



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

Universidad Nacional Autónoma de México

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA

FACULTAD DE QUÍMICA

Efecto del Ni y Fe como promotores de los ácidos 12-molibdofosfórico
y 12-tungstofosfórico soportados sobre el material Ti-HMS
para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERIA QUIMICA – PROCESOS

P R E S E N T A:

YANET ELISED AGUIRRE CHAGALA

TUTOR:

DR. TRINO ARMANDO ZEPEDA PARTIDA

2009





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: *Dra. Klimova Berestneva Tatiana Eugenievna*

Secretario: *Dr. Herrera Nájera Rafael*

Vocal: *Dra. Viniegra Ramírez Margarita*

1^{er}. Suplente: *Dr. Salas Castillo Pedro*

2^{do}. Suplente: *Dr. Zepeda Partida Trino Armando*

Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM

UAM-Iztapalapa

TUTOR DE TESIS:

Dr. TRINO ARMANDO ZEPEDA PARTIDA



FIRMA

Agradecimientos

Al CONACyT por el apoyo económico a través de su sistema nacional de becas de excelencia.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de ingresar a su programa de posgrado de excelencia y a cada uno de los distinguidos catedráticos.

Al Dr. Trino A. Zepeda Partida, por sus enseñanzas, paciencia y brindarme su apoyo en la realización de la presente tesis.

Al CDr. Noé Díaz de León de la PPU-1 por su asistencia técnica en el desarrollo de la actividad catalítica.

Al CDr. José Hernández Maldonado de la UAM-I, por su asistencia técnica en la caracterización de DRS-UV-vis, FR-IR y TPR.

A la M. en C. Eloisa Aparisio del CNyN-UNAM, por su asistencia técnica en las mediciones de DRX.

Al Dr. Alfredo Vilchis Nestor de la UAEM por su asistencia en las mediciones de HRTEM.

Al ICP-CSIC, Madrid, España, por su asistencia técnica en las mediciones de Adsorción-desorción de nitrógeno.

Al CNyN por su apoyo para la realización de este proyecto.

A los sinodales por su apoyo en la revisión de esta tesis, así como de sus acertadas sugerencias para la mejora de la misma.

A Martha Ch. L.

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. ANTECEDENTES	4
2.1 Problemática de la industria de la refinación.....	4
2.2 Moléculas presentes en las fracciones del petróleo	5
2.3 Efecto del soporte sobre la actividad catalítica de los catalizadores para el hidrotratamiento	10
2.4 Sales precursoras para la síntesis de catalizadores para el hidrotratamiento.....	11
2.5 Promotores utilizados en la preparación de los catalizadores para el hidrotratamiento	15
2.6 Aditivos utilizados en la preparación de los catalizadores para el hidrotratamiento.....	16
3. OBJETIVOS.....	18
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	19
4.1 Síntesis del soporte Ti-HMS	19
4.2 Preparación de los catalizadores.....	20
4.3 Métodos empleados en la caracterización de los soportes y catalizadores.....	22
5. RESULTADOS	27
5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES	27
5.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno	27
5.1.2 Difracción de rayos X	30
5.1.3 Microscopía electrónica de alta resolución	31
5.1.4 Estudios de FTIR.....	33
5.1.5 Reducción a temperatura programada.....	34
5.1.6 Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango de UV-vis	37
5.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA	41
5.2.1 Evaluación catalítica en la HDS de dibenzotiofeno	41

5.2.1 Evaluación catalítica en la HID de naftaleno	44
6. DISCUSIÓN	47
6.1 Efecto de Ni y Fe en las propiedades texturales y morfológicas	47
6.2 Efecto de Ni y Fe en la actividad catalítica.....	47
6.3 Correlación entre las reacciones de HID e HDS.....	50
7. CONCLUSIONES	52
8. PERSPECTIVAS	53
REFERENCIAS	54
ANEXO 1	60
ANEXO 2.....	66

RESUMEN

Se estudió el efecto de los promotores Ni y Fe sobre la actividad catalítica de las reacciones de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrogenación de naftaleno llevadas a cabo sobre los catalizadores Mo/Ti-HMS y W/Ti-HMS, los cuales fueron preparados a partir de los heteropoliácidos $H_3PMo_{12}O_{40}$ y $H_3PW_{12}O_{40}$, respectivamente, y posteriormente a la reacción fueron activados mediante un proceso de sulfuración. Los catalizadores fueron caracterizados mediante los métodos de S_{BET} , DRX, FT-IR, DRS UV-vis, HRTEM y TPR. Independientemente de la naturaleza de los precursores 12-molibdenofosfórico y 12- tungstofosfórico, así como de los promotores Fe o Ni, se encontró que la actividad catalítica de ambas reacciones de hidrotratamiento (hidrogenación e hidrodesulfuración) dependen de (i) la dispersión de las especies soportadas y (ii) la coordinación química de las especies soportadas. Las muestras promovidas con Ni (NiWP/Ti-HMS y NiMoP/Ti-HMS) mostraron mayor habilidad de hidrogenación en ambas reacciones de hidrotratamiento, en comparación con las muestras que contienen Fe. Se observó que las muestras a base de ácido 12- tungstofosfórico presentaron mayor actividad catalítica y mejor capacidad de hidrogenación en las reacciones de hidrotratamiento estudiadas, en comparación con las muestras preparadas a base de ácido 12-molibdenofosfórico. Se encontró una dependencia entre la habilidad de hidrogenación de las muestras en ambas reacciones de hidrotratamiento y las especies de W y Mo con una coordinación octaédrica. Finalmente se observó una tendencia entre la capacidad que presentaron las muestras durante la hidrogenación de naftaleno con la selectividad y actividad catalítica de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Esto podría estar relacionado con la capacidad de las muestras para la saturación de los anillos aromáticos, facilitando la remoción de azufre *vía* hidrogenólisis.

1. INTRODUCCIÓN

El hidroprocesamiento de las fracciones pesadas del petróleo es uno de los procesos más importantes en la industria moderna de la refinación. Los procesos de hidrotratamiento (HT) se refieren a una variedad de procesos catalíticos de hidrogenación (HID), hidrogenación (HDN), hidrodeoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM) e hidrodesulfuración (HDS), los cuales constan de la saturación de hidrocarburos, remoción de nitrógeno, remoción de oxígeno, remoción de metales pesados y remoción de azufre, respectivamente. En particular, el proceso de la HDS de las fracciones pesadas del petróleo es uno de los procesos más importantes en la industria de la refinación, debido al incremento continuo en el contenido de azufre presente en las fracciones del petróleo y también debido a las severas restricciones ambientales [1].

La mayor parte de los productos obtenidos mediante el proceso de la destilación primaria se someten a hidrotratamiento para eliminar principalmente azufre y nitrógeno.

En México se producen 3 tipos de petróleo, para fines comerciales de exportación [2]:

- Maya (pesado): 3.3% de azufre en peso.
- Istmo (ligero): 1.3% de azufre en peso.
- Olmeca (super ligero): 0.8% de azufre en peso.

El tipo petróleo Maya constituye más del 70% de la producción total, este petróleo tiene mayores contenidos de azufre y moléculas más complejas.

Actualmente, en México, el contenido máximo permitido es de 15 ppm de azufre (norma mexicana NOM-086-SEMARNAT publicada el 30 de enero del 2006) [3]. Por otro lado, en Europa el contenido permitido de azufre en diesel y gasolina es de 10 ppm [4, 5] como máximo, y se estima que para el 2015 el contenido máximo de azufre permitido en los combustibles líquidos derivados del petróleo será igual o menor a 5 ppm. La producción de combustibles de mejor calidad es un gran reto para la ingeniería de la refinería a nivel mundial. Los vehículos de autotransporte son la fuente más importante de contaminación atmosférica, debido a la

emanación de gases contaminantes generados a durante del proceso de combustión de los combustibles fósiles. Los gases provenientes de la combustión están constituidos principalmente por SO_x y NO_x , además de compuestos orgánicos volátiles tales como benceno, aldehídos e hidrocarburos aromáticos en menor proporción, los cuales pueden afectar considerablemente la salud [6]. Los catalizadores comúnmente usados para el hidrotratamiento son preparados a base de molibdeno soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7]. Sin embargo, estos catalizadores no son capaces de realizar la HDS en manera profunda. Como respuesta a esta necesidad, las industrias productoras de catalizadores han lanzado al mercado novedosos catalizadores para el hidrotratamiento, tales como catalizadores STARTS[®] (AKZO KF-752, KF848, KF757, KF760) y catalizadores sin soporte como los tipo NEBULA[®] (NEBULA-1 y NEBULA-20). Con estas generaciones de catalizadores es posible producir combustibles líquidos provenientes de los cortes del petróleo con ultra bajo contenido en azufre. Sin embargo son altamente costosos en comparación con los catalizadores tradicionales [8-10]. Por lo tanto, la industria moderna de la refinación tiene un gran reto para diseñar catalizadores más activos y de bajo costo, los cuales deberán ser capaces de eliminar azufre contenido en las fracciones complejas del petróleo.

Uno de los descubrimientos más importantes durante los últimos años es la síntesis de materiales mesoporosos. Este tipo de materiales tienen diámetros de poro grandes (2-10 nm), áreas superficiales alrededor de $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y grandes volúmenes de poro. Numerosos trabajos científicos han reportado que el uso de materiales mesoporosos como soportes, así como el uso de nuevas sales precursoras para la preparación de catalizadores para el hidroprocesamiento. Es posible obtener catalizadores más eficientes para la eliminación de azufre presente en los destilados del petróleo, los cuales puedan cumplir con las expectativas requeridas por la industria moderna de la refinación.

De lo anterior, en el presente trabajo se propone el uso de heteropoliácidos de metales de transición soportados sobre el material mesoporoso Ti-HMS para la preparación de catalizadores promovidos y no promovidos por Fe y Ni, para las reacciones de hidrotratamiento.

2. ANTECEDENTES

2.1 Problemática de la industria de la refinación.

En la actualidad, la HDS se lleva a cabo sobre catalizadores tradicionales a base de CoMo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las condiciones de operación son generalmente a 300-370° y 50-60 atm de H_2 . Por otro lado, el catalizador a base de NiMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comúnmente es utilizado para la HDN. No obstante, previo a la eliminación/remoción de N de moléculas cíclicas, es necesaria una hidrogenación parcial, para que la hidrogenólisis del enlace C-N proceda. Por tal motivo, la HDN se lleva a cabo a mayores presiones y temperaturas que en el proceso de HDS. Por otra parte, para la HID de hidrocarburos se requiere que los catalizadores posean una mayor capacidad de hidrogenación, para ello se podrían utilizar catalizadores a base de NiW en lugar de catalizadores a base de NiMo. Sin embargo, el catalizador NiW es más inestable en presencia de azufre. Por esta razón, en HT se realizan dos etapas: (i) la primera es la desulfurización, la cual procede sobre los catalizadores CoMo o NiMo soportados en alúmina y (ii) la hidrogenación que procede sobre el catalizador NiW soportado en alúmina. Sería ideal un catalizador con mayor capacidad de hidrogenación y que fuera resistente a ciertos compuestos, tales como los que contienen azufre. Con esto se podría mejorar los catalizadores de HT, resultando un proceso más eficiente, más sencillo y por lo tanto más económico [11, 12].

Otro proceso catalítico importante de la refinación es la HID, este proceso es utilizado para remover olefinas y diolefinas, compuestos indeseables que están presentes en los destilados intermedios del petróleo, estos compuestos tienden a polimerizarse y formar productos más complejos los cuales presentan complicaciones para ser quemados. También la HID ayuda a la saturación de compuestos aromáticos presentes en la gasolina y diesel, con esto se disminuye considerablemente la contaminación ya que se evita la combustión incompleta [1].

La hidrogenación de olefinas sobre catalizadores de Mo sulfurados es relativamente fácil a presión atmosférica. La reactividad generalmente disminuye al aumentar la cadena de olefinas y grupos adyacentes al doble enlace. La hidrogenación de aromáticos requiere altas presiones de

hidrógeno para la saturación, esto es por la estabilización de la resonancia del anillo. La magnitud del efecto de la presión dependerá del número de moles de hidrógeno empleados en la hidrogenación. Para un compuesto aromático condensado, la hidrogenación de los anillos externos es rápida, los anillos restantes llegan a ser más resistentes a la hidrogenación. Las constantes de adsorción dependen de la estructura del reactante y aumenta con el peso molecular de la olefina [1].

Por otro lado, las legislaciones ambientales cada año son más estrictas, principalmente con el contenido permitido de azufre (ver Tabla 1) presente en los combustibles líquidos.

Tabla 1. Contenido máximo permitido en ppm de azufre para el 2009 de acuerdo a la norma mexicana NOM-086-SEMARNAT publicada el 30 de enero del 2006 [3].

Gasolina	Premium	80 (30)
	Magna	80 (30)
Diesel PEMEX		15
Turbosina		3000
Combustibles industriales líquidos	Diesel industrial	5000-500 (ZMVM)
	Gasóleo domestico	500
	Combustóleo	40,000
Gas LP		140

2.2 Moléculas presentes en las fracciones del petróleo.

Las fracciones del petróleo se clasifican según su peso molecular. A manera de exponer en forma general la distribución de los diferentes compuestos de azufre y nitrógeno, se presenta la Tabla 2.

Tabla 2. Distribución de los compuestos contaminantes en el fraccionamiento del petróleo [13].

Compuestos alquilo		Fracciones		
		82-177°C	177-343°C	343-525°C
		Gasolina de primera	Media	Al vacío
Compuestos de azufre	Tioles	C ₁ -C ₇	C ₈ -C ₁₆	C ₁₇ -
	Sulfuros	C ₂ -C ₇	C ₈ -C ₁₅	C ₁₆ -
	Disulfuros	C ₂ -C ₅	C ₆ -C ₁₆	C ₁₈ -
	Número de carbonos del sustituyente alifático			
	Tiofeno	C ₀ -C ₄	C ₄ -C ₁₁	C ₁₁ -C ₁₉
	Benzotiofeno	-	C ₀ -C ₅	C ₅ -C ₁₃
	Dibenzotiofeno	-	C ₀	C ₅ -C ₁₃
Compuestos de nitrógeno	Pirrol	C ₀ -C ₂	C ₂ -C ₁₀	C ₁₀ -C ₂₀
	Indol	-	C ₀ -C ₄	C ₄ -C ₁₁
	Carbazol	-	-	C ₀ -C ₇
	Piridina	C ₀ -C ₃	C ₃ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₉
	Quinolina	-	C ₀ -C ₃	C ₄ -C ₁₁
	Acridina	-	-	C ₀ -C ₇

La reactividad en la HDS depende de la estructura y del tamaño de la molécula. El orden de reactividad de diferentes moléculas modelo utilizadas para evaluar los catalizadores para la HDS es: tiofeno < alquilo-tiofeno << benzotiofeno < alquilo-benzotiofeno << dibenzotiofeno <<< alquilo-dibenzotiofeno. Hace varias décadas, la molécula que se encontraba en mayor cantidad en los destilados medios del petróleo, era tiofeno (ver Figura 1 a)), ésta no presenta mayor problema para la HDS, ya que el átomo de azufre es de fácil acceso.

Las moléculas como dibenzotiofenos con radicales alquilo sustituidos son más voluminosas y la reactividad disminuye considerablemente debido a que presentan problemas difusionales (presentan mayor resistencia en los poros, en el caso de catalizadores soportados), y dependiendo

de las posiciones de estos grupos alquilo presentarán impedimento estérico para la adsorción en el sitio activo.

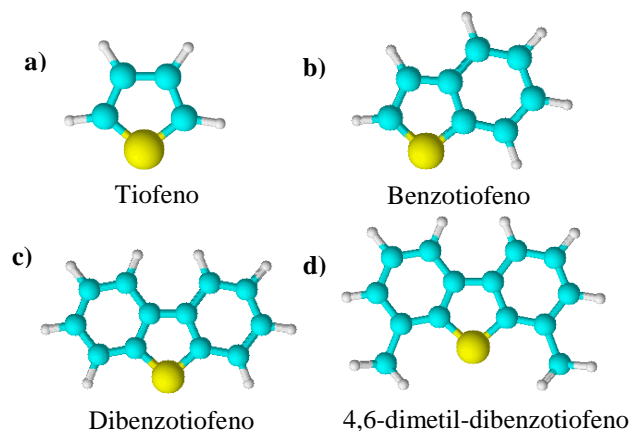
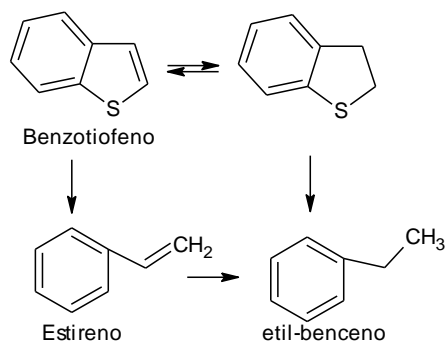


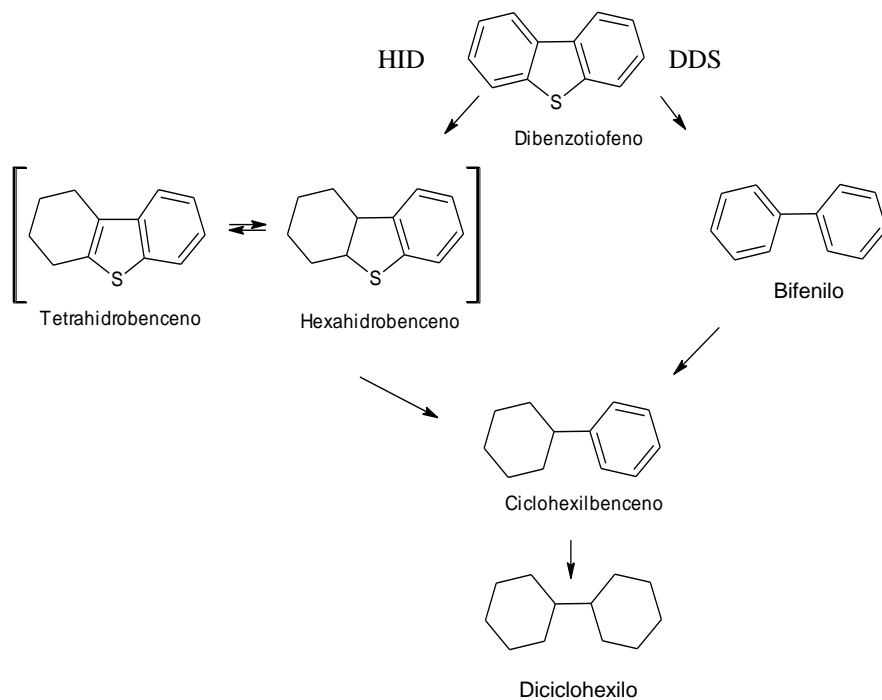
Figura 1. Moléculas heterocíclicas de azufre [14, 15].

Una de las moléculas prueba para evaluar los catalizadores para la HDS es dibenzotiofeno (DBT), el cual contiene un átomo de azufre entre dos anillos aromáticos de 6 átomos de carbono. Podemos observar en el Esquema 1 que el mecanismo de la HDS de benzotiofeno es relativamente sencillo (Figura 1(b)), y no presenta ningún problema para los catalizadores industriales. De igual manera la molécula de dibenzotiofeno (Figura 1(c)) la HDS procede todavía sin dificultad (Esquema 2). En ambos casos las rutas en que se da la HDS es la DDS y la HID, es este caso la hidrogenación se puede dar antes o después de la remoción de S. Sin embargo, en las moléculas que contienen grupos alquilo sustituidos en dibenzotiofeno la remoción de azufre contenido es más complicado, se debe al factor estérico que ocasiona la presencia de los grupos alquilo, especialmente cuando ocupan las posiciones 4 y 6, que impiden una interacción adecuada entre el átomo de azufre y el sitio activo (Figura 1(d)). Para lograr eliminar el azufre en este tipo de moléculas, se favorece con la hidrogenación del anillo aromático, isomerización de los grupos alquilo o de la dealquilación *vía* el rompimiento de enlaces C-C de los grupos alquilo. En el caso de DBT se convierte predominantemente *vía* desulfurización directa (DDS) por hidrogenólisis del enlace C-S, los reactantes tales como 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) ó 4-etil, 6-metil-dibenzotiofeno (4E6MDBT) reaccionan principalmente *vía* hidrogenación (HID) del anillo. Sin embargo, los catalizadores industriales no

son capaces de realizar la HDS en manera profunda en el caso de la presencia de grupos alquilo sustituidos en dibenzotiofeno.



Esquema 1. Mecanismo de reacción de la HDS de benzotiofeno [16].



Esquema 2. Ruta de la HDS de dibenzotiofeno [16].

Por otro lado, la principal función de la HDN es la reducción en la emisión de NOx y también porque los compuestos que contienen nitrógeno disminuyen la actividad de hidrocrqueo y la reformación catalítica. Los compuestos nitrogenados se encuentran en menor proporción que las moléculas que contienen azufre, sin embargo, su concentración es suficiente para inhibir la actividad de la HDS por la mayor fuerza de adsorción que tienen las moléculas de N debido a que tienen una alta basicidad. En el gasóleo están principalmente presente los compuestos de nitrógeno en la forma de compuestos básicos (piridina, acridina y quinolina) y neutrales (indol y carbazol) [17], ver la Figura 2.

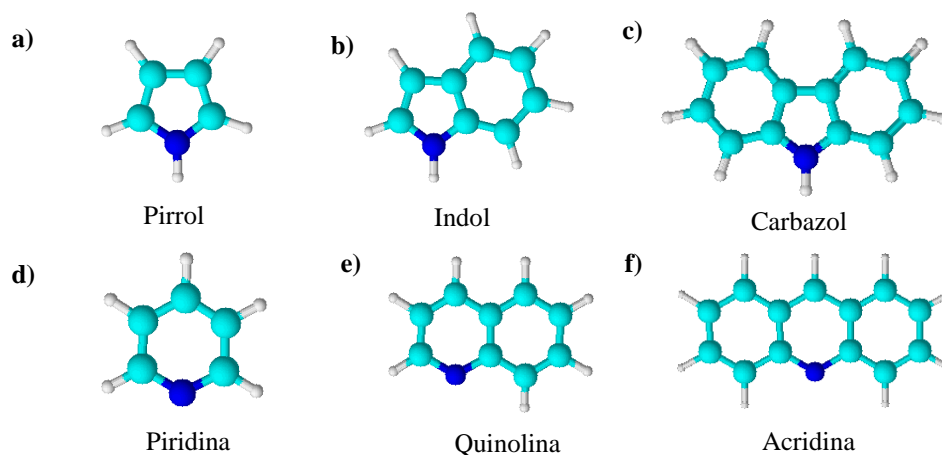


Figura 2. Moléculas heterocíclicas de nitrógeno [18].

En los compuestos de nitrógeno no básicos como el pirrol (Figura 2 a)) es más difícil de remover el átomo de N debido a su baja capacidad de adsorción que en los compuestos básicos como la piridina (Figura 2 d)). Por el contrario al poseer un hidrógeno sustituido en nitrógeno electronegativo, el átomo de hidrógeno está poco retenido y por tanto tiene que ser cedido con facilidad por lo que posee características ácidas. La molécula de pirrol es considerado como una base muy débil, debido a que el par de electrones libres de nitrógeno está deslocalizado sobre el anillo. La molécula de indol (Figura 2 b)) contiene un anillo aromático de 5 miembros unidos al anillo bencénico. Es un compuesto aromático (cíclico, planar y tiene 5 pares de electrones π deslocalizados sobre 9 átomos). La molécula de indol al igual que la molécula de pirrol necesita el par de electrones no enlazantes para lograr su aromaticidad.

El mecanismo general para la HDN es *vía* el rompimiento del enlace C-N, pero para que esto pueda suceder, el anillo aromático tiene que hidrogenarse primero. Entonces la remoción de nitrógeno puede darse mediante la formación de amoníaco. Por lo anterior, los catalizadores de hidrotratamiento deberían tener también una alta habilidad de hidrogenación, con esto se facilitaría la remoción de nitrógeno y por lo tanto se disminuiría la saturación de sitios catalíticos ocupados por la fuerte adsorción de los compuestos nitrogenados sobre los sitios catalíticamente activos [11, 12].

2.3 Efecto del soporte sobre la actividad catalítica de los catalizadores para el hidrotratamiento.

En las últimas décadas, se han realizado diversas investigaciones con el propósito de mejorar la actividad de los catalizadores empleados en las reacciones de HT. Uno de los estudios más importantes que se han desarrollado está relacionado con el efecto del soporte en la actividad catalítica de las especies soportadas. La interacción entre los componentes activos y el soporte es uno de los factores más importantes que afectan la actividad de los catalizadores utilizados en la industria de la refinación. El uso de una amplia variedad de soportes como; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [19, 20], $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21-23], ZrO_2 [24, 25] y óxidos mixtos como $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [26], $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [27-29], $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [27, 28] o el uso de diferentes tipos de zeolitas [29], han demostrado que la variación de la morfología y de la naturaleza química del soporte tiene un efecto profundo sobre el grado de interacción entre la fase activa y el soporte, y por ello un efecto importante sobre la actividad catalítica en las reacciones de HT.

Uno de los descubrimientos más importantes durante los últimos años en el área de la síntesis de nuevos materiales es la creación de materiales mesoporosos como silicatos, aluminosilicatos y titanosilicatos. Esta familia de nuevos materiales presenta diámetros de poro en el intervalo de 15 hasta 100 ó más Å, áreas superficiales entre 500 y 1100 m^2g^{-1} , y grandes volúmenes de poro. Estos materiales mesoestructurados presentan arreglos de los poros en forma hexagonal, cúbica, lamelar. El desarrollo de los materiales mesoporosos surge como una respuesta a la fuerte

necesidad de tratar moléculas día a día más voluminosas y complejas, en particular aquéllas presentes en las fracciones pesadas del petróleo.

Posteriormente, en la literatura se reportaron estudios de la incorporación de heteroátomos a la red como Ti, Zr, Al [30-34] para modificar sus propiedades. El material MCM-41 fue de los primeros en sintetizarse con una alta área superficial, mayor a 1000 m²/g; existen otros como la familia de la SBA y HMS. En este trabajo la HMS se prefirió como soporte el material MCM-41. Debido a su ruta de preparación con plantilla neutral la HMS con respecto a las preparadas electrostáticamente como el material MCM-41, posee mayor estabilidad hidrotérmica.

2.4 Sales precursoras para la síntesis de catalizadores para el hidrotratamiento.

Los óxidos o sales de Mo(W) (heptamolibdato de amonio, (NH₄)₆Mo₇O₂₄) se usan comúnmente como precursores en la preparación de Mo(W) para catalizadores de HDS. En la búsqueda de mejores catalizadores de HT, se han utilizado nuevas sales precursoras de la fase activa. Sin embargo, hay pocos estudios sobre la aplicación de estas sales precursoras tales como los heteropoliácidos (HPAs) en la HDS [35]. Algunas de estas nuevas sales precursoras de la fase activa utilizadas son 12-molibdenofosfórico (H₃PMo₁₂O₄₀·6H₂O, HPMo) y 12-tungstofosfórico (H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O, HPW).

La función catalítica de los HPAs, tanto en estado sólido como en solución ha atraído la atención porque tienen propiedades ácido-base y redox, las cuales pueden ser controladas a nivel atómico/molecular por la sustitución de elementos cambiando su estructura fundamental. La fuerza ácida o propiedades oxidantes de los HPA, el cambio de basicidad en el polianión, la alta solubilidad en el agua y solventes orgánicos, y la posibilidad de la introducción de varios elementos dentro del polianión y contracciones han generado estudios en catálisis homogénea y heterogénea [36].

Por otro lado, las estructuras de los heteropoliconpuestos se clasifican en 7 grupos basados en la similitud de la composición y estructura, por ejemplo: tipo Keggin, XM₁₂O₄₀ⁿ⁻; tipo Silverton,

$\text{XM}_{12}\text{O}_{42}^{n-}$; tipo Dawson, $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{n-}$; tipo Strandberg, $\text{X}_2\text{M}_5\text{O}_{23}^{n-}$, tipo Anderson, $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{n-}$; y tipo Lindqvist, $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{n-}$, donde X es un heteroátomo y M es el átomo adicional. La estructura Keggin ha sido la más ampliamente estudiada, su estructura se muestra en la Figura 3. Sin embargo, la estructura Keggin se destruye después de la preactivación, indicando que el HPA actúa como precursor de las especies activas bajo interacción con $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ [37].

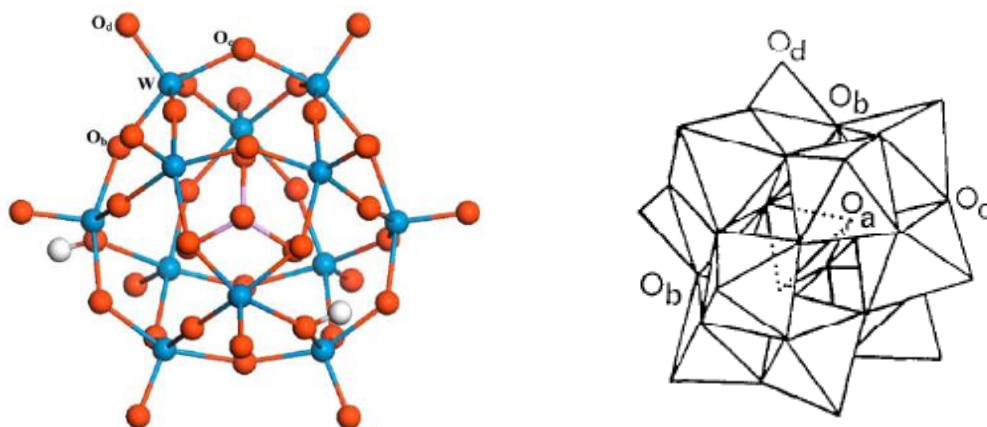


Figura 3. Estructura del anión tipo Keggin, la unidad tiene 4 tipos de oxígenos: átomos de oxígeno central (Oa), compartiendo esquina (Ob), compartiendo lado (Oc) y terminales (Od). Las esferas azules representan Mo o W, las esferas anaranjadas: oxígeno, las blancas: hidrógeno y el átomo central: fósforo. La estructura molecular Keggin es compuesto de un tetraedro central (XO_4^{n-}) rodeado por 12 octaedros conteniendo los átomos centrales ($\text{M}_{12}\text{O}_{36}$) [38, 39].

Los HPAs de estructura tipo Keggin ($\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$) son más efectivos por su combinación y estabilidad, acidez y accesibilidad estructural. La carga total del tetraedro central está deslocalizada sobre la estructura. El método más usado para la preparación de catalizadores HPAs soportados en óxidos o en mezclas de óxidos es el de impregnación. El área superficial de los HPAs de estructura Keggin no soportados es de 5-10 m^2/g y tiene un diámetro promedio de 12 Å [40].

La fuerza ácida de los átomos adicionales en solución es $W^{6+} > Mo^{6+} > V^{5+}$ y para heteroátomos $P^{5+} > Si^{4+} > Ge^{4+} > B^{3+} > Co^{2+}$ [41]. Indicando que el aumento de la fuerza ácida en solución disminuye con la carga negativa del polianión. La interacción entre el polianión y el protón compensado es débil y consecuentemente sus sitios son fuertemente ácidos, esto se debe al gran tamaño del polianión, a su baja densidad de carga superficial y deslocalizada, [42]. En los catalizadores sintetizados de HPMo soportados en TiO_2 y promovidos por Co(Ni) en HDS de tiofeno, se ha reportado un aumento inicial de la conversión de tiofeno, causada por una alta acidez debida por la presencia del HPMo. A lo anterior, se concluyó en la literatura que los sitios ácidos del ácido HPMo son esencialmente tipo Brønsted y los protones que existen en la superficie son de 1 ó 2 moléculas de agua que están unidas a la unidad Keggin origina la acidez.; también se ha comprobado que poseen pocos sitios ácidos tipo Lewis (determinado por la adsorción de piridina) [30]. Igualmente, los catalizadores preparados de HPMo y HPW presentan sitios ácidos Brønsted y Lewis, pero los catalizadores preparados de HPW poseen mayor acidez Brønsted [43].

Ya en artículos anteriores se ha estudiado la estabilidad térmica del HPA con estructura tipo Keggin. Ha sido mostrado que en SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 o mezcla de óxidos, tienen propiedades que favorecen la estabilización de la unidad Keggin a altas temperaturas [44]. La estabilidad térmica es mayor para $H_3PW_{12}O_{40}$ que el $H_3PMo_{12}O_{40}$ (estructuras tipo Keggin). Se ha encontrado que cuando los HPAs se depositan en Al_2O_3 , se destruye su estructura [45]. La estabilidad de las moléculas Keggin soportadas en Al_2O_3 puede mejorarse usando promotores catalíticos. La descomposición de $H_3PW_{12}O_{40}$ ocurre en un amplio intervalo de temperaturas, entre 280 y 400°C, será interesante seguir estudiando su estabilidad térmica y la interacción con diferentes soportes. De acuerdo a Øhlman y col. [46, 47] la estabilidad térmica de $H_3PW_{12}O_{40}$ disminuye cuando se soporta en SiO_2 , y la disminución del contenido de este precursor soportado en SiO_2 baja la estabilidad térmica. Serwicka y col. [48] también concluyeron que la deposición en SiO_2 disminuye la estabilidad de éste ácido, y mencionan que sí se observa estabilidad pero que solo es aparente ya que los materiales iniciales son fácilmente reconstruidos con los productos de su descomposición al estar expuestos con vapor de agua. Moffat y col. [49, 50] dan una conclusión

opuesta a las anteriores, ya que ellos concluyen que es estable entre 580-600° C cuando se soporta en SiO₂.

La incorporación de heteroátomos al anión Keggin aumenta su estabilidad térmica y aumenta la actividad catalítica en algunas reacciones. Un estudio realizado, por A. Pedroeva y col. en el 2007 [51] sobre las propiedades catalíticas de heteropolícompuestos de PMoV soportado en TiO₂ para la oxidación total de clorobenceno; reportaron que las propiedades catalíticas de estos catalizadores dependen de la temperatura de pretratamiento y el número de átomos de vanadio que se introducen dentro del anión Keggin. En sus estudios de XRD, IR y Raman mostraron que la adición de átomos de V dentro del polianión aumenta la estabilidad térmica. Esto se nota en el caso de un átomo de V. Los centros de vanadio pueden actuar como un promotor estructural en el precursor del catalizador facilitando la formación de especies activas de Mo-O-V, responsables para el aumento de la actividad del catalizador en la reacción de oxidación de clorobenceno. En otro artículo del 2007, H. Benaissa y col. [52] reportaron que los heteropolíácidos H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO₄₀](n=0-2) son catalizadores activos para la hidrogenación del ácido propanoico a 350°C y 1 bar H₂. La reacción de la hidrogenación del ácido propanoico fue realizada en un reactor continuo de tres fases (líquido-sólido-gas). Los autores reportaron que los heteropolíácidos de H₃[PMo₁₂O₄₀], H₂[PMo₁₁VO₄₀] y H₁[PMo₁₀V₂O₄₀] presentaron una actividad catalítica inicial muy alta (entre 70-91% de conversión). Sin embargo después de que alcanzaron el estado estacionario (alrededor de 10 h de reacción a flujo constante), la conversión del ácido propanoico disminuyó drásticamente a 13-23% de conversión. Los autores encontraron que la presencia de vanadio favorece la estabilidad térmica y catalítica del sistema H₃[PMo₁₂O₄₀].

El comportamiento catalítico de los catalizadores preparados a partir de HPAs es similar a los catalizadores convencionales de Mo(W). Se ha demostrado que H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) soportado en sílice (SiO₂) es un eficiente precursor que produce catalizadores activos para HDS de dibenzotiofeno, en comparación con el catalizador industrial CoMo/Al₂O₃ [31]. Algunos autores concluyeron que se debe a que los HPAs favorecen a una mayor sulfuración de las especies precursoras [45]. También se han estudiado HPMo y HPW soportados en sílice hexagonal mesoporosa (HMS) modificada con Al, Zr y Ti, y se comprobó también que son buenos

precursores para la fase activa para HDS de DBT [36]. En los estudios realizados por B. Pawelec y col., [31] los resultados de la conversión de DBT tuvieron el siguiente orden: HPW/TiHMS >> HPW/HMS > HPMo/ZrAlHMS >> HPMo/ZrHMS \approx HPMo/TiHMS > HPMo/HMS. Las muestras preparadas con precursores de W fueron más activas que las preparadas con precursores de Mo. Por otro lado, concluyeron que la fuerza de interacción entre la electronegatividad de los aniones de molibdofosfato y los cationes electropositivos Zr y Al le dan una considerable distorsión al heteropolianión, durante el proceso de impregnación, y como consecuencia su destrucción y una mejor dispersión de las especies de óxido de molibdeno.

De lo anterior, podemos esperar que el uso de heteropoliaácidos de metales de transición facilite la formulación de una nueva generación de catalizadores para el hidrotratamiento más efectivos que los catalizadores tradicionales, que son preparados a partir de nitratos de metales de transición.

2.5 Promotores utilizados en la preparación de los catalizadores para el hidrotratamiento.

En la búsqueda de mejorar las propiedades de los catalizadores de HT se han utilizado diversos promotores que pueden modificar las propiedades electrónicas y texturales de las especies; algunos son Fe, Co, Ni, Ru, Pd y Pt [53, 56-60].

En diversos trabajos que tratan sobre el efecto de promoción de Fe para la HDS, se ha reportado que no mejora la actividad catalítica en la HDS, en cambio el efecto promotor de Ni es muy favorable [53-56, 58, 59]. Byskov y col. [61], realizaron un estudio de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) de la interacción de los sulfuros de Ni, Co y Fe sobre la fase MoS₂. El modelo considero una lámina de MoS₂ con y sin la presencia de átomos de Ni, Co y Fe situados en los bordes del la fase de MoS₂, modelo comúnmente aceptado para explicar el funcionamiento de estos catalizadores para las reacciones de hidrotratamiento. Los autores reportaron que el orbital atómico 3d de hierro interacciona fuertemente con los orbitales atómicos 3p de azufre. Contrario a la interacción azufre-ferro, los orbitales atómicos 3d de níquel o cobalto interaccionan débilmente con el orbital atómico 3p de azufre. Esto resulta en la formación de vacancias de azufre en el ambiente Ni-Mo-S y Co-Mo-S, en comparación con el sistema Fe-Mo-S, lo que

podría explicar la efectividad de los sistemas Ni-Mo-S y Co-Mo-S para las reacciones de hidrotratamiento, en comparación con el sistema Fe-Mo-S. Sin embargo, el sistema la fase MoS₂ mostró mayor estabilidad electrónica bajo la presencia de los iones de Fe, en comparación con los sistemas Ni-Mo-S y Co-Mo-S.

En el 2008, T. Klimova y col. [35] estudiaron el uso de catalizadores sintetizados de HPAs promovidas por Ni. Ellos reportaron que en su estado óxido los catalizadores NiMo/SBA-15 y NiPMo/SBA-15 presentan una mejor dispersión y una distribución más uniforme de las especies metálicas obtenidas de HPAs. Concluyeron, que la razón de la alta actividad catalítica de NiPMo/SBA-15 parece estar relacionada con la estructura tipo Keggin y también por la presencia de fósforo en el centro de la estructura. La adición de Ni al catalizador provoca una disminución en las temperaturas de reducción de las especies de Mo y también causó una disminución en el tamaño de partícula de WO₃. De la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT se obtuvo el siguiente orden: NiPW/SBA-15 > NiW/SBA-15 > NiPMo/SBA-15 > NiMo/SBA-15. Los catalizadores basados en W muestran una mayor capacidad de hidrogenación que con respecto a los de Mo. Sin embargo, los catalizadores preparados con HPAs muestran una alta preferencia para la ruta de HID comparados con los convencionales. La máxima relación alcanzada fue de HID/DDS=10.3 para el catalizador NiPW/SBA-15. Los autores concluyeron que esto se atribuye a la mejora en la morfología del catalizador y a la adición de fósforo.

2.6 Aditivos utilizados en la preparación de los catalizadores para el hidrotratamiento.

Por otro lado, se han realizado estudios sobre el efecto en la actividad catalítica de la adición de un segundo promotor (boro, flúor, fósforo, etc.) [4, 62-66].

El uso de diversos aditivos como P, F, B y Ga en los catalizadores ha mejorado su actividad. En trabajos reportados, la presencia de fósforo en la estructura del precursor utilizado favorece la actividad catalítica de la HDS y la HDN [4, 67-69], este aditivo tiene varios efectos:

- i. Modifica el área superficial.
- ii. Modifica la acidez.
- iii. Varía la exposición de fases activas.
- iv. Aumenta la cantidad de especies octaédricas.
- v. Aumenta la dispersión.

B. Pawelec y col. [4] estudiaron la influencia de la acidez en el mecanismo de reacción de la HDS de 4,6DMDBT sobre catalizadores CoMo promovidos por fósforo y soportados en Ti-HMS. Sintetizaron el soporte Ti-HMS (relación molar Si/Ti=40), seguido del soporte calcinado se impregnó con H_3PO_4 fue secado a temperatura ambiente durante 16 h, luego a 105°C durante 2 h y calcinado a 500°C por 4.5 h. El ZPC de Ti-HMS y P/Ti-HMS fue de 5.1 y 4.8 respectivamente. La incorporación de las fases Co y Mo por impregnación simultánea (SIM) y sucesiva (SUC) con soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; la relación atómica $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=0.32$ y 0.64% en peso de P. El mejor método fue por impregnación SIM, donde la adición de fósforo promueve principalmente la ruta de isomerización que la de dealquilación. Por otro lado, el catalizador $\text{CoMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favoreció las rutas principales que son *vía* HID y DDS. La correlación acidez-actividad indica que ambas dependen de los sitios ácidos Brønsted y Lewis, de la acidez total y de la fuerza del sitio ácido. Por el método de impregnación sucesiva disminuye el tamaño de los cristallitos MoS_2 .

En el 2007, T. A. Zepeda y col. [65] también estudiaron catalizadores CoMo modificados con P soportados en Ti-HMS por impregnación sucesiva para la HDS de 4,6DMDBT y DBT, y fueron comparados con el catalizador comercial $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los resultados indicaron que la presencia de P_2O_5 no cambió la estructura mesoporosa de la HMS pero sí sus propiedades superficiales. Las especies de fosfatos favorecen la dispersión de la fase activa y aumenta la cantidad de especies de Co^{2+} octaédricas favoreciendo también la formación de MoS_2 . El máximo de actividad de HDS fue a 0.64% en peso de fósforo, y fueron 3.7 más activos que los catalizadores comerciales y 2.4 que los catalizadores similares libres de P.

3. OBJETIVOS

Objetivo General.

Estudiar el efecto de los promotores Ni y Fe sobre la actividad catalítica de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrogenación de naftaleno llevadas a cabo sobre los catalizadores Mo/Ti-HMS y W/Ti-HMS, los cuales fueron preparados a partir de los heteropoliácidos $H_3PMo_{12}O_{40}$ y $H_3PW_{12}O_{40}$, respectivamente.

Objetivos específicos.

- Caracterización fisicoquímica de los catalizadores preparados a base de los heteropoliácidos $H_3PMo_{12}O_{40}$ y $H_3PW_{12}O_{40}$ soportados sobre el material Ti-HMS, así como los catalizadores promovidos por Ni o Fe.
- Evaluación catalítica de las muestras en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrogenación de naftaleno.
- Establecer una relación entre las propiedades físicas y químicas de los catalizadores con su actividad catalítica en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrogenación de naftaleno.

4.- PARTE EXPERIMENTAL.

4.1 Síntesis del soporte Ti-HMS.

El soporte Ti-HMS se sintetizó usando un surfactante neutral dodecilamina (DDA, $C_{12}H_{25}NH_2$, Aldrich 98%) como agente director de la estructura. La síntesis de la HMS fue propuesta por primera vez por Tanev y Pinnavaia [70, 71]. El ensamble de estos materiales se basa en la interacción *vía* hidrógeno-hidrógeno entre un surfactante neutral del tipo amínico (S^0) y un precursor inorgánico neutral (I^0). Los materiales Ti-HMS fueron sintetizados siguiendo el procedimiento descrito por Gotier y Tuel [72] usando también dodecilamina como agente director de la estructura.

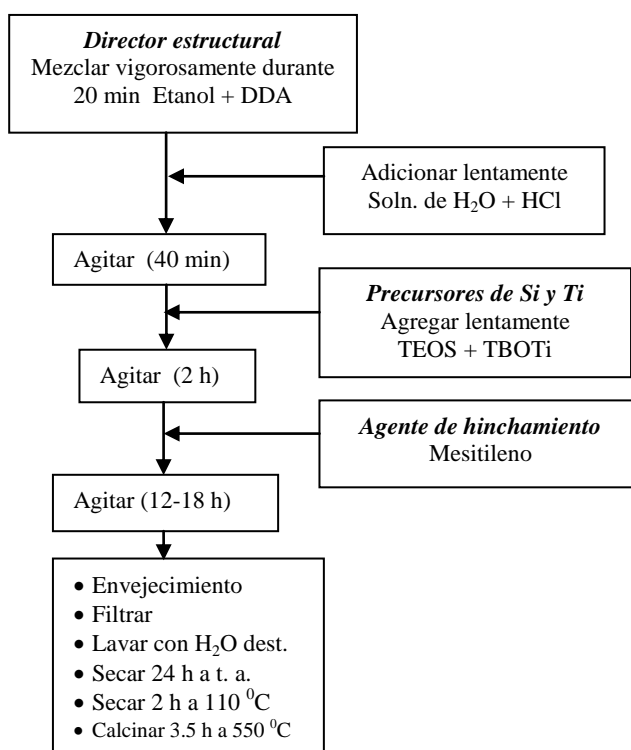


Figura 4. Método de síntesis del soporte Ti-HMS.

En este trabajo, se adicionó mesitileno (1, 3, 5-Trimetilbenceno C_9H_{12} , Aldrich 98%), que actuará como agente de hinchamiento, propuesto por primera vez por Kresge y colaboradores [73], generando un incremento en el diámetro del poro. El material Ti-HMS se sintetizó con una relación molar de Si/Ti=40, obteniendo 10 gramos de soporte por lote de reacción. Los productos de la reacción, se filtraron, posteriormente se lavaron con agua destilada, y se secaron a temperatura ambiente por 24 horas. Después se realizó un secado en aire a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por dos horas. Finalmente las muestras se calcinaron a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3.5 horas en aire, con una rampa de calentamiento de $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El Procedimiento se describe en la Figura 4.

4.2 Preparación de los catalizadores.

Todos los catalizadores se prepararon por impregnación sucesiva usando el método de llenado de poro. Este método se seleccionó por ser un método convencional para la preparación de catalizadores soportados a partir de las sales que contienen los metales precursores.

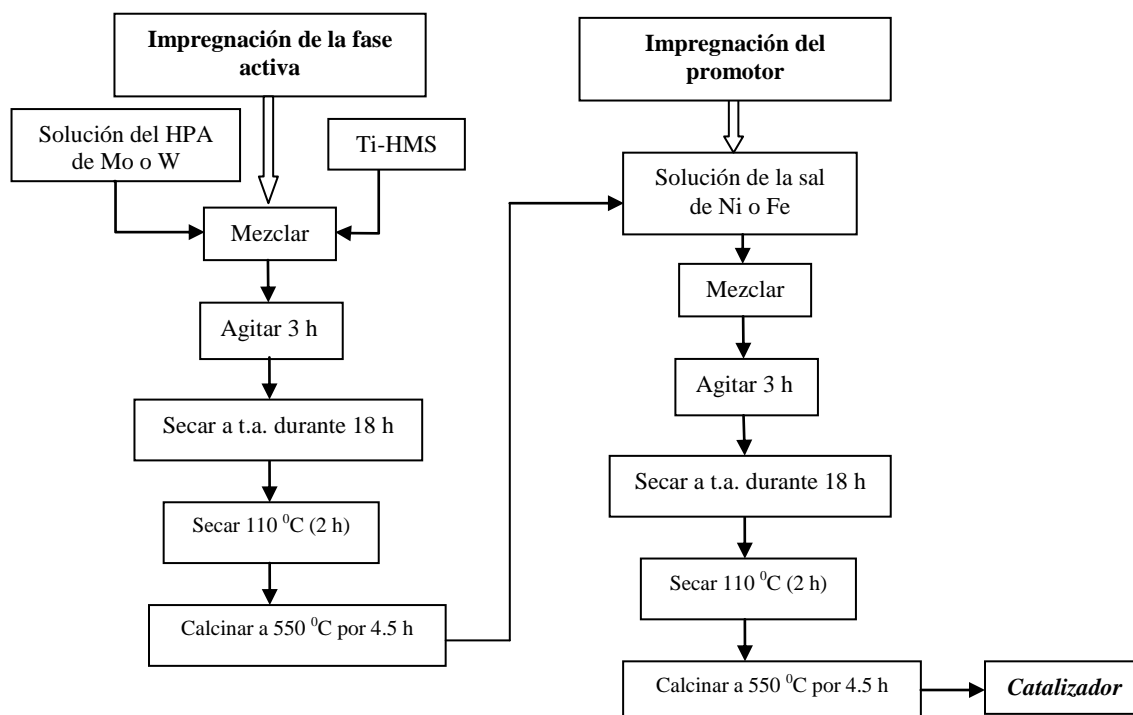


Figura 5. Proceso de preparación de los catalizadores por impregnación sucesiva.

Los precursores de molibdeno y tungsteno se introdujeron primeramente mediante una solución acuosa de los ácidos 12-molibdenofosfórico y 12-tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, Aldrich 99%), conteniendo la concentración necesaria para una carga de 9% en peso de molibdeno y tungsteno. Las muestras obtenidas después de la impregnación, se secaron a temperatura ambiente durante 18 horas, siguiendo un secado a 110 °C durante 2 horas.

Posteriormente, las muestras se calcinaron a 550 °C durante 4.5 horas, alcanzando ésta temperatura en 3.5 horas. Entonces se añadió la solución con la concentración correspondiente al nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 98 %) y nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 98 %).

Las muestras se secaron a temperatura ambiente durante 18 horas seguido de un secado a 110 °C durante 2 horas, posteriormente las muestras se calcinaron a 550 °C por 4.5 horas, alcanzando esta temperatura en 3.5 horas. En la Figura 5 se presenta el procedimiento general para la síntesis de los catalizadores. En la Tabla 3 se presenta composición química nominal de los catalizadores se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición química nominal de los catalizadores a estudiar.

Muestra	Ni (mmol Ni/g)	Fe (mmol Fe/g)	Mo (mmol Mo/g)	W (mmol W/g)	P (mmol P/g)
NiMoP/Ti-HMS	0.14	-	1.03	-	0.09
FeMoP/Ti-HMS	-	0.14	1.03	-	0.09
NiWP/Ti-HMS	0.14	-	-	1.03	0.09
FeWP/Ti-HMS	-	0.14	-	1.03	0.09

4.3 Métodos empleados en la caracterización de los soportes y catalizadores.

4.3.1 Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno.

La adsorción física de nitrógeno es una técnica que se utiliza para determinar las propiedades texturales de los materiales porosos. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se determinaron en un equipo de marca Micromeritics modelo ASAP 2000. Antes de las mediciones, las muestras se desgasificaron a 270 °C durante 5 horas. El volumen de nitrógeno adsorbido se normalizó a temperatura y presión estándar. El área superficial (S_{BET}) se calculó por la ecuación de B. E. T. en el rango de presiones relativas de $0.05 < p/p^0 < 0.30$. El diámetro promedio de poro se calculó aplicando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). El volumen de poro acumulado se obtuvo de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la presión relativa igual a 0.99 ($p/p^0 = 0.99$).

4.3.2 Difracción de Rayos-X.

Las mediciones de la difracción de rayos X se realizaron con la finalidad de estudiar la estructura cristalina de las especies metálicas soportadas. Las mediciones de rayos-X se hicieron por medio de un difractómetro de marca Rigaku, modelo 2000, usando radiación monocromática de Cu K_{α} ($\lambda=0.1541$ nm). Los difractogramas se obtuvieron en el intervalo de 10-80° con un paso de 0.01°.

4.3.3 Microscopía electrónica de alta resolución.

Los estudios de microscopía de los catalizadores calcinados y gastados se llevaron a cabo con un microscopio JEM 2100F operando con un voltaje de 200 kV y equipado con un sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos X (Instrumentos Oxford) INCA vista-X para verificar la composición semicuantitativa de las fases soportadas. Los catalizadores pre-reducidos y gastados se molieron en polvo fino, dispersados ultrasónicamente en hexano a temperatura ambiente. Luego, una gota de la suspensión se puso en una cuadrícula de Cu cubierta de carbón. Al menos diez imágenes representativas se tomaron por cada muestra. El tamaño del diámetro de

la partícula fue calculada por el conteo de más de 200 partículas y el promedio fue obtenido mediante la ecuación $d = \sum(n_i d_i) / \sum n_i$.

4.3.4 Estudio de FTIR de las muestras.

Los espectros de FTIR se utilizaron para estudiar los enlaces presentes en los soportes y en las especies metálicas soportadas. Los espectros de FTIR de las muestras se obtuvieron en un espectrofotómetro de IR marca Nicolet 510 en el intervalo de 1600-400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Se utilizó el software OMNIC para procesar los datos. Las pastillas de las muestras se prepararon diluyendo 2 mg de la muestra en 140 mg de KBr y se prensaron en un dado evacuado marca Bruker con $7 \times 10^3 \text{ Kg cm}^{-1}$. Los espectros se obtuvieron con 100 barridos usando un espectro de referencia de KBr.

4.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR).

Los experimentos de reducción a temperatura programada se realizaron para estudiar la reducibilidad de las especies metálicas soportadas. Los experimentos de TPR de los catalizadores se determinaron en un equipo semiautomático Micromeritics TPD/TPR 2900 interconectado a una microcomputadora. Los perfiles TPR se obtuvieron pasando un flujo (50 ml/min) de 10% H_2/Ar a través de la muestra. La temperatura se incrementó a una velocidad de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, y la cantidad de H_2 consumido se determinó con un detector de conductividad térmica (TCD). El gas efluente se pasó a través de una trampa de enfriamiento al TCD para remover el agua de la corriente de salida.

4.3.6 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en el Rango de UV-vis.

La espectroscopia de reflectancia difusa en el rango de UV-vis fue usada para estudiar la coordinación química de los iones de Ti, Mo, W, Ni y Fe. Los espectros de reflectancia difusa de UV-vis de los soportes y catalizadores en su forma oxidada se obtuvieron usando un espectrofotómetro Cary 5E con un diseño especial del sistema de reflectancia difusa (Harrick) en

el cual se pueden realizar estudios in situ. Todos los espectros se midieron después de calentar las muestras a 250 °C con un flujo de helio durante 1 h. En el caso de los catalizadores se restó el espectro del soporte correspondiente.

4.3.7 Evaluación de la actividad catalítica de las muestras.

4.3.7.1 Evaluación de la actividad catalítica en la HDS de dibenzotiofeno.

Los catalizadores se sulfuraron en un reactor de vidrio en forma de U. Primeramente la muestra se calentó a 150 °C en un flujo de N₂ y entonces se cambió a la mezcla de sulfuración (H₂/H₂S con 10% vol. de H₂S) con un flujo de 60 ml/min y se incrementó la temperatura a 400 °C, con una rampa de calentamiento de 2.5 °C/min. El tratamiento de sulfuración tuvo una duración de 2 h. En la etapa de enfriamiento, cuando el sistema alcanzó la temperatura de 150 °C se cambió nuevamente de la mezcla de sulfuración a un flujo de N₂. Entonces las muestras se colectaron a temperatura ambiente en atmósfera de Ar y posteriormente la muestra se transfirió al reactor sin que ésta tenga contacto con el aire.

La actividad catalítica en la reacción de la HDS de DBT se determinó en un reactor por lotes marca Parr. El reactor se cargó con 0.2 g de catalizador sulfurado y 0.3 g de DBT disuelto en 100 ml de n-hexadecano. El reactor se purgó con nitrógeno para eliminar las trazas de oxígeno. La reacción se llevó a cabo durante 6 horas a 320 °C bajo una presión de hidrógeno de 5.5 MPa. El reactor alcanzó los 320 °C en 35 min.

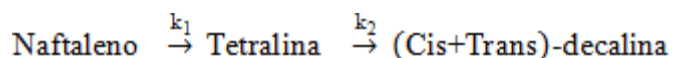
Los productos de reacción se analizaron por CG en un equipo de la marca Perkin- Elmer XL usando una columna capilar de 30 m de longitud de la marca Altech econo. El balance de masa en todos los experimentos fue cercano al 100%. Para comparación se ha incluido la actividad catalítica de un catalizador industrial (CoMo/Al₂O₃) evaluado bajo las mismas condiciones que se usaron para las muestras preparadas.

4.3.7.2 Evaluación de la actividad catalítica en la HID de naftaleno.

Los catalizadores (0.25 g) se activaron por sulfuración realizándola en un reactor de flujo de vidrio forma U. Con el fin de minimizar las limitaciones de difusión interna, todos los catalizadores se molieron completamente en un mortero previo a la corrida catalítica. Primero, la muestra se purgó en un flujo de nitrógeno, gradualmente aumentado la temperatura a 150 °C y entonces se cambió a la mezcla de sulfuración (H₂/H₂S 10 vol. % H₂S), con un flujo de 60 ml min⁻¹ y aumentando la temperatura a 400 °C, con una rampa de calentamiento de 2.5 °C/min. La sulfuración se llevó a cabo a esta temperatura por 2 h. La muestra se enfrió a temperatura ambiente, cambiando la mezcla de sulfuración a nitrógeno cuando la temperatura llegó a 150 °C. La muestra sulfurada se transfirió al reactor en una atmósfera de Ar para evitar el contacto con el aire.

La actividad catalítica en la reacción de hidrógenación de naftaleno se determinó en un reactor batch Parr cargado con 1.75 ml de naftaleno disuelto en 30 ml de n-hexadecano. El reactor se purgó con nitrógeno para eliminar trazas de oxígeno. La reacción se llevó a cabo durante 7 h a 325 °C, bajo una presión de hidrógeno de 6.5 MPa. La agitación de la mezcla fue lo suficientemente alta como para excluir limitaciones de difusión externa (controlado por variación de la cantidad de catalizador, variando el tamaño de la partícula y velocidad de agitación: 1000, 800 y 700 rpm). El reactor tomó 35 minutos para alcanzar la temperatura de reacción. Los productos de la reacción se analizó por un cromatógrafo de gases marca Perkin-Elmer modelo XL acoplado con una columna capilar de 50 metros de longitud. El balance de masa en todos los experimentos fue cercano al 100%. Para propósitos comparativos, la actividad de un catalizador comercial CoMo/γ-Al₂O₃ también se midió bajo las mismas condiciones experimentales.

Las constantes de velocidad cinética se usaron como una medida de la actividad catalítica. Los resultados se ajustaron a un modelo cinético de pseudo-primer orden. Las rutas de reacción se redujeron al siguiente modelo sucesivo:



Donde k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden para el consumo de naftaleno y k_2 ($k_2=k_{2a}+k_{2b}$) es la constante de velocidad de pseudo primer orden para la transformación de tetralina a Cis-decalina (k_{2a}) y Trans-decalina (k_{2b}), donde la transformación hacia las decalinas se globalizó a un solo producto de reacción (Cis y Trans-decalina), ver ANEXO 2.

5.1 Caracterización físico-química de los catalizadores

5.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno

Las propiedades texturales tales como, área superficial, volumen del poro y tamaño promedio de poro de los catalizadores, son parte fundamental para entender el comportamiento catalítico, ya que tienen un papel importante en la dispersión y distribución de sitios activos del catalizador así como en el control de la transferencia de masa de los reactantes hacia los sitios activos.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los soportes HMS y Ti(x)-HMS se muestran en la Figura 6. Los parámetros texturales de los materiales mesoporosos, tal como el área superficial (S_{BET}), el volumen acumulado de poro (V_p), el diámetro promedio de poro, del soporte y de los catalizadores se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades texturales de los catalizadores calcinados^a.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) \pm 6.7 %	Diámetro de poro (nm) \pm 3.1%	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) \pm 5.2%
Ti-HMS	954	5.4	1.72
NiMoP/Ti-HMS	686	5.3	1.38
FeMoP/Ti-HMS	689	5.3	1.32
NiWP/Ti-HMS	665	5.3	1.27
FeWP/Ti-HMS	652	5.3	1.29

^aDeterminado por N_2 isotermas de adsorción-desorción a -196°C .

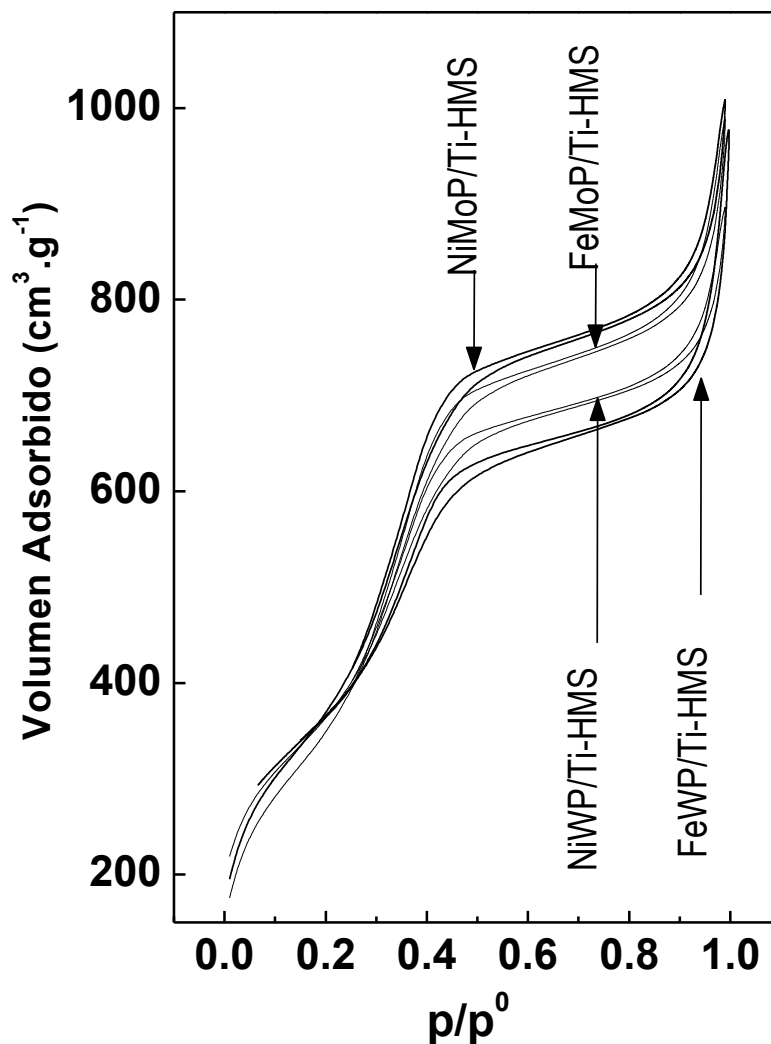


Figura 6. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de los catalizadores oxidados.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los catalizadores en el estado oxidado presentan una isoterma de adsorción clasificación IV según la IUPAC [74]. En la Figura 6, podemos observar un fuerte cambio en la pendiente a presiones relativas intermedias. El tipo de histéresis que presentan estos materiales es del tipo H1: la presencia de este tipo de histéresis indica la presencia de una textura mesoporosa de poros cilíndricos [72]. Además, este tipo de histerésis es característico de agregados (consolidados) o aglomerados (no consolidados) de partículas esféricas; también se le atribuye a los diferentes tamaños de entrada del poro. La

histéresis se origina cuando en el proceso de desorción, el radio de curvatura es diferente a la misma presión relativa correspondiente a la adsorción. En este tipo de poros el menisco es cilíndrico durante la condensación y hemisférico durante la evaporación. Estas isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno son similares a las isothermas que han reportado otros autores para este tipo de materiales [75, 76]. Comúnmente, en este tipo de isothermas, se pueden identificar tres etapas bien definidas, (i) un aumento lento en la captación de nitrógeno a bajas presiones relativas, que corresponde a una monocapa o multicapa de nitrógeno adsorbido sobre las paredes del poro, (ii) un cambio brusco en la pendiente a presiones relativas intermedias, que es un indicativo de la condensación capilar en mesoporos, y (iii) una meseta a presiones relativas altas asociada con multicapas de nitrógeno adsorbidas sobre la superficie externa de los materiales mesoestructurados. De acuerdo con la regla Kelvin [74] (mayor tamaño de mesoporo = mayor presión), dice que a presiones bajas se presentará primero la condensación capilar en los poros más pequeños, y la condensación será completa cuando la región de espacios vacíos este lleno de N₂ condensado, es decir cuando $p/p^0 \rightarrow 1$.

$$\ln(p/p_s) = -(2\gamma w_m \cos\theta)/(RT r_c),$$

donde, r_c =radio de poro cilíndrico, γ =tensión superficial, Θ =ángulo de contacto entre la superficie y el condensado, w_m =volumen molar del líquido condensado, p =presión de vapor en el poro y p_s =presión de vapor normal.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los soportes y catalizadores muestran claramente dos etapas de condensación capilar. La primera inicia a una presión parcial relativa de alrededor de 0.35-0.40, indicando la presencia de una mesoporosidad en la estructura de los materiales tipo HMS. La segunda condensación capilar inicia a una presión parcial relativa de alrededor de 0.80-0.85, que se debe a la mesoporosidad o macroporosidad de volumen vacío entre las partículas. Los cambios en las pendientes de las isothermas indican claramente que los soportes y catalizadores presentan mesoporosidad.

El soporte Ti-HMS presenta un área superficial de 954 m²g⁻¹. El área superficial S_{BET} de los soportes disminuye con la deposición de los metales. Dentro del error de medición (incluido en la Tabla 4), el área relativa tiene la siguiente tendencia: FeMoP/Ti-HMS \approx NiMoP/Ti-HMS >

NiWP/Ti-HMS > FeWP/Ti-HMS. Podemos observar que los catalizadores preparados a base de la sal poliácida de Mo, tienen una mayor área superficial que el caso de los que contienen W (dentro del error de la medición). Sin embargo, no se logran observar cambios significativos en el valor del diámetro promedio de poro de los catalizadores y del soporte (5.4 nm de diámetro de poro del soporte contra 5.3 nm de diámetro de poro del catalizador).

A diferencia de los resultados observados del diámetro de poro de los catalizadores, en los que prácticamente este valor permanece constante. El volumen de poro disminuye considerablemente después de la impregnación del soporte con las fases metálicas. Podemos notar que en el caso de los catalizadores a base de W se observa un valor menor del área superficial. Sin embargo, esta diferencia observada en los valores relativos del área superficial entre estas muestras (catalizadores a base de Mo y W) es muy baja. Con base a nuestros resultados podemos concluir que la naturaleza metálica de los precursores (Mo y W) y la adición de Fe y Ni no provocan cambios significativos (con el error estimado) sobre el área superficial.

5.1.2 Difracción de rayos X.

El soporte y todos los catalizadores calcinados se caracterizaron por difracción de rayos-X. En la Figura 7 se presentan los difractogramas en el intervalo de 8° a 80° en 2θ de los catalizadores bimetálicos calcinados y del soporte modificado con titanio. En esta figura se puede observar una banda ancha entre 15° y 35° en 2θ la cual corresponde a la parte amorfa de sílice [77]. Además, podemos notar la ausencia de las reflexiones características para los óxidos de fierro, níquel, molibdeno y tungsteno. Los difractogramas observados en los catalizadores son similares a los que mostró el soporte. Esto podría indicar la presencia de partículas con tamaño inferior a la longitud de onda de la fuente de rayos x empleada [78].

Con base en los resultados observados de S_{BET} y los presentados en esta sección, se puede concluir que las especies metálicas soportadas tienen una alta dispersión. La incorporación de Ti en la HMS influye considerablemente en la interacción de la especie activa, esto coincide con lo reportado en el trabajo de Damyanova y col. [36].

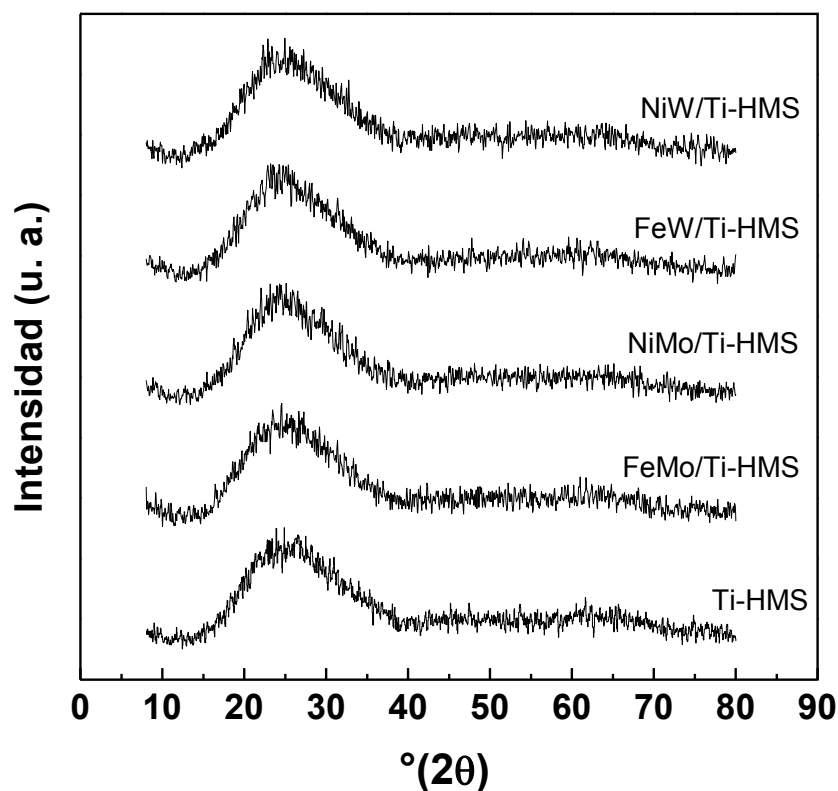


Figura 7. Difractogramas en el intervalo entre 8 ° y 80° en 2θ para los catalizadores calcinados.

5.1.3 Microscopía electrónica de alta resolución.

Para conocer el grado de dispersión de los sulfuros soportados es necesario realizar otro tipo de análisis, que nos permita medir en forma directa el tamaño de las partículas soportadas. En este sentido, se realizó un análisis de HRTEM. Esta técnica nos permite establecer el tamaño promedio de las partículas de los sulfuros soportados. Las imágenes de HRTEM correspondientes a los catalizadores FeMoP/Ti-HMS, NiMoP/Ti-HMS, FeWP/Ti-HMS y NiWP/Ti-HMS, después de ser sulfuradas a 400 °C, se muestran en las Figura 8(a), 8(b), 8(c) y 8(d), respectivamente.

En las imágenes de HRTEM podemos observar que todos catalizadores exhiben láminas apiladas de los sulfuros de Mo o de W (según sea el caso) con una separación de 0.62 nm, la cual es característica de las fases de MoS_2 y de WS_2 [35]. La longitud promedio de las partículas de los

sulfuros soportados sigue el orden: FeMoP/Ti-HMS (3.7 ± 0.2 nm) > NiMoP/Ti-HMS (3.2 ± 0.3 nm) > FeWP/Ti-HMS (2.8 ± 0.2 nm) > NiWP/Ti-HMS (2.1 ± 0.4 nm). Se puede notar que independientemente de la naturaleza del promotor, los catalizadores a base de tungsteno exhibieron menor tamaño de partícula, en comparación los catalizadores a base de molibdeno. Finalmente podemos notar que la presencia de Ni favoreció la dispersión de la fase activa, en comparación con la presencia de Fe.

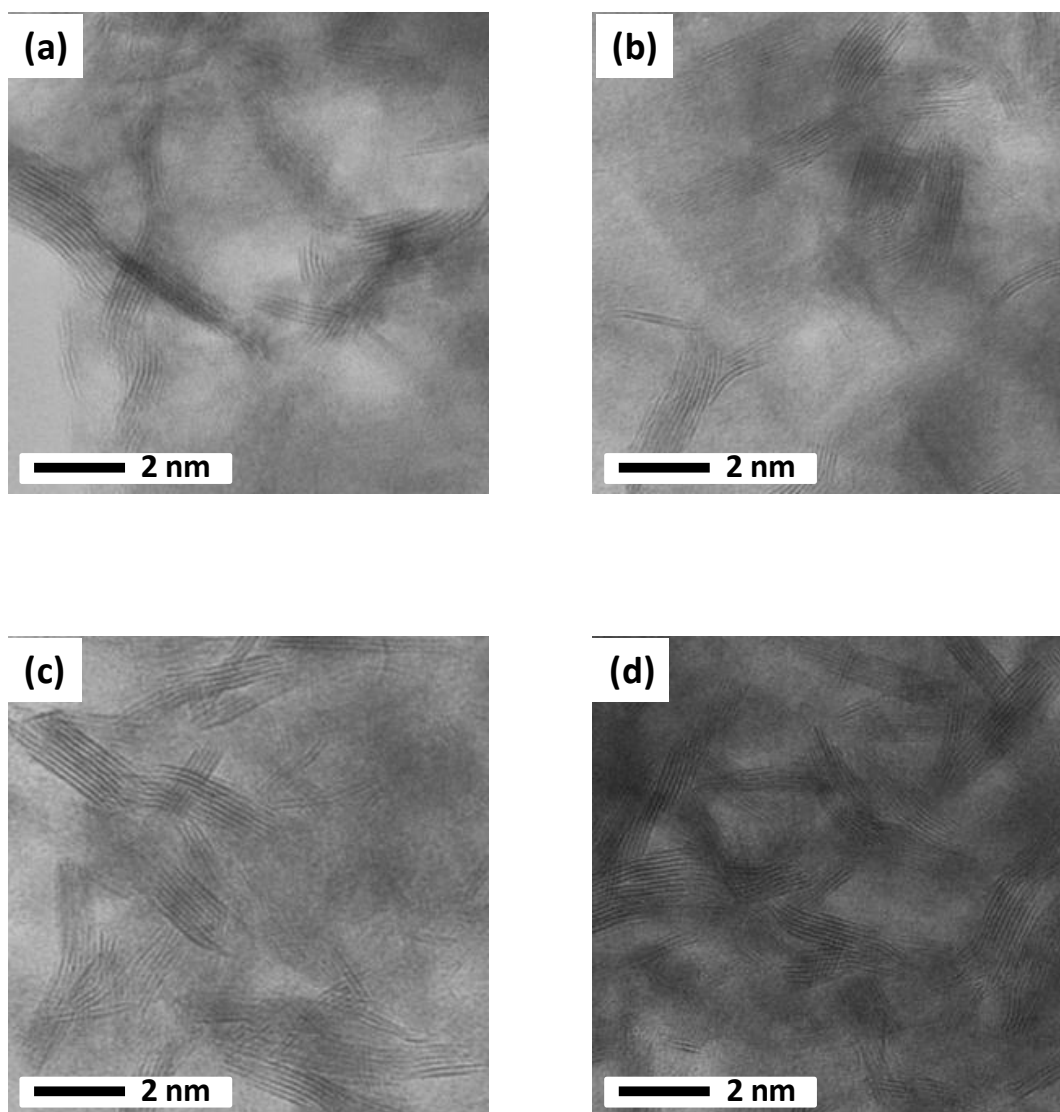


Figura 8. Imágenes HRTEM correspondiente a los catalizadores FeMoP/Ti-HMS (a), NiMoP/Ti-HMS (b), FeWP/Ti-HMS (c) y NiWP/Ti-HMS (d).

5.1.4 Estudios de FTIR de las muestras.

En la Figura 11 se muestra el espectro infrarrojo de los catalizadores calcinados en la región de absorción de 2500-400 cm^{-1} .

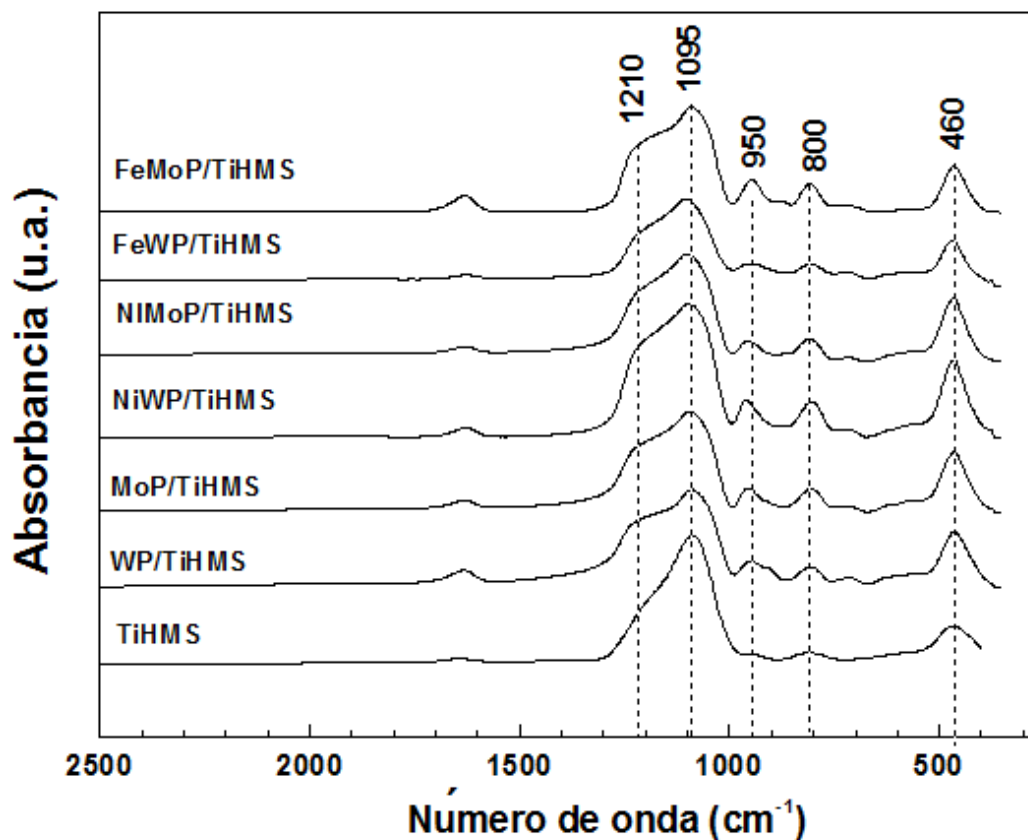


Figura 9. Espectro infrarrojo de los catalizadores calcinados.

En esta figura, podemos notar que el soporte Ti-HMS mostró las bandas de absorción a 1210 cm^{-1} , 1091 cm^{-1} , las cuales pertenecen a la vibración de estiramiento asimétrica Si-O-Si y la banda a 460 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tijereteo Si-O-Si que son características de SiO_2 [34, 65, 79]. Contrario a esta muestra, podemos observar la presencia de bandas de absorción adicionales en los espectros FT-IR correspondientes a los catalizadores. Las bandas adicionales

fueron observadas a 946 cm^{-1} , 800 cm^{-1} y 711 cm^{-1} . Estas bandas son vibraciones asociadas con la presencia de metales de transición de Mo y W. Las bandas de absorción a 946 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , y 711 cm^{-1} se asocian a las vibraciones de $\nu_{\text{as}}(\text{Mo(W)-O}_t)$, $\nu_{\text{as}}(\text{Mo(W)-O}_b\text{-Mo(W)})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{Mo(W)-O}_c\text{-Mo(W)})$, respectivamente [31, 35, 36, 80]. Adicionalmente, podemos observar un incremento importante en la banda de absorción a 1210 cm^{-1} después de depositar los metales de transición. Este incremento se debe a la presencia de la vibración antisimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_d)$.

Además, podemos observar una banda de absorción a 900 cm^{-1} en los catalizadores WP/TiHMS y FeMoP/TiHMS. La presencia de esta banda se atribuye a la presencia de grupos silanoles Si-OH. Es notoria la ausencia de esta banda en las otras muestras. Esto posiblemente se deba a una mejor dispersión de las especies soportadas sobre la superficie, principalmente en la muestra NiW/TiHMS, por lo que se podría decir que en esta muestra existe una mayor interacción entre las especies metálicas y los grupos-OH del soporte.

5.1.5 Reducción a temperatura programada.

La reducción a temperatura programada es una herramienta poderosa para estudiar el comportamiento de la reducción de las especies metálicas soportadas; en algunos casos también es posible desde los perfiles de reducción de óxidos soportados obtener información útil sobre el grado de interacción entre las especies metálicas soportadas y el soporte. Los experimentos de reducción a temperatura programada se realizaron en los catalizadores oxidados.

El mecanismo de reducción para el tri-óxido de molibdeno presenta dos etapas bien definidas que ya han sido señaladas por P. Arnoldy y col. [81]. Las dos etapas de reducción para el trióxido de molibdeno puro son $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ y de $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}^0$, [82, 83]. Estos perfiles de reducción aparecen en el tri-óxido de molibdeno puro alrededor de 670 y $900\text{ }^\circ\text{C}$. Es bien conocido que cuando el óxido MoO_3 es soportado, los perfiles de temperatura de reducción presentan un corrimiento hacia menores temperaturas, y usualmente se observan dos picos de reducción bien definidos: uno entre $450\text{-}520\text{ }^\circ\text{C}$ y el otro entre $650\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$.

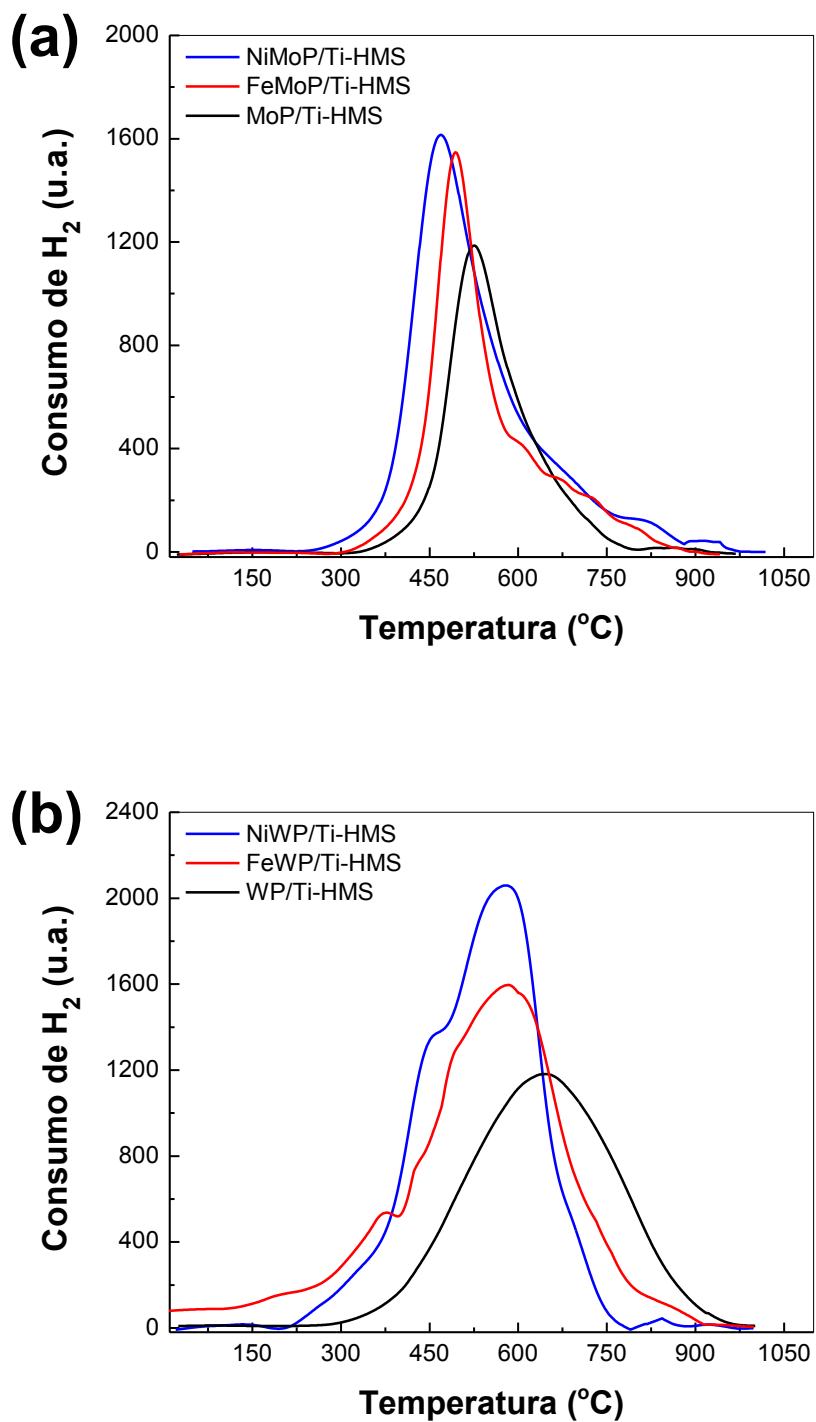


Figura 10. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores a base de MoP (a) y a base de WP (b).

Los perfiles de reducción a temperatura programada correspondientes a los catalizadores a base de MoP/Ti-HMS y WP/Ti-HMS se presentan en la Figura 10(a) y 10(b), respectivamente. En la Figura 10(a) podemos observar los perfiles de la reducción correspondientes a los catalizadores a base de MoP/Ti-HMS que muestran un pico principal entre 460-540 °C, asociado con la reducción parcial de especies de polimolibdatos soportados ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$) [57, 84-86]. Sin embargo, podemos notar que el pico de reducción en todas las muestras es bastante ancho hacia temperaturas más altas (termina en 800 °C). Esto podría indicar que en esta zona sucede la reducción de $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}^0$. Podemos observar que la muestra sin promotor (MoP/Ti-HMS) exhibe la mayor temperatura de reducción, y el pico máximo de la reducción se observó a 525 °C. Interesantemente, la adición de un promotor reduce la temperatura de reducción de estas especies. Los picos máximos de este pico de reducción son de 490 °C y 465 °C para las muestras FeMoP/Ti-HMS y NiMoP/Ti-HMS. No obstante, no debemos pasar por alto que la reducción de las especies de Ni o Fe no se pueden observar con facilidad en nuestros perfiles de reducción debido a que la zona de reducción de estas especies se traslapa con la zona de reducción de las especies de Mo, la cual tiene mayor consumo de hidrógeno debido a que el contenido de Mo es mayor en comparación con el contenido de Fe y Ni. Sin embargo la reducción de las especies de Fe y Ni contribuyen al perfil de reducción observado en esta zona.

En la Figura 10(b) se presenta el perfil de reducción de los catalizadores a base de WP/Ti-HMS. Para el catalizador WP/Ti-HMS el pico principal se observó a 645 °C, y esto puede indicar la presencia de la reducción de las especies W^{6+} a las especies W^{4+} [43]. Podemos observar que el ancho de este pico de reducción es mayor, en comparación con los perfiles de reducción que presentan los catalizadores promovidos. Por otro lado, la presencia del promotor (Ni o Fe) [59] tiene un efecto positivo sobre la reducibilidad de las especies de W, y esto podría indicar en una menor temperatura de reducción de las especies de W^{6+} bajo la presencia de iones de Fe y Ni. Esto se puede observar en la Figura 10(b), donde se nota que el pico de reducción correspondiente a las especies de W fue desplazado hacia la izquierda (menores temperaturas) en la presencia de Fe y Ni. Adicionalmente, se presentan dos picos a 350 y 480 °C para el catalizador FeWP/Ti-HMS. La presencia de estas señales puede atribuirse a la reducción de

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ y $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ [59], respectivamente. Finalmente, la muestra NiWP/Ti-HMS presenta una señal de reducción a 450 °C, y esta es característica a la reducción de $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$ [57, 80, 83].

Por otro lado, podemos observar un mayor consumo de hidrógeno en la reducción de las especies metálicas de las muestras base de W, en comparación con las muestras a base de Mo. Los resultados de HRTEM indicaron que podría deberse a que en las muestras a base de W existe una mejor dispersión de las especies soportadas.

5.1.6 Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango de UV-vis.

La espectroscopia de reflectancia difusa de UV-vis se usó para verificar la coordinación química de los iones de titanio y los iones metálicos de los metales de transición soportados sobre el material Ti-HMS. El espectro electrónico correspondiente al soporte se presenta en la Figura 11.

En esta figura podemos observar que el espectro electrónico correspondiente al soporte muestra una banda de absorción intensa alrededor de 220 nm, que se atribuye a una transición electrónica con transferencia de carga del ligando-al metal (LMCT) y esta transición se asocia a iones de Ti^{4+} dentro de la red de la sílice con una coordinación tetraédrica [87, 89]. Adicionalmente, podemos observar una banda de absorción a 310 nm en la muestra Ti-HMS. Un gran número de estudios indican que esta banda de absorción puede asociarse a iones de titanio en coordinación octaédrica/pentaédrica [90-92], estos grupos OH provienen de moléculas de agua adsorbidas en la superficie.

Por otra parte, el titanio de bulto (anatasa) presenta una banda de absorción característica entre 350-360 nm. El espectro electrónico del soporte no presenta esta banda de absorción, que sugiere que la mayoría de los iones de titanio se incorporan dentro de la red de sílice.

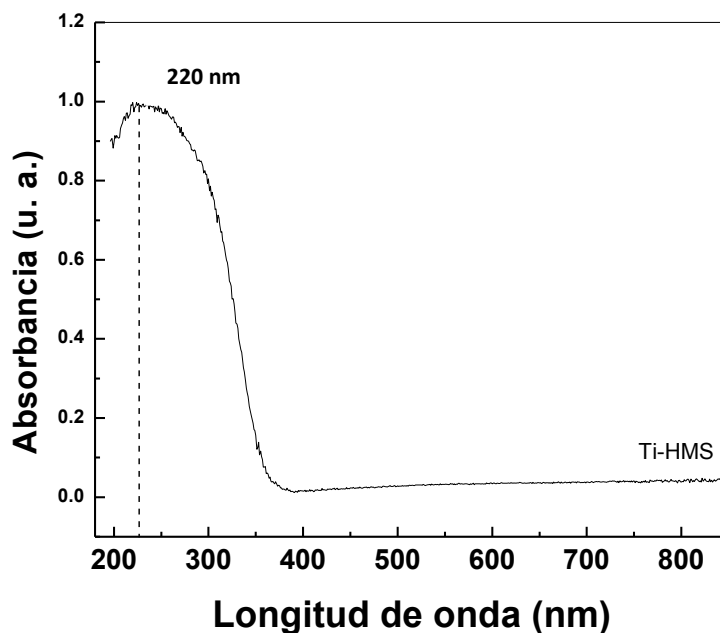


Figura 11. Espectro electrónico del soporte.

Adicionalmente, se realizó un estudio de espectroscopia Raman al soporte [92]. En estos estudios, no se observó el pico Raman característico de los cristales de anatasa que aparece alrededor de 144 cm^{-1} . Esto podría indicar que la mayoría de los iones de titanio se incorporaron dentro de la red de la sílice durante el proceso de formación de los materiales.

La Figura 12 muestra la resta de los espectros electrónicos de los catalizadores monometálicos y del soporte. En esta figura podemos observar que las dos muestras presentan una banda de absorción centrada a 352 nm y 366 nm para las muestras MoP/Ti-HMS y WP/Ti-HMS, respectivamente. Estas bandas de absorción centradas son características de una transición electrónica con transferencia de carga del ligando-al metal (LMCT) $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{W}(\text{Mo})^{6+}$ [35].

Los espectros electrónicos correspondientes a los catalizadores de W se presentan en la Figura 13. En el caso de los catalizadores promovidos por Fe, se observan las bandas de absorción principales a 270 nm y a 355 nm (Figura 13). La banda observada a 270 y a 355 nm son características a una transferencia de carga del ligando-al metal (LMCT) $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{W}^{6+}$, en

coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente [93, 94]. El catalizador promovido por Ni, solamente presentó la banda de absorción a 355 nm, característica a la presencia de especies de W en coordinación octaédrica. Podemos observar que la presencia de especies de Ni favorece la formación de especies de W con una coordinación octaédrica, mientras que la presencia de Fe promueve la formación de especies de W en coordinación tetraédrica.

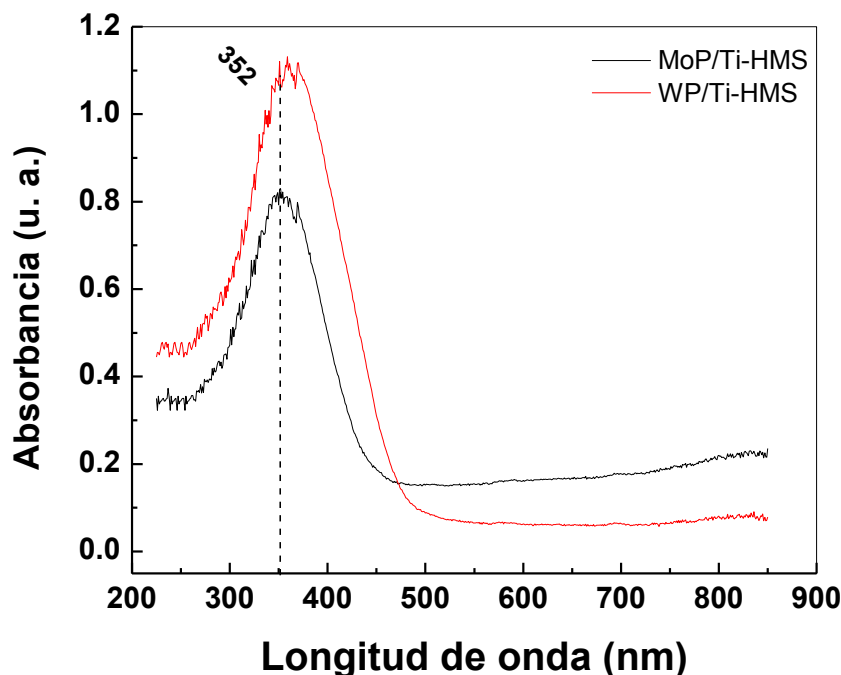


Figura 12. Espectros electrónicos de los catalizadores monometálico a base de Mo y W.

Los espectros electrónicos de los catalizadores de Mo se presentan en la Figura 14. En el espectro electrónico del ion Mo^{6+} donde se observa la banda a 366 nm es asociada con una transición electrónica con transferencia de carga del ligando-al metal (LMCT) $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, en coordinación octaédrica. En ambas muestras, podemos notar la ausencia de especies tetraédricas de Mo. Adicionalmente, es notorio que la intensidad en la banda de absorción de las especies de Mo en coordinación octaédrica es mayor en el catalizador que contiene Ni. Esto, podría indicar que la presencia de Ni favorece la dispersión de las especies de Mo. En las muestras a base de MoP, se observa que la presencia de Fe no promovió la formación de especies de Mo con una coordinación tetraédrica, como fue en el caso de los catalizadores a base de WP/Ti-HMS.

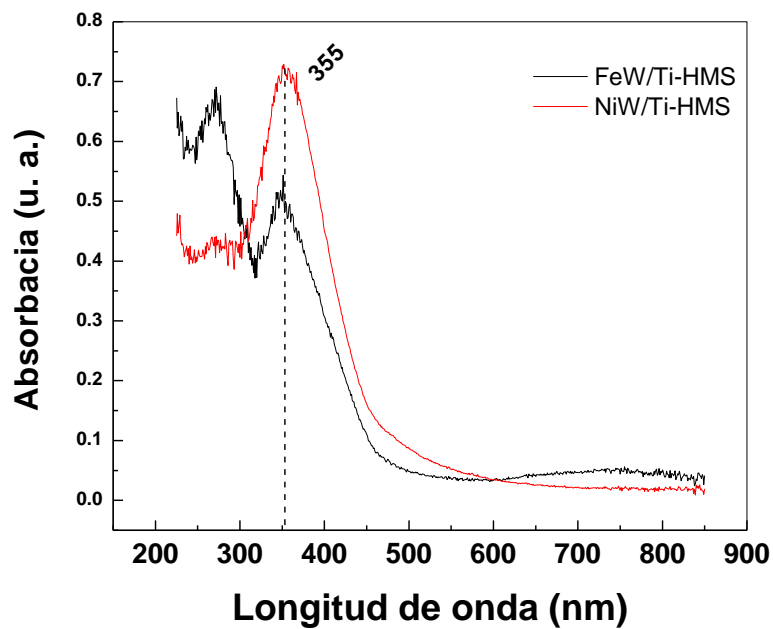


Figura 13. Espectros electrónicos de los catalizadores bimetálicos a base de W.

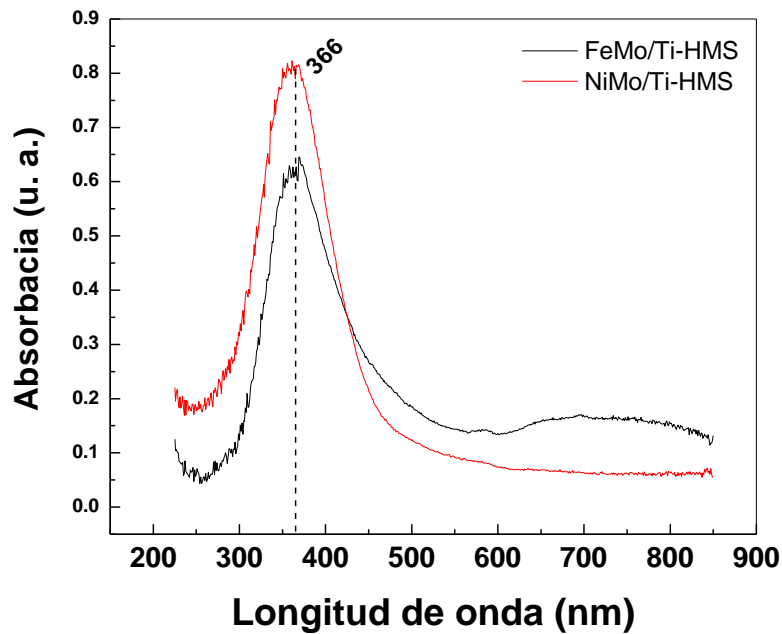


Figura 14. Espectros electrónicos de los catalizadores bimetálicos a base de Mo.

5.2 Evaluación catalítica.

5.2.1 Evaluación de la actividad catalítica en la HDS de dibenzotiofeno.

Con el fin de poder comparar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados a base de HPAs se tomó como referencia el catalizador industrial a base de CoMo/P-Al₂O₃ (AKZO KF-752), el cual es de la generación de los catalizadores Starts[®] y utilizado en la actualidad en la industria de la refinación debido a que es altamente activo. La distribución de productos al 50% de conversión de DBT y la velocidad de reacción para la HDS de DBT se presentan en la Tabla 5. La actividad catalítica presentó el siguiente orden: CoMo/Al₂O₃ > NiWP-Ti-HMS > NiMoP-Ti-HMS > FeMoP-Ti-HMS ≥ FeWP-Ti-HMS > WP-Ti-HMS > MoP-Ti-HMS. Los catalizadores preparados a base de tungsteno y promovidos por Ni presentaron mayor actividad con respecto a sus homólogos preparados a base de molibdeno y promovidos con Fe.

Tabla 5 Distribución de productos a 50% de conv. de DBT y velocidad de reacción de la HDS de DBT

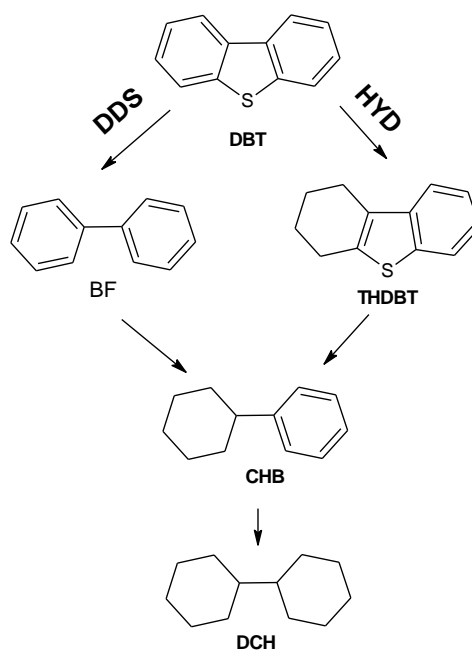
Catalizador	Ruta HID			Ruta DDS	Relación HID/DDS ^a	v (mol DBT g ⁻¹ cat. ⁻¹ s ⁻¹) x10 ⁷
	DCH	CHB	THDBT	BF		
	(%)	(%)	(%)	(%)		
WP-Ti-HMS	0.6	18.2	0.2	80.9	0.24	5.44
NiWP-Ti-HMS	1.7	20.8	1.3	76.2	0.31	7.99
FeWP-Ti-HMS	1.2	18.3	1.0	79.5	0.26	5.96
MoP-Ti-HMS	1.3	7.3	0.0	91.4	0.09	4.95
NiMoP-Ti-HMS	0.9	20.4	0.0	78.7	0.27	7.35
FeMoP-Ti-HMS	0.6	18.2	0.2	80.9	0.24	6.11
Referencia CoMo/Al ₂ O ₃	0.0	7.3	0.0	92.7	0.08	8.98

^a La relación HID/DDS de la ruta de reacción se calculó de la selectividad de los productos [(THDBT + CHB + DCH)/BF].

Sin embargo, la actividad catalítica de nuestros catalizadores fue menor en comparación con el catalizador industrial. Comparando la velocidad de reacción de nuestros catalizadores más

activos (NiWP-Ti-HMS y NiMoP-Ti-HMS) con la velocidad de reacción del catalizador industrial, los catalizadores NiWP-Ti-HMS y NiMoP-Ti-HMS resultaron ser 12 y 22% menos activos que el catalizador industrial. No obstante, cabe señalar que los materiales NiWP-Ti-HMS y NiMoP-Ti-HMS poseen alrededor de tres veces más área superficial que el catalizador industrial. Esto es una ventaja, ya que se podría incrementar el contenido de los metales precursores para optimizar los catalizadores y obtener muestras más activas que el catalizador industrial.

En el Esquema 3 se representan las rutas de la eliminación de azufre en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Para esta molécula solo se presentan dos rutas principales las cuales son: (i) *vía* hidrogenación (HID) en donde se satura el anillo aromático antes de la remoción de azufre y (ii) *vía* desulfuración directa (DDS), en la cual primero se elimina el azufre y posteriormente se puede presentar la hidrogenación.



Esquema 3. Mecanismo de reacción de la hidrodeshulfuración de DBT sobre los catalizadores sintetizados a base de HPAs [1, 35, 65, 95-96].

Los productos detectados para esta reacción fueron bifenilo (BF), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), ciclohexilbenceno (CHB) y dicitclohexilo (DCH). En la Tabla 5, podemos observar que el producto principal fue bifenilo (BF), seguido de ciclohexilbenceno (CHB). Si realizamos el cociente HID/DDS podemos tener una idea sobre las rutas de reacción que ocurren durante la reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre las muestras. La relación HID/DDS sigue el orden: NiWP-Ti-HMS > NiMoP-Ti-HMS > FeWP-Ti-HMS > FeMoP-Ti-HMS = WP-Ti-HMS >> MoP-Ti-HMS > CoMo/Al₂O₃. Como podemos observar, los valores de la reacción HID/DDS son mucho menores a la unidad, lo que es un indicativo de que la desulfuración de dibenzotiofeno sobre estas muestras procede principalmente *vía* DDS, pero la desulfuración *vía* hidrogenación también contribuye a la actividad total. En general, los catalizadores promovidos por Fe tienen una menor capacidad de hidrogenación, en comparación con los catalizadores promovidos por Ni. Además, los catalizadores preparados a base de WP son los que muestran mayor selectividad hacia la desulfuración *vía* hidrogenación, en comparación con los catalizadores preparados a base de MoP. De acuerdo con lo reportado en la literatura, podemos concluir que los catalizadores a base de tungsteno tienen mayor habilidad para la hidrogenación, en comparación con los catalizadores a base de molibdeno, y se logra mayor capacidad hidrogenante cuando se adiciona Ni.

5.2.2 Evaluación de la actividad catalítica en la HID de naftaleno.

Se evaluó el efecto del promotor Ni y Fe sobre la habilidad de hidrogenación de las muestras en la reacción de hidrogenación de naftaleno en un reactor por lotes durante 7 h a 320 °C y una presión de hidrógeno de 7.5 MPa.

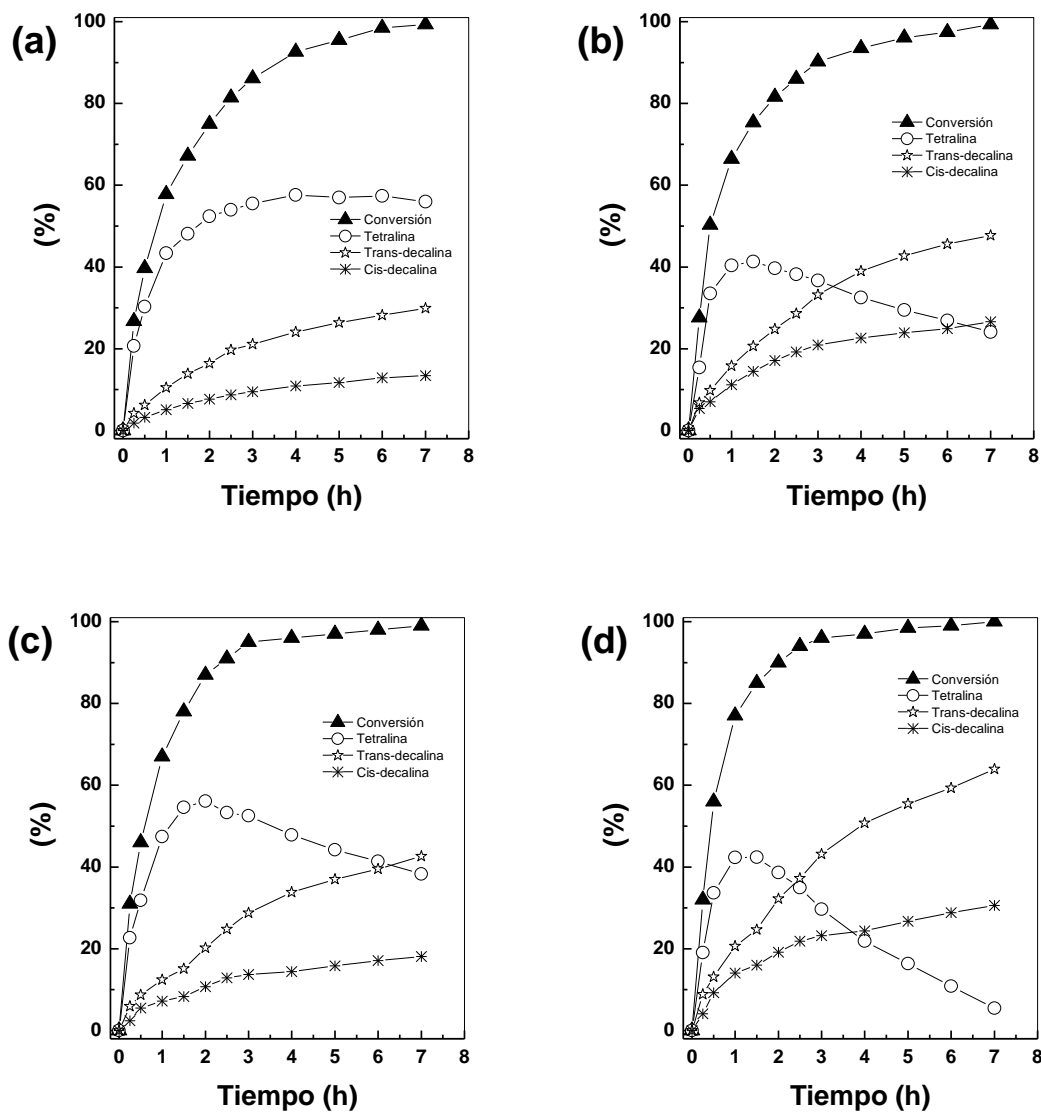


Figura 15. Conversión y distribución de productos de la hidrogenación de naftaleno sobre los catalizadores FeMoP/Ti-HMS (a), NiMoP/Ti-HMS (b), FeWP/Ti-HMS (c) y NiWP/Ti-HMS (d).

La Figura 15 muestra la conversión y la distribución de los productos contra el tiempo de reacción de la hidrogenación de naftaleno sobre los catalizadores FeMoP/Ti-HMS (a), NiMoP/Ti-HMS (b), FeWP/Ti-HMS (c) y NiWP/Ti-HMS (d). En la Tabla 6 se presenta la selectividad hacia decalina (Cis-decalina + Trans-decalina) a un 90% de conversión, así como las constantes de reacción (calculadas a tiempos de reacción iniciales) para la hidrogenación de naftaleno sobre los catalizadores. Como podemos observar en la Figura 15, el producto principal obtenido fue tetralina, seguido de decalina (Cis-decalina + Trans-decalina).

Tabla 6. Selectividad hacia decalina y constantes de reacción para la hidrogenación de naftaleno sobre los catalizadores.

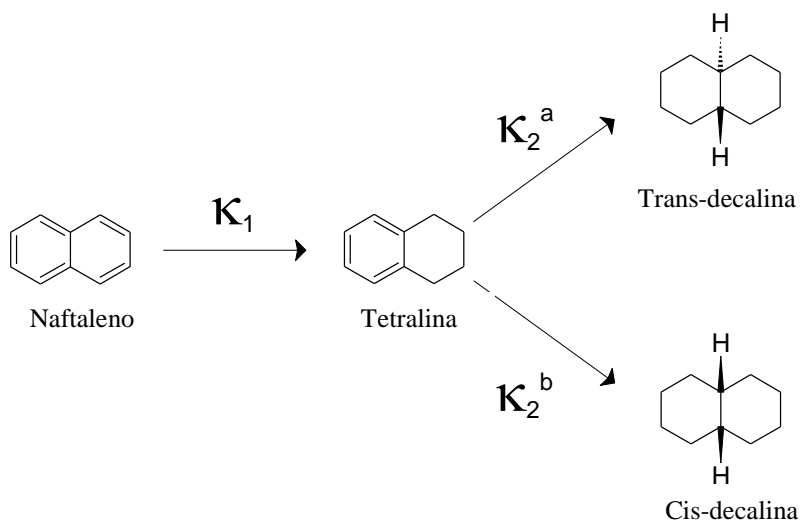
Catalizador	Selectividad de decalina al 90% de conversión (%)	$\kappa_1 \times 10^3$ [$s^{-1} \cdot g^{-1}_{cat}$]	$\kappa_2 \times 10^3$ [$s^{-1} \cdot g^{-1}_{cat}$]	Relación κ_2 / κ_1
FeMoP/Ti-HMS	47.7	0.82	0.52	0.63
NiMoP/Ti-HMS	68.1	1.11	0.95	0.85
FeWP/Ti-HMS	62.8	1.37	1.12	0.81
NiWP/Ti-HMS	74.3	1.51	1.33	0.88

κ_1 y κ_2 se calcularon como se indicó en la parte experimental.

Partiendo de los resultados presentados en la Tabla 6, podemos observar que la hidrogenación de naftaleno sobre las muestras procede por dos etapas de reacción irreversibles, tal como se indica en el Esquema 4. Estas etapas son, (i) hidrogenación parcial de naftaleno (conversión de naftaleno a tetralina) e (ii) hidrogenación profunda o completa (conversión de tetralina a decalina (Cis-Decalina + Trans-decalina)).

Como se muestra en la Tabla 6, la velocidad de hidrogenación parcial (κ_1) es mayor con respecto a la velocidad de hidrogenación completa (κ_2). Esto se puede explicar mejor mediante el análisis del cociente de las velocidades de reacción de la hidrogenación completa/hidrogenación parcial (κ_2/κ_1). La relación κ_2/κ_1 tiene el siguiente orden: NiWP/Ti-HMS > NiMoP/Ti-HMS > FeWP/Ti-HMS > FeMoP/Ti-HMS. Podemos observar que los catalizadores promovidos por Ni, tienen una

mayor habilidad para la hidrogenación profunda, en comparación con los catalizadores promovidos por Fe. Las observaciones realizadas sobre los valores de la relación κ_2/κ_1 , son congruentes con las observaciones realizadas en la selectividad hacia decalinas al 90% de conversión expresadas en % (Tabla 6). La selectividad hacia decalina en la hidrogenación de naftaleno al 90% de conversión presentan el siguiente orden: NiWP/Ti-HMS > NiMoP/Ti-HMS > FeWP/Ti-HMS > FeMoP/Ti-HMS. Esto es congruente con los resultados observados en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno *vía* hidrogenación. Esta alta habilidad de hidrogenación de estas muestras, podría presentar grandes ventajas para la formulación de catalizadores de hidrotratamiento efectivos para el procesamiento de los cortes pesados de petróleo.



Esquema 4. Mecanismo de reacción para la hidrogenación de naftaleno sobre los catalizadores [97].

6. Discusión.

En el presente trabajo se sintetizaron catalizadores a partir de heteropoliácidos y fueron promovidos por Ni y Fe, soportados sobre el material mesoporoso Ti-HMS. Estos catalizadores tienen propiedades deseables para la remoción de azufre y para la hidrogenación de hidrocarburos. A continuación se analizarán los resultados obtenidos de los estudios de caracterización, adsorción-desorción de N₂, TPR, difracción de Rayos X, HRTEM, DRS UV/vis y la evaluación catalítica en la HDS e HID.

6.1 Efecto de Ni y Fe en las propiedades texturales y morfológicas.

Todos los catalizadores mostraron isoterms de adsorción y curvas de histéresis características a la presencia de estructuras mesoporosas. De los resultados de difracción de rayos X se concluyó que las especies activas presentaron alta dispersión, ya que no se observaron líneas de difracciones de las fases de los óxidos de los metales presentes. Esta conclusión también se apoya en la caracterización de HRTEM, donde encontramos pequeños cristales de los sulfuros de Mo y W (entre 2.1-3.7 nm). Los resultados de microscopia electrónica de alta resolución mostraron que los catalizadores promovidos por Ni presentaron mejor dispersión de las especies soportadas de Mo y W, en comparación con los catalizadores promovidos con Fe. Se puede concluir que el resultado de una alta dispersión de las especies activas mejora las propiedades catalíticas. De acuerdo con las observaciones realizadas durante la evaluación catalítica, en donde los catalizadores promovidos de Ni presentaron mayor actividad catalítica.

6.2 Efecto de Ni y Fe en la actividad catalítica.

El consumo relativo de hidrógeno (intensidad de la señal) observado en los perfiles de la reducción a temperatura programada (Figura10) presenta el siguiente orden: NiWP/Ti-HMS > NiMoP/Ti-HMS > FeWP/Ti-HMS > FeMoP/Ti-HMS > WP/Ti-HMS > MoP/Ti-HMS. Esta tendencia es similar a la observada para la selectividad hacia decalina en la reacción de la hidrogenación de naftaleno. Así mismo, esta tendencia es similar a la observada en las constantes

de reacción y velocidad de reacción para la hidrogenación de naftaleno e hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, respectivamente. Podemos observar que la presencia de Ni favorece, tanto la actividad catalítica como la habilidad en la hidrogenación de las reacciones de hidrotratamiento. Esto podría estar asociado a que la presencia de Ni incrementa el grado de reducibilidad de Mo y W, por lo que se esperaría una interacción moderada entre las especies de Mo y W con el soporte, entonces se podría lograr una mejor sulfuración de las especies metálicas, por lo tanto una mejora en las propiedades catalíticas [98, 99]. El valor del cociente de las constantes κ_2/κ_1 es mayor para los materiales promovidos por Ni que los promovidos por Fe. De manera similar ocurrió con los valores de la constante κ_2 de la hidrogenación completa.

Los resultados de FT-IR mostraron que la intensidad de la vibración correspondiente a la banda antisimétrica $\nu_{as}(P-O_d)$ está correlacionada con la actividad de la HDS. Lo que podemos sugerir es que a mayor intensidad de esta banda, la dispersión de las especies de W y Mo también aumenta, debido a que el fósforo está ligado con las especies de Mo y W. Sin embargo, la banda $\nu_{as}(Si-O-Si)$ se superpone a la $\nu_{as}(P-O_d)$. Por lo tanto no se puede cuantificar la dispersión, y solo podemos hacer observaciones cualitativas.

En los espectros electrónicos de reflectancia difusa de los materiales con especies de Fe se observa una disminución en la banda de absorción característica a las especies de Mo y W con una coordinación octaédrica. En este trabajo, se encontró que la intensidad de las bandas de absorción características a las especies octaédricas de Mo y W esta relacionada con la habilidad de hidrogenación de las muestras en ambas reacciones (Figura 18 y 19). Podemos concluir que las especies octaédricas de Mo y W favorecen la habilidad de hidrogenación de las muestras en las reacciones de hidrotratamiento, tal como se puede apreciar en las Figuras 16 y 17.

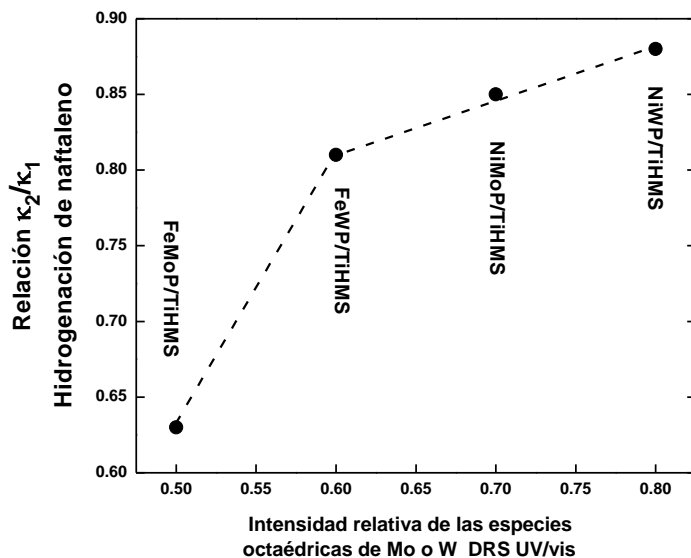


Figura 16. Selectividad hacia decalina (relación k_2/k_1) vs intensidad de las bandas características a las especies W y Mo con coordinación octaédrica.

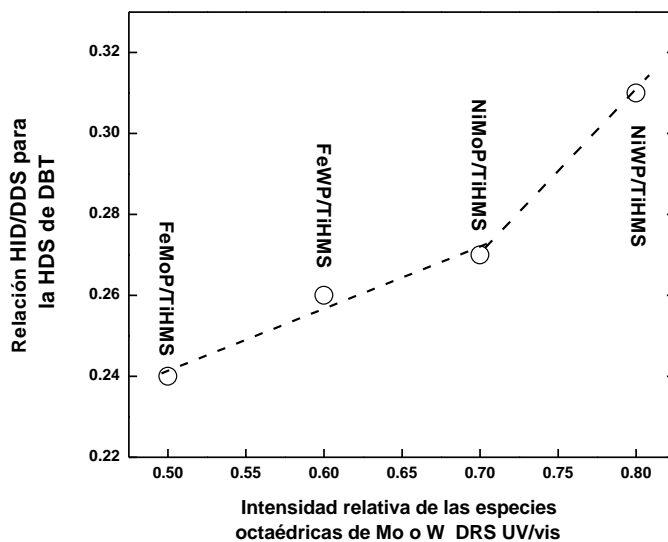


Figura 17. Selectividad hacia la ruta de hidrogenación (relación HID/DDS) en la HDS de DBT vs intensidad de las bandas características a las especies W y Mo con coordinación octaédrica.

6.3 Correlación entre las reacciones de HID e HDS.

En la Figura 18, se muestra una correlación entre la habilidad de hidrogenación profunda, en la reacción de la hidrogenación de naftaleno, con la selectividad de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno *vía* hidrogenación. En esta figura podemos apreciar una fuerte relación entre la habilidad de hidrogenación profunda de naftaleno y la HDS de DBT *vía* hidrogenación. Esto podría estar asociado con la capacidad de las muestras para disociar y suministrar hidrógeno a la reacción, el cual participa en la saturación de los anillos aromáticos facilitando la remoción de azufre (Figura 19).

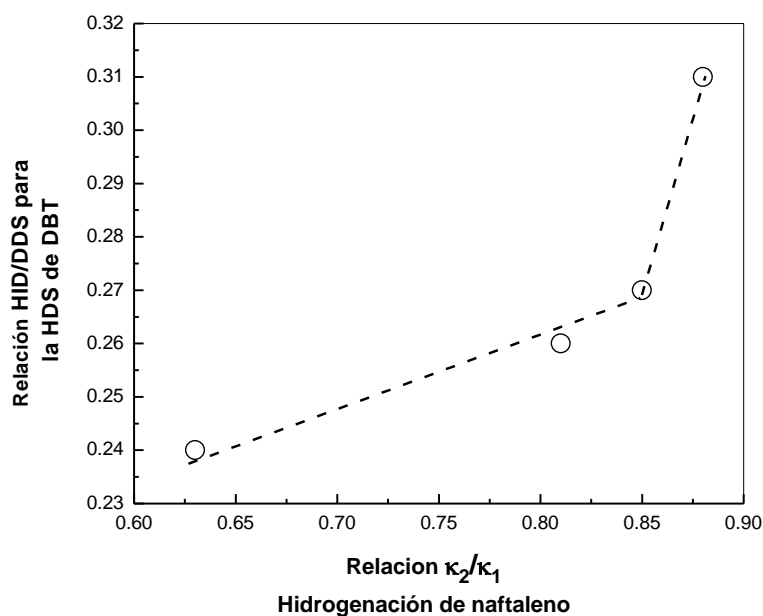


Figura 18. Correlación entre la hidrogenación profunda en la HID de naftaleno con la HDS de DBT *vía* hidrogenación.

Entonces, podemos concluir que la habilidad en la hidrogenación profunda de los catalizadores (hidrogenación profunda de naftaleno) influye directamente sobre la ruta y sobre la velocidad de reacción durante la remoción de azufre presente en la molécula de dibenzotiofeno, esto se puede apreciar en la Figura 19.

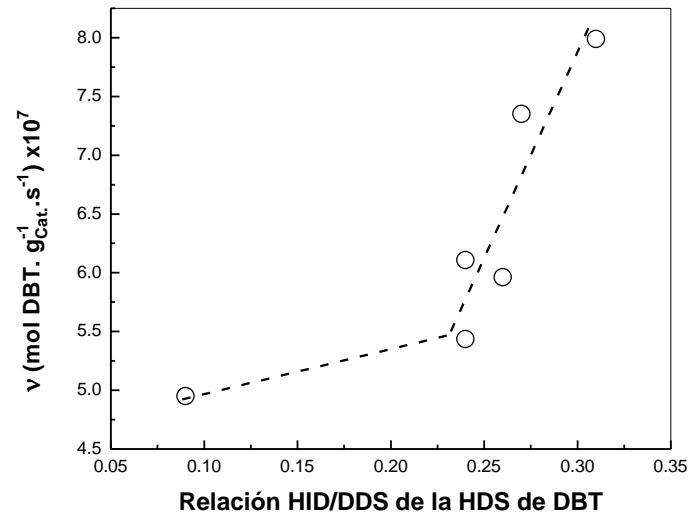


Figura 19. Correlación de la relación HID/DDS con la velocidad de reacción para la HDS de DBT.

7. Conclusiones.

Se encontró que el catalizador WP/Ti-HMS presentó un mejor desempeño catalítico en ambas reacciones, hidrogenación de naftaleno e hidrosulfuración de dibenzotiofeno, en comparación con el catalizador preparado a base del ácido 12-molibdenofosfórico (MoP/Ti-HMS). Independientemente de la naturaleza del precursor de la fase activa (ácido 12- tungstofosfórico o ácido 12-molibdenofosforico), la presencia de Ni como agente promotor mostró un mejor desempeño en la actividad catalítica y en la habilidad de hidrogenación de las muestras, en comparación con las muestras que contienen Fe como promotor. La actividad catalítica más alta se observó en las muestras a base del ácido 12- tungstofosfórico, y esto se relacionó con (i) una mejor dispersión de las especies soportadas y con (ii) la presencia de una cantidad mayor de especies metálicas soportadas con coordinación octaédrica, en comparación con los catalizadores preparados a base del ácido 12- molibdenofosfórico.

Se encontró una dependencia entre la capacidad de hidrogenación de las muestras en ambas reacciones de hidrotratamiento con la presencia de las especies de W y Mo en coordinación octaédrica. Finalmente se observó una tendencia entre la capacidad que presentaron las muestras durante la hidrogenación de naftaleno con la selectividad y actividad catalítica de la hidrosulfuración de dibenzotiofeno. Esto podría estar relacionado con la capacidad de las muestras para la saturación de los anillos aromáticos, facilitando la remoción de azufre *vía* hidrogenólisis.

8. Perspectivas.

Con los resultados mostrados en este trabajo, a pesar de que el hierro no se ha considerado como promotor de los catalizadores a base de Mo y W empleados para las reacciones de hidrotratamiento, se encontró que la presencia de iones de Fe en los sistemas MoP/Ti-HMS y WP/Ti-HMS, también favorece el desempeño catalítico de las muestras en las reacciones de hidrotratamiento. No obstante, basándonos en la literatura y tomando en cuenta la alta estabilidad térmica que tienen los catalizadores a base de Fe (ya sea como catalizador o como soporte) durante su desempeño catalítico, podríamos esperar mayor estabilidad catalítica de las reacciones de hidrotratamiento llevadas a cabo sobre estos sistemas, principalmente en las reacciones de hidrodeoxigenación e hidrosulfuración en forma simultánea.

Los resultados obtenidos en este proyecto de tesis, así como los resultados reportados en la literatura sobre el uso de materiales a base de Fe para múltiples reacciones catalíticas, motivan para seguir realizando investigaciones sobre la estabilidad catalítica, selectividad de sistemas FeWP/Ti-HMS y FeMoP/Ti-HMS en las reacciones de hidrotratamiento.

Además, cabe señalar que nuestros catalizadores poseen una área superficial superior a los $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, por lo que se podría incrementar el contenido de los metales catalíticos precursores para optimizar los catalizadores y obtener muestras más activas, incluso más que la muestra de referencia.

REFERENCIAS

- [1] Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Topsøe, N.; Pederson, E.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986) 25.
- [2] Instituto Mexicano del Petróleo, <http://www.imp.mx>
- [3] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM_086_SEMAR_SENER_SCFI_05_30ENE06.pdf
- [4] Pawelec, B.; Fierro, J. L. G., Montesinos, A.; Zepeda, T. A.; *Appl. Catal. B: Environmental* 80 (2008) 1–14.
- [5] Comisión Nacional de Energía de España
http://www.cne.es/cne/doc/legislacion/M_LE_Directiva_2003_17.pdf
- [6] Nelson, P. F.; Tibbett, A. R.; Day, S. J.; *Atmospheric Environment* 42 (2008) 5291–5303.
- [7] Knudsen, K.G.; Cooper, B.H.; Topsøe, H. *Appl.Catal. A: Gen.* 189 (1999) 205.
- [8] Breysse, M.; Geantet, C.; Afanasiev, P.; Blanchard, J.; Vrinat, M.; *Catal. Today* 130 (2008) 3–13.
- [9] Gochi, Y.; Ornelas, C.; Paraguay, F.; Fuentes, S.; Álvarez, L.; Rico, J. L.; Alonso-Núñez, G.; *Catal. Today* 107–108 (2005) 531–536.
- [10] Eijsbouts, S.; Mayo, S.W.; Fujita, K.; *Appl. Catal. A: General* 322 (2007) 58–66.
- [11] Nelson, N.; Levy, R. B.; *J. Catal.* 58 (1979) 485.
- [12] Angelici, R. J.; *Polyhedron* Vol. 16, No. 18 (1997) 3073-3088.
- [13] Marcel Dekker; *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. Edit. Raseev, Serve Inc., (2003) 609.
- [14] Rozanska, X.; Van Santen, R. A.; Hutschka, F.; Hafnerz, J.; *J. of Catal.* 205 (2002) 388–397.
- [15] Liang, F.; Lua, M.; Birch, M. E.; Keener, T. C.; Liu, Z.; *J. of Chromatography A* 1114 (2006) 145–153.
- [16] Landau, M. V.; *Catal. Today* 36 (1997) 393-429.

- [17] Adama, F.; Bertoncini, F.; Brodusch, N.; Durand, E.; Thiébaud, D.; Espinat, D.; Hennion, M.-C.; *Journal of Chromatography A* 1148 (2007) 55–64.
- [18] Weller, K. J.; Fox, P. A.; Grays, S. D.; Wigley, D. E.; *Polyhedron* Vol. 16, No. 18, (1997) 313.
- [19] Murali, D. G.; Ramakrishna, H.; Rao, T. S. R.; *Catal. Lett.* 22 (1993) 351.
- [20] Okamoto, Y.; Maezawa, A.; Imanaka, T.; *J. Catal.* 120 (1989) 29.
- [21] Rao, K. S.; Murali, D. G.; *J. Catal.* 115 (1989) 227.
- [22] Massoth, F. E.; Murali, D. G.; Shabtai, J.; *J. Catal.* 85 (1994) 44.
- [23] Massoth, F. E.; Murali, D. G.; Shabtai, J.; *J. Catal.* 85 (1994) 52.
- [24] Rao, K. S.; Ramakrishna, H.; Murali, D. G.; *J. Catal.* 133 (1992) 146.
- [25] Vrinat, M.; Hamon, D.; Breysse, M.; Durand, B.; *Catal. Today* 20 (1994) 273.
- [26] Daly, F. P.; Ando, H.; Schmitt, J. L.; Sturm, E. A.; *J. Catal.* 108 (1987) 401.
- [27] Zhaobin, W.; Qin, X.; Xiexian, G.; Sham, E. L.; Grange, P.; Delmon, B.; *Appl. Catal.* 63 (1990) 305.
- [28] Zhaobin, W.; Qin, X.; Xiexian, G.; Sham, E. L.; Grange, P.; Delmon, B. *Appl. Catal.* 75 (1991) 179.
- [29] Agudo, A. L.; *XIV Simp. Iberoamer. Catal., Concepcion, Chile* 3 (1994) 1335.
- [30] Damyanova, S.; Fierro, J. L. G.; *Appl. Catal. A: Gral.* 144 (1996) 59-77.
- [31] Pawelec, B.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G., Sobrados, I.; Sanz, J.; Petrov, L.; *J. Catalysis* 223 (2004) 86-97.
- [32] Zhang, W.; Fro, M.; Wang, J.; Tanev, P.; Wong, J.; Pinnavaia, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9164-9171.
- [33] Tuel, A.; *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999) 151–169.
- [34] Zepeda, T. A.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G.; Halachev, T.; *J. of Catal.* 242 (2006) 254–269.
- [35] Lizama, L.; Klimova, T.; *Appl Catalysis* 82 (2008) 139–150.
- [36] Damyanova, S.; Dimitrov, L.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G.; Petrov, I.; *Appl. Catalysis* 256 (2003) 183-197.
- [37] Shafi, R.; H. Siddiqui, M. R.; Hutchings G.J.; Derouane, E. G.; Kozhevnikov, I. V.; *Appl. Catal. A: Gral.* 204 (2000) 251–256.

- [38] Janik, M. J.; Davis, R. J; Neurock, M; *Catal. Today* 105 (2005) 134–143.
- [39] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Aouissi, A.; Launay, S.; Fournier, M.; *J. of Molecular Cat. A: Chemical* 114 (1996) 33 1-342.
- [40] Damyanova, S.; Dimitrov, L.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G.; Petrov, L.; Sobrados, I.; *Appl. Catal. A: General* 256 (2003) 183-197.
- [41] Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J.; *Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol.3* 118-120.
- [42] Corma, A.; *Solid State & Materials Science* 2 (1997) 63-75.
- [43] Carriazo, D.; Domingo, C.; Martín, C.; Rives, V.; *J. of Solid State Chemistry* 181 (2008) 2046-2057.
- [44] Ortiz-Islas, E.; López, T.; Gómez, R.; Navarrete, J.; Aguilar, D.H.; Quintana, P.; Picquart, M.; *Appl. Surface Science* 252 (2005) 839-846.
- [45] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois; *Catal. Today* 45 (1998) 277-283.
- [46] Jerschke, H.G.; Alsdorf, E.; Fichtner, H.; Hanke, W.; Jancke, K.; Ohlmann, G; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 526 (1985) 73.
- [47] Fricke, R.; Ohlmann, G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 82 (1986) 263-273.
- [48] Serwicka, E. M.; Grey, C. P.; *Colloids Surf.* 45 (1990) 69.
- [49] Moffat, J. B.; Kasztelan, S.; *J. Catal.* 109 (1988) 206.
- [50] Kasztelan, S.; Payen, E.; Moffat, J. B.; *J. Catal.* 125 (1990) 45.
- [51] Predoeva, A.; Damyanova, S.; Gaigneaux, E. M.; Petrov, L.; *Appl. Catalysis* 319 (2007) 14-24.
- [52] Benaissa, H.; Davey, P. N.; Khimyak, Y. Z.; Kozhevnikov, I. V.; *J. Catalysis* 253 (2008) 244-252.
- [53] Adachi, M.; Contescu, C.; Schwarz, J. A.; *Journal of Catalysis* 158 (1996) 411–419.
- [54] Brito, J. L.; Barbosa, A. L.; *Journal of Catalysis* 171 (1997) 467–475.
- [55] Rodríguez, J. A.; *Polyhedron Vol. 16, No. 18, (1997)* 3177-3184.
- [56] Rodríguez, J. A.; Li, S. Y.; Hrbek, J.; Huang, H. H.; Xu, G.-Q.; *Surface Science* 370 (1997) 85-95.

- [57] Pawelec, B.; Navarro, R.M.; Campos-Martin, J. M.; López Agudo A.; Vasudevan, P. T.; Fierro, J. L. G.; *Cat. Today* 86 (2003) 73–85.
- [58] Hubaut, R.; Altafulla, J.; Rives, A.; Scott, C.; *Fuel* 86 (2007) 743–749.
- [59] Linares, C. F.; Amézqueta, P.; Scott, C.; *Fuel* 87 (2008) 2817–2823.
- [60] Ramos, R. R.; Bolívar, C.; Castillo, J.; Hung, J.; Scott, C. E.; *Catal. Today* 133–135 (2008) 277–281.
- [61] Byskov, L. S.; Nørskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsøe H.; *Journal of Catalysis* 187 (1999) 109–122.
- [62] Halachev, T.; Atanasova, P.; Agudo, A. L.; Arias, M. G.; Ramírez, J.; *Appl. Catal.* 136 (1996) 161.
- [63] Ramírez, J.; Castillo, P.; Cedeño, L.; Cuevas, R.; Castillo, M.; Palacios, J. M.; Agudo, A. L.; *Appl. Catal.* 132 (1995) 317.
- [64] Ding, L.; Zhang, Z.; Zheng, Y.; Ring, Z.; Chen, J.; *Appl. Catal. A: General* 301 (2006) 241–250.
- [65] Zepeda, T. A.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G.; Montesinos, A.; Olivas, A.; Fuentes, S.; Halachev, T.; *Microporous and Mesoporous Material*, 111 (2008) 493–506.
- [66] Sundaramurthy, V.; Dalai, A. K.; Adjaye, J.; *Catalysis Today* 125 (2007) 239–247.
- [67] Jian, M.; Prins, R.; *Cat. Today* 30 (1996) 127–134.
- [68] Liu, Ch.; Yu, Y.; Zhao, H.; *Fuel Processing Technology* 86 (2004) 449–460.
- [69] Sun, M.; Nicosia, D.; Prins, R.; *Catalysis Today* 86 (2003) 173–189.
- [70] Tanev, P.T.; Pinnavaia, T. ; *Science* 267 (1995) 865.
- [71] Tanev, T.P.; Pinnavaia, T.J.; *Chem. Mater.* 8 (1996) 2068.
- [72] Gotier, S.; Tuel, A.; *Zeolites* 15 (1995) 601.
- [73] Kresge, C. T.; Leonowich, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S.; *Nature* 359 (1992) 710.
- [74] Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B.; *Catal. Today* 41 (1998) 207–219.
- [75] Khodakov, A.Y.; Griboval-Constant, A.; Bechara, R.; Villain, F.; *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9805.

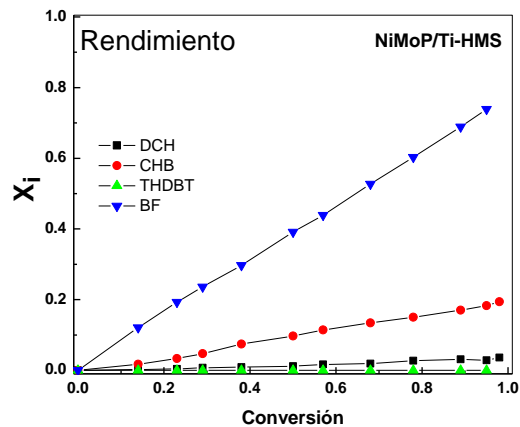
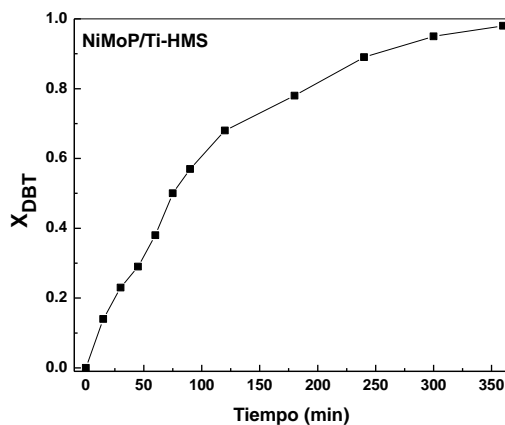
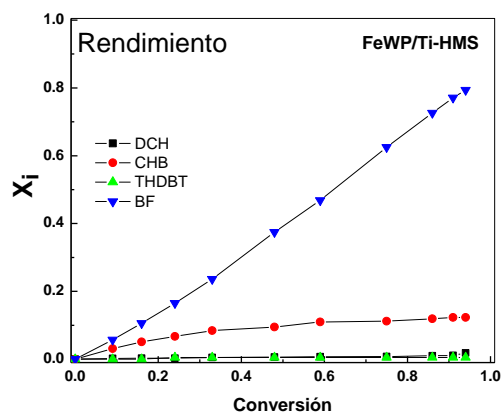
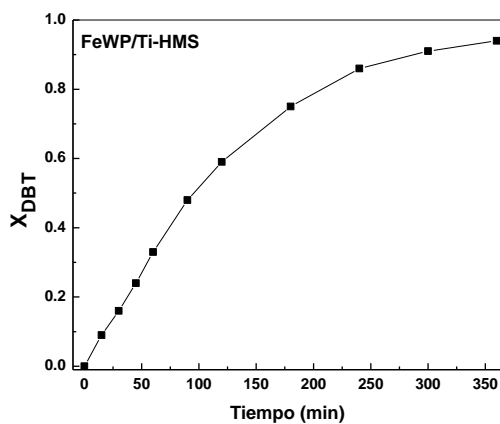
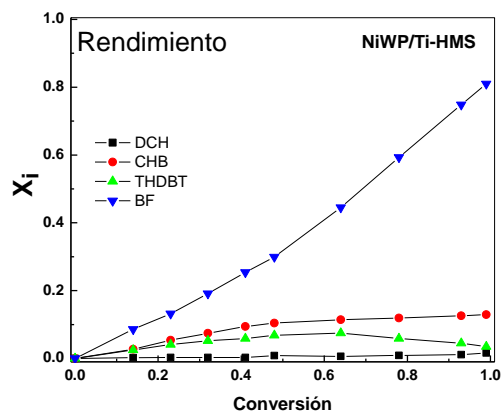
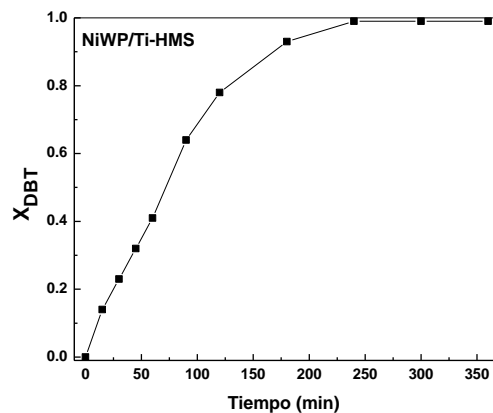
- [76] Pauly, T.R.; Lu, Yu; Pinnavaia, T.J.; Billinger, S.J.L.; Riker, T.P. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8835.
- [77] Smith, Brian; *Infrared spectral interpretation. A systematic approach*. Ed. CRC Press. (1999) p. 169.
- [78] Montesinos-Castellanos, A.; Zepeda, T. A.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G.; De los Reyes, J.A.; *Chem. Mater.* 19 (2007) 5627-5636.
- [79] Palcheva, R.; Spojakina, A.; Dimitrov, L.; Jiratova, K.; *Microporous and Mesoporous Materials* 122 (2009) 128-134.
- [80] Arnoldy, P.; Jong, J. C.; Moulijn, J. A.; *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4517.
- [81] Chary, K. V. R.; Reddy, K. R.; Kumar, C.P. *Catal. Commun.* 2 (2001) 27.
- [82] Noronha, F.B.; Baldanza, M.A.S.; Schmal, M.; *J. Catal.* 188 (1999) 270.
- [83] Domínguez-Crespo, M. A.; Arce-Estrada, E. M.; Torres-Huerta, A. M.; Díaz-García, L.; Cortéz de la Paz, M. T.; *Materials Characterization* 58 (2007) 864–873.
- [84] Abello, M.C.; Gómez, M.F.; Ferreti, O.; *Appl. Catal. A: General* 207 (2001) 421.
- [85] Li, J.; Jacobs, G.; Zhang, Y.; Das, T.; Davis, B.H.; *Appl. Catal. A: General* 223 (2002) 195.
- [86] Zhang, W.; Frøba, M.; Wang, J.; Tanev, P.T.; Wong, J.; Pinnavaia, T.J.; *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9164.
- [87] Klaas, J.; Schulz-Ekloff, G.; Jaeger, N. I.; *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1305.
- [88] Prakash, A.M.; Sung-Suh, H.M.; Kevan, L.; *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 85.
- [89] Kosuge, K.; Singh, P. S.; *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3563-3569.
- [90] Notari, B.; *Adv. Catal.* 41 (1996) 253.
- [91] Choi, H.C.; Jung, Y.M.; Kim, S.B.; *Vibr. Spectr.* 37(1) (2005) 33.
- [92] Santhosh Kumar, M.; Schwidder, M.; Grünert, W.; Brückner, A.; *J. of Catal.* 227 (2004) 384–397.
- [93] Li, D.; Nishijima, A.; Morris, D. E.; *J. of Catal.* 182 (1999) 339–348.
- [94] Ishihara, A.; Dumeignil, F.; Lee, J.; Mitsuhashi, K.; Qian, E.W.; Kabe, T.; *Applied Catal. A: General* 289 (2005) 163–173.
- [95] Farag, H.; Mochida, I.; Sakanishi, K.; *Applied Catalysis A: General* 194 –195 (2000) 147-157.

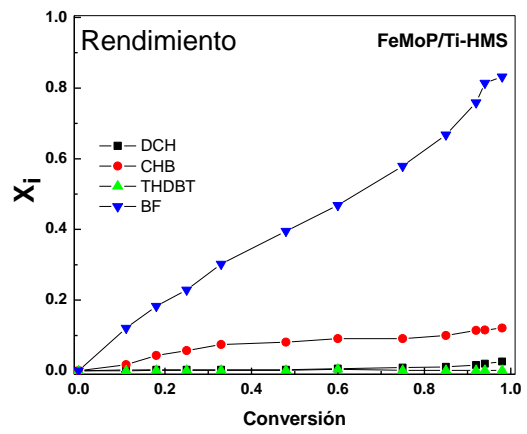
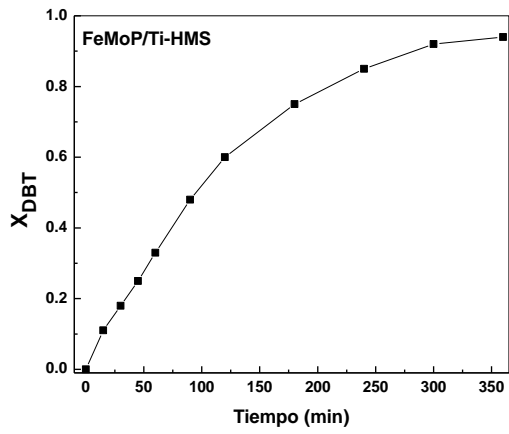
- [96] Bataille, F.; Lemberon, J.-L.; Michaud, P.; Pérot, G.; Vrinat, M.; Lemaire, M., Schulz, E.; Breyse, M.; Kasztelank, S.; *J. of Catal.* 191 (2000) 409–422.
- [97] Montesinos-Castellanos, A.; Zepeda, T.A.; *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008) 146–162.
- [98] Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Eliche-Quesada, D.; *Fuel* 87 (2008) 1195–1206.
- [99] Startsev, A. N.; *J. of Molecular Catal. A: Chemical* 152 (2000) 1–13.

Anexo 1

- Curvas de conversión y distribución de productos respecto al tiempo de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre los catalizadores promovidos estudiados en el presente trabajo.
- Modelo cinético utilizado para determinar la velocidad de reacción en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.
- Ejemplo de cálculo de la velocidad de reacción en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Curvas de conversión y distribución de productos respecto al tiempo de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre los catalizadores promovidos.





Modelo cinético utilizado para el cálculo de las velocidades de reacción en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Se utilizó un modelo cinético para una reacción irreversible de primer orden ajustado a un reactor de volumen constante.

$$\frac{-dC_{DBT}}{dt} = \kappa C_{DBT} \text{ ----- Ecuación (1)}$$

$$X_{DBT} = \frac{N_{DBT}^0 - N_{DBT}}{N_{DBT}^0} \text{ ----- Ecuación (2)}$$

despejar N_{DBT} de la Ecuación (2)

$$N_{DBT} = N_{DBT}^0 (1 - X_{DBT}) \text{ ----- Ecuación (3)}$$

La concentración de C_{DBT} en un reactor de volumen constante se expresa como:

$$C_{DBT} = \frac{N_{DBT}}{V_{reactor}} \text{ ----- Ecuación (4)}$$

$$C_{DBT}^0 = \frac{N_{DBT}^0}{V_{reactor}} \text{ ----- Ecuación (5)}$$

Despejar N_{DBT} y N_{DBT}^0 de las Ecuaciones (4) y (5).

$$N_{DBT} = V_{reactor} * C_{DBT} \text{ ----- Ecuación (6)}$$

$$N_{DBT}^0 = V_{reactor} * C_{DBT}^0 \text{ ----- Ecuación (7)}$$

combinar Ecuaciones (6) y (7) con la Ecuación (3) y obtenemos la Ecuación (3) en términos de concentración.

$$C_{DBT} = C_{DBT}^0 (1 - X_{DBT}) \text{ ----- Ecuación (8)}$$

derivar la Ecuación (8) respecto a X_{DBT}

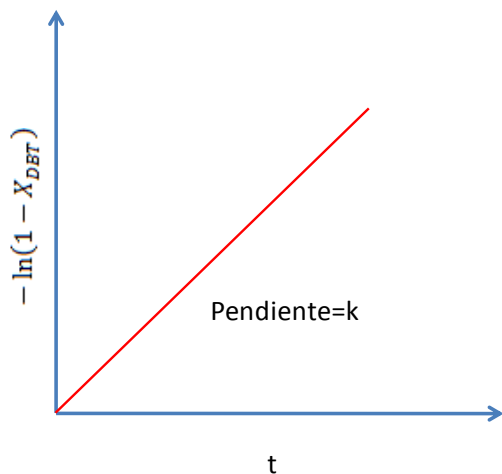
$$-dC_{DBT} = C_{DBT}^0 * dX_{DBT} \text{----- Ecuación (9)}$$

combinar las Ecuaciones (9) y (8) con la Ecuación (1)

$$\frac{C_{DBT}^0 * dX_{DBT}}{dt} = k * C_{DBT}^0 (1 - X_{DBT}) \text{----- Ecuación (10)}$$

integrando la Ecuación (10) tenemos

$$-\ln(1 - X_{DBT}) = kt$$



entonces se puede calcular la velocidad de reacción

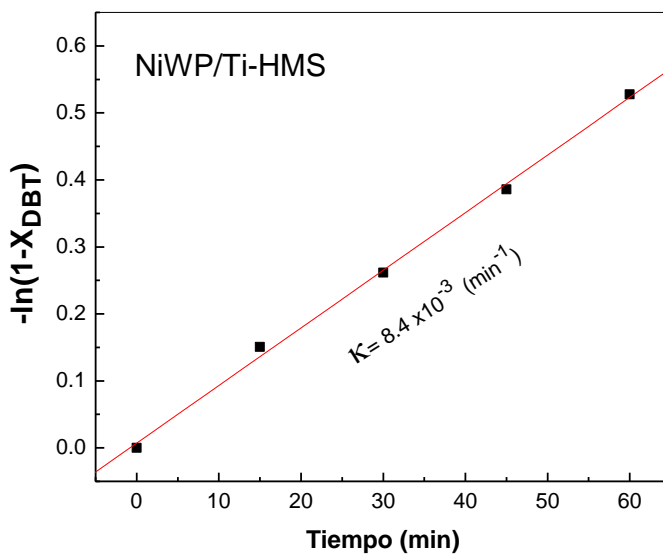
$$-r_{DBT} = k * C_{DBT} \text{----- Ecuación (11)}$$

Ejemplo del cálculo de la velocidad de la reacción en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

- Cálculo de la velocidad de reacción de la HDS de DBT correspondiente al catalizador NiWP/Ti-HMS.

Datos de la reacción.

moles de DBT para esta reacción: $1.227 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{DBT}}$



cambiar unidades de k de minutos a segundos y normalizar por gramo de catalizador

$$k = 6.51 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{)}$$

partiendo de la Ecuación (11), podremos calcular la velocidad de reacción.

$$-r_{\text{DBT}} = k * C_{\text{DBT}}$$

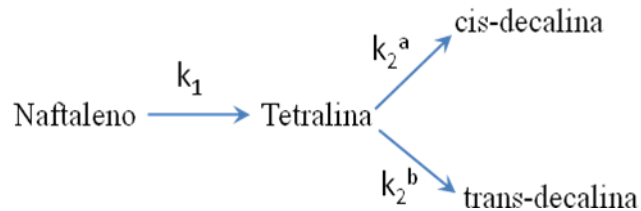
$$-r_{\text{DBT}} = \left[6.51 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] [1.227 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{DBT}}] = 7.99 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}_{\text{DBT}}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}}$$

Anexo 2

- Modelo cinético utilizado para el cálculo de las constantes de reacción de la hidrogenación de naftaleno.
- Ejemplo del cálculo de las constantes de reacción para la hidrogenación de naftaleno.

Modelo cinético utilizado para el cálculo de las constantes de reacción de la hidrogenación de naftaleno.

La reacción estudiada es consecutiva e irreversible y se considera un modelo de reacción de primer orden.



dada la complejidad de la reacción, para fines prácticos en este trabajo hemos considerado la conversión de tetralina a un solo producto llamado decalina (cis-decalina + trans-decalina), por lo tanto el sistema de reacción se reduce a la siguiente forma:



donde $k_2 = k_2^a + k_2^b$

la ecuación cinética que describe la transformación de naftaleno hacia la tetralina (abreviado como N) está dada por la siguiente expresión;

$$\frac{-dC_N}{dt} = k_1 C_N \text{ ----- Ecuación (1)}$$

la ecuación cinética que describe la transformación de Tetralina hacia la decalina (abreviado como T) está dada por la siguiente expresión;

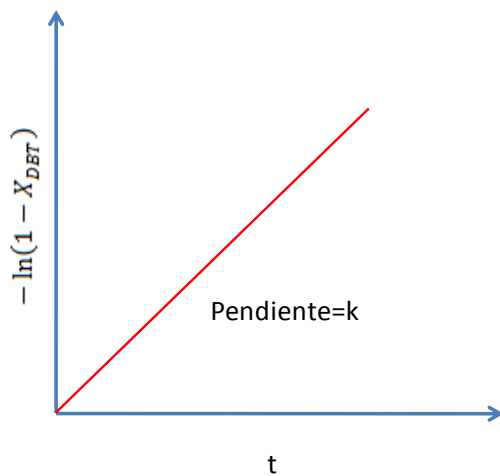
$$\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_N - k_2 C_T \text{ ----- Ecuación (2)}$$

la ecuación cinética que describe la formación de la decalina (abreviado como D) está dada por la siguiente expresión;

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_T \text{----- Ecuación (3)}$$

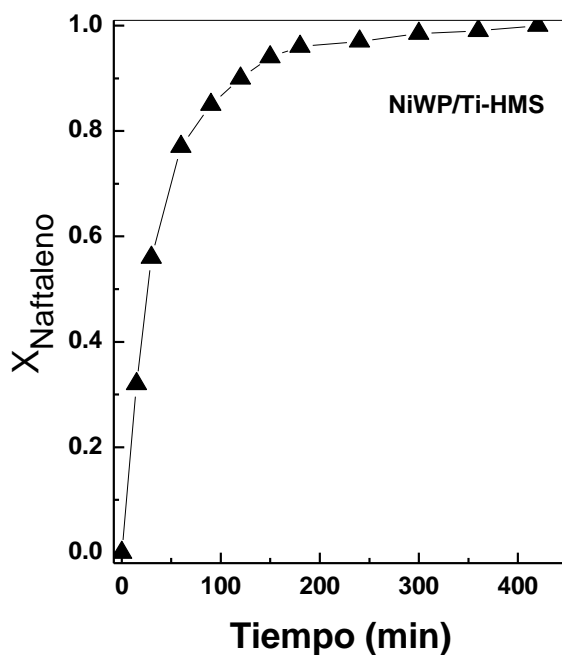
El cálculo de la constante de reacción k_1 se puede obtener con facilidad mediante la resolución de la Ecuación (1). Realizando los arreglos matemáticos adecuados a esta ecuación, en forma similar a lo realizado en la parte de los Anexos 1, podemos llegar al siguiente modelo matemático;

$$-\ln(1 - X_N) = k_1 t \text{----- Ecuación (4)}$$

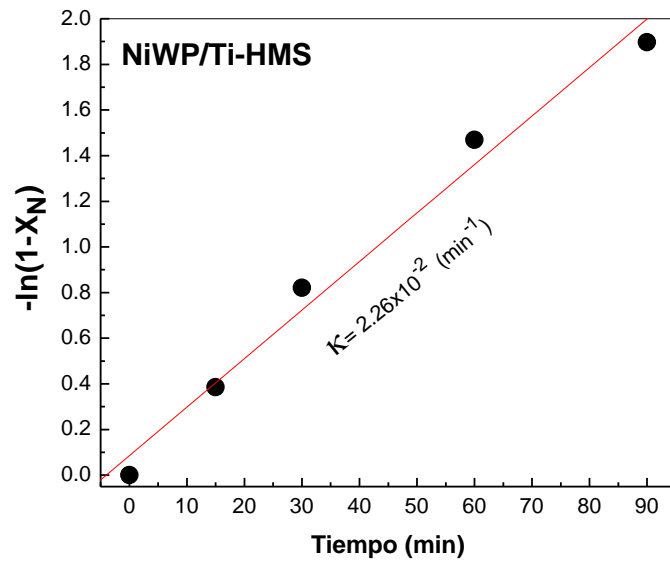


Ejemplo del cálculo de la constante de reacción k_1 reacción para la hidrogenación de naftaleno.

- Calculo cálculo de la constante de reacción k_1 reacción para la HID de N correspondiente al catalizador NiWP/Ti-HMS.
- Curva de la conversión de naftaleno sobre la muestra NiWP/Ti-HMS



Aplicando la Ecuación (4) a los datos cinéticos mostrados en la figura anterior podemos obtener la siguiente figura, mediante la cual es posible calcular el valor de la constante de reacción k_1 .



Cambiar unidades de k de minutos a segundos y normalizar por gramo de catalizador

$$k_1 = 1.51 \times 10^{-3} \text{ (g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

Ejemplo del cálculo de la constante de reacción k_2 reacción para la hidrogenación de naftaleno.

dividiendo las Ecuaciones (2) y (3) entre la Ecuación (1) se obtienen las siguientes expresiones:

$$\frac{dC_T}{dC_N} = \frac{k_2 C_T}{k_1 C_N} - 1 \text{ ----- Ecuación (5)}$$

$$\frac{dC_D}{dC_N} = - \frac{k_2 C_T}{k_1 C_N} \text{ ----- Ecuación (6)}$$

resolviendo analíticamente y combinando las Ecuaciones (5) y (6), se puede obtener una expresión matemática en función del rendimiento de la tetralina respecto al tiempo de reacción.

$$x_T = \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left\{ \left(\frac{C_N}{C_N^0} \right)^{\left(\frac{k_2}{k_1} \right)} - \frac{C_N}{C_N^0} \right\}, \text{ ----- Ecuación (7)}$$

donde x_T , k_1 , C_N y C_N^0 son valores conocidos. Esta expresión es válida bajo las condiciones donde $C_N = C_T = 0$ cuando $t=0$

La ecuación cinética (7) resuelve numéricamente mediante la ayuda de un programa que realiza iteraciones para buscar el valor numérico que ajuste al valor de k_2 . El programa utilizado para dar solución fue el Polymath Pro v6.0. El valor reportado de la k_2 , se determinó en función del cambio en el rendimiento de la tetralina respecto al tiempo. De los valores obtenidos se sacó un valor promedio para la k_2 , con una desviación promedio del $\pm 8.2\%$.

Cálculo de la constante k_2 para la hidrogenación de naftaleno sobre la muestra NiWP/Ti-HMS

Tiempo (min)	$\kappa_1 \times 10^2$ [$\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$]	$\kappa_2 \times 10^2$ [$\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$]
15	9.06	7.26
30	9.06	8.34
60	9.06	7.86
90	9.06	8.52

k_2 promedio es de 7.995×10^{-2} [$\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$] $\pm 6 \times 10^{-3}$

pasando de min a s, tenemos un valor promedio para la k_2 de 1.33×10^{-3} [$\text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$], con una desviación del $\pm 7.1\%$.