiento fueron aquellos obtenidos a conversiones bajas de DBT y 4,6-DMDBT (< 40 %). En todos los casos durante el paso de verificación se observó que las diferencias entre las concentraciones calculadas para el compuesto D y las concentraciones experimentales son muy pequeñas dentro del intervalo de conversión estudiado.

4.3.2 Constantes de rapidez de reacción

Se obtuvieron valores para las constantes cinéticas involucradas en la red de reacción de la Figura 4.29 para ambas moléculas modelo, DBT y 4,6-DMDBT. Los valores calculados de las constantes fueron convertidos a L/(s·g de catalizador) por ser unidades comunes en la bibliografía, para ello se utilizó el volumen de reacción y el peso del catalizador introducido (sección de desarrollo experimental). En la Tabla 4.13 se muestran las constantes de pseudo-primer orden obtenidas utilizando los catalizadores de Mo seleccionados.

Tabla 4.13. Constantes de pseudo-primer orden obtenidas utilizando diferentes catalizadores de Mo.

Catalizador (Mo / Soporte)		Constantes de Pseudo-primer Orden				
		L/(s·g de catalizador) x 10 ⁶				
		k ₁	k ₂	k ₃	k ₁ +k ₂	k ₁ /k ₂
SBA-15	DBT	1.6	2.2	12	3.8	0.7
	4,6-DMDBT	0.2	3.7	10.2	3.9	0.6
Zr(37)SBA	DBT	2.9	2.3	10	5.2	1.3
	4,6-DMDBT	0.2	6.9	8.0	7.1	0.3
ZrO ₂	DBT	1.7	0.5	17	2.2	3.4
	4,6-DMDBT	0.2	3.1	4.7	3.3	0.1
γ-Al ₂ O ₃	DBT	0.9	0.3	14	1.2	3
	4,6-DMDBT	0.1	1.1	2.4	1.2	0.1

La tendencia de la actividad total de los catalizadores de Mo es la misma que la observada al comparar conversiones totales (capítulo de resultados de actividad): El catalizador más activo es el soportado en ZrO₂(37)SBA-15. Para ambas moléculas la actividad catalítica con respecto al soporte crece en el orden: γ-Al₂O₃ < ZrO₂ < SBA-15 < ZrO₂(37)SBA.

Como un indicador de las selectividades, en la Tabla 4.13 también se presentan las relaciones k₁/k₂ en cada catalizador. Se observa que el DBT sigue el camino de DSD y el 4,6-DMDBT el de HID. Sólo sobre el catalizador soportado en SBA-15 ambos reactivos siguen con cierta preferencia el camino de la hidrogenación. Esto

indica que sobre sílice, el catalizador tiene cantidades similares de sitios de DSD e HID

Para DBT la desulfuración directa aumenta con la presencia de ZrO_2 en el soporte. Pero no aumenta la hidrogenación ó la eliminación de S del intermediario. ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$ producen los catalizadores menos activos para el DBT pero los mejores para intermediarios.

Para el 4,6-DMDBT, la rapidez en ambas rutas tiene un orden de diferencia siendo siempre favorecida la ruta de HID. La desulfuración directa y la eliminación de azufre del intermediario casi no aumentan con la incorporación de ZrO_2 en el soporte pero la ruta de hidrogenación sí. La eliminación de S del intermediario es más baja en los óxidos ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$.

Todos los catalizadores promovidos por Ni fueron sometidos a pruebas de actividad catalítica en HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. Como referencia, la misma prueba fue aplicada al catalizador comercial de Criterion DN-200 y se obtuvo una actividad total (k_1+k_2) de 16.1×10^{-6} y 6.2×10^{-6} , $L(s \cdot g \text{ de catalizador})$ para DBT y 4,6-DMDBT respectivamente. En la Tabla 4.14 se muestran las constantes de pseudo-primer orden obtenidas para el resto de los catalizadores. Las constantes totales (k_1+k_2) siguen las mismas tendencias que las descritas en la sección de “resultados de actividad” usando conversiones. Es evidente que todos los catalizadores de NiMo soportados en materiales Zr(37)SBA mostraron una alta actividad para la HDS de los dos: DBT y 4,6-DMDBT.

Para el DBT todas las constantes de velocidad de reacción crecen con el contenido de zirconia en el soporte hasta alcanzar un máximo a 37 % de zirconio ($k_1+k_2 = 21.5 \times 10^{-6} L(s \cdot g_{\text{catalizador}})^{-1}$). El catalizador más activo también lleva a cabo más rápidamente la desulfuración del intermediario ($\sim 477 \times 10^{-6} L(s \cdot g_{\text{catalizador}})^{-1}$). Tanto la zirconia pura como la alúmina tienen comportamientos muy parecidos, presentando las constantes de hidrogenación más bajas ($k_1 \cong 5 \times 10^{-6} L(s \cdot g_{\text{catalizador}})^{-1}$) y las de desulfuración directa más altas ($\cong 12 \times 10^{-6} L(s \cdot g_{\text{catalizador}})^{-1}$). La relación k_1/k_2 aumenta en la secuencia: NiMo/SBA-15 < NiMo/Zr(37)SBA < NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$ < NiMo/ ZrO_2 . En todos los casos, excepto por el catalizador soportado en SBA-15, dicha relación es mayor a 1. Lo anterior significa que el DBT prefiere la ruta de DSD, como se había reportado en la literatura. Pero también puede reaccionar por la ruta de HID en un catalizador con capacidad hidrogenante (sobre los soportes tipo $ZrO_2(x)$ SBA, la relación k_1/k_2 es cercana a 1). En contraste, el 4,6-DMDBT siempre sigue el camino de HID dado que las relaciones k_1/k_2 son muy pequeñas para dicho reactivo utilizando cualquier catalizador.

Tabla 4.14. Constantes de pseudo-primer orden obtenidas utilizando diferentes catalizadores de NiMo

Catalizador (NiMo / Soporte)	Constantes de Pseudo-primer Orden				
	$L/(s \cdot g \text{ de catalizador}) \times 10^6$				
	k_1	k_2	k_3	k_1+k_2	k_1/k_2

SBA-15	DBT	5.1	6.9	256	11.9	0.74
	4,6-DMDBT	0.73	6.8	71	7.6	0.1
ZrO ₂ (25)SBA	DBT	10.1	9.4	387	19.5	1.1
	4,6-DMDBT	0.88	13.7	133	14.6	0.06
ZrO ₂ (37)SBA	DBT	11.3	10.2	477	21.5	1.1
	4,6-DMDBT	0.98	16.4	159	17.3	0.06
ZrO ₂ (50)SBA	DBT	10.6	8.7	342	19.3	1.2
	4,6-DMDBT	1.3	14.3	102	15.6	0.09
ZrO ₂	DBT	12.3	4.6	440	16.5	2.7
	4,6-DMDBT	0.35	3.6	131	3.9	0.1
γ -Al ₂ O ₃	DBT	11.4	5.1	246	16.8	2.2
	4,6-DMDBT	0.54	5.9	136	6.4	0.1

Para la HDS de 4,6-DMDBT, el catalizador soportado en ZrO₂(37)SBA es el más activo ($k_1+k_2 = 17.3 \times 10^{-6} \text{ L(s g}_{\text{catalizador}})^{-1}$), el que más hidrogena el 4,6-DMDBT ($k_2 = 16.4 \times 10^{-6} \text{ L(s g}_{\text{catalizador}})^{-1}$) y el que más desulfura al intermediario ($k_3 = 159 \times 10^{-6} \text{ L(s g}_{\text{catalizador}})^{-1}$). La incorporación de ZrO₂ incrementa la HID, la desulfuración del intermediario pero no la DSD de forma importante. La constante de desulfuración directa crece con el contenido de zirconia pero la constante de hidrogenación hasta un máximo a 37 % de carga de zirconia. Sin embargo la zirconia pura (y la alúmina) presentan los valores más bajos para ambas constantes.

Los valores de k_3 , ya sea usando catalizadores de Mo o de NiMo, revelan que los productos hidrogenados del DBT son más reactivos que los productos del 4,6-DMDBT. Para ambas moléculas, el valor de k_3 crece hasta alcanzar un máximo en 37 % carga de ZrO₂ en el soporte. Sobre los cambios observados con la adición del promotor se puede decir que la HDS de DBT la promoción ocasiona diferentes cambios en función del soporte. El efecto de la promoción sobre k_1 y k_2 es más grande sobre γ -Al₂O₃ y ZrO₂. Pero en cuanto a la desulfuración de intermediarios es mucho mayor en el ZrO₂(x)SBA.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Relación entre el comportamiento catalítico y los sitios activos

Es indudable que el óptimo desempeño de los catalizadores soportados en ZrO₂-SBA-15 se debe a las características de la fase activa. En esta sección se realiza la correlación del desempeño catalítico con las pruebas de caracterización de las especies activas. Posteriormente se hace la correlación entre las características de las fases oxidadas y sulfuradas de los catalizadores. Finalmente se discute el papel de los soportes y sus características en el catalizador de HDS.

En la sección de resultados se mostró que el DBT generalmente reacciona por la ruta de DSD aunque también puede reaccionar por la ruta de HID (como en el caso del catalizador soportado en SBA de sílice). En contraste, el 4,6-DMDBT siempre reaccionó por el camino de HID. Este resultado se explica por la existencia de un tipo especial de sitios activos para cada una de las rutas [9]. Estos son sitios de hidrogenación y de hidrogenólisis ó sitios τ y σ , respectivamente, según la notación usada comúnmente en la literatura [16] (se abundó sobre estos sitios en la sección de “antecedentes”).

Las constantes de velocidad de reacción reflejan la cantidad y la calidad de los sitios activos presentes en cada catalizador. Es decir, la ruta de HDS que sigue una molécula depende de la cantidad total de sitios activos, su distribución entre sitios τ y σ en el catalizador, la actividad intrínseca de cada sitio y de estructura de la molécula misma. Todo lo anterior fue concluido de la revisión bibliográfica presentada en la sección de antecedentes. Los tres primeros factores involucrados en el comportamiento catalítico cambian en función del soporte y la presencia de promotor.

Sobre el efecto de la estructura de las dos moléculas modelo, la molécula de DBT reacciona por la ruta de DSD pero no existe razón para que no reaccione por HID. Así lo demuestran las relaciones k_1/k_2 cercanas a 1 observadas sobre los soportes tipo SBA-15 y diversos cálculos teóricos [17,18]. Esto implica que el DBT tiene acceso a la mayor cantidad de sitios activos τ y σ . Por otro lado, para la molécula de 4,6-DMDBT, con un fuerte impedimento estérico sobre el átomo de S, la hidrogenación sucede con mucha mayor facilidad que la remoción directa del azufre y reacciona prácticamente sólo en sitios τ , así lo indican las bajas relaciones k_1/k_2 calculadas para el 4,6-DMDBT utilizando cualquier catalizador y abundantes reportes bibliográficos (sección de antecedentes). Por lo anterior es posible concluir que la tendencia en cantidad total de sitios activos ($\tau + \sigma$) debe ser igual a la tendencia de actividad catalítica en HDS de DBT y la reactividad para transformar 4,6-DMDBT es un reflejo de la cantidad de sitios τ .

En el catalizador soportado sobre alúmina los sitios σ son los más abundantes y por lo tanto la ruta de reacción más favorecida es la DSD en la HDS de DBT. Lo anterior ha sido ampliamente documentado para la HDS de DBT [34,56] y fue confirmado por los resultados de actividad obtenidos en este trabajo utilizando

catalizadores tanto de Mo como de NiMo donde k_1/k_2 fue 3 y 2.2 utilizando catalizadores de Mo y NiMo respectivamente. El mismo comportamiento fue observado utilizando zirconia como soporte (k_1/k_2 fue de 3.4 y 2.2 para los catalizadores de Mo y NiMo). En contraste, sobre sílice la ligera preferencia hacia la ruta de HID en la HDS de DBT ($k_1/k_2 < 0.8$) indica que los sitios τ tienden a predominar. Cuando el catalizador (Mo o NiMo) se deposita en $ZrO_2(x)SBA-15$ se obtiene la mayor cantidad de sitios activos dado que se presentan las actividades globales (k_1+k_2) más grandes (Tablas 4.13 y 4.14).

5.2 Efecto del soporte $ZrO_2(x)SBA$ y del promotor en la cantidad y distribución de sitios activos

Las relaciones k_1/k_2 en la HDS de DBT calculadas para los catalizadores soportados en los materiales SBA-15 y $ZrO_2(x)SBA-15$ fueron iguales o menores a 1.3, lo que indica que en estos soportes la cantidad de sitios τ es comparable o mayor que la de sitios σ . De hecho, la alta hidrogenación de DBT y 4,6-DMDBT es la responsable de que el catalizador de Mo sea más activo sobre SBA-15 que sobre ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$ (el valor de la constante de hidrogenación k_2 sobre SBA_15 es $2.2 \times 10^{-6} L(s \text{ g}_{\text{Catalizador}})^{-1}$ mientras que las constantes totales k_1+k_2 sobre alúmina y zirconia son 1.2 y 2.2 $L(s \text{ g}_{\text{Catalizador}})^{-1}$). Además, los catalizadores de NiMo soportados en materiales $ZrO_2(x)SBA$ tienen una actividad total (k_1+k_2) promedio de $15.8 \times 10^{-6} L(s \text{ g}_{\text{Catalizador}})^{-1}$ y una relación k_1/k_2 de 0.7, es decir, son los más activos para transformar 4,6-DMDBT a la vez que son los que más lo hidrogenan.

Se puede discutir mejor los efectos de promotor y soporte con ayuda de la Tabla 5.1 donde se muestra el cambio de las constantes de velocidad al pasar del soporte de sílice pura (SBA-15) al soporte modificado $Zr(37)SBA$. En la Tabla 5.1 se puede observar que para el catalizador de Mo la adición de Zr al soporte aumenta las constantes de velocidad k_1 y k_2 en más de 80 %. En el caso del DBT, el incremento se da en k_1 , mientras que para el 4,6-DMDBT k_2 es la que se incrementa. Esto sugiere que la función del ZrO_2 no es aumentar la proporción de sitios a favor de un tipo u otro (DSD o HID) sino que lo aumenta en cantidades equivalentes, el aumento en sitios de DSD se refleja en el DBT que puede aprovecharlos, mientras que el aumento en sitios de HID impacta en el 4,6-DMDBT porque esta molécula reacciona en este tipo de sitios.

El efecto de la zirconia en la constante k_3 depende del tipo de catalizador. Si el catalizador no está promovido la desulfuración de productos hidrogenados no es acelerada. Si el catalizador es promovido, la presencia de zirconia sí acelera la desulfuración de intermediarios hasta 343 y 141 % para derivados de DBT y 4,6-DMDBT respectivamente. La variación de k_1 , k_2 y k_3 usando catalizadores de Mo sugiere que el papel del ZrO_2 en el soporte se limita a aumentar la cantidad de sitios activos y no afecta su actividad intrínseca. Si el efecto de la zirconia fuera el de mejorar la actividad catalítica de los sitios activos, entonces todas las constantes crecerían en la misma proporción. El hecho de que k_3 no aumente mientras la cantidad

total de sitios activos se incrementa (k_1 y k_2) se puede deber a algún problema en la interacción entre las moléculas hidrogenadas con los sitios σ en la superficie del catalizador no promovido.

Tabla 5.1. Constantes de pseudo-primer orden ($L s^{-1} g^{-1}_{\text{catalizador}} \times 10^6$) de catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y $ZrO_2(37)SBA$. Δ es el incremento (%) en las constantes de velocidad al reemplazar el soporte SBA-15 puro por el modificado con 37 % de ZrO_2 .

		Mo			NiMo		
		SBA-15	$ZrO_2(37)SBA$	Δ	SBA-15	$ZrO_2(37)SBA$	Δ
k_1	DBT	1.6	2.9	81	5.1	11.3	122
	4,6-DMDBT	0.2	0.2	0	0.7	0.9	48
k_2	DBT	2.2	2.3	5	6.9	10.2	86
	4,6-DMDBT	3.7	6.9	86	6.8	16.4	49
k_3	DBT	12	10	-17	256	477	343
	4,6-DMDBT	10.2	8.0	-22	71	159	141

Comparando los catalizadores de NiMo (Tabla 5.1) se puede observar que con la adición de ZrO_2 al soporte, en la HDS de DBT k_1 aumenta más que k_2 (122 y 86 % respectivamente) mientras que para 4,6-DMDBT los valores de k_1 y k_2 aumentan de forma similar (~48 %). La similitud en el incremento de k_1 y k_2 en la HDS de 4,6-DMDBT indica que la ZrO_2 en el soporte aumentó la cantidad de sitios activos (como en el caso del catalizador de Mo). Pero el mayor aumento en k_1 que en k_2 para la HDS de DBT indica que en el catalizador de NiMo, existe una mayor proporción de sitios de DSD que en el catalizador de Mo. Este cambio en la distribución de sitios activos sugiere que el Ni si tiene un efecto sobre el comportamiento catalítico de los sitios activos.

En la Figura 5.1 se muestran las constantes de pseudo-primer orden de las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT y DBT con respecto al contenido de ZrO_2 en el soporte. En la figura se comparan las constantes obtenidas utilizando catalizadores de NiMo soportados en materiales $ZrO_2(x)SBA$ preparados por diferentes métodos: la impregnación incipiente utilizada en este trabajo, el injertado químico reportado en la referencia [54] y el método de hidrólisis interna [96]. Se puede apreciar que la actividad del catalizador no depende del método de preparación del soporte sino del contenido de ZrO_2 en el mismo, la actividad máxima ocurre alrededor de 37 % en peso de ZrO_2 . Esta relación implica que la zirconia aumenta la cantidad de sitios activos hasta un máximo.

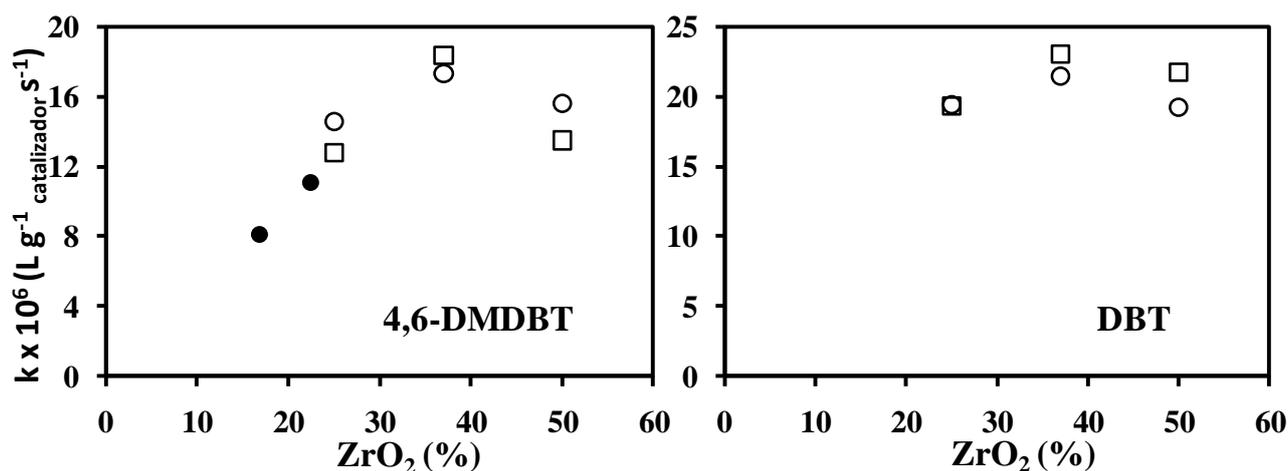


Figura 5.1. Variación de las constantes de pseudo-primer orden de las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT y DBT con respecto al contenido de ZrO₂ en el soporte. Los valores corresponden a catalizadores de NiMo soportados en materiales ZrO₂(x)SBA preparados por diferentes métodos: injertado químico (●) [54]; impregnación incipiente (○); e hidrólisis interna (□) [96].

En las Tablas 5.2 y 5.3 se muestra el incremento calculado en las constantes de velocidad de reacción al promover el catalizador. Fue evidente que los catalizadores promovidos tuvieron una actividad mayor y en consecuencia, una mayor cantidad y calidad de sitios activos que los respectivos catalizadores no promovidos. La rapidez de todas las etapas de la red de reacción tuvieron un incremento con la adición de Ni aunque el efecto de la promoción si fue dependiente de la composición del soporte.

Para la reacción de HDS de DBT, sobre los soportes SBA-15 y ZrO₂(37)SBA las constantes k_1 y k_2 aumentan en la misma proporción (~216 %). Sobre ZrO₂ y γ -Al₂O₃ el Ni provoca un aumento de k_2 del casi el doble de k_1 , 1600 contra 820 % en ZrO₂ y 1167 contra 624 % en alúmina. Para la HDS del 4,6-DMDBT el valor de k_1 aumenta más que k_2 sobre todos los soportes. Lo anterior se explica por la creación de sitios de DSD activos para el 4,6-DMDBT que provocan el aumento de k_1 para el 4,6-DMDBT.

El cambio más dramático ocurre en la constante k_3 cuyo valor se incrementa en dos o tres ordenes. Esto también indica que el Ni crea nuevos sitios σ especialmente activos para desulfurar compuestos intermediarios hidrogenados. El aumento en la competitividad del 4,6-DMDBT y de los productos hidrogenados por sitios de DSD provoca que el aumento de k_1 para el DBT sea menor al aumento de k_2 sobre ZrO₂ y γ -Al₂O₃. La respuesta de k_3 a la promoción es mucho más fuerte en el soporte ZrO₂(x)SBA (4670 y 1888 % de incremento en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT), lo cual indica que la formación de estos sitios de DSD es más fácil en este material.

La adición de Ni aumenta la actividad del catalizador en la HDS de DBT en 650 y 1300 % en zirconia y alúmina, más que en ZrO₂(37)SBA (313 %). Pero sobre este último soporte, la promoción incrementa más k_3 (4670 %) que sobre ZrO₂ y γ -Al₂O₃ (~1630 %). La razón puede ser la distribución de sitios. Sobre γ -Al₂O₃ o ZrO₂ la mayor parte de los sitios activos son sitios σ , por lo tanto los hidrogenados tienen que

competir por los mismos sitios con los reactivos iniciales (DBT, 4,6-DMDBT) y k_3 no tiene un aumento menor que sobre $ZrO_2(37)SBA$. El radio k_1/k_2 cercano a 1 en la HDS de DBT sugiere un equilibrio de sitios activos (τ y σ). Por lo tanto, sobre $ZrO_2(x)SBA$ existen muchos más sitios activos σ para la adsorción de hidrogenados dado que el DBT y el 4,6-DMDBT pueden adsorberse en los abundantes sitios τ .

Tabla 5.2. Constantes de pseudo-primer orden ($L s^{-1} g^{-1}_{catalizador} \times 10^6$) de catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y $ZrO_2(37)SBA$. Δ es el incremento (%) en las constantes de velocidad al adicionar Ni al catalizador de Mo.

		SBA-15			$ZrO_2(37)SBA$		
		Mo	NiMo	Δ	Mo	NiMo	Δ
k_1	DBT	1.6	5.1	219	2.9	11.3	290
	4,6-DMDBT	0.2	0.7	265	0.2	0.9	390
k_2	DBT	2.2	6.9	214	2.3	10.2	343
	4,6-DMDBT	3.7	6.8	84	6.9	16.4	138
k_3	DBT	12	256	2033	10	477	4670
	4,6-DMDBT	10.2	71	596	8	159	1888
k_1+k_2	DBT	3.8	11.9	213	5.2	21.5	313
	4,6-DMDBT	3.9	7.6	95	7.1	17.3	144

Tabla 5.3. Constantes de pseudo-primer orden ($L s^{-1} g^{-1}_{catalizador} \times 10^6$) de catalizadores de Mo y NiMo soportados en ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3$. Δ es el incremento (%) en las constantes de velocidad al adicionar Ni al catalizador de Mo.

		ZrO_2			$\gamma-Al_2O_3$		
		Mo	NiMo	Δ	Mo	NiMo	Δ
k_1	DBT	1.7	12.3	624	0.9	11.4	1167
	4,6-DMDBT	0.2	0.35	75	0.1	0.5	440
k_2	DBT	0.5	4.6	820	0.3	5.1	1600
	4,6-DMDBT	3.1	3.6	16	1.1	5.9	436
k_3	DBT	17	440	2687	14	246	1657
	4,6-DMDBT	4.7	131	1657	2.4	136	5567
k_1+k_2	DBT	2.2	16.5	650	1.2	16.8	1300
	4,6-DMDBT	3.3	3.9	18	1.2	6.4	433

Otros grupos de trabajo también han observado un aumento en la rapidez de los pasos de hidrogenólisis (extracción directa de S) con la promoción del catalizador de Mo usando tanto Ni como Co [20, 31]. Debido a estos resultados al promotor se la atribuye un efecto electrónico que mejora la calidad de los sitios σ y acelera la ruptura de enlaces C-S en compuestos dibenzotiofénicos.

Ya se mencionó que la actividad total (k_1+k_2) aumenta 1300 y 433 % para DBT y 4,6-DMDBT sobre $\gamma-Al_2O_3$ mientras que solo aumenta 313 y 144 %, respectivamente sobre $ZrO_2(37)SBA$. Esto claramente indica que existe un efecto del

promotor Ni más fuerte sobre alúmina que sobre $\text{ZrO}_2(37)\text{SBA}$. Esto sugiere que el ZrO_2 en el soporte y el Ni tienen un efecto promotor común: un incremento en la cantidad total de sitios activos. Sobre alúmina, el Ni incrementa la cantidad de sitios activos y modifica la actividad de estos sitios mientras que sobre $\text{ZrO}_2(37)\text{SBA}$ el ZrO_2 incrementa el número de sitios activos y el Ni solo modifica su actividad, así el efecto del Ni es menor. Por otro lado, el incremento de sitios responsables de la desulfuración de productos hidrogenados (k_3) crece mucho más en $\text{ZrO}_2(37)\text{SBA}$, lo que puede deberse a un efecto cooperativo de ambos elementos, el ZrO_2 en el soporte y el promotor. El primero maximiza la cantidad de sitios activos y el segundo les facilita la ruptura de enlaces C-S.

El efecto del Ni en la actividad total (k_1+k_2) es mayor sobre $\text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$ que sobre SBA-15, el incremento en el primero fue de 313 y 144 % para DBT y 4,6-DMDBT mientras que en SBA-15 fue de 213 y 95 %. Esto se explica por la posición del Ni en el catalizador, en SBA-15 el Ni puede formar otras fases sobre la sílice sin incorporarse al Mo. Pero en $\text{ZrO}_2(37)\text{SBA}$ el Ni se incorpora a las especies de Mo con mayor eficiencia. Esto constituye otra muestra del efecto cooperativo entre la ZrO_2 en el soporte y el Ni.

En la Figura 5.2 se presentan las constantes de velocidad de reacción k_1 y k_2 de la HDS de DBT y 4,6-DMDBT para catalizadores no promovidos (Mo) sobre diferentes soportes. En cada caso se observa que la reactividad del DBT y del 4,6-DMDBT es muy parecida usando catalizadores no promovidos, especialmente sobre SBA-15 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con una actividad total (k_1+k_2) de $\sim 3.8 \times 10^{-6} \text{ L}(\text{s g}_{\text{catalizador}})^{-1}$ y $1.2 \times 10^{-6} \text{ L}(\text{s g}_{\text{catalizador}})^{-1}$ respectivamente. Incluso, la reactividad del 4,6-DMDBT es mayor que la del DBT sobre los catalizadores con ZrO_2 (50 y 36 % sobre $\text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$ y ZrO_2 respectivamente). Para ambos compuestos se observa la misma tendencia de actividad en función del soporte: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{SBA-15} < \text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$.

En la Figura 5.3 se presentan las constantes de velocidad de reacción k_1 y k_2 de la HDS de DBT y 4,6-DMDBT para catalizadores promovidos (NiMo) sobre diferentes soportes. La adición de promotor incrementa la cantidad de ambos sitios activos. Además, con respecto a los catalizadores de Mo, el Ni modifica la tendencia de actividad dependiendo del reactivo y del soporte. Para el DBT la nueva tendencia de actividades en función del soporte es $\text{SBA-15} < \text{ZrO}_2 \approx \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$. Mientras que para el 4,6-DMDBT es $\text{ZrO}_2 < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{SBA-15} < \text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$. Ahora el DBT es más activo en todos los casos. Este cambio de tendencias pone en manifiesto la capacidad del Ni para crear mejores sitios σ . Las relaciones k_2/k_1 para DBT y 4,6-DMDBT de los catalizadores de Mo y NiMo sobre diferentes soportes presentadas en la Figura 5.4 también ilustra el aumento en la proporción de sitios σ dado que la relación k_2/k_1 disminuye en la HDS de 4,6-DMDBT después de la promoción. En la HDS de DBT esta relación crece ligeramente posiblemente porque los nuevos sitios de DSD son accesibles para el 4,6-DMDBT y compite por ellos con el DBT, entonces se incrementa ligeramente la preferencia por la ruta de HID.

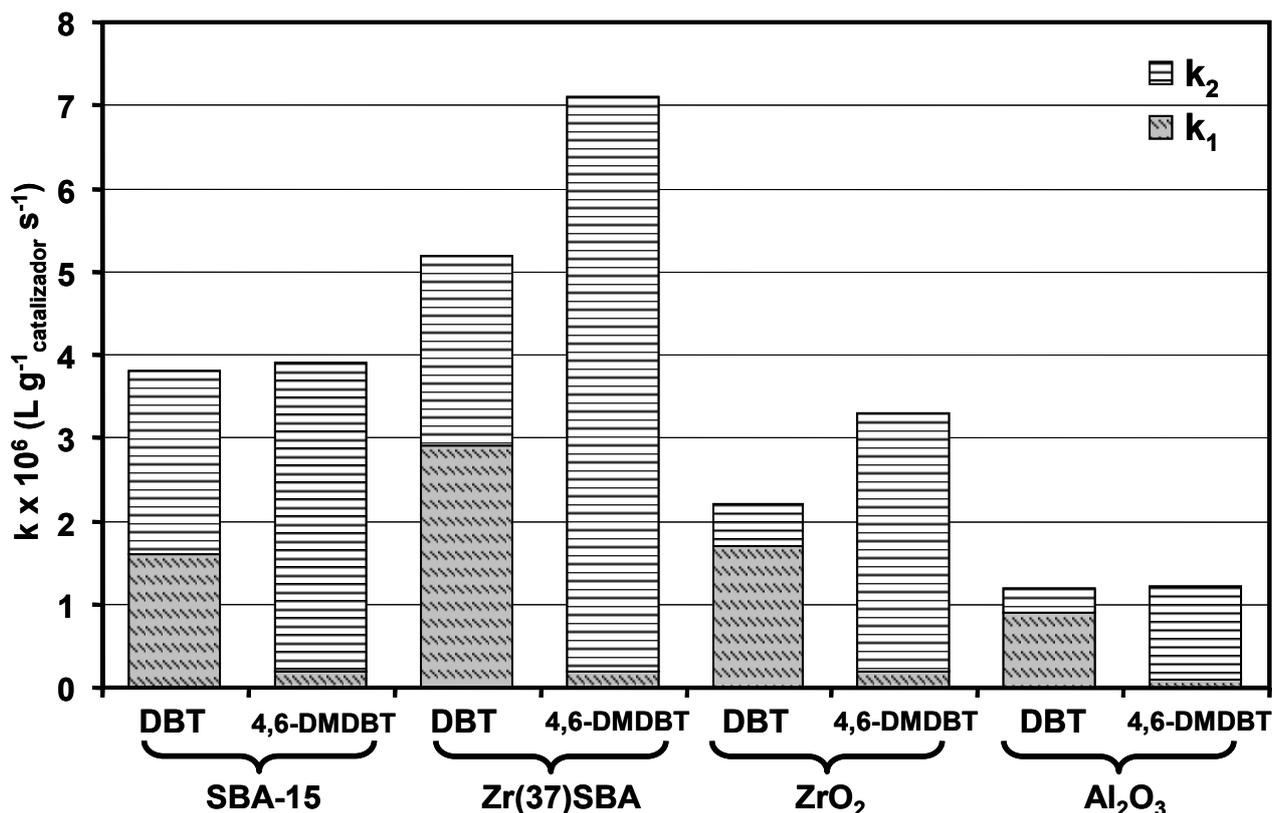


Figura 5.2. Constantes de velocidad de reacción k_1 y k_2 de la HDS de DBT y 4,6-DMDBT para catalizadores no promovidos (Mo) sobre diferentes soportes.

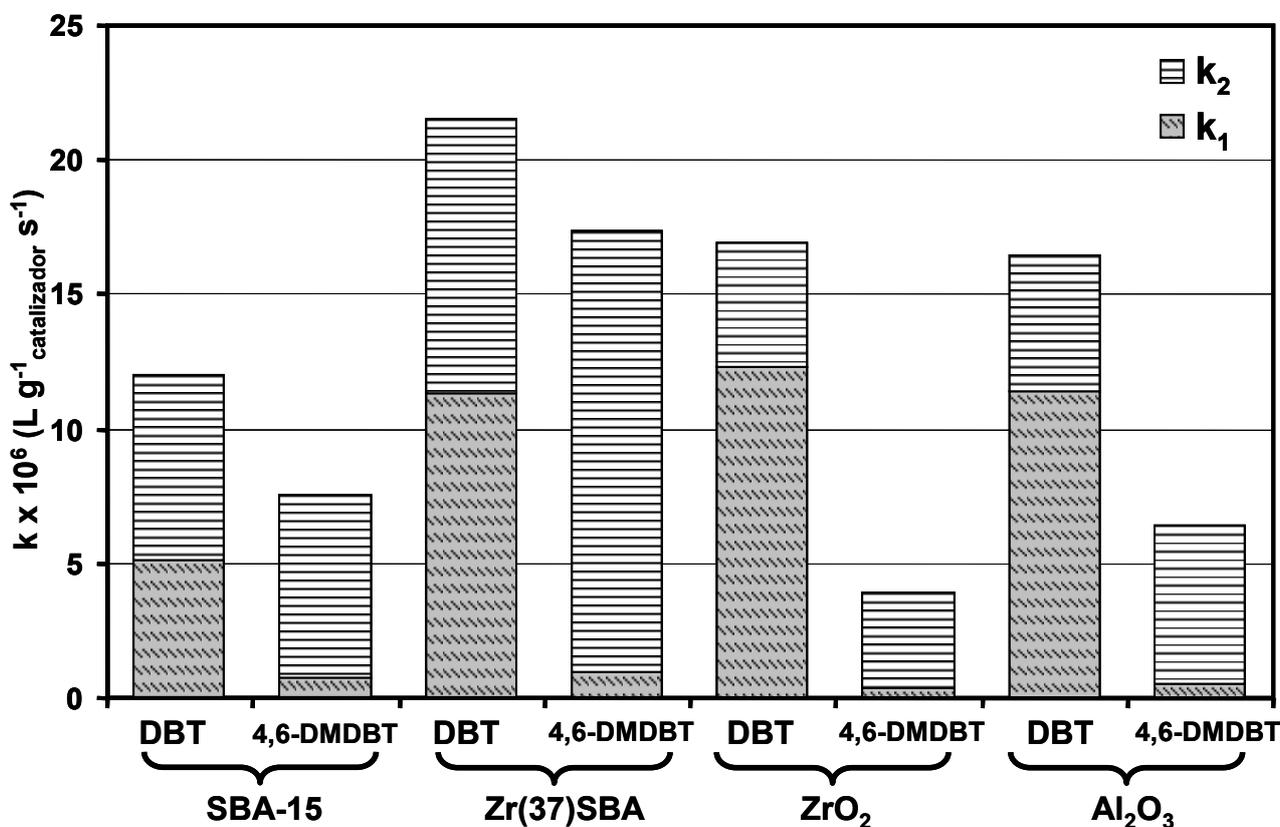


Figura 5.3. Constantes de velocidad de reacción k_1 y k_2 de la HDS de DBT y 4,6-DMDBT para catalizadores promovidos (NiMo) sobre diferentes soportes.

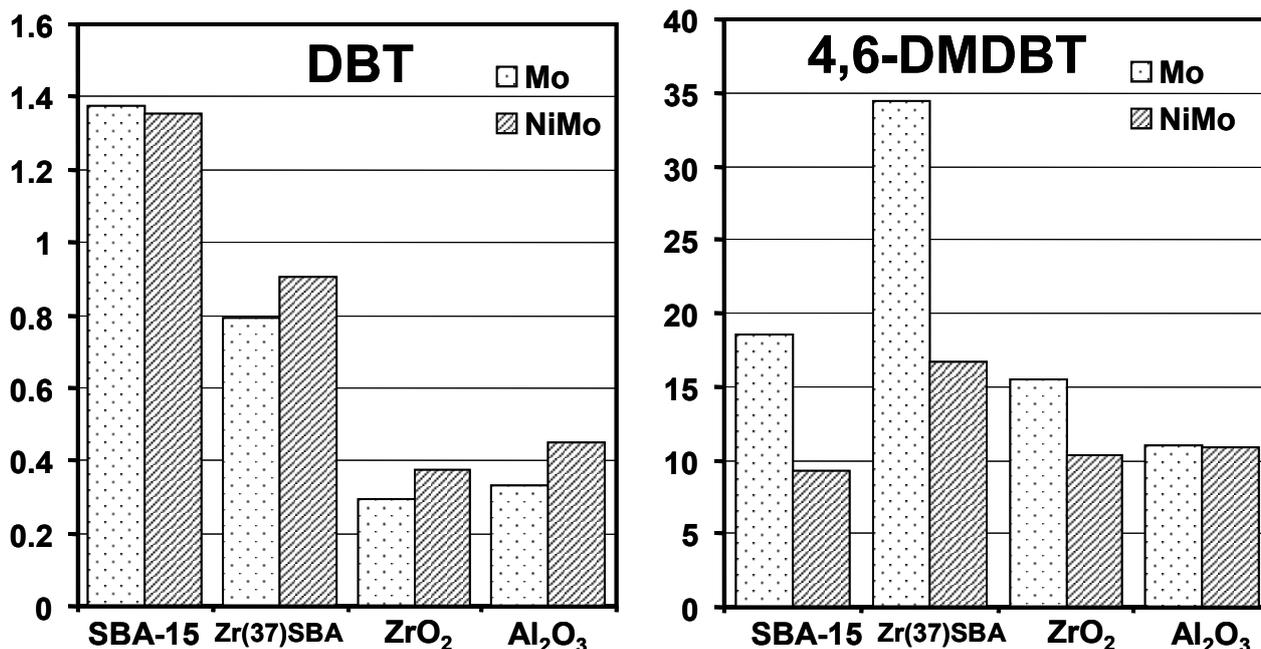


Figura 5.4. Relación k_2/k_1 para DBT y 4,6-DMDBT de los catalizadores de Mo y NiMo sobre diferentes soportes.

La conversión de cualquier de las dos moléculas por HID da como resultado compuestos hidrogenados de los cuales se debe extraer el átomo de azufre. Por lo tanto, para desulfurar completamente, el catalizador debe tener sitios de desulfuración directa que interaccionen con los intermediarios hidrogenados. Ese es precisamente el problema de los catalizadores de Mo, los cuales presentan valores de k_3 relativamente bajos, del mismo orden o un orden mayores que $k_1 + k_2$. En contraste el principal efecto del Ni es incrementar los valores de la constante k_3 en dos o tres órdenes por encima de $(k_1 + k_2)$. En las Tablas 5.2 y 5.3 se puede apreciar que la adición de Ni incrementa los valores de k_3 desde un 1657 % en la HDS de DBT, hasta 5567 % en la HDS de 4,6-DMDBT sobre γ -Al₂O₃.

Se puede inferir que la eficiencia global del catalizador en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT depende de un equilibrio entre sitios de hidrogenación y de hidrogenólisis en la superficie activa de las partículas de MoS₂. El catalizador soportado en alúmina y ZrO₂ tienen muchos sitios de DSD pero pocos sitios para HID. Por el contrario, sobre SBA-15 los sitios de hidrogenación son muy abundantes. En el caso de los catalizadores NiMo/ZrO₂(x)SBA existe a una distribución óptima de los tipos de sitios activos involucrados en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT. Sobre el soporte ZrO₂(x)SBA el catalizador de Mo tuvo la mayor cantidad de sitios activos así como un balance óptimo en la distribución de los tipos de sitios activos para llevar a cabo la transformación de DBT, y 4,6-DMDBT. Cuando el Ni es añadido, la cantidad de sitios activos es maximizada a la vez que se aumenta la rapidez de ruptura de enlaces C-S. De esta forma, el catalizador NiMo/ZrO₂(x)SBA resultó ser el mejor catalizador para convertir DBT, 4,6-DMDBT y desulfurar los compuestos hidrogenados.

5.3 Efecto de la morfología de la fase activa en la actividad catalítica

El comportamiento catalítico puede ser relacionado con la morfología de la fase activa MoS_2 observada por HRTEM. Tanto la longitud de los cristales como su nivel de apilamiento afecta a la superficie de catalizador expuesta y por lo tanto la dispersión de la fase activa y la cantidad de sitios activos. En los catalizadores promovidos, las características de la fase activa (dispersión, morfología y facilidad para ser reducida) son mucho más adecuadas para transformar las moléculas modelo que aquella de la fase activa en los catalizadores no promovidos. Por otro lado, se observó que la actividad total (k_1+k_2) para la HDS de DBT, que refleja la cantidad de sitios totales, aumenta más en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZrO_2 que en $\text{ZrO}_2(\text{x})\text{SBA}$. Esto es porque sobre el soporte $\text{ZrO}_2(\text{x})\text{SBA}$, las características del catalizador de Mo son parecidas al catalizador promovido, por ello el efecto del Ni es menor. En el otro extremo se encuentra la fase activa no promovida soportada en ZrO_2 o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuyas características deben ser inapropiadas para efectuar la reacción, por lo tanto, el Ni tiene un efecto muy grande sobre ellas y en la actividad del catalizador. El cambio de tendencias de actividad presentado en las Figuras 5.2 y 5.3 entre catalizadores soportados en zirconia, alúmina y SBA-15 al realizar la promoción con Ni sugiere que las características necesarias para transformar DBT son diferentes a las necesarias para transformar 4,6-DMDBT. Sobre el catalizador soportado en materiales $\text{ZrO}_2(\text{x})\text{SBA}$ la fase activa reúne ambas características.

El nivel de apilamiento de los catalizadores de Mo y NiMo se incrementa en el siguiente orden con respecto al soporte: $\text{ZrO}_2 \approx \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2(\text{x})\text{SBA} < \text{SBA-15}$; con valores de apilamiento (n) de $1.4 \approx 1.5 < 2.3 < 2.6$ para los catalizadores de Mo y $2.1 \approx 1.8 < 2.9 < 3.6$ para los catalizadores de NiMo, en el mismo orden. La misma tendencia se presenta en la relación k_2/k_1 de la HDS de DBT, que refleja la proporción de sitios τ calculada para los catalizadores; los valores promedio para k_2/k_1 y que están ilustrados en la Figura 5.4 son: 0.35 sobre ZrO_2 , 0.37 sobre Al_2O_3 , 0.85 sobre $\text{ZrO}_2(\text{x})\text{SBA}$ y 1.35 sobre SBA-15. En contraste, cuando se usan óxidos puros como soportes, la proporción de bifenilo (k_1 , en la HDS de DBT) es más grande donde los cristales de MoS_2 están constituidos predominantemente por una o dos capas: sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ k_1/k_2 es 3 y n es 1.5, sobre ZrO_2 k_1/k_2 es 3.4 y n es 1.4. De aquí se concluye que la cantidad de sitios τ se ve favorecida por cristales apilados mientras que la proporción de sitios de hidrogenólisis (σ) crece con la abundancia de cristales poco apilados.

Sin embargo, el grado de apilamiento no es la única variable que afecta la selectividad del catalizador. De ser así, el aumento en el apilamiento que experimentan todos los catalizadores con la promoción (del 10, 14, 6 y 58 % sobre SBA-15, $\text{ZrO}_2(25)\text{SBA}$, ZrO_2 y Al_2O_3 , Tabla 4.8) debería incrementar la proporción de sitios τ . Pero sucede lo contrario, tal y como se observó con el aumento de la constante k_3 (desde 596 % sobre SBA-15 hasta 5567 % sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la HDS de 4,6-DMDBT), etapa de reacción que necesita sitios σ . Por lo tanto, la proporción de sitios de HDS

también se ve afectada por la longitud de los cristales. La relación es que a menor longitud de los cristales mayor proporción de sitios σ .

Como una forma de expresar numéricamente la dispersión de la fase activa tomando en cuenta la morfología de los cristales de MoS_2 , en la sección de resultados se introdujeron los conceptos de fracción promedio de átomos de Mo en la superficie activa del cristal (f_{Mo}) y fracción de Mo de la superficie fuera de la primera capa (f'_{Mo}) en este apartado se hará uso de tales conceptos.

En la Figura 5.5 se presentan las correlaciones de actividad de los catalizadores de Mo con los valores de f y f' de la forma: $k_{\text{DBT}} - f_{\text{Mo}}$ y $k_{4,6\text{-DMDBT}} - f'_{\text{Mo}}$; donde k_{DBT} y $k_{4,6\text{-DMDBT}}$ son las constantes de actividad total (k_1+k_2) para DBT y 4,6-DMDBT respectivamente, observadas al utilizar catalizadores de Mo. En la Figura 5.5 se observa una correspondencia entre la dispersión del MoS_2 y la actividad de los catalizadores en HDS. Las relaciones $f'_{\text{Mo}} - k_{4,6\text{-DMDBT}}$ y $f_{\text{Mo}} - k_{\text{DBT}}$ son claras.

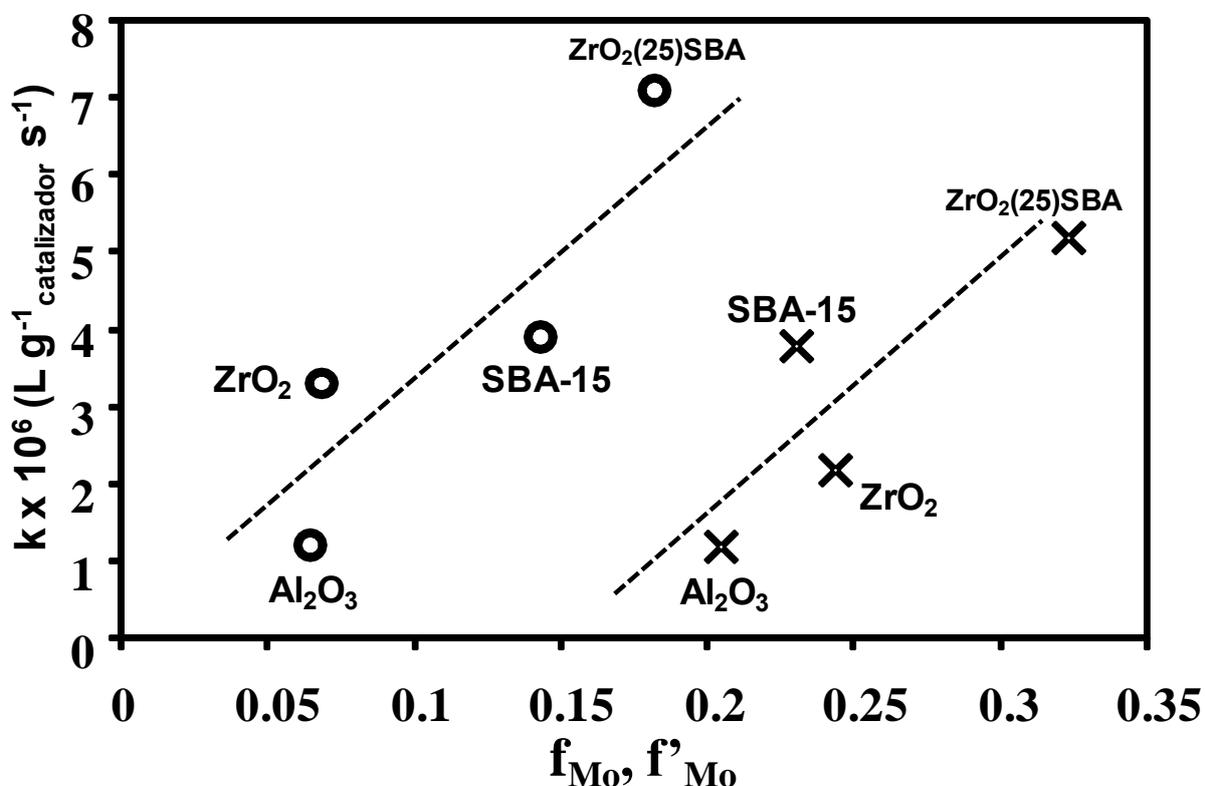


Figura 5.5. Correlaciones: $k_{\text{DBT}} - f_{\text{Mo}}$ (x) y $k_{4,6\text{-DMDBT}} - f'_{\text{Mo}}$ (o). Correspondientes a las reacciones llevadas a cabo sobre catalizadores no promovidos.

Al comparar los valores de f_{Mo} y f'_{Mo} de los catalizadores de NiMo con los respectivos resultados de actividad catalítica se encontró que las tendencias de los valores calculados para f_{Mo} concuerdan con las tendencias en la actividad total para DBT. Sin embargo la actividad catalítica para el 4,6-DMDBT sigue una tendencia diferente, la cuál quedó correlacionada con los valores de f'_{Mo} . Lo anterior se ilustra de forma clara en la Figura 5.6 que muestra las correlaciones $k_{\text{DBT}} - f_{\text{Mo}}$ y $k_{4,6\text{-DMDBT}} - f'_{\text{Mo}}$ para catalizadores de NiMo; donde k_{DBT} y $k_{4,6\text{-DMDBT}}$ son las constantes de actividad total (k_1+k_2) para DBT y 4,6-DMDBT respectivamente.

Esta diferencia se puede explicar con la interacción entre las moléculas sulfuradas y el sitio activo. Es sabido que la principal razón de la baja actividad del 4,6-DMDBT es el impedimento estérico, el cual debe ser mayor cuando los sitios activos se encuentran próximos al soporte, es decir en la primera capa del cristal de MoS_2 . De hecho Whitehurst había hecho las mismas consideraciones geométricas para explicar la diferencia de reactividades entre los sitios Co-Mo-S tipo I y tipo II [22]. Por consiguiente, mientras más átomos de Mo activos se encuentren lejos del soporte (f'_{Mo}), más alta es la actividad para 4,6-DMDBT. El DBT no tiene problemas estéricos por lo que puede interactuar con todas las capas del cristal de MoS_2 y la velocidad de su transformación es proporcional a la cantidad total de átomos de Mo activos en el cristal de MoS_2 (f_{Mo}).

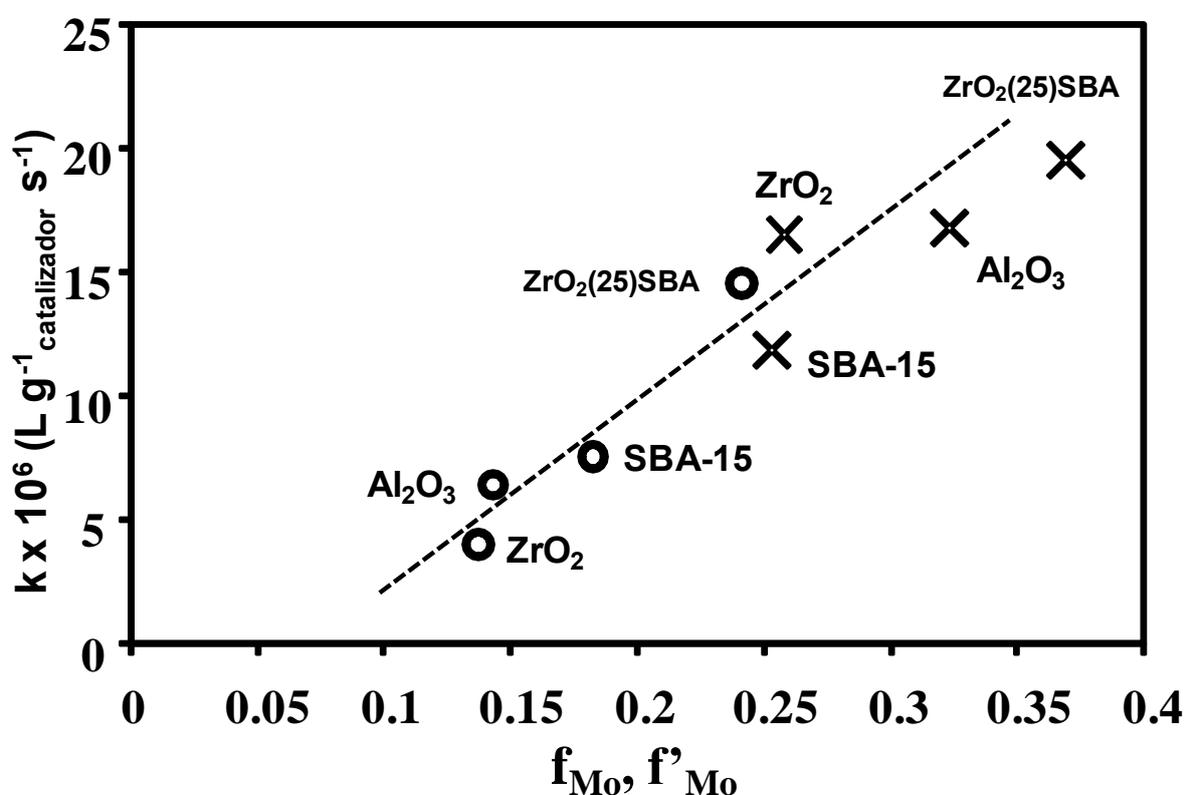


Figura 5.6. Correlaciones: $k_{\text{DBT}} - f_{\text{Mo}}$ (x) y $k_{4,6\text{-DMDBT}} - f'_{\text{Mo}}$ (o). Correspondientes a las reacciones llevadas a cabo sobre catalizadores promovidos.

En la sección anterior se observó que tanto la adición de ZrO_2 en el soporte SBA-15 como la promoción incrementan la cantidad de sitios activos. Gracias a los resultados analizados en esta sección se puede añadir que lo hacen al aumentar la dispersión de la fase activa. El Ni además incrementa la superficie accesible a las moléculas con impedimento estérico. Este efecto es mayor en el catalizador $\text{NiMo}/\text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$ donde se alcanza la mayor dispersión entre los catalizadores estudiados.

En los catalizadores de Mo, la alta fuerza de interacción entre Mo con alúmina ó zirconia es la causante de que se observen altas proporciones de Mo tetraédrico reducible solo a altas temperaturas. Esto evidencia que con interacciones fuertes se logran fases dispersas pero a la vez se vuelve más difícil activarlas. Sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZrO_2 , la fuerza de la interacción impide que el catalizador se active, como lo muestra el grado de reductibilidad α , presentado en la Tabla 5.4. Los catalizadores de Mo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZrO_2 muestran los valores más bajos (0.4 y 0.35 respectivamente).

La relación entre cristales de MoS_2 compuestos por una monocapa y el Mo tetraédrico en la fase oxidada es clara y comprensible. Clara, porque se observó que a mayor proporción de Mo tetraédrico en el catalizador oxidado (Figura 4.11), mayor proporción de partículas de MoS_2 formadas por una sola capa en el catalizador sulfurado (como sucede sobre alúmina y zirconia). Comprensible porque las especies tetraédricas son tan difíciles de sulfurar que después de la activación algunos enlaces con el soporte a través de átomos de oxígeno aún persisten en las partículas de MoS_2 . La presencia de estos enlaces son una característica de la fase activa tipo I organizada en monocapas [97]. Sea por no estar completamente sulfurado o por la posibilidad de tener bajos valores de f_{Mo} (superficie activa) o por el impedimento estérico que ocasiona la cercanía al soporte, las monocapas de MoS_2 disminuyen la actividad del catalizador no promovido por lo que un exceso en la proporción de Mo tetraédrico es indeseable. Por ejemplo el catalizador $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene una gran proporción e Mo tetraédrico, un valor de α de 0.4 (difícil de reducir), una fracción de superficie expuesta f_{Mo} de 0.2 (poco disperso) y una estimación de superficie accesible f'_{Mo} de 0.06 (poco accesible a dibenzotiofenos sustituidos) y es el menos activo con constantes totales de $1.2 \text{ L s}^{-1} \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

La adición de Ni tiene dos efectos: incrementa la proporción de especies de Mo octaédrico disperso y aumenta la facilidad de reducción. Evidencia de lo último es el decremento en la temperatura de inicia de reducción de las especies octaédricas (alrededor de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, Tabla 5.4) y aumento del grado de reductibilidad observado entre catalizadores de Mo y NiMo (α , Tabla 5.4). La proporción de especies octaédricas aumenta con la promoción con Ni y con este aumento la proporción de cristales de MoS_2 con 2 o más capas también aumenta. Esto no implica ninguna pérdida de superficie activas porque el Ni disminuye la longitud de los cristales de MoS_2 y tiene el efecto neto de aumentar la superficie expuesta en los cristales de MoS_2 : f_{Mo} aumenta con la promoción 10 % sobre SBA-15, 14 % en $\text{ZrO}_2(25)\text{SBA}$, 6 % en ZrO_2 y 58 % en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Aunque por DRX no se pudo encontrar diferencias entre los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 y $\text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$, las caracterizaciones de TPR y DRS si mostraron claras diferencias en la distribución de especies tetraédricas y octaédricas. Con las pruebas de DRS y TPR se observó que existe una mayor heterogeneidad de las especies de Mo sobre alúmina y zirconia que sobre $\text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$ -15. En TPR, los intervalos de reducción de los catalizadores soportados en $\text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$ fue más corto

que sobre el resto de los materiales (Tabla 5.4). Por otro lado, en DRS se observó que a pesar de que sobre ZrO_2 y Al_2O_3 existe una proporción muy alta de Mo tetraédrico disperso, las pocas especies de Mo octaédrico están más aglomeradas que sobre $ZrO_2(x)SBA$. Así, los resultados de DRS y TPR mostraron que la distribución de especies oxidadas sobre los materiales $ZrO_2(x)SBA$ fue más homogénea que sobre los óxidos puros y que las especies predominantes octaédricas dispersas. Esto provocó que las dimensiones de los cristales de MoS_2 tuvieran distribuciones muy estrechas.

Tabla 5.4. Grado de reducción (α) e intervalo de reducción en diferentes catalizadores en función del soporte.

Soporte	α		Intervalo de reducción ($^{\circ}C$)	
	Mo	NiMo	Mo	NiMo
SBA-15	0.50	0.54	420-1000	340-1000
$ZrO_2(25)SBA$	0.48	0.58	380-810	290-800
$ZrO_2(37)SBA$	0.49	0.59	350-820	290-800
$ZrO_2(50)SBA$	0.51	0.58	320-820	300-800
ZrO_2	0.35	0.37	300-800	260-800
$\gamma-Al_2O_3$	0.40	0.51	300-1000	300-950

En conclusión, la dependencia de sitios activos con la morfología de los cristales de MoS_2 en forma general sería: la proporción de sitios τ (sitios τ / (sitios τ + sitios σ)) crece con el aumento en todas las dimensiones del cristal y la proporción de sitios σ crece con la disminución en las dimensiones del cristal. Esta dependencia, así como la supuesta baja actividad de las primeras capas en los cristales de MoS_2 para convertir 4,6-DMDBT se puede explicar en términos de la geometría de las moléculas. La adsorción en sitios σ requiere una disposición de las moléculas en el espacio perpendicular al catalizador y, en teoría, una sola vacancia de azufre, es decir poco espacio. En contraste, la adsorción en sitios τ requiere que la molécula se encuentre paralela a la superficie y para poder adsorberse debe interactuar con más de una vacancia de azufre [98]. El DBT y el 4,6-DMDBT cubren un área de más de $8 \times 12 \text{ \AA}^2$. De lo anterior resulta que la adsorción en sitios τ requiere mucho más espacio que la adsorción σ y consecuentemente el aumento en las dimensiones de los cristales de MoS_2 aumentaría la posibilidad de adsorción plana de la molécula de DBT o 4,6-DMDBT, lo que resulta en el aumento de la proporción de sitios τ .

Sobre SBA-15 los cristales de MoS_2 pueden ser muy grandes, al contrario en alúmina y zirconia los cristales son muy poco apilados. La fase activa depositada sobre el material $ZrO_2(x)SBA$ tiene apilamientos intermedios y las longitudes más cortas entre los catalizadores estudiados. Esto conlleva a un máximo en la fracción de superficie activa y accesible (por consecuencia en la cantidad total de sitios activos) y a un balance de sitios τ y σ óptimo para llevar a cabo la hidrogenación de DBT, de 4,6-DMDBT y al mismo tiempo la extracción de azufre de compuestos hidrogenados y del mismo DBT de forma eficiente. En el análisis cinético, se observaron solo ligeras

diferencias entre los resultados de actividad de los catalizadores soportados en los diversos materiales $ZrO_2(x)SBA$ aunque si se encontró un máximo en la conversión de ambas moléculas sobre el soporte con 37 % de zirconia. Esto sugiere que la distribución y dispersión de especies de Mo debe alcanzar condiciones óptimas sobre dicho soporte.

5.5 Efecto del soporte $ZrO_2(x)SBA$ en las especies de Mo

Todo el análisis anterior pone en evidencia la importancia del soporte porque no solo influye en las características de las especies de Mo sino en el efecto promotor del Ni. Para ser un buen soporte un material debe poseer, además de la estabilidad necesaria, propiedades texturales adecuadas y una interacción adecuada con la fase activa. El SBA-15 es un material con área específica muy grande, bajo ciertas condiciones de síntesis, el catalizador de Mo soportado en SBA-15 puede ser más activo que el soportado en $\gamma-Al_2O_3$ gracias a sus propiedades texturales [68]. Pero en general, tiene una baja interacción con las especies activas. Por ello sobre SBA-15 aparecen las especies de Mo (tanto oxidadas como sulfuradas) más aglomeradas. La alúmina y la zirconia son el caso contrario, tienen una interacción muy fuerte con el catalizador lo que origina altas dispersiones pero bajas propiedades texturales. Dada la pequeña área superficial de estos óxidos, su capacidad dispersante se ve rebasada por la cantidad de Mo y se forman especies aglomeradas (no necesariamente cristalinas). El resultado es básicamente el mismo: una distribución muy heterogénea en las especies de Mo (oxidadas y sulfuradas).

Un parámetro adecuado para medir la capacidad dispersante de un soporte es la concentración máxima de átomos de Mo por nm^2 de material que pueden ser introducidos sin la aparición de fases cristalinas de MoO_3 . Esta concentración es comúnmente llamada de monocapa y se ha reportado ser entre 0.8 y 1 en SiO_2 [99,100], 4.3 en ZrO_2 y 4.6 en $\gamma-Al_2O_3$ [99,101]. Estos valores fueron determinados utilizando la técnica de caracterización de espectroscopia laser Raman que es mucho más sensible a la presencia de especies cristalinas que la DRX. Cuando se utiliza la técnica de DRX para determinar la aparición de especies aglomeradas de MoO_3 los valores resultan más altos porque la técnica detecta la presencia de cristales mayores a 5 nm. Wang et al. [102] encontraron un valor de monocapa de Mo sobre alúmina de 5.7 átomos de Mo por nm^2 , mientras que Chary et al. [103] determinaron el valor de 10 átomos de Mo/ nm^2 para la monocapa sobre ZrO_2 . En cuanto al material SBA-15 modificado con 23 % en peso de zirconia, se detectó la presencia de fases aglomeradas de MoO_3 solo a concentraciones de 1.9 átomos de Mo/ nm^2 o mayores [104]. En la Tabla 5.5 se muestran la concentración de átomos de Mo/ nm^2 en los catalizadores utilizados en el presente trabajo. Dicha concentración se calculó utilizando el área superficial (S_{BET}) de los soportes de acuerdo a la expresión (5.1).

$$\left(\frac{12 \text{ g de MoO}_3}{85 \text{ g de soporte}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{144 \text{ g de MoO}_3}\right) \left(\frac{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos de Mo}}{1 \text{ mol de MoO}_3}\right) \left(\frac{1 \text{ g de soporte}}{S_{\text{BET}} \text{ de soporte m}^2}\right)$$

$$\left(\frac{1 \text{ m}}{10^9 \text{ nm}}\right)^2 = \frac{\text{Átomos de Mo}}{\text{nm}^2 \text{ soporte}} \quad (5.1)$$

En la Tabla 5.5 se observa que las concentraciones de átomos de Mo/nm² sobre SBA-15 y zirconia son prácticamente los valores de monocapa reportados en la literatura: 0.8 y 10 átomos de Mo por nm² respectivamente. Esto sugiere que la capacidad dispersante de los soportes SBA-15 y zirconia esta siendo rebasada a las concentraciones de Mo utilizadas para este estudio. Así lo demuestran los resultados de DRX para el catalizador sobre SBA-15 y los resultados de TPR y DRS UV-Vis para el catalizador sobre ZrO₂; en los resultados de TPR del catalizador Mo/ZrO₂ se observaron dos picos atribuibles a fases cristalinas y en DRS UV-Vis el borde de absorción indicó la presencia de especies octaédricas aglomeradas. En el caso del catalizador soportado en alúmina, la concentración usada en este trabajo es de 2.9 átomos de Mo/nm², lo cual esta muy por debajo del valor de la monocapa reportada en la literatura utilizando cualquiera de las dos técnicas (4.6 y 5.7 átomos de Mo/nm² por Raman y DRX respectivamente), por lo que se concluye que las especies octaédricas de Mo detectadas por DRS UV-Vis y TPR deben tratarse de especies poliméricas no cristalinas. La concentración de átomos de Mo en los soportes ZrO₂(x)SBA esta por debajo del posible valor de la monocapa (< 1.9 átomos de Mo/nm²) por lo que no es probable la aglomeración de especies de Mo octaédrico en fases cristalinas.

Tabla 5.5. Concentración de átomos de Mo por nm² en los catalizadores utilizados en este trabajo.

Mo/SBA-15	0.8
Mo/ZrO ₂ (25)SBA	1.0
Mo/ZrO ₂ (37)SBA	1.2
Mo/ZrO ₂ (50)SBA	1.5
Mo/ZrO ₂	10.0
Mo/γ-Al ₂ O ₃	2.9

El ZrO₂(x)SBA es un material que combina las importantes características texturales del material meso-estructurado con la fuerza de interacción de la zirconia. Por la determinación de punto isoeléctrico fue posible establecer que para todos los soportes ZrO₂(x)SBA, el área específica de ZrO₂ es siete veces mayor que el área de la zirconia pura preparada en este estudio. Dado que más del 80 % de la superficie en los soportes está cubierta con zirconia, es posible afirmar que la mayor parte de las especies de Mo están depositadas sobre las regiones de ZrO₂. Esto explica la similitud de las señales de reducción producidas por las especies de Mo tetraédricas sobre las muestras que contienen ZrO₂. Sin embargo, los materiales ZrO₂(x)SBA proveen una

gran superficie de zirconia que permite dispersar las especies octaédricas, en contraste a lo que sucede sobre zirconia (o alúmina). El valor de monocapa tan bajo calculado para el material SBA-15 modificado con 23 % en peso de zirconia (1.9 átomos de Mo/nm² contra 10 átomos de Mo/nm² sobre ZrO₂) se puede deber a las especies de Mo depositadas en las regiones de sílice en la superficie del material, estas especies se aglomeran con mucha mayor facilidad.

Si en los materiales ZrO₂(x)SBA, el Mo se deposita prácticamente en regiones cubiertas por ZrO₂, la pregunta que surge inmediatamente es el porque se observa la formación de especies de Mo octaédrico disperso en lugar de tetraédrico en los catalizadores oxidados; o la aparición de cristales de MoS₂ de dos o más capas en lugar de monocapas de MoS₂ como cabría esperar sobre una superficie de zirconia. El origen de esto no puede ser la pequeña fracción de Mo depositada en regiones de sílice porque la distribución de características de los cristales de MoS₂ en el soporte ZrO₂(x)SBA sería heterogénea. La respuesta se encuentra en las características de la superficie de los soportes. La zirconia pura está compuesta por partículas grandes con una superficie continua de ZrO₂, en tales condiciones se ha reportado una densidad de grupos OH de 5.8 por nm² [105]. Esta densidad en el soporte propicia la aparición de especies tetraédricas de Mo en el catalizador. En los materiales ZrO₂(x)SBA las características de la zirconia dependen de la carga: a bajas cantidades de ZrO₂ aparecen especies altamente dispersas, al aumentar la carga aparecen también partículas pequeñas de zirconia dentro de los poros y a cargas altas coexisten con estas dos, partículas grandes alojadas en la superficie externa de la estructura porosa [74]. Las pequeñas regiones de ZrO₂ están aisladas unas de otras, la densidad de grupos OH debe ser menor que en la zirconia másica y eso limita la formación de especies de Mo tetraédricas e induce la formación de especies de Mo octaédrico. La abundancia de estas regiones de ZrO₂ repartidas en la gran superficie del SBA-15 impide que los agregados de Mo octaédrico crezcan hasta formar aglomerados.

Otro punto sobresaliente es que las características del Mo depositado en los materiales ZrO₂(x)SBA con 37 y 50 % son muy parecidas. De lo que se deduce que la carga de ZrO₂ en el soporte y en el intervalo estudiado no tiene un efecto significativo sobre las características del Mo depositado. La actividad máxima que señala hacia un óptimo en dispersión de especies sulfuradas y oxidadas de Mo (sobre el soporte con 37 % de zirconia) puede explicarse de dos formas. Puede estar relacionado con la cobertura máxima contenido de zirconia en el SBA-15: si las especies más activas están depositadas sobre los dominios de zirconia es evidente que el soporte con el área de zirconia más grande es el más efectivo. La otra razón en el máximo de actividad puede ser que a cargas muy grandes de ZrO₂ en el soporte (50 %) el aumento en la densidad del material provoca la aglomeración de especies de Mo por la pérdida de propiedades texturales específicas en el catalizador (la concentración de átomos de Mo/nm² crece de 1.2 en el material ZrO₂(37)SBA a 1.5 sobre ZrO₂(50)SBA).

Evidentemente no se requiere de ningún efecto electrónico para explicar la dependencia de las propiedades morfológicas y catalíticas observadas en los soportes ZrO₂(x)SBA. De hecho, todo posible efecto electrónico del soporte sobre las especies

de Mo queda descartado dado que el comportamiento catalítico depende de la concentración no de las características de la zirconia en el soporte, como se mostró en la Figura 5.1. Los métodos de injertado químico produce especies de ZrO_2 con la máxima dispersión posible. La impregnación incipiente provoca la aparición de especies cristalinas de ZrO_2 a cargas mayores de 25 % en peso. Finalmente la hidrólisis interna evita la formación de ZrO_2 cristalino a cargas tan altas como 50 %. De existir un efecto electrónico, los métodos de incorporación de ZrO_2 tendrían un efecto mayor sobre el catalizador.

5.6 Consideraciones finales sobre los sitios activos

Se observó que entre los catalizadores de Mo, la actividad catalítica puede explicarse por la dispersión y morfología de la fase activa. Lo mismo fue observado entre los catalizadores de NiMo. por lo que se puede concluir que la proporción de sitios activos (σ y τ) depende de la morfología de la fase activa. La única diferencia entre las cualidades intrínsecas de los sitios activos se encuentra entre catalizadores de Mo y NiMo, es decir, los sitios activos no promovidos son diferentes de los sitios activos promovidos. Los promovidos en general funcionan mejor y pueden efectuar el rompimiento de los enlaces C-S con mucha mayor rapidez.

Por lo tanto en un catalizador (sea promovido o no), los sitios son básicamente los mismos: vacancias de S. La función de estas vacancias (HID o DSD) depende la cercanía de otras vacancias, su posición en el catalizador y la molécula que se aproxime a él. El número de vacancias adyacentes cambia en función de los compuestos que se encuentren adsorbidos en la superficie (H_2S , H_2 , reactivos o productos) en un momento dado. La molécula que se acerca a un sitio también cambia con el tiempo, por lo tanto, los sitios son interconvertibles pero su habilidad para efectuar una función catalítica (HID o DSD) depende en gran medida de su posición en el cristal de MoS_2 .

6. CONCLUSIONES

Entre todos los catalizadores estudiados, los soportados en materiales $ZrO_2(x)$ SBA-15 fueron los mejores catalizadores en la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. Con esto se demostró que los catalizadores de NiMo soportados en materiales SBA-15 modificados con ZrO_2 poseen las características adecuadas para efectuar la HDS de DBT y 4,6-DMDBT de forma simultánea con lo cual se confirmó la hipótesis propuesta.

Los resultados de actividad catalítica fueron sometidos a un estudio cinético y correlacionados con los resultados de caracterización de catalizadores (Mo y NiMo) y soportes. De esta forma se cumplió con el objetivo de efectuar un estudio fundamental del sistema catalítico NiMo/ ZrO_2 -SBA-15 en reacciones de HDS profunda y se hicieron avances importantes en el esclarecimiento de los efectos de la zirconia en el soporte y del promotor Ni. Las conclusiones del trabajo se enlistan a continuación.

- El método de impregnación incipiente produjo materiales $ZrO_2(x)$ SBA-15 cuyas características variaron en función del contenido de ZrO_2 . A cargas por debajo de 37 % en peso, la introducción de zirconia no afecta las propiedades porosas del material original. El decremento de las propiedades texturales específicas es debido al aumento de la densidad. A cargas de zirconia de 37 % o mayores aparecen cristales de ZrO_2 que provocan taponamientos de poros que provocan un acelerado decremento de las propiedades texturales y estructurales del material original.
- Se observó que las características de las especies de Mo oxidadas influyen sobre la morfología y la dispersión de especies sulfuradas. Las especies de Mo tetraédrico en los catalizadores oxidados son precursoras de las monocapas de MoS_2 en los catalizadores sulfurados. Mientras que las especies de Mo octaédrico son precursoras de los cristales de MoS_2 apilados. Distribuciones homogéneas de especies de Mo oxidadas (sobre los materiales $ZrO_2(x)$ -SBA-15) dieron lugar a distribuciones homogéneas de especies de Mo sulfurado. Distribuciones heterogéneas de especies de Mo oxidadas originaron distribuciones heterogéneas de especies de Mo sulfurado (por ejemplo sobre SBA-15).
- La alta actividad observada de los catalizadores (Ni)Mo/ $ZrO_2(x)$ -SBA-15 se debe a la morfología de los cristales de MoS_2 (fase activa): longitudes más cortas y apilamientos intermedios en comparación con lo observado en el resto de los catalizadores. Estas características optimizan la cantidad de átomos de Mo en la superficie expuesta y la cantidad de sitios activos accesibles para ambas moléculas (DBT y 4,6-DMDBT) por cristal de MoS_2 . Adicionalmente, la proporción de cristales de MoS_2 con las características mencionadas es muy alta dadas las distribuciones homogéneas de longitud y apilamiento de los cristales.
- La capa de MoS_2 adyacente al soporte es poco activa en HDS de 4,6-DMDBT por impedimento estérico. Diversos autores ya habían sugerido lo mismo [22, 106] pero no existían estudios de HDS simultánea ni correlaciones cuantitativas.

- El promotor Ni tiene varias funciones: aumenta la proporción de especies octaédricas de Mo fáciles de reducir en el catalizador oxidado y dispersa las fases de Mo: disminuye la cantidad de MoO_3 aglomerado en los catalizadores oxidados y reduce la longitud de los cristales de MoS_2 aumentando la fracción de átomos de Mo en la superficie activa. También se encontró un efecto electrónico del Ni que consiste en crear nuevos sitios de DSD (σ) especialmente activos para eliminar azufre de los derivados hidrogenados de DBT y 4,6-DMDBT. Esto fue evidenciado por el estudio cinético en el cual se observó un aumento significativo en el valor de k_3 con la adición de Ni.
- Los soportes $\text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$ aportan al catalizador altas propiedades texturales y una gran superficie de ZrO_2 cuya interacción con la fase activa es más fuerte que la de sílice pura. Estas características de los materiales $\text{ZrO}_2(x)\text{SBA}$ otorgan a la distribución de especies de Mo la uniformidad observada y a los cristales de MoS_2 sus características morfológicas particulares. Estas características particulares producen un máximo de dispersión de la fase de MoS_2 y en la superficie activa y accesible para los compuestos refractarios lo cual constituye un efecto promotor geométrico.
- El estudio cinético realizado demostró que las constantes de velocidad k_1 y k_2 cambian de la misma forma al adicionar ZrO_2 al soporte. Este resultado indica que el efecto de la ZrO_2 no incluye un efecto en la actividad intrínseca de cada sitio activo. También queda descartado todo efecto electrónico al comprobarse que la actividad del catalizador depende del contenido de zirconia en el soporte, no de las características de dicha zirconia.
- Se encontró un máximo en actividad de HDS de ambas moléculas sobre el soporte $(\text{Ni})\text{Mo}/\text{ZrO}_2(37)\text{SBA}$. Este máximo está relacionado con el área específica de ZrO_2 que también alcanza un máximo a 37 % de carga de ZrO_2 en el SBA-15. Por lo que se puede hablar de un efecto doble o cooperativo de la zirconia en el soporte y el promotor: el ZrO_2 en el soporte maximiza la dispersión mientras el Ni mejora la accesibilidad y calidad de los sitios activos.
- Los sitios catalíticos son interconvertibles pero su posición en el cristal de MoS_2 influye de forma importante en su funcionalidad.

7. REFERENCIAS

- 1 Speight J. G., The chemistry and technology of petroleum, Ed. M. Dekker, 3^{ra} Ed., New York, 1999, 918 pp.
- 2 Chow P. S., Petroquímica y sociedad, Fondo de cultura económica, México, 2000, 190 pp.
- 3 Hsu C., Robinson P., Practical Advances in Petroleum Processing, Springer, USA, 2006, 866 pp.
- 4 Prada S., “Special report: Global refining catalyst industry will achieve strong recovery by 2005”, *Oil Gas J.*, 81 (2002) 48-56.
- 5 Knudsen K., Cooper B., Topsøe H., “Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel”, *Appl. Catal. A*, 189 (1999) 205-215.
- 6 Song C., Hsu C., Mochida I., Chemistry of diesel fuels, Taylor & Francis, New York, 2000, 294 pp.
- 7 Song C., Ma X., “New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization”, *Appl. Catal. B*, 41 (2003) 207-238.
- 8 Ma X., Sakanishi K., Isoda T., Mochida I., “Hydrodesulfurization Reactivities of Narrow-Cut Fractions in a Gas Oil”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 748-754.
- 9 Ma X., Sakanishi K., Isoda T., Mochida I., “Quantum Chemical Calculation on the Desulfurization Reactivities of Heterocyclic Sulfur Compounds”, *Energy Fuels*, 9 (1995) 33-37.
- 10 Song C., “An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel”, *Catal. Today*, 86 (2003) 211-263.
- 11 Topsøe H., Clausen B., Massoth F., Hydrotreating catalysis science and technology, Springer, Germany, 1996, 310 pp.
- 12 Sakanishi K., Nagamatsu T., Mochida I., Whitehurst D., “Hydrodesulfurization kinetics and mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo catalyst supported on carbon”, *J. Mol. Catal. A*, 155 (2000) 101-109.
- 13 Grimblot J., “Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)–MoS₂ supported hydroprocessing catalysts”, *Catal. Today*, 41 (1998) 111-128.
- 14 Lauritsen J., Helveg S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Clausen B., Topsøe H., Besenbacher F., “Atomic-Scale Structure of Co-Mo-S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts”, *J. Catal.*, 197 (2001) 1-5.
- 15 Byskov L., Hammer B., Norskov J., Clausen B., Topsøe H., “Sulfur bonding in MoS₂ and Co-Mo-S structures”, *Catal. Lett.*, 47 (1997) 177-182.
- 16 Vanrysselberghe V., Froment G., “Kinetic modeling of hydrodesulfurization of oil fractions: light cycle oil”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 4231-4240.
- 17 Yang H., Fairbridge C., Zbigniew R., “Adsorption of dibenzothiophene derivatives over a MoS₂ nanocluster - A density functional theory study of structure – Reactivity Relations”, *Energy Fuels*, 17 (2003) 387-398.
- 18 Valencia Mendoza D. G., Hidrodesulfuración profunda: estudio teórico y experimental, Tesis (Licenciatura en Química), México, 2007, 126 pp.

- 19 Kasztelan S., "A descriptive model of surface sites on molybdenum(tungsten) disulfide particles", *Langmuir*, 6 (1990) 590-595.
- 20 Bataille F., Lemberton J., Michaud P., Pérot G., Vrinat M., Lemaire M., Schulz E., Breyse M., Kasztelan S., "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism", *J. Catal.*, 191 (2000) 409-422.
- 21 Vrinat M., Bacaud R., Laurenti D., Cattenot M., Escalona N., Gamez S., "New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts", *Catal. Today*, 107-108 (2005) 570-577.
- 22 Whitehurst D., Isoda T., Mochida I., "Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds", *Adv. Catal.*, 42 (1998) 345-471.
- 23 Topsøe H., Topsøe N., Sorensen O., Candia R., Clausen B., Kalesoe S., Pedersen E., "Role of promoter atoms in C-Mo and Ni-Mo catalysts", *Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Prepr.*, 28 (1983) 1252-2154.
- 24 Topsøe H., Clausen B., "Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts", *Appl. Catal.*, 25 (1986) 273-293.
- 25 Cho A., Lee J., Koh J., Wang A., Moon S., "Performance of NiMoS/Al₂O₃ prepared by sonochemical and chemical vapor deposition methods in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene", *Green Chem.*, 9 (2007) 620-625.
- 26 Chianelli R., "Fundamental studies of transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 26 (1984) 361-393.
- 27 Daage M., Chianelli R., "Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model", *J. Catal.*, 149 (1994) 414-427.
- 28 Vrinat M., Breyse M., Geantet C., Ramírez J., Massot F., "Effect of MoS₂ morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts", *Catal. Lett.*, 26 (1994) 25-35.
- 29 Massoth F., Muralidhar G., Shabtai J., "Catalytic functionalities of supported sulfides : II. Effect of support on Mo dispersion", *J. Catal.*, 85 (1984) 53-62.
- 30 Hensen E., Kooyman P., van der Meer Y., van der Kraan A., de Beer V., van Veen J., van Santen R., "The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles", *J. Catal.*, 199 (2001) 224-235.
- 31 Berhault G., De la Rosa M., Mehta A., Yácaman M., Chianelli R., "The single-layered morphology of supported MoS₂-based catalysts—The role of the cobalt promoter and its effects in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Appl. Catal. A*, 345 (2008) 80-88.
- 32 Bouwens S., van Zon F., Van Dijk M., Van der Kraan A., De Beer V., Van Veen J., Koningsberger D., "On the Structural Differences Between Alumina-Supported Comos Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported Comos Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS", *J. Catal.*, 146 (1994) 375-393.

- 33 Pawelec B., Navarro R., Campos-Martin J., Lopez Agudo A., Vasudevan P., Fierro J., "Silica–alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization", *Catal. Today*, 86 (2003) 73-85.
- 34 Houalla M., Nag N., Broderick D., Gates B., "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene acatlyzed by sulfide CoO-MoO₃ γ-Al₂O₃: the reaction network", *AIChE J.*, 24 (1978) 1015-1021.
- 35 Sakashita Y., Araki Y., Honna K., Shimada H., "Orientation and morphology of molybdenum sulfide catalysts supported on titania particles, observed by using high-resolution electron microscopy", *Appl. Catal. A*, 197 (2000) 247-253.
- 36 Murali Dhar G., Srinivas B., Rana M., Kumar M., Maity S., "Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts—a review", *Catal. Today*, 86 (2003) 45-60.
- 37 Ji Y., Afanasiev P., Vrinat M., Li W., Li C., "Promoting effects in hydrogenation and hydrodesulfurization reactions on the zirconia and titania supported catalysts", *Appl. Catal. A*, 257 (2004) 157-164.
- 38 Bej S., Maity S., Turaga U., "Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies", *Energy Fuels*, 18 (2004) 1227-1237.
- 39 Saih Y., Segawa K., "Tailoring of alumina surfaces as supports for NiMo sulfide catalysts in the ultra deep hydrodesulfurization of gas oil: case study of TiO₂-coated alumina prepared by chemical vapor deposition technique", *Catal. Today*, 86 (2003) 61-72.
- 40 Ramírez J., Cedeño L., Busca G., "The Role of Titania Support in Mo-Based Hydrodesulfurization Catalysts", *J. Catal.*, 184 (1999) 59-67.
- 41 Leliveld R., Van Dillen A., Geus J., Koningsberger D., "The Sulfidation of γ-Alumina and Titania Supported (Cobalt) Molybdenum Oxide Catalysts Monitored by EXAFS", *J. Catal.*, 171 (1997) 115-129.
- 42 Coulier L., Van Veen J., Niemantsverdriet J., "TiO₂-Supported Mo Model Catalysts: Ti as Promoter for Thiophene HDS?", *Catal. Lett.*, 79 (2002) 149-155.
- 43 Ramirez J., Fuentes S., Diaz G., Vrinat M., Breysse M., Lacroix M., "Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt—molybdenum catalysts : Comparison of Alumina-, Silica-Alumina- and Titania-Supported Catalysts", *Appl. Catal.*, 52 (1989) 211.
- 44 Yamaguchi T., "Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support", *Catal. Today*, 20 (1994) 199-218.
- 45 Afanasiev P., Cattenot M., Geantet C., Matsubayashi N., Sato K., Shimada S., "(Ni)W/ZrO₂ hydrotreating catalysts prepared in molten salts", *Appl. Catal. A*, 237 (2002) 227-237.
- 46 Kaluža L., Zdražil M., "Preparation of zirconia-supported hydrodesulphurization catalysts by water-assisted spreading", *Appl. Catal. A*, 329 (2007) 58-67.

- 47 Vrinat M., Breysse M., Geantet C., Ramirez J., Massoth F., "Effect of MoS₂ morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts", *Catal. Lett.*, 26 (1994) 25-35.
- 48 D'Souza L., Suchopar A., Zhu K., Balyozova D., Devadas M., Richards R., "Preparation of thermally stable high surface area mesoporous tetragonal ZrO₂ and Pt/ZrO₂: An active hydrogenation catalyst", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 88 (2006) 22-30.
- 49 Damyanova S., Petrov L., Centeno M., Grange P., "Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on ZrO₂-Al₂O₃ and ZrO₂-SiO₂ carriers", *Appl. Catal. A*, 224 (2002) 271-284.
- 50 Landau M., Vradman L., Wolfson A., Rao P., Herskowitz, M., "Dispersions of transition-metal-based phases in mesostructured silica matrixes: Preparation of high-performance catalytic materials", *C. R. Chimie*, 8 (2005) 679-691.
- 51 Kostova N., Spojakina A., Jiratova K., Solcova O., Dimitrov L., Petrov L., "Hexagonal mesoporous silicas with and without Zr as supports for HDS catalysts", *Catal. Today*, 65 (2001) 217-223.
- 52 Guo Y., Dong Z., "Well-dispersed ceria-promoted sulfated zirconia supported on mesoporous silica", *Catal. Lett.*, 119 (2007) 120-125.
- 53 Sawant D., Vinu A., Jacob N., Lefebvre F., Halligudi S., "Formation of nanosized zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid in mesoporous silica SBA-15: A stable and versatile solid acid catalyst for benzylation of phenol", *J. Catal.*, 235 (2005) 341-352.
- 54 Gutiérrez O., Fuentes G., Salcedo C., Klimova T., "SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts", *Catal. Today*, 116 (2006) 485-497.
- 55 Sing K., Everett D., Haul R., Moscou L., Pierotti R., Rouquerol J. Siemieniowska T., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- 56 Auerbach S., Carrado Kathleen., Dutta P., Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker, Inc, USA, 2003, 1184 pp.
- 57 Taguchi A., Schüth F., "Ordered mesoporous materials in catalysis", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 77 (2005) 1-45.
- 58 Han Y., Stucky G., Butler A., "Mesoporous Silicate Sequestration and Release of Proteins", *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 9897-9898.
- 59 Yang P., Wirnsberger G., Huang H., Cordro S., McGehee M., Scott B., Deng T., Whitesides G., Chmelka B., Buratto S., Stucky G., "Mirrorless Lasing from Mesostructured Waveguides Patterned by Soft Lithography", *Science*, 287 (2000) 465-467.
- 60 Bharat L., Newalkar L., Olanrewaju J., Komarneni S., "Direct Synthesis of Titanium-Substituted Mesoporous SBA-15 Molecular Sieve under Microwave-Hydrothermal Conditions", *Chem. Mater.*, 13 (2001) 552-557.

- 61 Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B., Stucky G., "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", *Science*, 279 (1998) 548-552.
- 62 Soler G., Crepaldi E., Grosso D., Sanchez C., "Block copolymer-templated mesoporous oxides", *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, 8 (2003) 109-126.
- 63 Gutiérrez Tinoco O. Y., Nuevos materiales Ti- y Zr-SBA-15 preparados por injertado químico, caracterización y aplicación en catalizadores de HDS, Tesis (Maestría en Ingeniería Química), México, 2005, 170 pp.
- 64 Kruk M., Jaroniec M., Ko C., Ryoo R., "Characterization of the Porous Structure of SBA-15", *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1961-1968.
- 65 Khodakov A., Zholobenko L., Bechara R., Durand D., "Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering and mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 79 (2005) 29-39.
- 66 Zhang W., Lu J., Han B., Li M., Xiu J., Ying P., Li C., "Direct Synthesis and Characterization of Titanium-Substituted Mesoporous Molecular Sieve SBA-15", *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3413-3421.
- 67 Dhar G., Kumaran G., Kumar M., Rawat K., Sharma L., Raju B., Rao, K., "Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts", *Catal. Today*, 99 (2005) 309-314.
- 68 Vradman L., Landau M., Herskowitz M., Ezersky V., Talianker M., Nikitenko S., Kolytyn Y., Gedanken A., "High loading of short WS₂ slabs inside SBA-15: Promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation", *J. Catal.*, 213 (2003) 163-175.
- 69 Sampieri A., Pronier S., Blanchard J., Breyse M., Brunet, S., Fajerweg K., Louis C., Pérot G., "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on MoS₂/MCM-41 and MoS₂/SBA-15 catalysts prepared by thermal spreading of MoO₃", *Catal. Today*, 107-108 (2005) 537-544.
- 70 Gutiérrez Y., Valencia D., Fuentes G., Klimova T., "Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO₂ species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization", *J. Catal.*, 249 (2007) 140-153.
- 71 Kumaran G., Garg S., Soni K., Kumar M., Sharma L., Dhar G., "Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities", *Appl. Catal. A*, 305 (2006) 123-129.
- 72 Gutiérrez O., Pérez F., Fuentes G., Bokhimi X., Klimova T., "Deep HDS over NiMo/Zr-SBA-15 catalysts with varying MoO₃ loading", *Catal. Today*, 130 (2008) 292-301.
- 73 Klimova T., Reyes J., Gutiérrez O., Lizama L., "Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio", *Appl. Catal. A*, 335 (2008) 159-171.

- 74 Gutiérrez O., Romero K., Fuentes G., Klimova T., “New NiMo catalysts supported on ZrO₂-modified SBA-15 materials for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 162 (2006) 355–362.
- 75 Jia M., Afanasiev P., Vrinat M., “The influence of preparation method on the properties of NiMo sulfide catalysts supported on ZrO₂”, *Appl. Catal. A*, 278 (2005) 213–221.
- 76 West A., *Basic Solid State Chemistry*, 2^a Ed., John Wiley & Sons Ltd., New York, 1999, 496 pp.
- 77 Weibel A., Bouchet R., Boulc’h F., Knauth P., “The big problem of small particles: a comparison of methods for determination of particle size in nanocrystalline anatase powders”, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 2378-2385.
- 78 Weber R., “Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides”, *J. Catal.*, 151 (1995) 470-474.
- 79 Lliambas F., Bouyssieres G., López A., “Preparation and characterization by electrophoretic migration of TiO₂-Al₂O₃ catalytic supports”, *Appl. Catal.*, 65 (1990) 45-52.
- 80 Braun S., Appel L., Schaml M., “Effect of the nature of the support on molybdenum catalytic behavior in diesel particulate combustion”, *Appl. Surf. Sci.*, 201 (2002) 227-235.
- 81 Fournier M., Louis C., Che M., Chaquin P., Masure D., “Polyoxometallates as models for oxide catalysts : Part I. An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: Influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts”, *J. Catal.*, 119 (1989) 277-539.
- 82 López R., Llambias F., López A., “Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of MoO₃/Al₂O₃ and MoO₃/SiO₂ catalysts”, *Appl. Catal.*, 74 (1991) 125-136.
- 83 Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J., “A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus Part I. Synthesis and characterization”, *Appl. Catal. A*, 260 (2004) 137.
- 84 Kasztelan, S., Toulhoat, H., Grimblot, J., and Bonnelle, J. P., “A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts”, *Appl. Catal.*, 13 (1984) 127-159.
- 85 Vrinat, M., “The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review”, *Appl. Catal.*, 6 (1983) 137-158.
- 86 Kabe T., Ishihara A., Zhang Q., “Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene”, *Appl. Catal. A*, 97 (1993) L1-L9.
- 87 Laredo G., Córtes C., “Kinetics of hydrodesulfurization of dimethyldibenzothiophenes in a gas oil narrow-cut fraction and solvent effects”, *Appl. Catal. A*, 252 (2003) 295–304.

- 88 Wang Y., Sun Z., Wang A., Ruan L., Lu M., Ren J., Li X., Li C., Hu Y., Yao P., "Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided Co-Mo/MCM-41", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 2324-2329.
- 89 Houalla M., Nag N., Sapre A., Broderick D., Gates B., "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The reaction network", *AIChE J.*, 24 (1978) 1015-1021.
- 90 Farag H., Sakanishi K., Mochida I., Whitehurst D., "Kinetic analyses and inhibition by naphthalene and H₂S in hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) over CoMo-Based Carbon Catalyst", *Energy Fuels*, 13 (2005) 449-453.
- 91 Farag H., Whitehurst D., K. Sakanishi, I. Mochida, "Improving kinetic analysis of sequential and parallel reactions of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes by establishing reasonable boundaries for reaction rate constants", *Catal. Today*, 50 (1999) 49-56.
- 92 Kim J., Ma X., Song C., "Kinetics of Two Pathways for 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization over NiMo, CoMo Sulfide, and Nickel Phosphide Catalysts", *Energy Fuels*, 19 (2005) 353-364.
- 93 Kagami N., Vogelaar B., van Langeveld A., Moulijn J., "Reaction pathways on NiMo/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel", *Appl. Catal. A*, 293 (2005) 11-23.
- 94 Chen J., Yang H., Ring Z., "HDS kinetics study of dibenzothiophenic compounds in LCO", *Catal. Today*, 98 (2004) 227-233.
- 95 Da Costa P., Potvin C., Manoli J., Lemberon J., Pérot G., Djéga-Mariadassou G., "New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel: Kinetics of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide", *J. Mol. Catal. A*, 184 (2002) 323-333.
- 96 Soriano Zárate A., Nuevos catalizadores de HDS profunda soportados en SBA-15 recubierto con ZrO₂, Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química), México, 2007, 100 pp.
- 97 Bouwens S., van Zon F., van Dijk M., van der Kraan A., de Beer V., van Veen J., Koningsberger D., "On the Structural Differences Between Alumina-Supported Comos Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported Comos Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS", *J. Catal.*, 146 (1994) 375-393.
- 98 Kasztelan S., Wambeke A., Jalowiecki L., Grimblot J., Bonnelle J., "Site structure sensitivity of diene hydrogenation and isomerization reactions on MoS₂/γ-Al₂O₃ catalysts", *J. Catal.*, 124 (1990) 12-21.
- 99 Hu H., Wachs I., Bare S., "Surface structures of supported molybdenum oxide catalysts: Characterization by Raman and Mo L₃-Edge XANES", *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 10897-10910.
- 100 Roark D., Kohler D., Ekerdt J., Kim S., Wachs I., "Monolayer dispersion of molybdenum on silica", *Catal. Lett.*, 16 (1992) 77-83.

- 101 Kim D., Ostromecki M., Wachs I., "Surface structures of supported tungsten oxide catalysts under dehydrated conditions", *J. Mol. Catal. A*, 106 (1996) 93-102.
- 102 Wang X., Zhao B., Jiang D., Xie Y., "Monolayer dispersion of MoO₃, NiO and their precursors on γ -Al₂O₃", *Appl. Catal. A*, 188 (1999) 201-209.
- 103 Chary K., Reddy K., Kishan G., Niemantsverdriet J., Mestl G., "Structure and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia", *J. Catal.*, 226 (2004) 283-291.
- 104 Pérez Velázquez F. A., Estudio del efecto de la carga metálica en los catalizadores NiMo/Zr-SBA-15, Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química), México, 2006, 98 pp.
- 105 Zou H., Lin Y., "Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO₂-ZrO₂ oxides", *Appl. Catal. A*, 265 (2004) 35-42.
- 106 Shimada H., "Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance", *Catal. Today*, 86 (2003) 17-29.
- 107 Xie S., Chen K., Bell A., Iglesia E., "Structural characterization of molybdenum oxide supported on zirconia", *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 10059-10068.