



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

“DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES BI- Y
TRIMETÁLICOS NiMo(W) SOPORTADOS EN SBA-15
PARA HDS PROFUNDA”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M. EN I. JUAN ARTURO MENDOZA NIETO

TUTOR PRINCIPAL
Dra. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA, FQ, UNAM

COMITÉ TUTOR
Dr. JOSÉ GUADALUPE PÉREZ RAMÍREZ, IF, UNAM
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS FÍSICAS

Dra. DORA ALICIA SOLÍS CASADOS, UAEMEX
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

MÉXICO, D. F.

MARZO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. Rafael Herrera Nájera	FQ, UNAM
Secretario:	Dr. Rodolfo Zanella Specia	CCADET, UNAM
1er. Vocal:	Dr. Pedro Roquero Tejeda	FQ, UNAM
2do. Vocal:	Dra. Ma. De Lourdes Chávez García	FQ, UNAM
3er. Vocal:	Dra. Dora Alicia Solís Casados	UAEMEX

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de nanocatálisis (LNC), edificio de Ingeniería Química,
conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

FIRMA



Agradecimientos

A la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva por su asesoría, apoyo y consejos durante el tiempo que tuve el privilegio de trabajar a su lado en el laboratorio.

A la Dra. Dora A. Solís y al Dr. Xim Bokhimi, miembros del comité tutorial, por sus enriquecedoras aportaciones para la mejora de este trabajo.

A los miembros del jurado: Dr. Rafael Herrera, Dr. Rodolfo Zanella, Dr. Pedro Roquero y Dra. Ma. De Lourdes Chávez, por sus valiosas aportaciones en la revisión de este trabajo.

Al CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de doctorado con número CVU/becario: 267799/221930.

Al CONACyT por el apoyo otorgado a través del proyecto 220175.

Al técnico Antonio Morales Espino por los análisis de DRX ab.

Al I.Q. Iván Puente Lee por los análisis de METAR.

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna por los análisis de DRX de polvos.

A las Q. Margarita Portilla Bauza y Elvia Reynoso Herrera por los análisis de ATG.

Al Dr. Luis Escobar Alarcón por los análisis de espectroscopía Raman.

A Karla Tejeda, Óscar Vera, Flor Garrido, Miguel Calderón, Fernando Robles, Alfredo Vizuet, Mirna Rodríguez, Uriel Márquez y Alberto Hurtado, por su amistad, responsabilidad, paciencia y simpatía que mostraron siempre durante su estancia en el laboratorio. ¡Gracias, porque aprendí mucho de cada uno de ustedes!

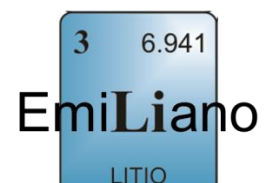
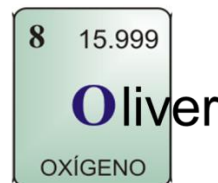
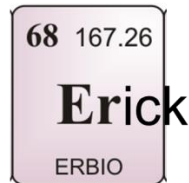
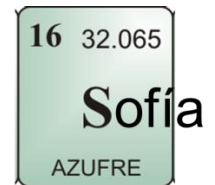
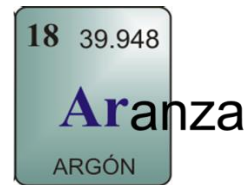
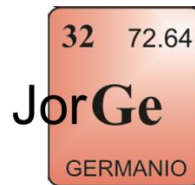
A mis compañeros del LNC: Patricia Hernández, Bernabé Bustamante, Alexander García, Karen Montes, Rodrigo Ortega, Julio Morales, Montserrat García, Nohemí Juárez, René Durán, Karen Saavedra, Gustavo Gutiérrez, Alberto Sandoval, Claudia Peñaloza, Pedro Lira, Víctor de Ita, Cristina Hernández, Haydee Vargas y Alejandro Gorostieta, por su amistad, compañía y frescura, que hicieron de mi estancia en el laboratorio, una etapa de vida que difícilmente olvidaré.

Dedicatorias

A mi compañero de vida



A mis amados sobrinos



*“La educación es el arma más poderosa
que puedes usar para cambiar al mundo”*

Nelson Mandela

Publicaciones y presentaciones en congresos

Publicaciones

1. **J. A. Mendoza Nieto**, F. Robles-Méndez, T. Klimova. *Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes*. *Catalysis Today* (2014) **Article in press**.
2. M. A. Calderón-Magdaleno, **J. A. Mendoza Nieto**, T. Klimova. *Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds*. *Catal. Today* 220-222 (2014), 78. No. citas: 5.
3. **J. A. Mendoza-Nieto**, O. Vera-Vallejo, L. Escobar-Alarcón, D. Solís-Casados, T. Klimova. *Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization*. *Fuel* 110 (2013), 268. No. citas: 6.

Congresos

1. 6th International FEZA conference, Leipzig, Alemania, 8–11/09/2014. **J. A. Mendoza-Nieto**, F. Robles-Méndez, J. C. Morales-Ortuño, T. E. Klimova. *Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes*.
2. IMCCRE, Acapulco, México, 7-13/06/2014. **J. A. Mendoza-Nieto**, O. I. Vera-Vallejo, T. Klimova. *Simultaneous deep hydrodesulfurization and naphthalene hydrogenation over trimetallic NiMoxW1-x/SBA-15 catalysts*.
3. XXII IMRC, Cancún, México, 11-15/08/2013. M. A. Calderón-Magdaleno, **J. A. Mendoza Nieto** and T. Klimova. *Effect of citric acid over NiMo/SBA-15 activity in hydrodesulfurization of dibenzothiophenes*.
4. ISAHOF, Acapulco, México, 9-14/06/2013. M. A. Calderón-Magdaleno, **J. A. Mendoza-Nieto**, T. Klimova. *Hydrodesulfurization of DBT-type compounds over NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid*.
5. 23rd NAM, Louisville, Kentucky, EUA, 2–7/06/2013. **J. A. Mendoza-Nieto**, T. Klimova. *Hydrodesulfurization over novel trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15*.
6. MACS VI, Satillieu, Francia, 12-16/05/2013. **J. A. Mendoza-Nieto**, T. Klimova. *Sulfided trimetallic NiMoW/SBA-15 catalysts for HDS of dibenzothiophenes*.
7. 15th ICC, Munich, Alemania, 1-7/07/2012. **A. Mendoza Nieto**, O. Vera Vallejo, T. Klimova. *Novel trimetallic NiMoW/SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization*.
8. IMCCRE, Ixtapa–Zihuatanejo, México, 10-15/06/2012. **J. A. Mendoza-Nieto**, O. I. Vera-Vallejo, T. Klimova. *Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization*.

ÍNDICE

	Página
Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción	3
2. Marco Teórico	9
2.1 Hidrodesulfuración (HDS)	12
2.2 Catalizadores para HDS	20
2.3 Catalizadores trimetálicos	36
3. Hipótesis	44
4. Objetivos	45
5. Desarrollo experimental	46
5.1 Síntesis de SBA-15	47
5.2 Síntesis de catalizadores	47
5.3 Técnicas de caracterización	50
5.4 Evaluación de la actividad catalítica	65
6. Efecto de la adición de ácidos orgánicos en catalizadores NiMo/SBA-15	71
6.1 Resultados de caracterización	72
6.2 Evaluación de la actividad catalítica	86
6.3 Relación de productos	89
6.4 Análisis de resultados	91
7. Efecto de la cantidad de ácido cítrico en catalizadores NiMo/SBA-15	92

7.1 Resultados de caracterización	93
7.2 Evaluación de la actividad catalítica	105
7.3 Relación de productos	109
7.4 Análisis de resultados	112
8. Estudio comparativo de catalizadores bi- y trimetálicos soportados en SBA-15	113
8.1 Resultados de caracterización	114
8.2 Evaluación de la actividad catalítica	129
8.3 Relación de productos	137
8.4 Análisis de resultados	142
9. Efecto del soporte y pH en catalizadores trimetálicos NiMoW	144
9.1 Resultados de caracterización	145
9.2 Evaluación de la actividad catalítica	166
9.3 Relación de productos	171
9.4 Análisis de resultados	175
10. Discusión general de resultados	177
Conclusiones	182
Referencias bibliográficas	183
Curriculum vitae	189
Publicaciones	192

LISTADO DE ABREVIATURAS

α	Grado de reducción de especies oxidadas
δ	Espesor de la pared de SBA-15 reportado en [Å]
α_0	Parámetro de celda de SBA-15 reportado en [Å]
AC	Ácido cítrico
AF	Ácido fórmico
ATG	Análisis termogravimétrico
BF	Bifenilo
BCH	Biciclohexilo
CHB	Ciclohexilbenceno
d_{100}	Distancia interplanar del plano (1 0 0) de SBA-15 reportada en [Å]
D_{ads}	Diámetro de poro de adsorción reportado en [Å]
DBT	Dibenzotiofeno
DMBCH	Dimetilbiciclohexilo
DMBF	Dimetilbifenilo
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DRX	Difracción de rayos X
DRX ab	Difracción de rayos X de ángulos bajos
DSD	Ruta de desulfuración directa en la reacción de HDS
E_g	Energía de borde de absorción reportada en [eV]
ERD	Espectroscopia de reflectancia difusa
HDA	Hidrodearomatización
HDS	Hidrodesulfuración
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
HID	Ruta de hidrogenación en la reacción de HDS

Listado de abreviaturas

HMA	Heptamolibdato de amonio
HXD	Hexadecano
k	Coeficiente de rapidez de reacción reportado en [$L \cdot g_{cat}^{-1} \cdot s^{-1}$]
MCHT	Metilciclohexiltolueno
MET	Microscopía electrónica de transmisión
METAR	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
MTA	Metatungstato de amonio
Naf	Naftaleno
NTN	Nitrato níqueloso
P₁₂₃	Copolímero Pluronic P123
RM	Relación molar
RTP	Reducción a temperatura programada
S_{BET}	Área superficial específica reportada en [$m^2 \cdot g^{-1}$]
S_μ	Área de microporos reportada en [$m^2 \cdot g^{-1}$]
SBA-15	Siglas en inglés del material Santa Barbara Amorphous No. 15
TEOS	Tetraetilortosilicato
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
V_P	Volumen de poros reportado en [$cm^3 \cdot g^{-1}$]
V_μ	Volumen de microporos reportado en [$cm^3 \cdot g^{-1}$]

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de catalizadores bi- y trimetálicos nuevos basados en Mo(W), promovidos con Ni y soportados en SBA-15, su caracterización y evaluación de la actividad en la hidrodeshulfuración (HDS) de compuestos dibenzotiofénicos.

El trabajo se dividió en las secciones que se describen a continuación:

1. Estudio del efecto de la adición de ácidos orgánicos (cítrico y fórmico) sobre el comportamiento de catalizadores NiMo/SBA-15 en hidrodeshulfuración. Se observó que la adición de ácido cítrico mejora la dispersión de la fase activa y su actividad en hidrodeshulfuración.
2. Determinación de la cantidad óptima de ácido cítrico (AC) a utilizar en la preparación de catalizadores bimetálicos NiMoAC/SBA-15. Se observó que la relación molar óptima AC:Mo se encuentra entre 1.0 y 1.3, para obtener catalizadores activos en HDS.
3. Estudio comparativo de catalizadores bimetálicos (NiMo y NiW) y trimetálicos (NiMoW y NiMo-NiW), sintetizados con ácido cítrico y soportados en SBA-15. Se observó que el catalizador NiMoW preparado por coimpregnación presenta características y actividad catalítica mejores que los análogos bimetálicos NiMo y NiW, lo que se atribuyó a la formación de la fase trimetálica NiMoWS.
4. Estudio del efecto del soporte y pH de la disolución de impregnación, sobre la actividad en hidrodeshulfuración de catalizadores NiMoW preparados con ácido cítrico y soportados en SBA-15 o alúmina. Se encontró que los mejores resultados en la actividad catalítica se obtienen utilizando el soporte de sílice SBA-15 que presenta interacción moderada con la fase activa y una disolución de impregnación con ácido cítrico a pH 1.

Los resultados obtenidos muestran que se obtuvo catalizadores bi- y trimetálicos de NiMo(W) soportados en SBA-15 activos en la reacción de HDS simultánea de dibenzotiofenos no sustituidos y alquil sustituidos, lo que los hace promisorios para la HDS profunda de diésel.

ABSTRACT

*I*n the present work, it was performed the synthesis of new bi- and trimetallic catalysts based on Mo(W), promoted by Ni and supported on SBA-15, their characterization and catalytic evaluation in hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene compounds.

The work was divided into the sections which are described below:

1. A study of the effect of addition of organic acids (citric and formic) on the behavior of NiMo/SBA-15 catalysts in hydrodesulfurization. It was observed that the addition of citric acid increases the dispersion of the active phase and its catalytic activity in hydrodesulfurization.
2. Determination of the optimal amount of citric acid (CA) used in the preparation of bimetallic NiMoCA/SBA-15 catalysts. It was observed that the optimum molar ratio CA:Mo is between 1.0 and 1.3 for obtaining highly active hydrodesulfurization catalysts.
3. A comparative study of bimetallic (NiMo and NiW) and trimetallic (NiMoW and NiMo-NiW) catalysts, synthesized with citric acid and supported on SBA-15. It was observed that the NiMoW catalyst prepared by coimpregnation presents better characteristics and higher catalytic activity than those of the bimetallic NiMo and NiW counterparts, which was attributed to the formation of the trimetallic NiMoWS phase.
4. Effects of the support and the pH of impregnation solution on catalytic behavior in hydrodesulfurization of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid and supported on alumina or SBA-15. It was observed that better catalytic activity results were obtained using SBA-15 silica support which has a moderate interaction with the active phase and impregnation solution with citric acid at pH 1.

The above results showed that prepared bi- and trimetallic NiMo(W) catalysts supported on SBA-15 were active in the simultaneous HDS reaction of unsubstituted and alkyl substituted dibenzothiophenes, which makes them promising for the deep HDS of diesel.

1

INTRODUCCIÓN

A finales del siglo XIX en Estados Unidos se dieron los primeros descubrimientos de pozos de *oro negro*, mejor conocido como petróleo; sin embargo fue hasta 1910, cuando Inglaterra decidió que los barcos de su flota naval dejarían de quemar carbón como combustible y darían paso al uso del petróleo.

A partir de 1910, el petróleo se convirtió en el recurso energético no renovable, máspreciado del mundo. Así se dio origen a la lucha por el control de las áreas geográficas, que presentan la cantidad mayor de yacimientos de petróleo disponibles para su explotación. En pleno siglo XXI, el petróleo continúa siendo la fuente de energía primaria del actual modelo económico mundial [1].

En la Figura 1.1, se aprecia que la región que más barriles de petróleo produce es el Medio Oriente con un 32.6 % del total (casi 28 millones de barriles diarios), seguido de Europa con un 21.0 % y América del Norte con un 16.8 %. Mientras que por países, el mayor productor a nivel mundial es Arabia Saudita con 13.2 % (más de 11 millones de barriles diarios), seguido de Rusia con un 12.8 % y Estados Unidos con un 8.8 %.

En los últimos 20 años se ha registrado un aumento en la producción de combustibles fósiles a partir del petróleo, con el objetivo de satisfacer la creciente demanda energética de la población.

A finales de 2012, el mundo consumió 88 millones de barriles diarios. En la Figura 1.2, se observa que la principal región consumidora de petróleo fue la zona Asia del Pacífico con 32.4 % (más de 28 millones de barriles diarios), seguida por Norteamérica con 25.4 % y Europa con un 22.1 %. La región con menos consumo fue África con un 3.9 % del total. Mientras que por países el principal consumidor fue Estados Unidos con 20.5 % del total (más

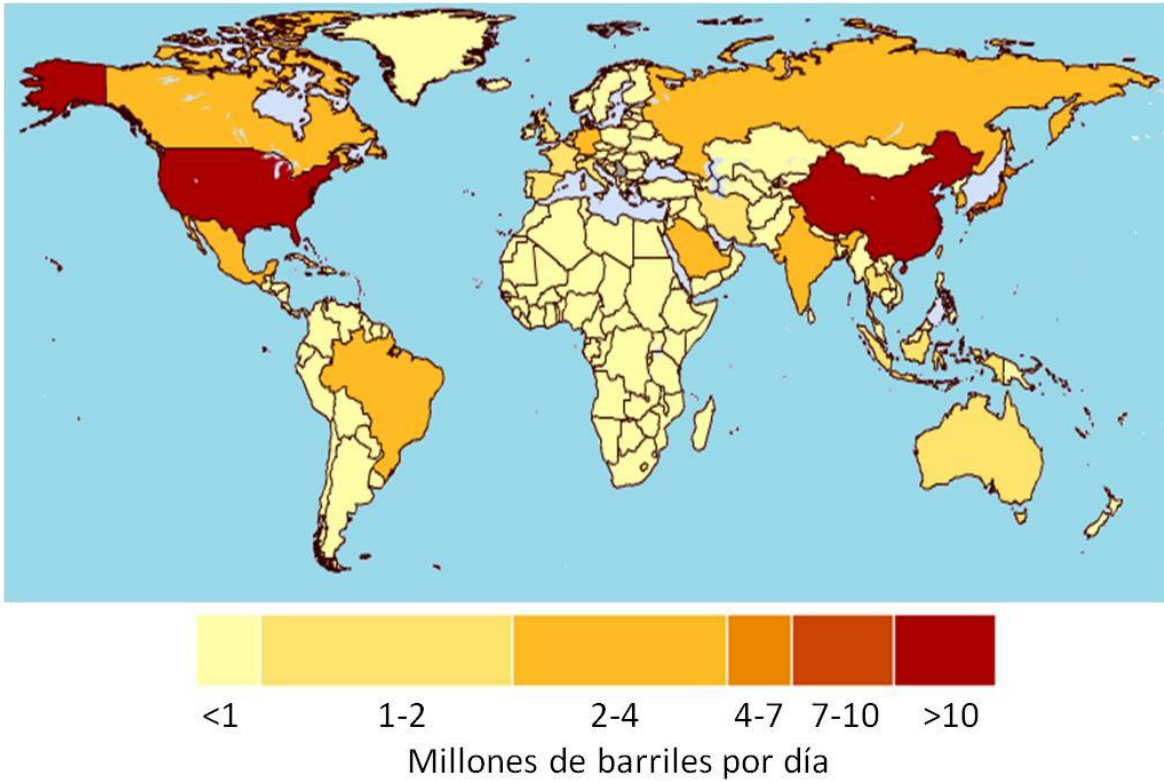


Figura 1.2. Consumo mundial de petróleo en 2012 [1].

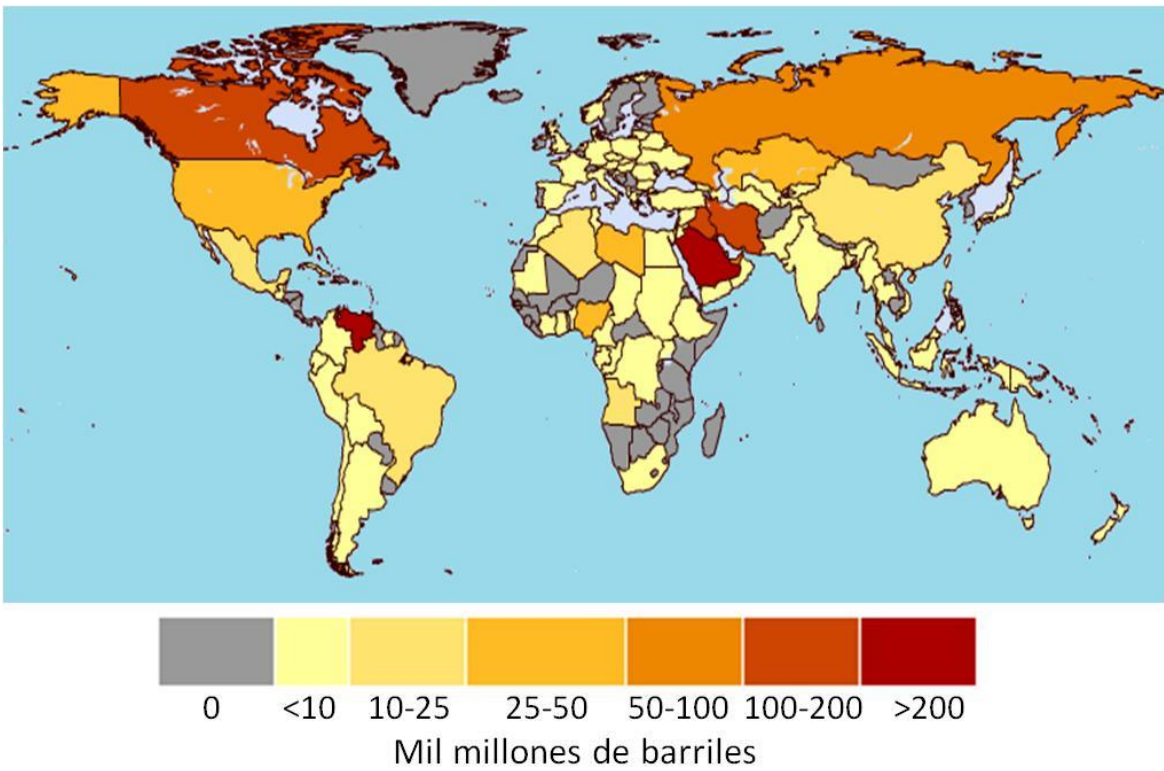


Figura 1.3. Reservas mundiales de petróleo en 2012 [1].

En la mayor parte del mundo se han intensificado notablemente los esfuerzos por abatir los niveles de contaminación ambiental, producida por el sector industrial y automotriz. A pesar de la implementación de normas estrictas y el uso de tecnología avanzada, aún no se ha logrado dar solución a la actual problemática ambiental.

Actualmente el petróleo que se extrae con mayor frecuencia en el mundo, es el denominado pesado, que contiene heteroátomos difíciles de remover, tales como O, N, S y algunos metales como vanadio y níquel [3].

Entre varias impurezas, la que se encuentra en proporción mayor en el petróleo es el azufre; la cual se encuentra en diversos compuestos, tales como tioles, mercaptanos, tiofenos y sus derivados policíclicos: dibenzotiofenos y dibenzotiofenos alquil sustituidos [4,5].

En países como Estados Unidos y México, el número de vehículos está aumentando de forma exponencial, ocasionando que las emisiones de estas fuentes móviles, sean una problemática que debe resolverse lo antes posible.

En consecuencia a lo anterior, en la actualidad en todo el mundo se han creado normas severas relacionadas a la protección del medio ambiente, en particular para México, en la Tabla 1.1 se muestran los diferentes límites permitidos de azufre para diferentes combustibles fósiles desde 1989 hasta el año 2010 [3].

Tabla 1.1 Cantidad de azufre permitida (ppm) en combustibles fósiles [3].

Combustible	Año			
	1989	1993	2006	2010
Gasolina	5,000	500	15	15
Diesel	20,000	5,000	500	15
Turbosina	3,000	3,000	3,000	<3,000

Hoy en día, el objetivo es disminuir el contenido de compuestos azufrados en combustibles, debido a que estos al ser oxidados durante la combustión de gasolina o diesel, ocasionan la formación y posterior emisión de SO₂ y

SO₃, a la atmósfera. Los SO_x al mezclarse con la humedad del medio ambiente ocasionan el fenómeno atmosférico denominado “lluvia ácida”, relacionado con la precipitación de cantidades de ácido sulfúrico altas [6,7], causando serios daños en la salud y contribuyendo al deterioro del medio ambiente. Por tanto en la actualidad, es necesario producir combustibles limpios (Tabla 1.2) que cumplan con los límites permisibles de emisiones a la atmósfera y que sean alternativas económicamente viables para enfrentar la actual problemática ambiental [8].

Tabla 1.2 Contenido máximo de azufre en combustibles limpios.

Combustible	ppm S
Azufre reducido	150
Bajo en azufre	50
Ultra bajo en azufre (UBA)	10

Para cumplir con las normas ambientales, el azufre debe de ser removido del petróleo, debido a que este recurso natural es la materia prima en la producción de combustibles fósiles. Sin embargo, el azufre es un componente natural del petróleo y se encuentra en diferentes proporciones según el tipo de crudo, profundidad y yacimiento del cual ha sido extraído. Aunado a lo anterior, se sabe que la reducción de azufre para la producción de combustibles fósiles limpios, tiene altos costos a nivel industrial.

A continuación, se enlistan algunas propuestas que podrán permitir la producción de combustibles limpios y por tanto reducir las emisiones de gases nocivos al medio ambiente.

1. Utilizar biocombustibles como reemplazo a los combustibles fósiles actualmente utilizados, tales como biodiesel y bioetanol, como alternativa al diesel y gasolina, respectivamente [9].
2. Ajustar las condiciones de reacción de acuerdo al crudo a tratar, así como reconfigurar las instalaciones actuales de la red nacional de refinerías con nueva tecnología [10,11].

3. Desarrollar e innovar con nuevos procesos capaces de eliminar las principales impurezas del crudo, tales como compuestos conformados por N, O, S y metales pesados [11, 12].
4. Implementar nuevos catalizadores capaces de remover la cantidad mayor de azufre presente en el crudo, durante el proceso de hidrodeshulfuración bajo las condiciones (temperatura y presión) y equipos actualmente utilizadas [13].

La última alternativa propuesta, es la que da fundamento a la realización de este trabajo de tesis, el cual se encuentra enfocado en el desarrollo de nuevos catalizadores para hidrodeshulfuración profunda, capaces de remover el azufre de los compuestos aromáticos presentes en el corte del crudo del que se obtiene el combustible diesel. Esta alternativa de desarrollar nuevos catalizadores heterogéneos es viable y podría ser ocupada para la producción de combustibles limpios.

2 MARCO TEÓRICO

*E*l petróleo es un recurso natural no renovable, que no posee valor por sí mismo. Es por ello, que surge la necesidad de procesarlo y refinarlo, con el objetivo de obtener productos útiles con valor agregado, tales como los combustibles fósiles: gasolina, turbosina y diesel; convirtiendo de esta manera al crudo como la materia prima más importante en la actualidad [10].

El crudo principalmente es una mezcla compleja de hidrocarburos, aunque también es posible que contenga azufre o nitrógeno [8]. La mayoría de los crudos contienen niveles considerables de H₂S y de otros compuestos de azufre, así como también trazas de níquel y vanadio. Estos compuestos son indeseables y deben ser removidos total o parcialmente de los hidrocarburos durante los distintos procesos de refinación. En la Tabla 2.1, se muestra la composición elemental típica del crudo [8].

Tabla 2.1 Composición elemental típica del crudo [8].

Elemento	% en peso
Carbón	83.0–87.0
Hidrógeno	10.0–14.0
Nitrógeno	0.1–2.0
Oxígeno	0.05–1.5
Azufre	0.05–6.0
Metales (Ni y V)	< 1000 ppm

Tabla 2.2 Tipos de crudo [14].

Crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad °API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0-0.92	10.0-22.3
Mediano	0.92-0.87	22.3-31.1
Ligero	0.87-0.83	31.1–39
Superligero	< 0.83	> 39

Mientras que en la Tabla 2.2, se muestra la clasificación de crudos de acuerdo a su densidad en grados API. La mayoría de los crudos extraídos actualmente en el mundo, se encuentra entre 20 y 45 °API. Específicamente, México cuenta con tres tipos de crudos y cada uno contiene una composición de azufre distinta y diferente valor de °API, como se observa en la Tabla 2.3 [2].

De entre los crudos mexicanos, el crudo Olmeca es el más ligero y contiene bajos porcentajes de azufre en su composición. En contraste, el crudo Maya es el más pesado de acuerdo a sus grados API y el que se encuentra en proporción mayor. La situación de extraer crudos pesados como el Maya, propicia un problema severo en la remoción de las impurezas, repercutiendo en la imposibilidad de cumplir normas ambientales estrictas y limitando la calidad de los combustibles producidos en las refinerías nacionales [2].

Tabla 2.3 Tipos de crudos en México.

Crudo	Tipo	Densidad °API	% peso de azufre
Olmeca	Superligero	39.3	0.8
Itsmo	Ligero	33.6	1.3
Maya	Pesado	22.0	3.3

El contenido de azufre en el petróleo es función del tipo y profundidad de yacimiento del que es extraído el crudo. Así, el azufre es el elemento químico más abundante en el petróleo, después del carbono y el hidrógeno. A medida que la explotación de un yacimiento aumenta, la calidad del crudo disminuye al aumentar el contenido de S [2].

El contenido de azufre y la densidad API son dos propiedades con influencia en el valor agregado del crudo, así crudos pesados, con contenidos altos de azufre, presentan altos costos de operación para su hidrot ratamiento [11].

En la Figura 2.1, se muestra que en México el sistema nacional de refinación de PEMEX cuenta con la infraestructura necesaria para extraer crudo de pozos y plataformas marítimas, refinar y purificar el crudo en sus

seis refinерías, también distribuye vía ductos, transporte terrestre y marítimo, los productos derivados del crudo [15].



Figura 2.1 Sistema de refinación en México [15].

Los procesos que se llevan a cabo dentro de un complejo petroquímico son clasificados de acuerdo a la función que desempeñan en el procesamiento del crudo, como se muestra en la Figura 2.2. Así, se tienen procesos para:

- Separar físicamente a los componentes de la carga, mediante una destilación al vacío o atmosférica.
- Eliminar a través de hidrotratamiento impurezas, como heteroátomos (S, N y O), metales pesados y sales.
- Aumentar el valor agregado de residuos y elevar la calidad de productos.

Es conocida la importancia de los procesos catalíticos en la industria de la refinación del petróleo. Estos procesos tienen entre sus objetivos principales, la obtención de combustibles fósiles, gasolina y diesel, con número de

octano y cetano altos y que contengan menos compuestos contaminantes.

Poner interés en los procesos catalíticos, permite proponer alternativas para la resolución de los problemas de contaminación del medio ambiente ocasionados por los contenidos altos de azufre, nitrógeno y oxígeno en combustibles y cumplir con las legislaciones ambientales estrictas.

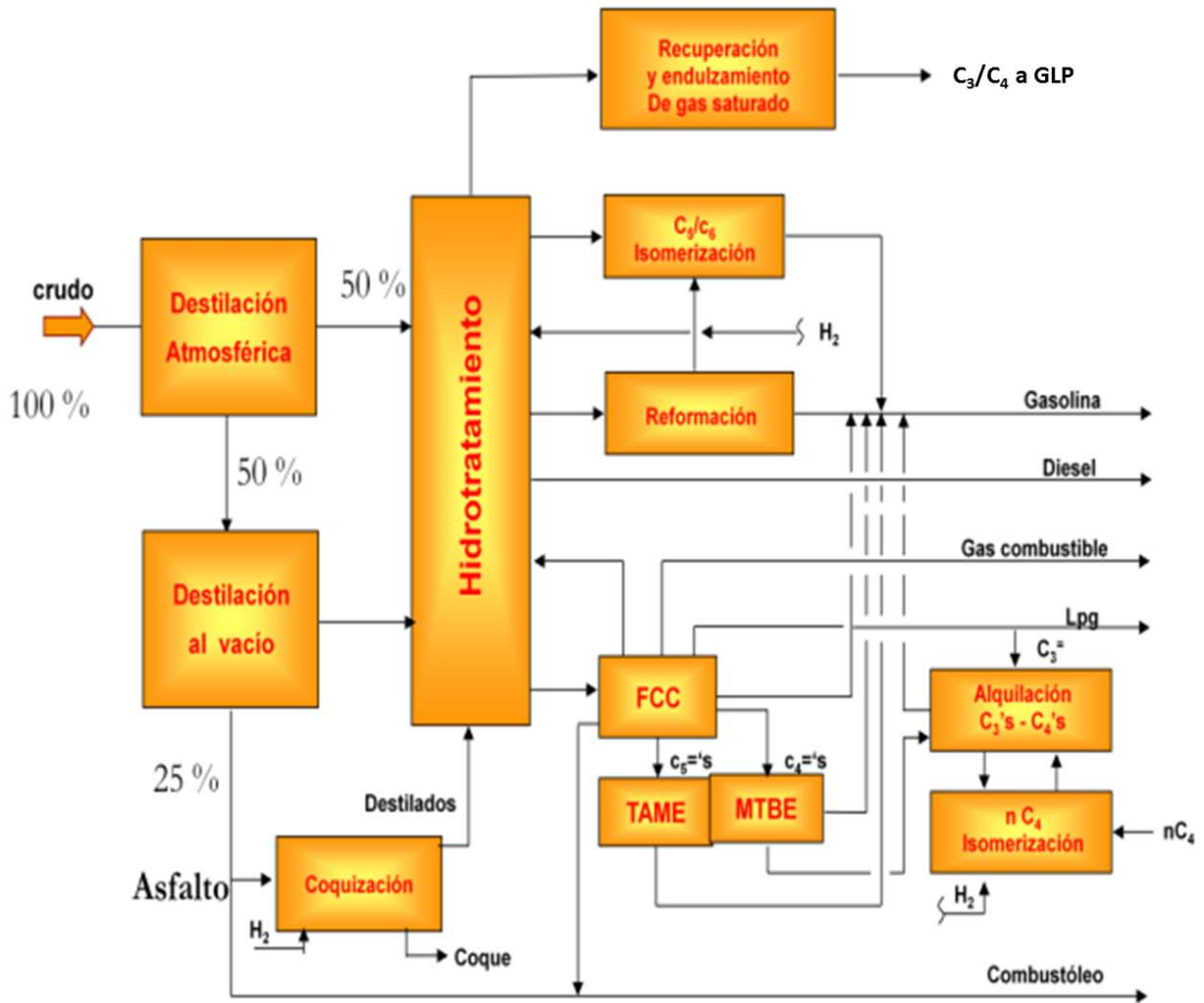


Figura 2.2 Diagrama general de refinación del crudo [16].

2.1 Hidrodesulfuración (HDS)

En general, los procesos de hidrotratamiento (HDT) consisten en la hidrogenación catalítica de hidrocarburos introducidos en un reactor

constituido por varias camas catalíticas a presión alta de hidrógeno. Este tipo de proceso, es utilizado en la remoción de heteroátomos tales como: azufre, nitrógeno y oxígeno, así como de metales pesados (níquel y vanadio) de cortes intermedios del crudo [17].

El hidrotratamiento, como conjunto de procesos es una de las principales herramientas que tienen las refinerías para adaptar los combustibles a las especificaciones ambientales y mejorar su calidad [11].

Los cambios en la calidad y disponibilidad de los crudos han impulsado el crecimiento de los procesos catalíticos, encargados de la transformación de las fracciones pesadas en ligeras y la eliminación de heteroátomos por medio de los procesos de HDT [11].

Los procesos de hidrotratamiento en presencia de H_2 , engloban procesos de hidrocraqueo (HC), hidrodeshulfuración (HDS), hidrodeshnitrogenación (HDN), hidrodeshmetalización (HDM) y hidrodeshoxigenación (HDO) [11].

En la actualidad, el crecimiento de los procesos de HDT, sobre todo los de HDS, HDN y HDM, es debido a las normas ambientales que restringen los contenidos de S, N y metales pesados en combustibles [11].

Entre los procesos de hidrotratamiento, el proceso de HDS es el que tiene la importancia mayor. Este proceso, comenzó a ponerse en práctica durante la segunda guerra mundial y tuvo como objetivo eliminar la impureza más abundante en el crudo, el azufre. La calidad del combustible diesel es mejorada a través de la hidrogenación de los compuestos refractarios presentes [11].

El esquema típico para el proceso de HDS, se muestra en la Figura 2.3. Para destilados de bajo y medio punto de ebullición, las condiciones de reacción típicas se encuentran entre 300–400 °C de temperatura y 0.7–5.0 MPa de presión de hidrógeno, en presencia de un catalizador heterogéneo de molibdeno promovido con cobalto y soportado en alúmina en fase cristalina gamma. En general, cuánto más alta es la temperatura de ebullición del crudo, mayor es el contenido de azufre y por tanto se requieren condiciones de operación más severas, para llevar a cabo la desulfuración [8].

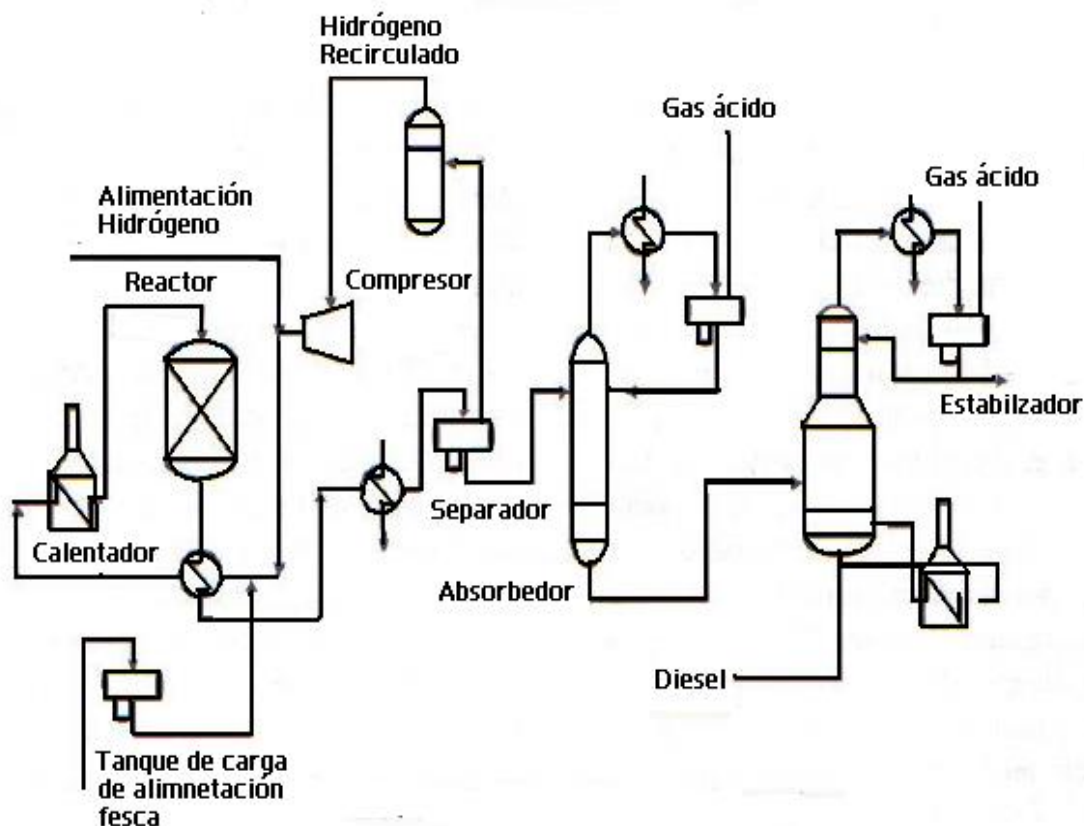


Figura 2.3 Esquema típico del proceso de HDS [17].

El objetivo de la desulfuración profunda [18] es la remoción de compuestos azufrados a una concentración por debajo de 15 ppm de S en diesel. Por tanto, si se desea cumplir con las especificaciones ambientales internacionales en diesel, se tienen las siguientes alternativas:

1. Operar el proceso de HDS a temperaturas y presiones mayores [8].
2. Utilizar reactores de mayor tamaño o mayor número de ellos [12].
3. Implementar nuevos catalizadores para HDS [19, 20].

Las primeras dos opciones, representan un aumento en los costos de operación, ya que al implementar estas alternativas es necesario modificar la infraestructura con la que cuentan las refinerías y por lo tanto no son alternativas económicamente viables [8, 12].

La tercera alternativa, toma lugar debido a que en el proceso de HDS en presencia del catalizador convencional de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, elimina con cierta facilidad algunos compuestos azufrados, tales como mercaptanos y dibenzotiofenos no sustituidos. En contraste, los compuestos refractarios

presentes en el corte del diesel, como benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT) alquil sustituidos (Figura 2.4), suelen ser difíciles de remover debido a la complejidad en su estructura molecular, punto de ebullición alto y reactividad baja, como se muestra en la Figura 2.5.

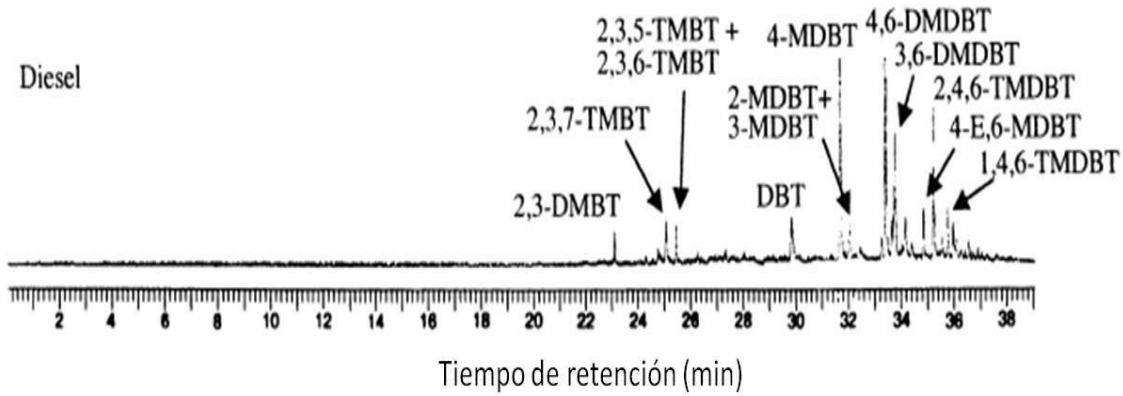


Figura 2.4 Cromatograma de compuestos presentes en diesel [11].

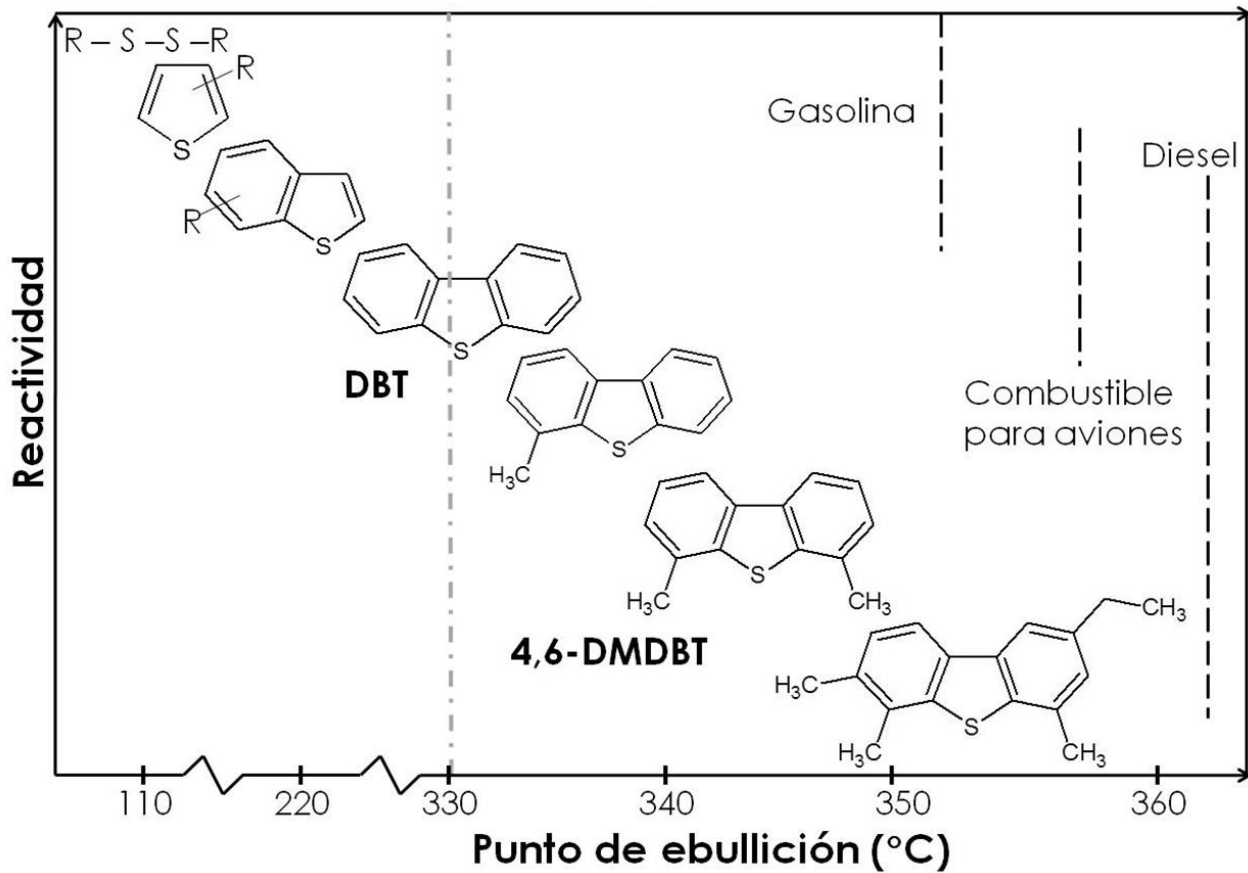
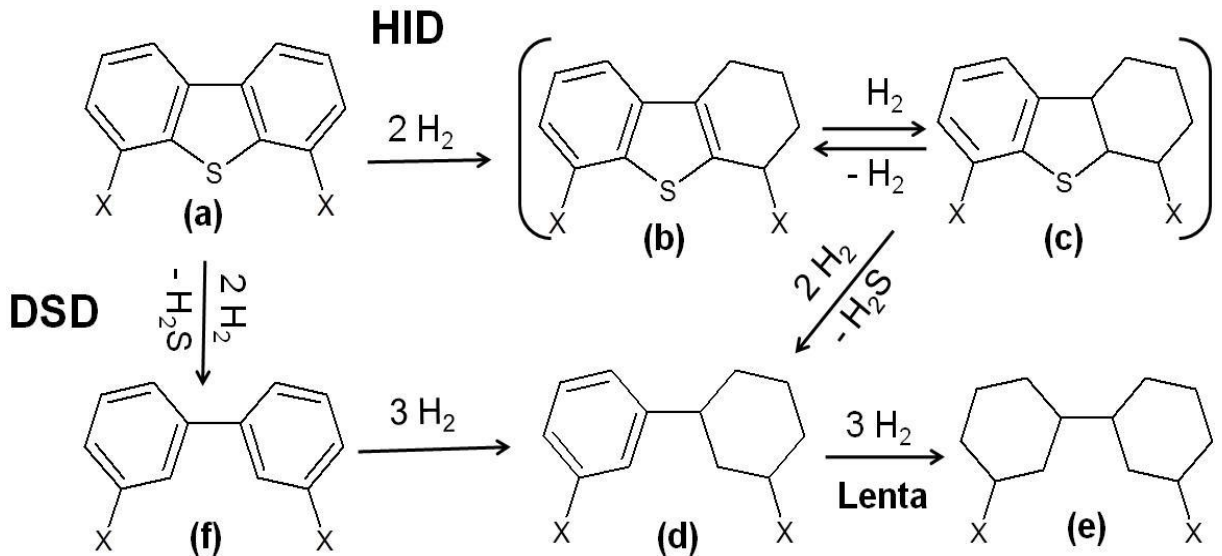


Figura 2.5 Dificultad de desulfuración de diferentes compuestos en función de su estructura y punto de ebullición [4,6].

Remplazar el catalizador convencional por uno con actividad catalítica mayor y continuar con las mismas condiciones de reacción y operación, es un cambio deseable para disminuir los niveles de S en los combustibles fósiles. Este cambio no altera la infraestructura establecida en las refinerías y minimiza los costos de operación en el proceso de hidrodesulfuración.

2.1.1 Mecanismo de reacción de HDS

En general, en la reacción de hidrodesulfuración, se rompe el enlace entre los átomos de carbono y azufre (C-S), dando pie a la formación del enlace C-H. El átomo de azufre se combina con hidrógeno gaseoso para formar sulfuro de hidrógeno (H₂S), como se muestra en el esquema de la Figura 2.6 para dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetil-DBT (4,6-DMDBT).



	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
X = H	DBT	THDBT	HHDBT	CHB	BCH	BF
X = CH ₃	4,6-DMDBT	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMBCH	DMBF

Figura 2.6 Esquema general de la reacción de HDS para DBT y 4,6-DMDBT.

El esquema de eliminación de azufre de dibenzotiofenos alquil sustituidos comprende de dos rutas principales: 1) hidrogenación (HID), que consiste en la hidrogenación de un anillo aromático de la molécula azufrada,

seguida de una posterior hidrogenólisis del enlace C-S y 2) desulfuración directa (DSD), en la que se lleva a cabo la ruptura del enlace C-S del compuesto tipo DBT sin previa hidrogenación.

La diferencia en la reactividad de los diferentes dibenzotiofenos sustituidos radica en la posición de los sustituyentes alquilo (Figura 2.7) que permiten o no, que estas moléculas reaccionen a través de la ruta de HID o de DSD.

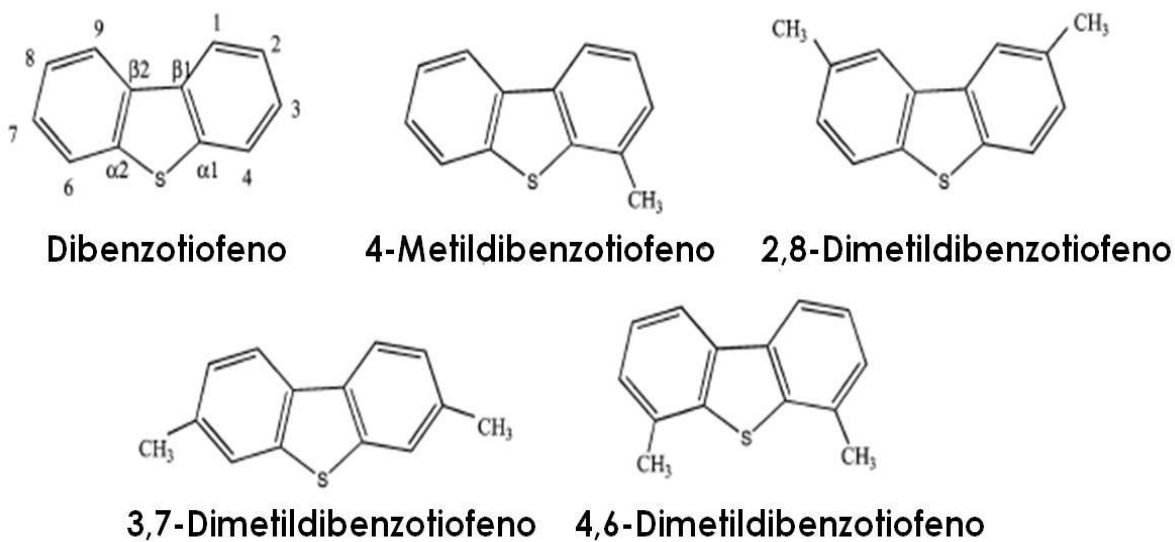


Figura 2.7 Dibenzotiofeno y sus derivados.

De acuerdo con la literatura [21, 22], el DBT al ser un compuesto no sustituido puede reaccionar tanto por la ruta de desulfuración directa como por la de hidrogenación. Sin embargo, en compuestos azufrados sustituidos, e.g. 4,6-DMDBT, los grupos metilos en las posiciones 4 y 6 de la molécula, impiden que estos compuestos sean desulfurados por la ruta de DSD, promoviéndose así la eliminación del átomo de azufre de la molécula a través de la ruta de HID.

Para eliminar el átomo de azufre de los compuestos DBT, es necesario que la molécula se adsorba sobre los sitios activos del catalizador de HDS. Existen dos tipos de adsorciones: 1) adsorción perpendicular que se lleva a cabo cuando el heteroátomo de S, se coordina con la vacancia de azufre presente en el catalizador de HDS y 2) adsorción horizontal que ocurre debido a la deslocalización electrónica de los electrones π de los anillos aromáticos. La representación esquemática de ambos tipos de adsorción se muestra en la Figura 2.8.

(A) Hidrogenación

(B) Hidrogenólisis

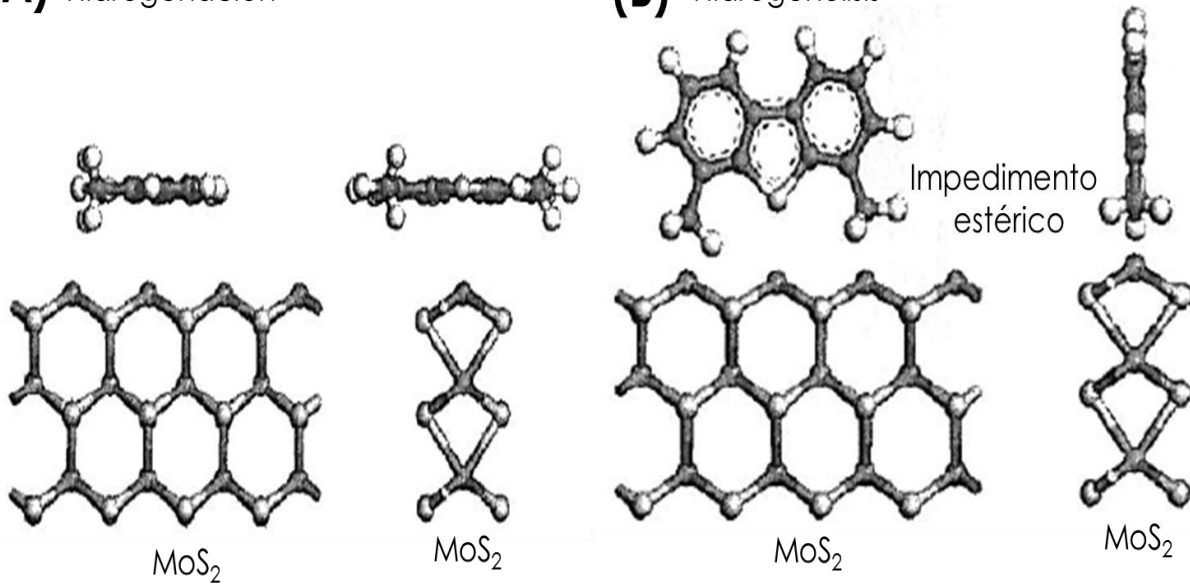


Figura 2.8 Adsorción (A) planar y (B) perpendicular para 4,6-DMDBT [18, 23].

Bataille et al. [24], diferenciaron entre los sitios que promueven el rompimiento de los enlaces C-S vía la hidrogenólisis (DSD) y los sitios correspondientes a la hidrogenación (HID), señalando que para el caso de la HID se requiere una vacancia asociada con un grupo SH y con un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de Mo, mientras que para la DSD se necesitan dos vacancias asociadas con un azufre aniónico, como se observa en la Figura 2.9.

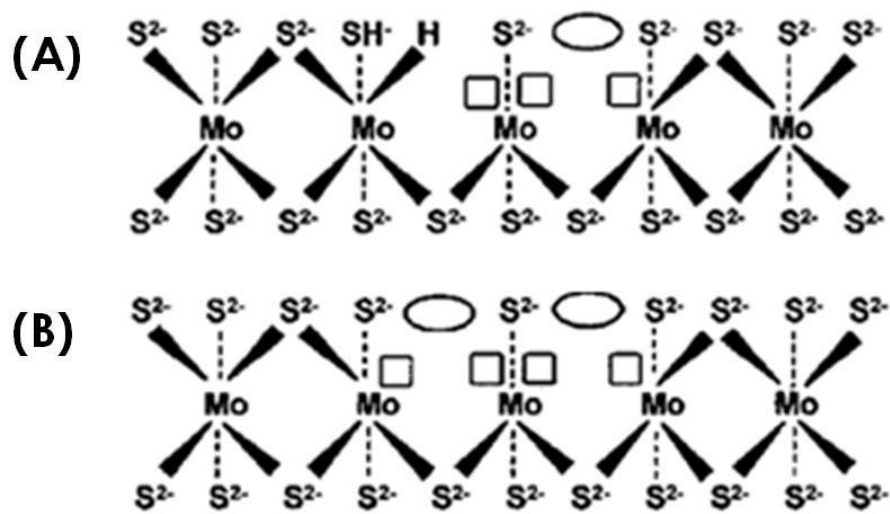


Figura 2.9 Sitios activos para (A) hidrogenación e (B) hidrogenólisis.

La hidrogenación de un anillo en los dibenzotiofenos sustituidos provoca que la estructura rígida aromática plana se pliegue, incrementando así la densidad electrónica sobre el átomo de azufre. Con esto la coordinación estrecha de la molécula con el sitio activo y el enlace carbón-azufre se debilita. El resultado de este fenómeno es que los sustituyentes en las posiciones 4 ó 6 permiten favorecer la ruta de HID, promoviendo conjuntamente la eliminación de azufre y aromáticos. Mejorando con esto último, el nivel de cetano presente en el combustible diesel.

Por otro lado, X. Ma et al. [25] y Y. Saih et al. [26], mostraron que en la reacción de HDS de compuestos refractarios, la ruta de hidrogenación del anillo favorece la desulfuración y formación de compuestos libres de azufre. En comparación, la ruta de DSD promueve la remoción de azufre en una sola etapa [22, 27].

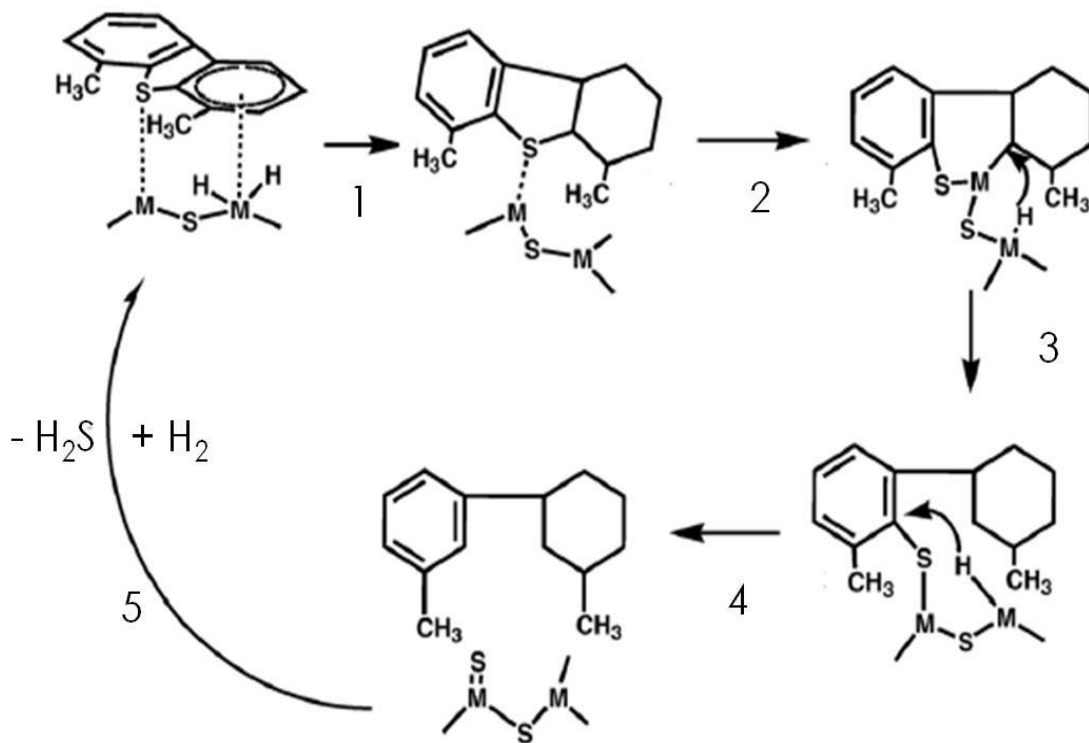


Figura 2.10 Mecanismo general de reacción para HDS.
Donde M es Mo o Ni [26].

La Figura 2.10, muestra el mecanismo de reacción para la HDS de DBT y sus derivados sustituidos [28]. Las etapas intermedias en la remoción de azufre contemplan los siguientes fenómenos que se enlistan a continuación:

- **Paso 1:** Hidrogenación de los enlaces C=C insaturados.
- **Paso 2:** Adsorción del compuesto azufrado en el sitio activo, a través del átomo de azufre.
- **Paso 3:** Ruptura del enlace C-S.
- **Paso 4:** Salida del compuesto libre de azufre del sitio activo.
- **Paso 5:** Adición de hidrógeno a los enlaces rotos de azufre y carbón del compuesto sin azufre.

2.2 Catalizadores para HDS

Un catalizador es una sustancia que modifica la rapidez con la que se lleva a cabo una reacción química, sin consumirse durante la reacción y al término de esta, el catalizador no sufre ninguna alteración química. Sin embargo, debido a las condiciones de operación en la mayoría de los procesos de refinado del crudo, el catalizador resulta contaminado o desactivado, provocando una disminución en su actividad catalítica.

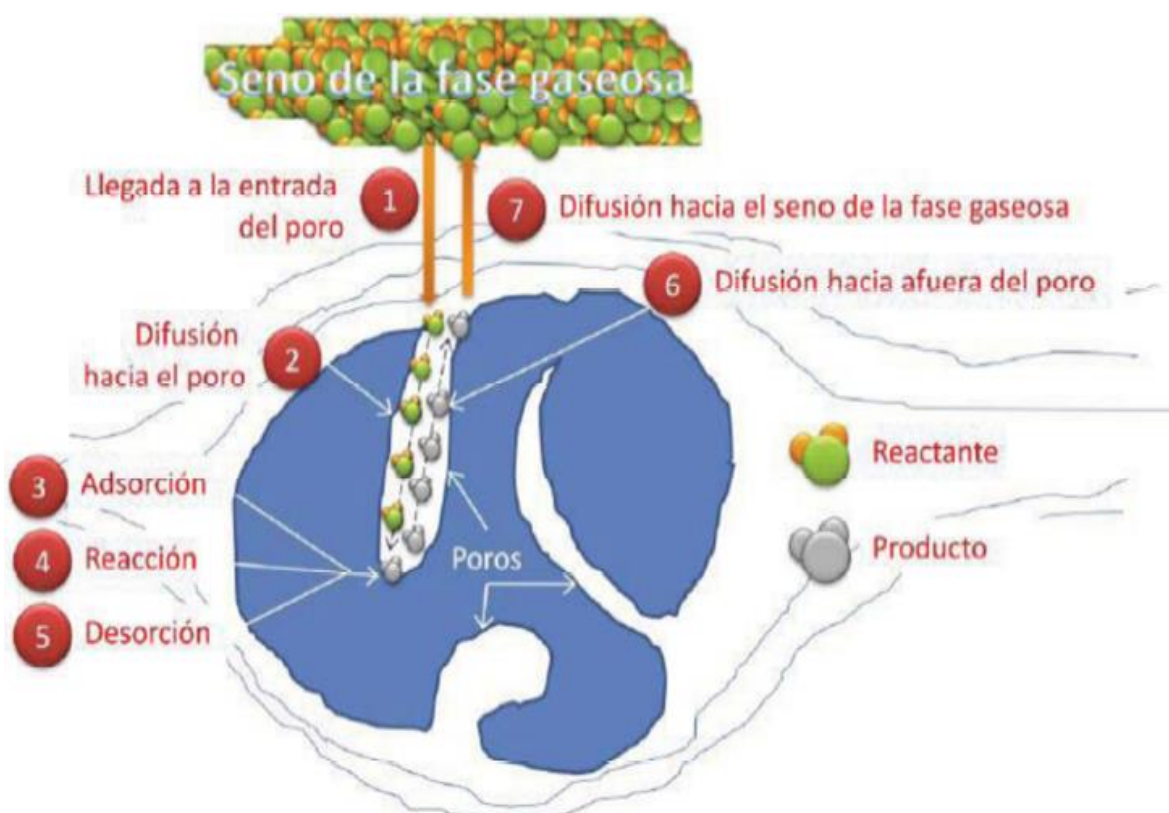


Figura 2.11 Fenómenos involucrados en catálisis heterogénea [29].

Un catalizador homogéneo es aquel que se encuentra en la misma fase que los reactivos, mientras que un catalizador heterogéneo es aquel que se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos, además de presentar una superficie de contacto en donde se lleva a cabo la reacción [29].

En la mayoría de los procesos catalíticos a nivel industrial se utilizan catalizadores heterogéneos, debido a la separación fácil entre los productos y el catalizador. Para que ocurra el fenómeno catalítico es necesario que se lleven a cabo los fenómenos físico-químicos de difusión, adsorción, reacción y desorción, ilustrados en la Figura 2.11 [29].

En general, los catalizadores de HDS, se encuentran conformados principalmente por tres componentes básicos: soporte, fase activa y promotor. Los sulfuros de Mo o W promovidos por Co o Ni han mostrado ser las fases activas en los catalizadores tradicionales de hidrot ratamiento, principalmente en la HDS. Actualmente, en el desarrollo de catalizadores de HDS es común la implementación de aditivos, con el objetivo de mejorar las propiedades físico-químicas del catalizador.

A continuación se explica la función e importancia de cada parte que conforma a un catalizador para hidrodesulfuración.

2.1.1 Soporte

El soporte catalítico es un material generalmente poroso, útil para estabilizar y dispersar a la fase activa. Se sabe que la naturaleza del soporte influye en las propiedades catalíticas y electrónicas del catalizador de sulfuro de Ni(Co)Mo. Al sustituir el soporte convencional de gamma alúmina por soportes de sílice, se logra interacción menor entre metal-soporte. De esta forma se promueve la formación de sulfuros de molibdeno (MoS_2) con dispersión mayor que permiten incrementar la actividad catalítica en la reacción de HDS [30].

Los materiales nanoestructurados son de importancia científica y tecnológica, debido a su vasta habilidad para adsorber e interactuar con átomos, iones y moléculas sobre su amplia área superficial y dentro de sus

poros. Estos materiales presentan ordenamiento estructural en 1, 2 ó 3 dimensiones y contener poros de algunos nanómetros hasta decenas de nanómetros (1 – 100 nm).

En algunas aplicaciones, como por ejemplo, en la catálisis, estos materiales presentan la ventaja de poseer las propiedades siguientes: área superficial y porosidad alta, ordenamiento de poros, estabilidad térmica, tamaño y volumen de poros adecuados y uniformidad en la estructura de poros [30].

En general, los poros presentes en materiales porosos son clasificados en dos tipos: poros abiertos que conectan a la superficie del material y poros cerrados que se encuentran aislados. En ciertas aplicaciones como en catálisis, adsorción, filtración, separación, detección y uso de membranas, los poros abiertos son requeridos ampliamente. En contraste, los poros cerrados son aplicados en procesos de aislamiento térmico y sónico.

Los poros poseen formas y morfologías diversas, tales como: cilíndrica, esférica y del tipo de ranura. De igual forma, los poros tienen una forma recta, curvada o presentar un arreglo hexagonal. De acuerdo a la definición de la IUPAC, los poros se clasifican según su tamaño: microporos (tamaño de poro < 2 nm), mesoporos (2–50 nm) y macroporos (> 50 nm). Por su parte, la definición de objetos a nanoescala, se halla comprendida en tamaños de poro entre 1–100 nm [30].

Es de notar que si se desea emplear a los materiales mesoporosos como soportes catalíticos, hay que tener en consideración que la superficie del sólido presente características químicas adecuadas de acidez o basicidad, que combinadas con las características texturales del material permitan que se lleva a cabo la reacción de HDS y que aunado a esto sea selectivo y permita obtener conversiones altas [21].

Las zeolitas (materiales cristalinos microporosos), han sido utilizadas ampliamente dentro del área de la catálisis. Estos materiales presentan la problemática de poseer un tamaño de poros inferior a 11 Å, lo que ocasiona que los poros sean bloqueados con cierta facilidad al depositar la fase activa y al promotor sobre su superficie.

Sin embargo, en 1992, Mobil Corporation Scientists sintetizaron una serie de materiales mesoporosos ordenados que fueron designados como la familia

M41S, en la que los materiales que presentan la mejor perspectiva de utilidad, son los denominados MCM-41, MCM-48 y MCM-50 [31, 32].

Los materiales de la familia M41S son sintetizados mediante el uso de tensoactivos iónicos como agentes estructurales y presentan un intervalo estrecho de tamaño de poro ubicado entre 2–10 nm y área superficial específica alta de alrededor de 600–1300 m²/g. Otro miembro de la familia M41S que presenta ciertas similitudes con las características texturales del MCM-41, es el material FSM-16, el cual fue desarrollado en 1993 por investigadores japoneses [31].

En 1998, Zhao y et al. [33, 34] desarrollaron diferentes materiales mesoporosos de sílice llamados SBA, que presentan ordenamiento de poros alto y que son sintetizados con diferentes simetrías (hexagonal, cúbica y laminar) y con características texturales definidas, utilizando el medio ácido y tensoactivos no-iónicos de copolímeros de bloques, tales como copolímero de óxido de etileno (OE) y propileno (OP). Los materiales mesoporosos de sílice SBA-15 y SBA-16, presentan un diámetro de poro superior de 3 nm [35].

El arreglo hexagonal (p6mm) empaçado de canales cilíndricos presente en el SBA-15, es similar al observado en el MCM-41. Sin embargo, cabe mencionar que dependiendo de los detalles del proceso de síntesis, el SBA-15 presenta ciertas irregularidades en la pared de los micro-mesoporos con conexiones adyacentes entre canales. Esto se debe a la integración parcial de la parte PEO del surfactante en la pared de sílice, que es convertida a microporos durante la calcinación [36].

En particular el material SBA-15 ordenado, es el que presenta de esta familia de SBA's las mejores expectativas para su uso en catálisis, ya que posee regularidad alta en su estructura, espesor de pared grande y estabilidad térmica excelente. Además, el tensoactivo utilizado es barato, no tóxico y la síntesis es sencilla y reproducible.

La preparación de los sólidos mesoporosos de sílice MCM-41 y SBA-15 con arreglo hexagonal, se lleva a cabo en tres etapas principales:

1. Hidrólisis de las especies de sílice en solución con algún tensoactivo, que origina aglomeraciones de partículas precursoras.

2. Cristalización hidrotérmica que produce compuestos porosos durante la cual da lugar la condensación y polimerización de cadenas de sílice.
3. Eliminación del material volátil vía calcinación del sólido en atmósfera de aire.

En particular para el SBA-15, la síntesis inicia con la formación de micelas del tensoactivo anfifílico Pluronic (P_{123}) en medio acuoso, las cuales al agregarse forman estructuras tubulares, que a su vez dan pie al arreglo hexagonal. Este arreglo de micelas es empleado como plantilla estructural del soporte. Sobre esta plantilla es depositada la fuente de sílice (TEOS) que se hidroliza y polimeriza alrededor del tensoactivo. Finalmente se remueve la base polimérica (generalmente vía calcinación), dando origen a la estructura mesoporosa de sílice (Figura 2.12).

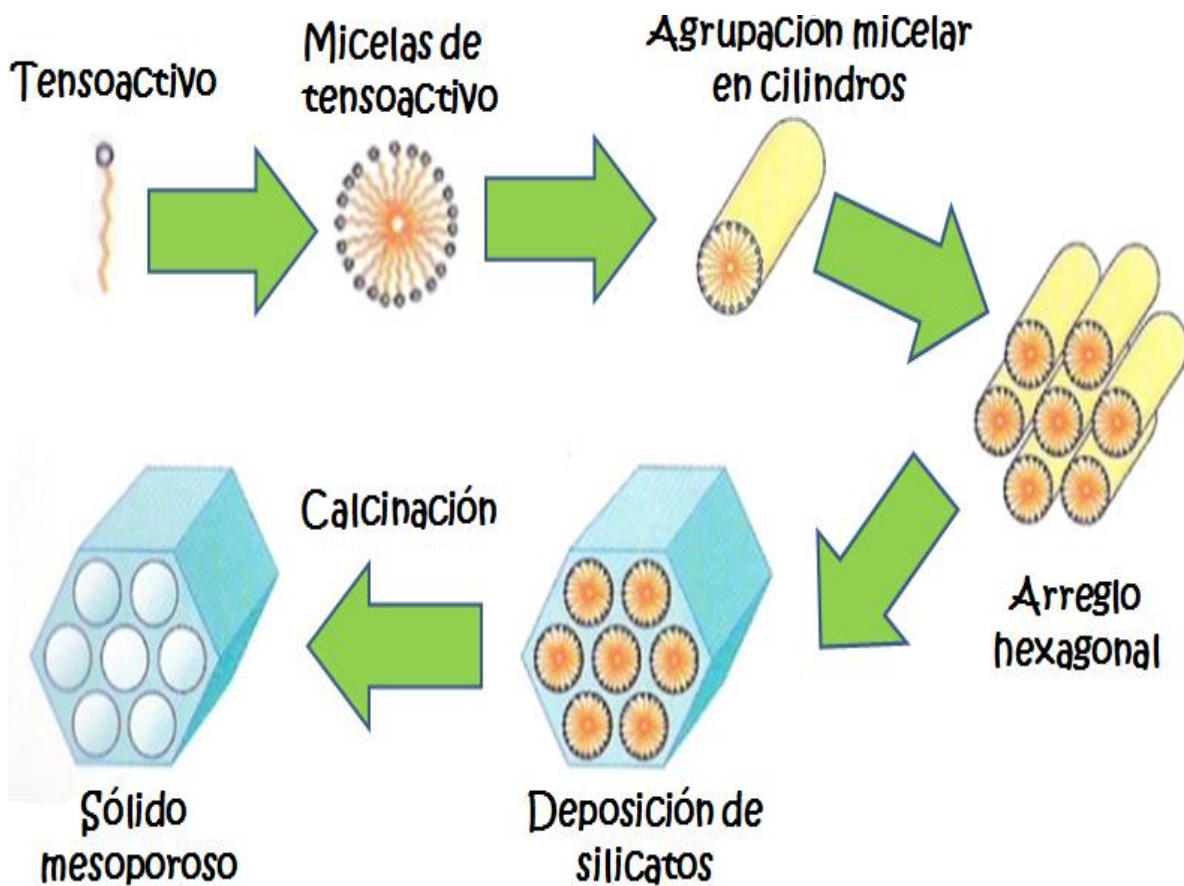


Figura 2.12 Esquema general de formación de sólidos mesoporosos con arreglo hexagonal [31].

En general, el mecanismo de formación de materiales mesoestructurados de sílice en presencia de tensoactivos iónicos, involucra principalmente la interacción electrostática entre la estructura creciente de sílice y los grupos externos de los tensoactivos [32].

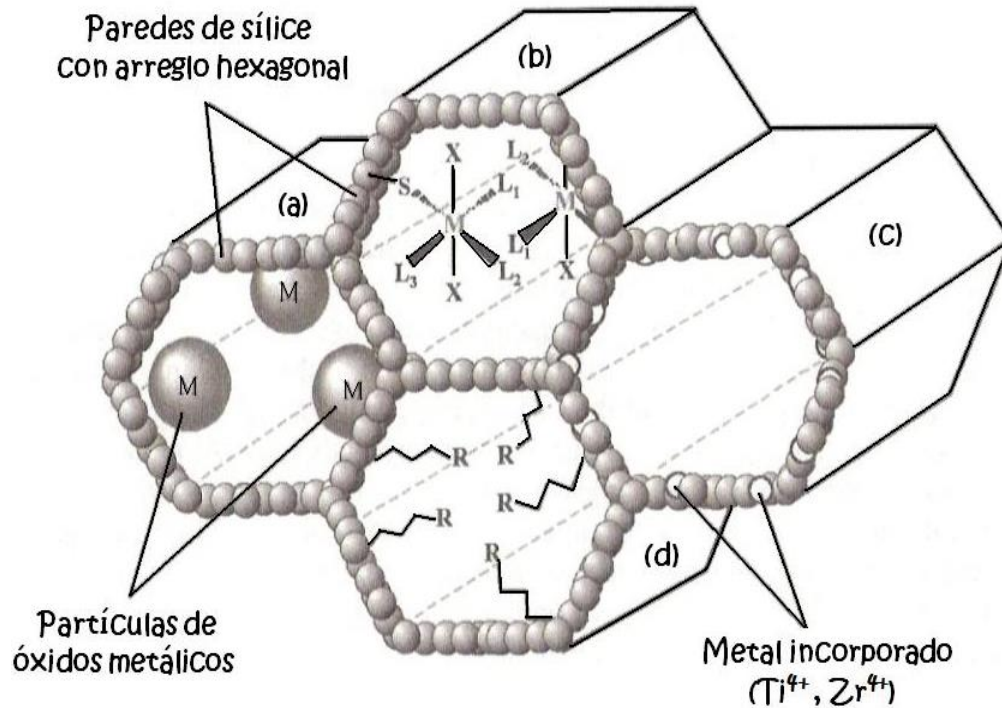


Figura 2.13 Representación de diferentes aplicaciones de estructuras mesoporosas con arreglo hexagonal [32].

La Figura 2.13 muestra aplicaciones diferentes para las estructuras hexagonales de los soportes mesoporosos de sílice [32], en donde:

- La sección (a), ilustra el depósito de óxidos metálicos sobre la superficie del soporte, como es la impregnación de óxidos de Mo o W como fase activa y óxidos de Ni o Co como promotores. Se observa que los óxidos se depositan dentro de los poros y ocasionan un taponamiento de estos.
- La sección (b) muestra la incorporación de complejos de coordinación organometálicos sobre la superficie de los poros.
- La incorporación de heteroátomos, como Ti⁴⁺ o Zr⁴⁺ se muestra en la sección (c), donde se observa que el Ti o Zr (esferas blancas) es depositado dentro de la pared del soporte mesoestructurado.

- Por último, la sección (d) ilustra la modificación de la superficie del soporte de sílice con moléculas orgánicas en donde el radical R es un grupo: metilo, fenilo, cloro, aminas, acetato, etc.

2.1.2 Fase activa

La fase activa es el elemento principal en cualquier catalizador, ya que es responsable de la actividad catalítica del mismo. Sin embargo, esta fase requiere de un soporte sobre el cual puede dispersarse para aumentar la superficie de contacto.

Para las reacciones de hidrotratamiento, las fases activas son sulfuros de metales de transición, debido a la capacidad que poseen sus orbitales “d” para participar en la formación de enlaces con los electrones de los orbitales “p” del azufre.

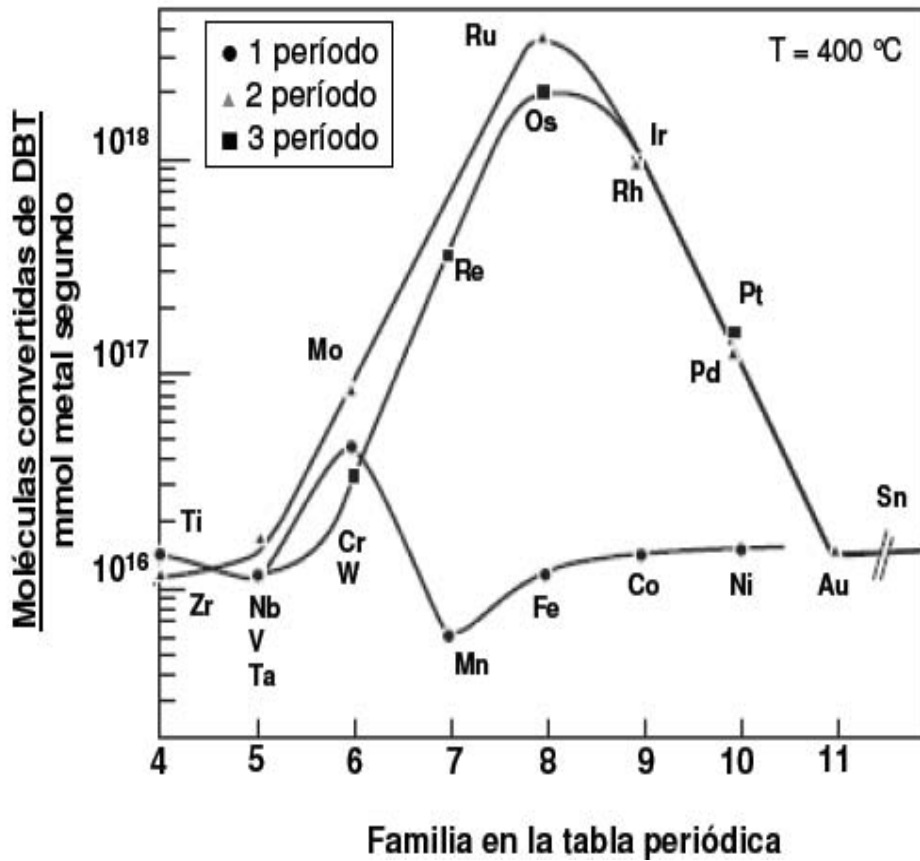


Figura 2.14 Curva de volcán para la conversión de DBT por sulfuros de diferentes metales de transición (STM) [37].

En la Figura 2.14, se observa que los sulfuros de los metales nobles, tales como Ru, Os, Rh, Pt y Pd, presentan actividad mayor en las reacciones de HDS de compuestos refractarios que el MoS_2 . Sin embargo, su alto costo ha limitado su uso en el proceso de hidrodesulfuración. Por lo que a nivel industrial, los sulfuros de molibdeno (MoS_2) y tungsteno (WS_2) son empleados generalmente como fase activa en los catalizadores para HDS.

La morfología de los cristales de los sulfuros de Mo o W presenta un papel importante en la actividad catalítica y selectividad del catalizador. En la Figura 2.15, se muestra un esquema de la estructura de los cristales de MoS_2 , que están formados por hexágonos de una capa de átomos de Mo ubicada entre dos capas de átomos de azufre. Para cada capa de MoS_2 , un átomo de Mo (IV) está coordinado en forma de prisma trigonal con seis iones de azufre (S^{2-}).

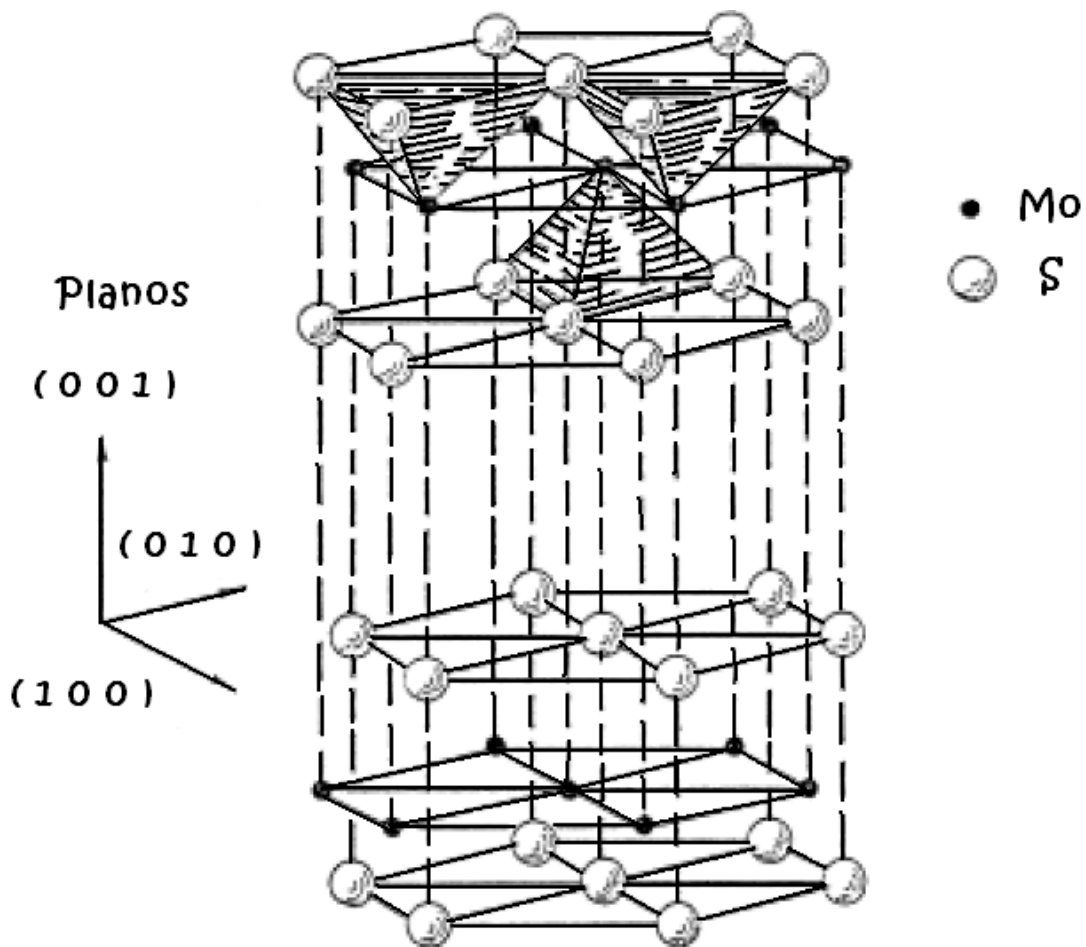


Figura 2.15 Morfología de los cristales de MoS_2 [38, 39].

También en la Figura 2.15, se observa que un átomo de Mo en el borde de la estructura se encuentra coordinado con cuatro átomos de S, mientras que un átomo de Mo localizado en el interior de la estructura está coordinado con seis átomos de azufre.

2.1.3 Promotor

El promotor es un elemento químico que por sí mismo no presenta actividad catalítica y que es agregado en pequeñas cantidades durante la preparación de los catalizadores de HDS. De acuerdo a la Figura 2.16, el promotor se encuentra entrelazado en los bordes de la superficie de los cristales de Mo(W)S₂ a través de un puente de sulfuro, dando pie a la formación de las especies NiMoS o CoMoS [40, 41].

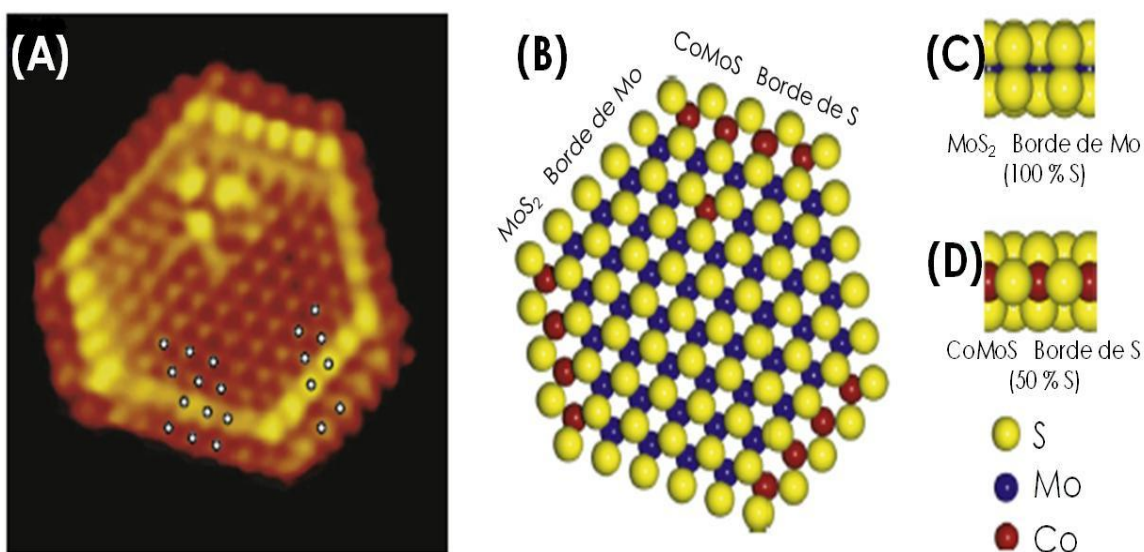


Figura 2.16 (A) Escala atómica por microscopía de tunelaje de la partícula CoMoS y representación de la fase activa CoMoS vista desde arriba (B) y bordes (C, D) [42].

El promotor tiene la capacidad de interactuar químicamente con la fase activa del catalizador, brindándole diferentes características físico-químicas y electrónicas a la fase activa MoS₂ o WS₂.

En la preparación de catalizadores de HDS, los elementos químicos más utilizados como promotores son Ni, Co y Fe. En la Figura 2.17, se observa el

efecto de la adición del promotor, sobre la morfología de los MoS₂. En general, se observa que sin promotor, los sulfuros de Mo asumen una forma triangular. Mientras que cuando se añade el promotor, este se ubica dentro de la estructura cristalina, transformando la forma triangular a hexágonos truncados o triángulos con aristas recortadas.

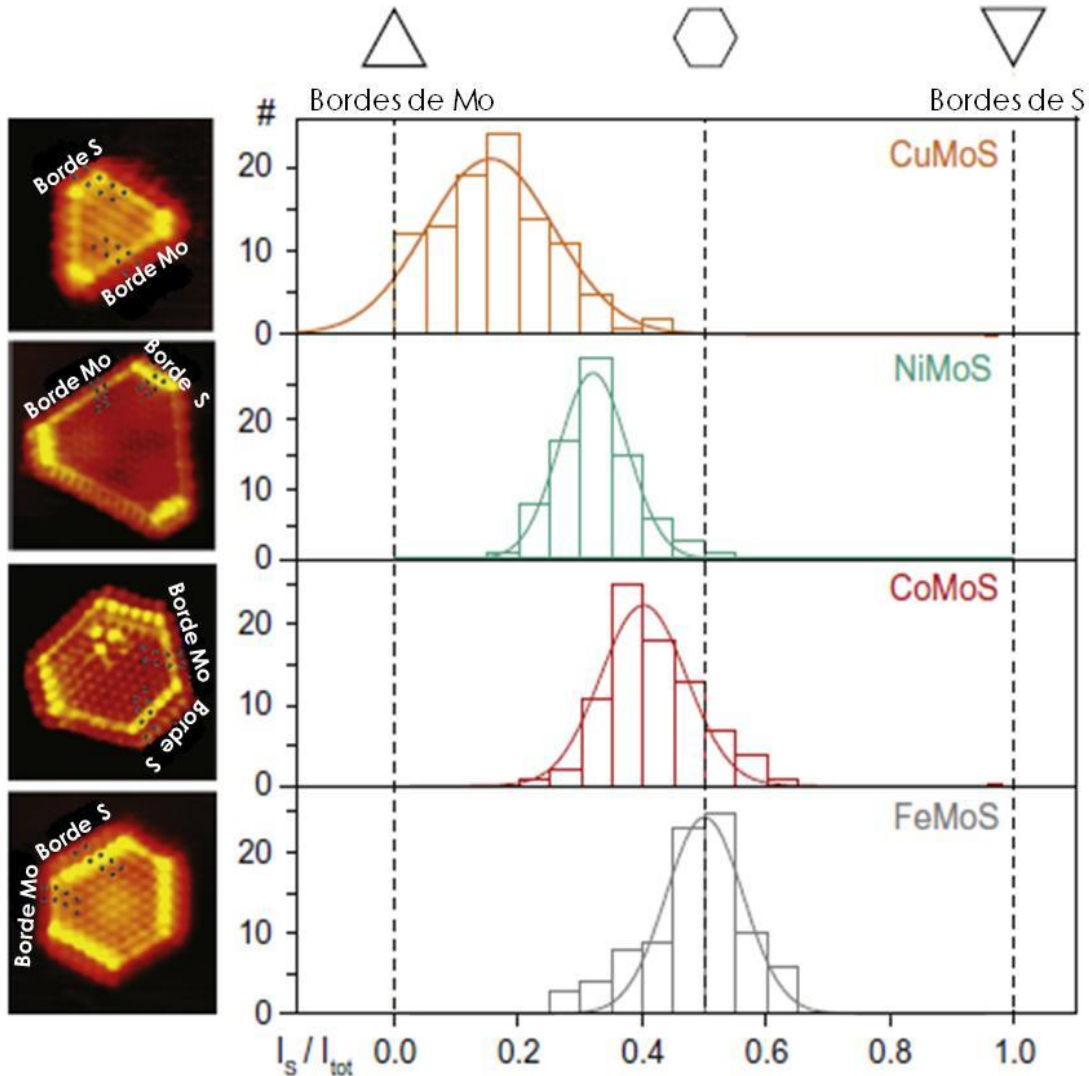


Figura 2.17 Morfología de cristales de MoS₂ no promovidos y promovidos con Cu, Ni, Co y Fe [42]. Donde l_s es la longitud del borde de S y l_{tot} es la longitud total de los bordes del cristal.

De acuerdo a la literatura [42], el uso de catalizadores de Mo promovidos con Fe se encuentra limitado debido a la actividad catalítica baja que presentan los catalizadores FeMo en la reacción de HDS, en comparación con la obtenida con catalizadores de NiMo o CoMo.

También se ha publicado, que la adición de Co promueve la ruta de DSD de compuestos poco refractarios como DBT [43], mientras que la promoción debida a la adición de Ni repercute en un aumento de la función hidrogenante del catalizadores, por lo que compuestos tipo DBT alquil sustituidos son removidos en proporción mayor en presencia de catalizadores NiMo [44].

En la descripción de la estructura de los sulfuros que se forman sobre la superficie del soporte, la Figura 2.18 ilustra las distintas fases que se presentan en los catalizadores de Co(Ni)Mo soportados sobre γ -alúmina. En dicha figura se observa que el molibdeno se encuentra en coordinación con átomos de azufre y promotor dando pie a la formación de las especies de Co(Ni)-Mo-S, así mismo el promotor se encuentra sobre la superficie del soporte o como sulfuro de cobalto o níquel [41, 45–47].

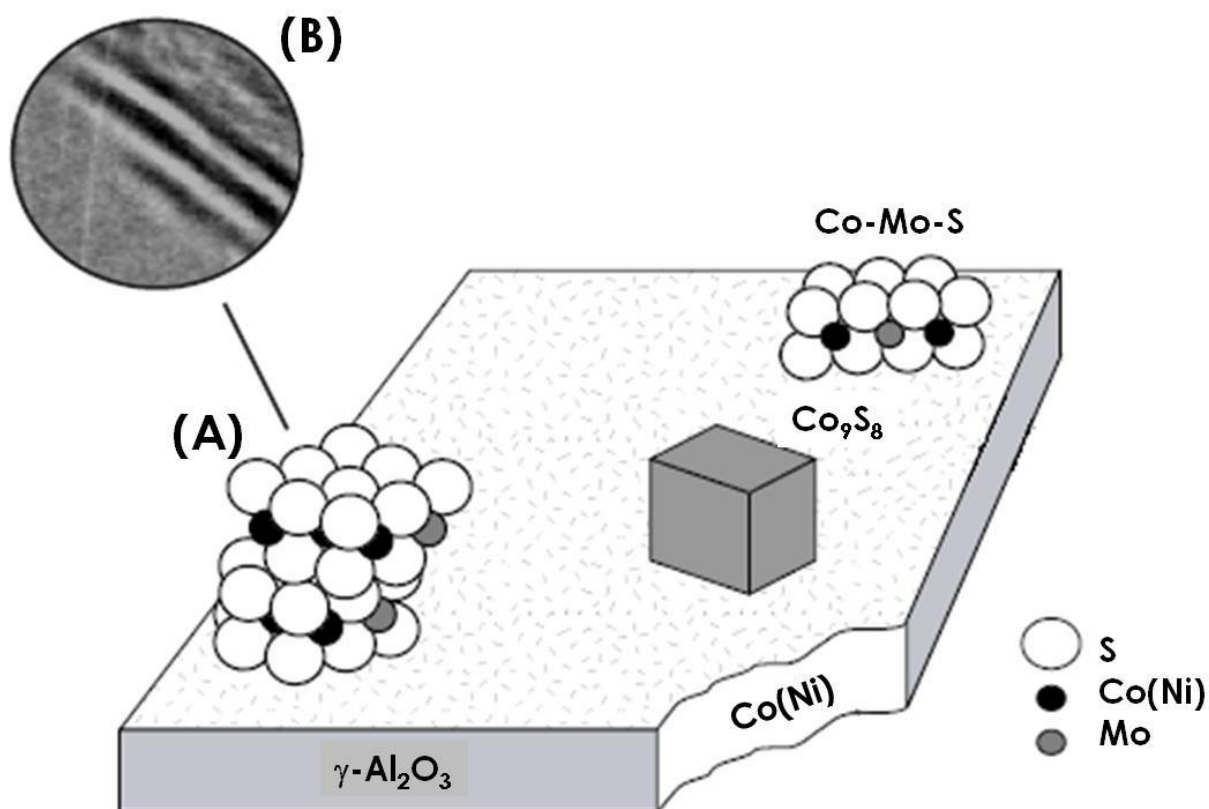


Figura 2.18 (A) Representación la fase CoMoS en un catalizador convencional y (B) morfología de la fase CoMoS observada mediante METAR [45-47].

2.1.4 Aditivos

Con el objetivo de aumentar la actividad catalítica y modificar la selectividad de los catalizadores convencionales soportados en gamma alúmina, se recurre a la incorporación de aditivos [48], que permiten mejorar la actividad en comparación con los catalizadores análogos sintetizados en ausencia de estos aditivos. Sin embargo, los catalizadores preparados en presencia de estos aditivos, presentan cierto deterioro en las características texturales y disminución en el arreglo de los poros del soporte empleado [49].

Los ligantes de coordinación han sido empleados como otra alternativa en la mejora de la actividad catalítica. Un agente ligante es una molécula con pares de electrones disponibles que le permiten actuar como base de Lewis para formar enlaces ácido-base con un ion metálico. Los ligantes que son descritos como agentes dentados que son nombrados mediante los prefijos mono-, di-, tri-, tetra-, penta- y hexa-dentado para indicar que el ligante es capaz de formar desde uno hasta seis enlaces con un metal [50].

Los ligantes de coordinación más comúnmente empleados en soluciones acuosas durante la preparación de catalizadores de HDS son el ácido cítrico (AC), ácido nitriloacético (NTA por sus siglas en inglés) y ácido etilendiamino tetraacético (EDTA por sus siglas en inglés). Las estructuras de los aniones de estos ligantes se muestran en la Figura 2.19. Se observa que el anión NTA es un compuesto tetradentado, el EDTA hexadentado y el ácido cítrico tridentado [50].

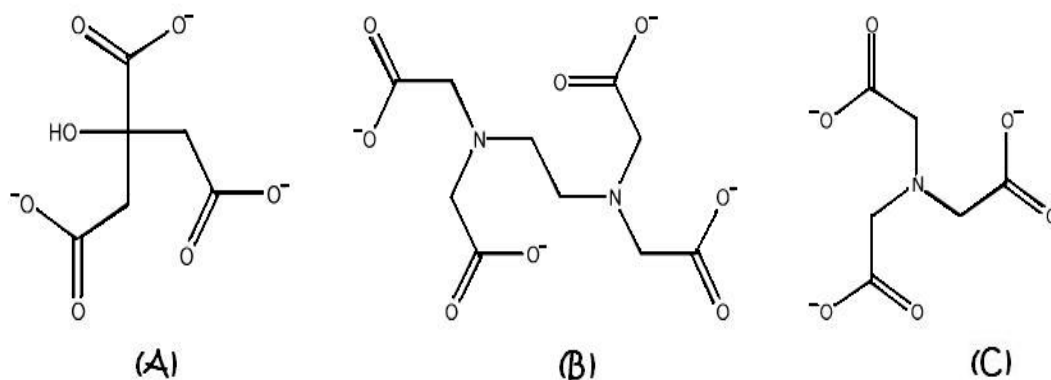


Figura 2.19 Aniones de los agentes ligantes: **(A)** ácido cítrico, **(B)** EDTA y **(C)** NTA [50].

Entre ellos, el ácido cítrico (AC) [20, 51] y los ligantes del tipo EDTA [52, 53] han mostrado la capacidad de mejorar la actividad catalítica de catalizadores de CoMo soportados en SBA-15 y Al_2O_3 . Además, se observó que la presencia de estos ligantes favorece la ruta de hidrogenación (HID) sobre la ruta de desulfuración directa (DSD) para la reacción de HDS de los compuestos azufrados no sustituidos, benzotiofeno y dibenzotiofeno.

Van Dillen et al. [50] propusieron que los efectos benéficos producidos por la adición de aditivos a las soluciones precursoras con metales, tales como molibdeno y níquel son:

1. Estabilidad de la disolución de impregnación. La presencia de los aditivos evita la precipitación de sales de Mo o Ni durante la preparación de los catalizadores.
2. Modificación del valor de pH de la disolución de impregnación. Los cambios en el valor de pH determinan el tipo de especies de Mo o Ni [51, 54, 55] que se forman en disolución.
3. Aumento en la viscosidad de la disolución de impregnación. Con esto: 1) se evita la redistribución de las especies metálicas durante la etapa de secado del catalizador y 2) se obtienen especies con similar morfología y dispersión mayor sobre la superficie del soporte.

A la fecha, en la bibliografía hay información sobre el uso de diferentes agentes ligantes durante la preparación de catalizadores de HDS. Como ejemplo hay reportes del uso de ligantes tipo EDTA y NTA en catalizadores de Mo promovidos por Ni [56–58] y Co [59, 60] sobre soportes amorfos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ y Al_2O_3 , respectivamente.

Otros estudios de HDS de compuestos refractarios se han realizado utilizando catalizadores preparados de CoMo modificados con P [59, 61] y B_2O_3 [62, 63] en presencia de ácido cítrico (AC). Caso análogo se tiene para los catalizadores de NiW sintetizados en presencia de AC para la reacción de hidrogenación de tetralina.

En todos los casos al emplear algún ligante de coordinación, se obtuvieron mejoras en la dispersión de los óxidos de Mo(W) y Co(Ni) sobre la superficie de los soportes utilizados (Al_2O_3 y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) y un aumento significativo en la actividad catalítica.

Recientemente, la deposición de la fase activa utilizando precursores con agentes ligantes en solución, se ha extendido hacia el uso de soportes mesoporosos de sílice [64], tales como el SBA-15 [20, 65]. En dichos trabajos también se ha observado que la adición de ácido cítrico permite obtener una mejor dispersión de las especies MoO_3 y NiO sobre la superficie de este soporte nanoestructurado y consecuentemente un considerable aumento en la actividad catalítica y modificación de la selectividad del catalizador de hidrodesulfuración [66–68].

Diversos estudios han demostrado que las soluciones acuosas conformadas por iones de metales coordinados con agentes ligantes brindan precursores adecuados para la preparación de catalizadores heterogéneos para HDS y HDN, principalmente si estos compuestos son depositados sobre el soporte vía impregnación incipiente.

La estructura de estos aniones en solución aun es tema de discusión, debido a que aun no ha sido posible definir completamente como y cuáles son las interacciones que tienen lugar en la coordinación de metales tales como Mo y Co(Ni) en presencia de agentes ligantes.

Recientemente O. V. Klimov et al. [69, 70] han reportado la estructura propuesta para los complejos conformados por el Mo y el ligante ácido cítrico y para el complejo bimetálico una vez que se ha introducido el promotor Co a la solución. En dichos trabajos se empleó heptamolibdato de amonio (HMA) y acetato de cobalto como precursores de Mo y Co, respectivamente.

Mientras que en el trabajo realizado por D. Valencia et al. [71], se reportó el estudio de la cantidad de AC utilizando durante la preparación de catalizadores NiMo. Los catalizadores NiMo fueron sintetizados mediante coimpregnación incipiente de Ni y Mo a pH básico. Después de la etapa de impregnación, los catalizadores fueron secados a 100 °C y posteriormente sulfurados sin previa calcinación. En este trabajo se estudió, el efecto de la cantidad de AC sobre la actividad y selectividad en la reacción de HDS de DBT. Se determinó que al adicionar ácido cítrico se mejora la actividad catalítica del catalizador de NiMo preparado sin AC. También, se observó que al aumentar la cantidad de AC en la

preparación, repercutió en un aumento en la producción de bifenilo (BF), producto obtenido a través de la ruta la desulfuración directa (DSD).

Por su parte, en el trabajo reportado por T. Klimova et al. [51], se muestra la influencia del pH en las partículas de Ni (II) y Mo (VI) (Figura 2.20). La línea horizontal en ambos diagramas representa la concentración de Ni y Mo utilizados en el trabajo para preparar las disoluciones acuosas. Mediante estos diagramas se determinaron las especies que se encuentran presentes durante la etapa de impregnación del soporte.

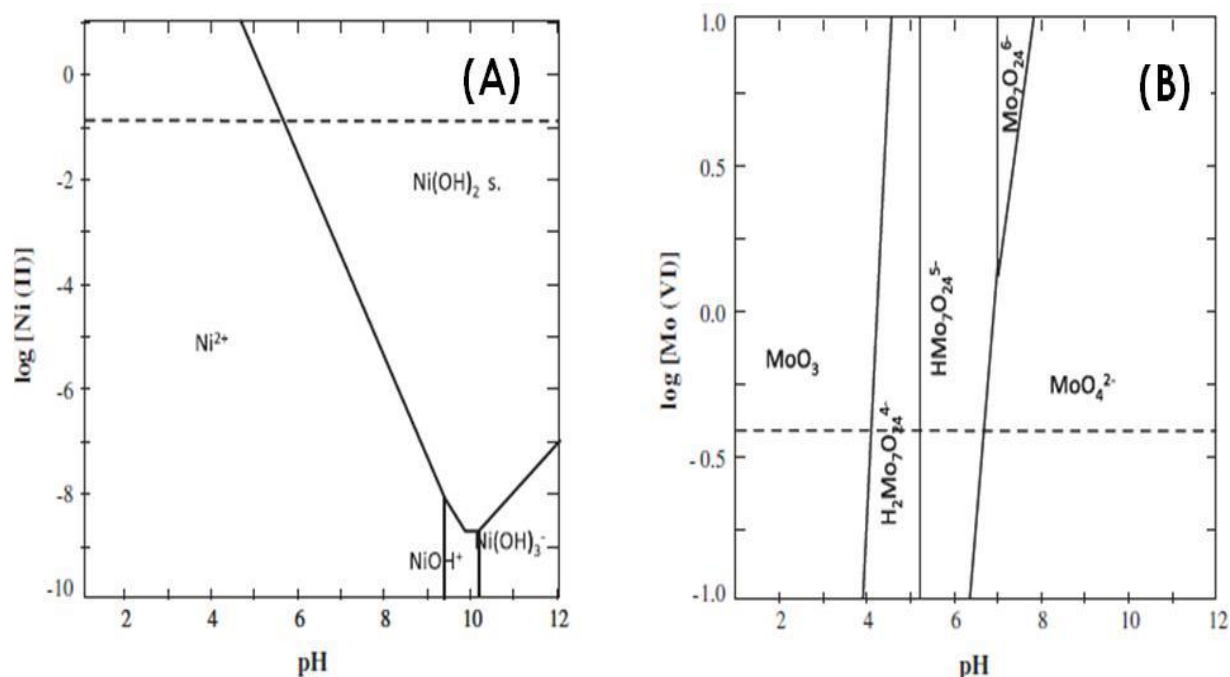


Figura 2.20 Diagramas predominio-existencia para **(A)** Ni y **(B)** Mo [51].

Considerando que el pH del agua desionizada se encuentra entre 5-6 en la escala de pH, las especies de Ni que están presentes son Ni²⁺ y Ni(OH)₂, siendo esta última un precipitado que no es útil para la preparación de catalizadores. Mientras que en este intervalo de pH para la especie de Mo, se forma el anión H₂Mo₇O₂₄⁵⁻.

En la Figura 2.21, se observa que en presencia de ácido cítrico, los diagramas de existencia-predominio se modifican drásticamente, obteniéndose nuevas compuestos de molibdeno y níquel en función del pH. De acuerdo a las condiciones de trabajo, el ácido cítrico no logra

coordinarse con níquel o molibdeno a pH ácido, mientras que a pH básico logra coordinarse con Ni formando un complejo estable.

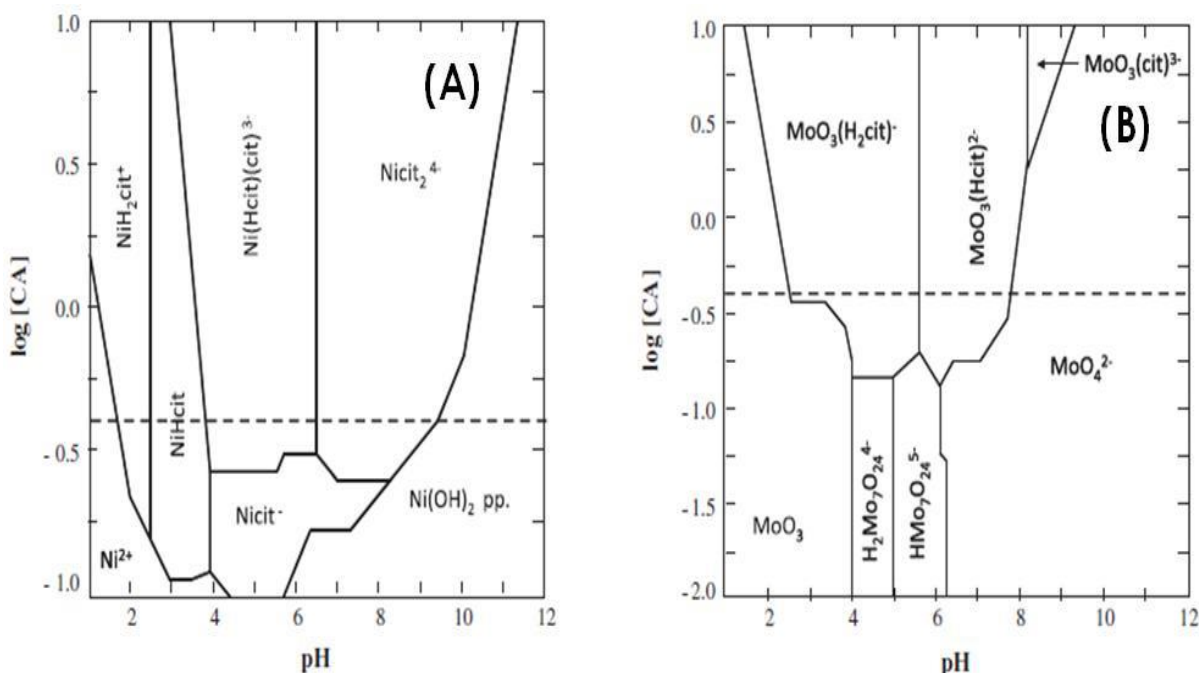


Figura 2.21 Diagramas predominio-existencia para **(A)** Ni y **(B)** Mo en presencia de ácido cítrico [51].

Por tanto, la adición de AC reduce la zona de predominio del hidróxido de níquel, logrando evitar su formación y precipitación a pH básico; mientras que en pH ácido la presencia de AC: 1) promueve la formación de partículas de MoO_3 que permiten mejorar la actividad catalítica del catalizador y 2) evita la formación de la sal de Anderson $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que se forma rápidamente en la disolución de impregnación y se precipita sobre la superficie del soporte. Cuando el catalizador es calcinado en atmósfera de aire, la sal de Anderson se descompone dando lugar a la formación de NiMoO_4 , especie poco activa en la reacción de HDS.

Sin embargo, hasta este momento no se sabe si el efecto del ácido cítrico es únicamente ocasionado por la modificación del pH de la disolución o si las propiedades químicas y la naturaleza del ácido orgánico empleado son determinantes en la actividad y selectividad de catalizadores de hidrodesulfuración soportados en SBA-15.

2.3 Catalizadores trimetálicos

Hoy en día, debido a las regulaciones estrictas en lo que concierne a los contenidos permitidos de azufre, nitrógeno y metales pesados en combustibles fósiles, el HDT eficiente se ha convertido en la meta para la obtención de diesel ultra bajo en azufre (ULSD) que contenga menos de 15 ppm de S [3].

Por tal motivo es necesario desarrollar una generación nueva de catalizadores que presenten actividad catalítica mayor que el catalizador convencional $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleado en el proceso de HDS. Lo anterior para lograr la eliminación de dibenzotiofenos refractarios poco reactivos y que no son eliminados en la HDS convencional.

Este objetivo se busca lograr en este trabajo de investigación, a través de probar nuevos sulfuros metálicos que pudieran presentar actividad catalítica mayor con respecto a los empleados actualmente de MoS_2 y WS_2 [40]. Para ello se planea utilizar a la fase trimetálica NiMoW , como posible fase activa durante la hidrodesulfuración de compuestos tipo DBT.

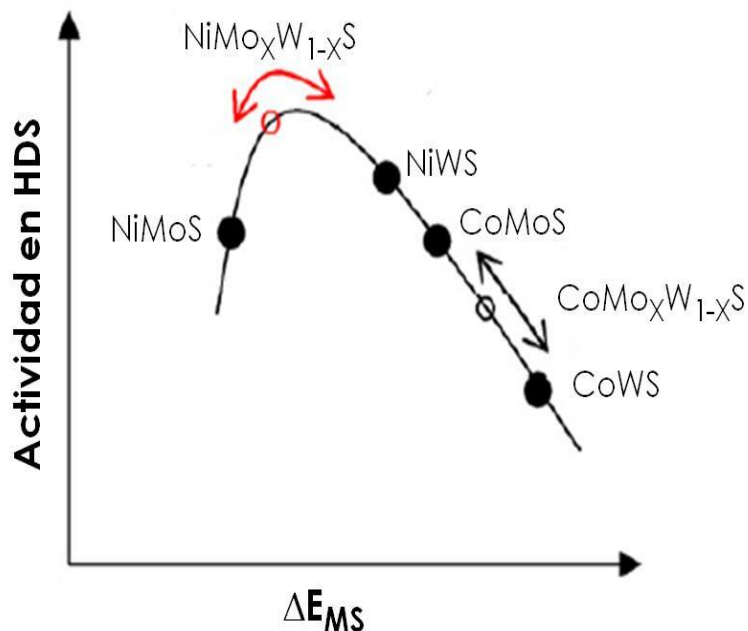


Figura 2.22 Representación esquemática de la posición relativa de los sistemas Co(Ni)MoWS en la curva volcano en función de la energía de enlace metal-azufre (ΔE_{Ms}). X representa la fracción de Mo en los catalizadores trimetálicos [73].

Se decidió enfocarse en catalizadores con base en Mo-W promovidos con Ni, debido a que de acuerdo con la curva volcán de energía de enlace de metales de transición-azufre (E_{MS}) de la Figura 2.22, los catalizadores bimetalicos NiMo o NiW, muestran actividad catalítica mayor en HDS de dibenzotiofeno (DBT) que los catalizadores análogos promovidos por cobalto (CoMo y CoW).

También los cálculos teóricos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT), se ha utilizado para predecir el comportamiento catalítico de nuevos catalizadores de HDS, entre ellos, los catalizadores trimetalicos basadas en la combinación de Mo-W promovido por Co o Ni [72, 73]. En la Figura 2.22, se observa que la fase activa conformada por la combinación de MoW promovida por Ni es la que debe presentar la mayor actividad en HDS.

En el trabajo [73], se propuso que el catalizador trimetalico CoMoW no mostraba actividad catalítica mayor a la esperada para sus contrapartes bimetalicas (CoMo y CoW) en HDS de compuestos DBT no refractarios. En la Figura 2.23, se observa que la actividad catalítica del catalizador CoMoW resulta ser intermedia entre las actividades catalíticas correspondientes a los catalizadores bimetalicos.

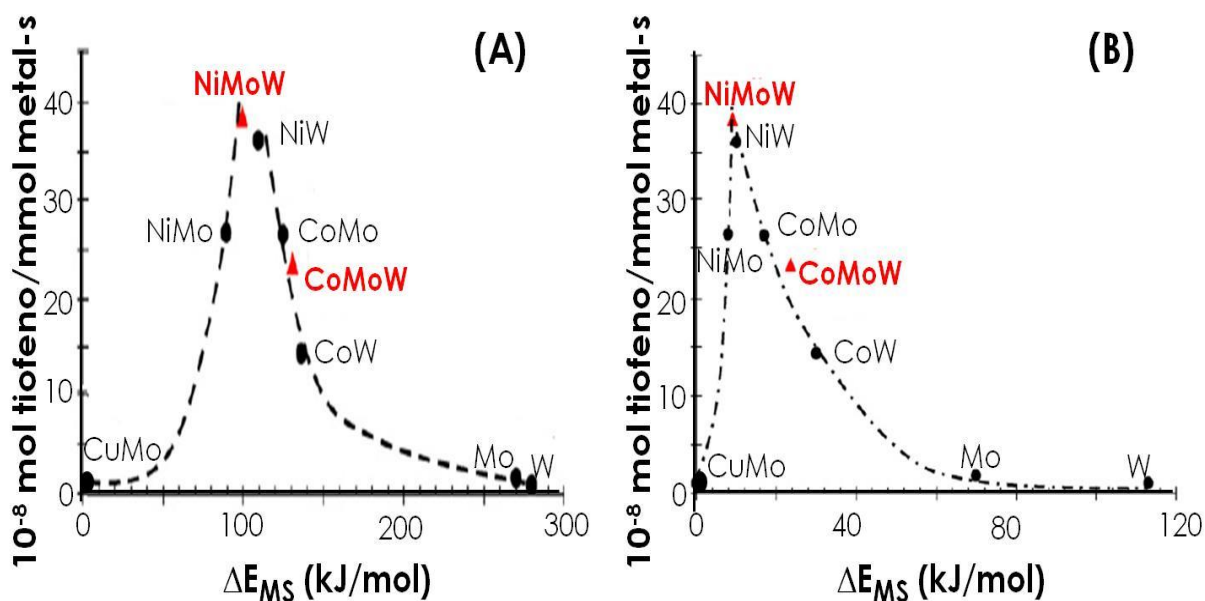


Figura 2.23 Actividad catalítica de catalizadores en HDS de tiofeno en función de la energía de enlace metal-azufre (ΔE_{MS}) calculada en el borde (A) Mo(W) y (B) azufre [73].

Mientras que para la fase activa NiMoW, resultados experimentales [73, 74] de actividad catalítica en HDS de tiofeno en función de cálculos de E_{MS} predicen que hay la posibilidad que exista un efecto sinérgico entre los metales, que brinda mayor actividad catalítica en el catalizador trimetálico NiMoW que la actividad catalítica de las formulaciones bimetálicas correspondientes de Ni-(Mo,W), como se muestra en la Figura 2.23.

La mayor parte de los trabajos de investigación publicados se enfocan en la evaluación catalítica de catalizadores trimetálicos másicos o también conocidos como catalizadores no soportados. Estos catalizadores son llamados así, debido a que se encuentran compuestos en más del 90 % por óxidos metálicos, además de ser sintetizados sin un soporte [75-78].

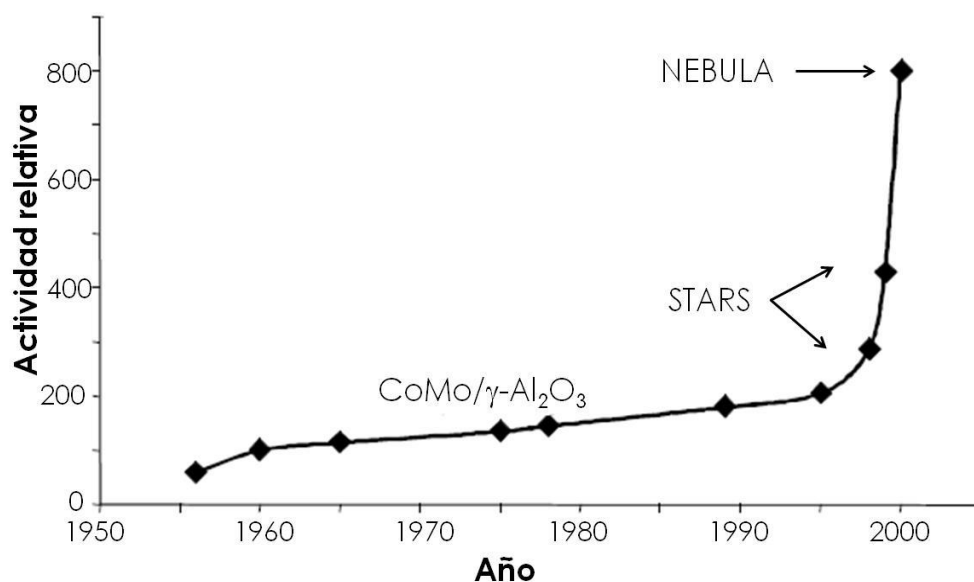


Figura 2.24 Comparativo de la actividad catalítica del catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con los catalizadores másicos STARS y NEBULA [76].

En la actualidad una generación nueva de catalizadores másicos de hidroprocesamiento ha sido desarrollada para la producción de ULSD. Dentro de estos catalizadores trimetálicos no soportados destacan los catalizadores: NEBULA, por sus siglas en inglés New Bulk Activity y STARS, por sus siglas en inglés Super Type II Active Reaction Sites [79-81].

Estos catalizadores másicos presentan actividad catalítica alta en HDS. Se tiene reportado que el catalizador trimetálico NiMoW NEBULA presenta al

menos tres veces mayor actividad catalítica que el catalizador convencional de HDS de CoMo soportado en gamma alúmina [84], como se observa en la Figura 2.24. El resultado anterior se atribuyó a la formación de la fase activa mixta NiMoW-S, que presenta actividad catalítica mayor que las fases bimetálicas activas convencionales de Ni-(Mo, W)-S y CoMoS.

El contenido alto de metales, área superficial específica baja (alrededor de 10 a 60 m²/g) y costos elevados son las principales desventajas de los catalizadores másicos para HDS [85-88]. Desde este punto de vista, los catalizadores trimetálicos soportados con bajo contenido de metales y mejores características texturales son una opción atractiva para la sustitución de los costosos catalizadores másicos a nivel industrial.

Hasta el momento, han sido publicados pocos trabajos de investigación sobre la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica en hidrodesulfuración de sistemas trimetálicos soportados. Entre los sistemas catalíticos que han sido estudiados se encuentran aquellos basados en Co-(Mg, Sr, Ni)-Mo [87,88], NiCuMo [89], NiMo-(Pd, Pt, Ru) [90], CoMoW [73, 91, 92] y NiMoW [93-100] soportados en diferentes materiales, como por ejemplo alúmina, sílice o Al-Ti-Mg. En la Tabla 2.4, se describe cada trabajo.

Tabla 2.4 Estado del arte de catalizadores trimetálicos soportados.

Ref.	Síntesis	Reacción
[73]	<p>Carga nominal</p> <p>Catalizadores bimetálicos Ni(Co)Mo(W) en Al₂O₃ 2.0 % CoO(NiO), 8.3 % MoO₃ o 15.4 % WO₃, según fue el caso.</p> <p>Catalizadores trimetálicos Ni(Co)MoW en Al₂O₃ 2.0 % CoO(NiO), 4.3 % MoO₃ y 7.7 % WO₃.</p> <p>Se utilizó heptamolibdato de amonio (HMA), metatungstato de amonio (MTA), nitrato de níquel (NTN) y cobalto (NTC). La etapa de calcinación y sulfuración se llevó a 500 °C.</p>	<p>HDS de tiofeno 300 °C. 2.5 % mol tiofeno en H₂.</p> <p>No se observó efecto sinérgico en el catalizador CoMoW, mientras que en el catalizador NiMoW se observó un efecto sinérgico al presentar actividad catalítica mayor que los catalizadores NiMo y NiW.</p> <p>Estos resultados están en línea con lo predicho en los cálculos DFT que también fueron realizados en este trabajo.</p>
[87]	<p>Se sintetizaron catalizadores por impregnación sucesiva de CoNiMo en alúmina con 9 % MoO₃ y</p>	<p>La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de HDS de tiofeno y en la HDA de benceno a 300 °C y 3.8</p>

	<p>variando la carga de CoO y NiO entre 0 y 3 %.</p> <p>Estos catalizadores trimetálicos fueron comparados con las muestras bimetálicas CoMo y NiMo. No se reporta los precursores empleados.</p>	<p>MPa en atmósfera de hidrógeno.</p> <p>Los resultados muestran que la actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos en HDS no es mejor que la del catalizador CoMo, debido a la presencia de CoS y NiS.</p>
[88]	<p>Se prepararon catalizadores CoMo en Al₂O₃ con 12 % MoO₃ y con % de CoO entre 1.3-11. Se utilizó HMA y NTC con urea. Calcinados a 500 °C.</p> <p>Después se agregó el segundo promotor para sintetizar los catalizadores Co-Me-Mo donde Me=Ni, Mg, Sr. Se utilizó RM 1:1:2 entre nitrato de Ni, Mg o Sr:HMA:urea.</p>	<p>HDS tiofeno a presión atmosférica con flujo de 20 mL/min de una corriente 3 % de tiofeno en H₂.</p> <p>El mejor desempeño catalítico fue obtenido con el catalizador preparado con magnesio Co-Mg-Mo cuando fue sulfurado a 400 °C con H₂S por 4 h.</p>
[89]	<p>Catalizadores NiCuMo/Al₂O₃ fueron preparados por precipitación de HMA, nitrato de Ni o Cu en agua, variando el contenido de Ni y Cu entre 0 y 0.1 mol.</p> <p>Los catalizadores fueron comparados con el catalizador NiMo/Al₂O₃ con carga nominal de 24 % MoO₃ y 4 % NiO. Los catalizadores fueron calcinados a 350 °C por 4 h, posteriormente activados con CS₂ a 120 °C.</p>	<p>La actividad catalítica de cada catalizador fue evaluado en la HDS de 4,6-DMDBT a 8 MPa, 315 °C por 3 h con 2 g de catalizador.</p> <p>Los resultados indican que el catalizador Ni_{9.5}Cu_{0.5}Mo₁₀/Al₂O₃ disminuyó de 10,637 ppm de S a 10 ppm de S al término de la reacción, mientras que el catalizador de referencia NiMo únicamente disminuyó el contenido de S hasta 105 ppm de S.</p>
[90]	<p>Se prepararon catalizadores NiMoMe en alúmina. Me=Pd, Pt y Ru. Fueron preparados por impregnación sucesiva. Primero se impregnó HMA y NTN en agua sobre la alúmina. El catalizador se calcinó a 500 °C.</p> <p>Después se agregó en etanol el precursor de Pd, Pt y Ru. Se utilizaron acetato de paladio, ácido cloroplatínico y acetilacetato de Ru, según fue el caso. La etapa de calcinación se llevó a 500 °C.</p> <p>Composición nominal: 12 % MoO₃, 3</p>	<p>0.15 g de cada catalizador fue evaluado en la HDS de 4,6-DMDBT a 350 °C y 7 MPa en un reactor batch.</p> <p>Los resultados muestran que la adición de los metales nobles no permite aumentar la actividad catalítica del catalizador NiMo/γ-Al₂O₃.</p> <p>Por lo que en este caso no hubo un efecto sinérgico entre los metales depositados en el soporte.</p>

	% NiO y 1 % del metal noble.	
[91]	<p>Catalizadores CoMoW en SBA-15 y SBA-16. Preparados por coimpregnación incipiente.</p> <p>Carga nominal: 8.5 % de MoO₃, 13.8 % de WO₃ y 3.8 % de CoO</p> <p>Precusores convencionales HMA, MTA y NTC, con relación molar Mo/W=0.5 y Co/Mo=0.3.</p> <p>Calcinados a 500 °C y sulfurados a 400 °C.</p>	<p>0.5 g de catalizador. HDS de DBT en un reactor batch a 3.1 MPa y 350 °C.</p> <p>La adición de P en ambos soportes ocasiona disminución en la actividad catalítica, aunque en catalizadores soportados en SBA-15 la adición promueve aumento de los productos hidrogenados. Todos los catalizadores remueven azufre por la ruta de DSD.</p> <p>El SBA-16 resultó ser mejor para dispersar los sulfuros de Mo y W.</p>
[92]	<p>Se preparó catalizadores NiMoW/Al-HMS y CoMoW/Al-HMS y Al-SBA-16.</p> <p>Los catalizadores fueron por coimpregnación en agua de las sales convencionales HMA, MTA, NTN o NTC según fue el caso.</p> <p>La carga nominal fue: 8.5 % MoO₃, 13.8 % WO₃ y 3.8 % de NiO o CoO.</p> <p>Los catalizadores fueron calcinados a 500 °C y sulfurados a 400 °C.</p>	<p>La prueba de actividad se realizó para la HDS de DBT (0.24 mol/L) en decalina con 0.5 g de catalizador a 3.1 MPa a 350 °C.</p> <p>Ni es mejor promotor que Co. En catalizadores CoMoW el soporte Al-HMS es mejor que Al-SBA-16. El catalizador NiMoW/Al-HMS es al menos el doble de activo que el catalizador de referencia CoMo/γ-Al₂O₃.</p>
[93]	<p>Se prepararon catalizadores NiMoW en γ-Al₂O₃ por coimpregnación incipiente de HMA, tungstato de amonio y NTN, con P entre 0-2.5 % a pH=4 con H₃PO₄.</p> <p>Carga nominal: 6.0 % MoO₃, 7.0 % WO₃ y 2.5 % NiO. Las muestras fueron calcinados en aire a 500 °C.</p>	<p>Los catalizadores fueron probados en un gasóleo para las reacciones de HDS y HDN.</p> <p>Se observó un aumento en la actividad en la HDN cuando el P es agregado como promotor en el catalizador, siendo el más activo el sintetizado con 1.6 % de P.</p>
[94]	<p>No se menciona la preparación de los catalizadores NiMoW, NiW y CoMo en Al₂O₃.</p> <p>Los catalizadores fueron obtenidos de una refinería en China al igual que el gasóleo empleado para la prueba de actividad.</p>	<p>Se observó que la actividad para la reacción de HDS muestra la siguiente tendencia: NiW < CoMo < NiMoW, mientras que la actividad para la reacción de HDN muestra la siguiente tendencia: CoMo < NiW < NiMoW. Sin embargo, la remoción de nitrógeno fue baja.</p>
[95]	<p>Se preparó el catalizador NiMoW sobre la zeolita mexicana clinoptilolite.</p>	<p>El catalizador NiMoW fue probado en HDS de DBT en un reactor batch a 3.1 MPa y 350 °C durante 5 h.</p>

<p>Se preparó por impregnación sucesiva de W, Mo y Ni en agua.</p> <p>Se utilizaron diferentes sales precursoras tiomolibdato de amonio, tiotungstato de amonio y tetralquilamonio tiometalatos $(R_4N)_2AS_4$ donde A=Mo, W y R=metil o propil. Se utilizó RM Ni/(Mo+W)=0.5 y 26 % de contenido total de metales.</p>	<p>En todos los casos, independientemente de los precursores utilizados, la conversión obtenida con los catalizadores trimetálicos fue menor al 36 % de DBT en 5h. Este resultado muestra que la implementación de esta zeolita como soporte, no es adecuada para la reacción de HDS de dibenzotiofeno.</p>
<p>[96] Dos catalizadores NiMoW fueron preparados. Uno soportado en SiO_2 sintetizado por deposición-precipitación y otro másico obtenido por coprecipitación de urea.</p> <p>Los precursores utilizados fueron: molibdato de amonio, MTA, NTN y TEOS para el caso del catalizador soportado.</p>	<p>La prueba de actividad fue llevada a cabo para la HDS de DBT a 4 MPa y 270 °C con flujo de 0.225 L/min de una corriente de 3 % de DBT en decalina con LHSV de 1.5 h⁻¹.</p> <p>La actividad catalítica de ambos catalizadores trimetálicos fue mayor que la obtenida para el catalizador de referencia NiMo/Al₂O₃, siendo el más activo en 2 veces la muestra NiMoW/SiO₂.</p>
<p>[97] Catalizadores NiMoW/P(X)-SBA-16 variando la composición de P entre 0 a 1.6 %.</p> <p>Los catalizadores fueron sintetizados por coimpregnación de las sales HMA, MTA y NTN, con carga nominal de 8.5 % MoO₃, 13.8 WO₃ y 3.8 % NiO.</p>	<p>La actividad catalítica de los catalizadores NiMoW fue determinada en las reacciones de HDS de DBT (500 ppm de S) y 4,6-DMDBT (300 ppm de S), realizadas por separado.</p> <p>Los resultados muestran que la adición de P no es benéfica para las reacciones de HDS de ambos compuestos.</p>
<p>[98] Se preparó catalizador NiMo/Al₂O₃ por impregnación sucesiva de HMA y NTN, con carga nominal 14 % MoO₃ y 3.7 % NiO. El catalizador fue calcinado en aire a 450 °C.</p> <p>Después se impregnó tungstato de amonio sobre el catalizador NiMo, variando % WO₃ entre 0-5. Calcinados a 450 °C.</p>	<p>Los catalizadores fueron probados en la reacción de HDN de piridina a 400 °C y 500 Psig de presión.</p> <p>Se observó que la adición de W aumenta la actividad en la reacción de HDN.</p> <p>El contenido de 2 % de WO₃ resultó ser el más activo de esta serie.</p>
<p>[99] Se realizó un estudio comparativo de catalizadores NiMo y NiMoW soportados en alúmina.</p>	<p>La prueba de actividad de HDS y HDN fue realizada con dos diferentes gasóleos con las siguientes</p>

<p>Composición nominal del catalizador NiMoW fue 15 % MoO₃, 20 % WO₃ y 9 % NiO.</p> <p>Para ellos, se preparó primero el catalizador W/Al₂O₃ con la sal precursora HMA. Para posteriormente impregnar Mo y Ni con las sales molibdato y NTN en urea. Los catalizadores fueron calcinados a 500 °C.</p>	<p>características:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 4250 μgS/g, 1000 μgN/g, 0.8 cm³/g 2. 5900 μg S/g, 80 μg N/g, 0.84 cm³/g <p>Se observó que para ambas alimentaciones el catalizador trimetálico NiMoW presentó en más del 50 % mayor actividad catalítica que el catalizador NiMo.</p>
<p>[100] Se sintetizaron catalizadores NiMoW en el soporte mixto Al-Ti-Mg sintetizado variando el porcentaje de Mg entre 0-20 %.</p> <p>Se utilizó coimpregnación en agua de las sales precursoras tiomolibdato de amonio, tiotungstato de amonio y NTN.</p>	<p>La actividad catalítica fue probada en la reacción de HDS de DBT con 0.5 g de catalizador en presencia de 5 % en vol. De DBT en n-heptano a 3.1 MPa y 350 °C por 5 h.</p> <p>Los resultados indican que la composición del soporte es determinante en la actividad catalítica del catalizador NiMoW. El mejor desempeño catalítico se obtuvo con el catalizador preparado en el soporte Al-Ti-Mg con 5 % de MgO.</p>

En la Tabla 2.4, se observa que no ha sido comparado el comportamiento catalítico de formulaciones trimetálicas NiMoW soportadas en SBA-15 con el comportamiento de catalizadores bimetálicos NiMo y NiW en HDS profunda. Por lo que no es claro, si es posible preparar catalizadores trimetálicos soportados con actividad catalítica mayor que la obtenida actualmente con los catalizadores bimetálicos utilizados en el proceso de refinación.

Es por ello, que en este trabajo de investigación se planea investigar las condiciones óptimas de síntesis para desarrollar catalizadores nuevos con carácter trimetálico NiMoW soportados en SBA-15, que presenten mejor actividad catalítica que los catalizadores NiMo y NiW, para la remoción de compuestos tipo DBT con diferentes reactividades en HDS.

3

HIPÓTESIS

*E*n la actualidad los catalizadores trimetálicos másicos NiMoW son utilizados a nivel industrial para la producción del combustible diésel ultra bajo en azufre. Sin embargo, el alto costo de catalizadores másicos es una desventaja importante. La sustitución de los catalizadores másicos por nuevos catalizadores trimetálicos NiMoW soportados permitirá disminuir contenido metálico y costo de los catalizadores, siendo una opción más económica.

En este trabajo se plantea que es posible obtener catalizadores trimetálicos soportados activos en HDS profunda mediante la selección adecuada del soporte, precursores metálicos y método de preparación.

Se prevé que el soporte de SBA-15 es adecuado, debido a sus propiedades texturales y a su interacción moderada con las fases activas en HDS, lo que permitirá lograr dispersión buena y la formación de la fase trimetálica NiMoW en un catalizador soportado.

Se espera que la impregnación simultánea de todas las especies metálicas promueva la posibilidad de formación de fases soportadas trimetálicas donde se logrará la interacción entre Ni, Mo y W.

Para mejorar la dispersión de la fase activa se plantea utilizar aditivos orgánicos, lo que permitirá estabilizar la disolución de impregnación evitando la precipitación de especies metálicas durante la preparación.

El otro factor importante es el pH de la disolución de impregnación, ya que produce cambios en las características de las especies metálicas precursoras de las fases activas soportadas, así como afecta la interacción de estas especies con la superficie de un soporte dado. Por lo anterior, se espera que el comportamiento de catalizadores trimetálicos NiMoW también se podrá modificar variando el valor del pH (ácido o básico).

4

OBJETIVOS

- **OBJETIVO GENERAL**

*D*esarrollar una serie de nuevos catalizadores bi- y trimetálicos de NiMo(W) y NiMoW soportados en SBA-15, activos para la remoción de dibenzotiofenos refractarios en la reacción de hidrodesulfuración (HDS).

- **OBJETIVOS PARTICULARES**

1. *E*valuar el efecto de la adición de ácidos orgánicos (ácido cítrico o fórmico) sobre las características y actividad catalítica en HDS profunda de catalizadores NiMo.
2. *D*eterminar la cantidad óptima de ácido cítrico (AC) necesaria para mejorar el desempeño catalítico de catalizadores NiMo en la hidrodesulfuración de compuestos tipo DBT.
3. *R*realizar un estudio comparativo de las características en estado oxidado y sulfurado, así como de la actividad catalítica en HDS de catalizadores bimetálicos (NiMo y NiW) y trimetálicos (NiMoW) preparados con AC.
4. *E*valuar el efecto del soporte y del pH de la disolución de impregnación sobre el comportamiento catalítico en HDS de catalizadores trimetálicos NiMoW preparados con ácido cítrico.

5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales empleados para la síntesis del soporte mesoporoso de sílice SBA-15 y de los catalizadores bi- y trimetálicos de NiMo(W) desarrollados a lo largo de este trabajo de investigación (Figura 5.1).

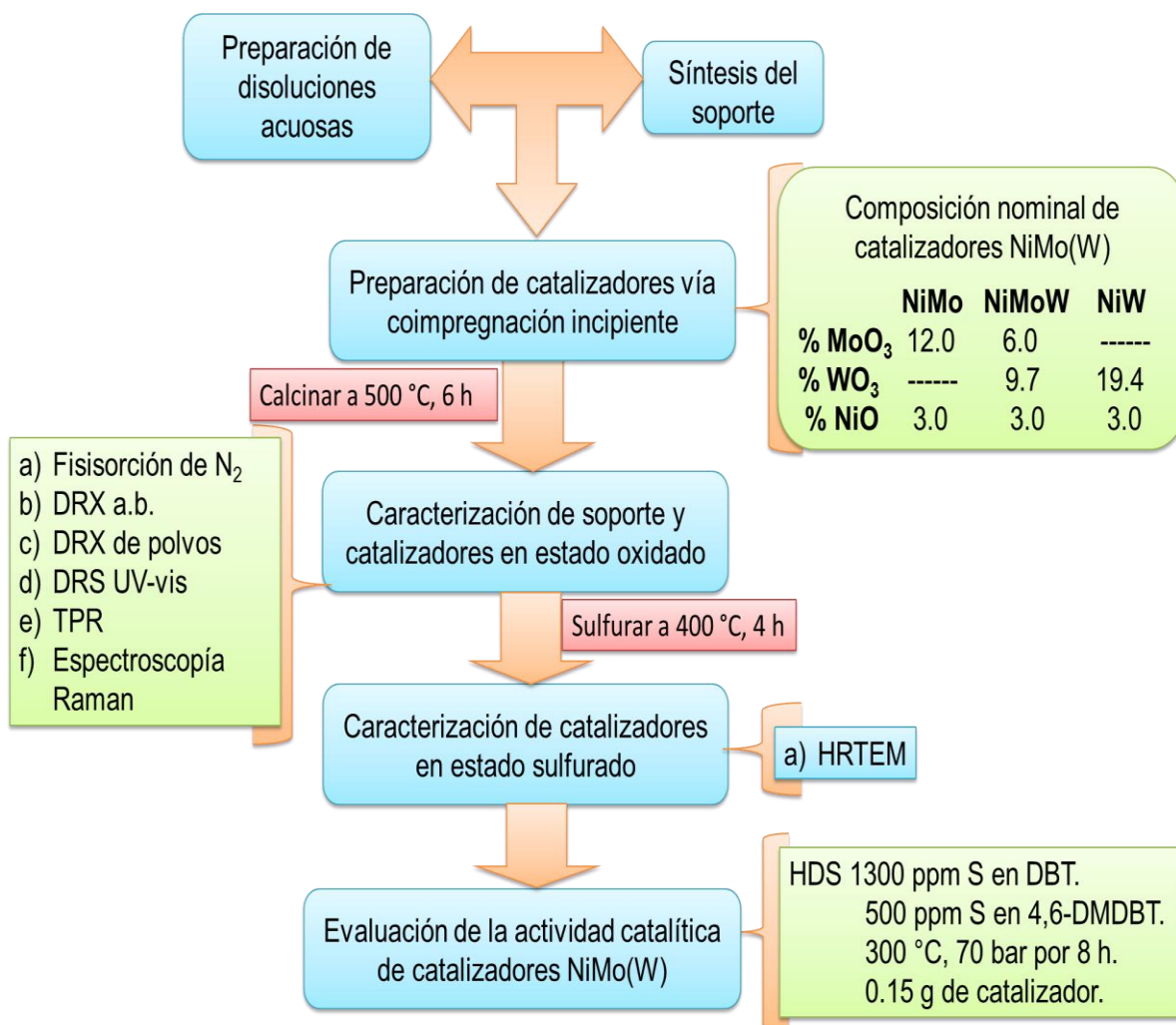


Figura 5.1 Diagrama general de síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de catalizadores de HDS.

Las técnicas para la caracterización, activación y evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores de HDS desarrollados, se describen brevemente a continuación.

5.1 Síntesis de SBA-15

La síntesis del soporte mesoporoso de poros ordenados en arreglo hexagonal, SBA-15, se realizó de acuerdo con la metodología establecida por Zhao et al. [33, 34] en 1998. Los reactivos utilizados para la síntesis del material SBA-15 fueron: copolímero Pluronic (P₁₂₃, HO-(CH₂CH₂O)₂₀-(CH₂CH(CH₃)O)₇₀-(CH₂CH₂O)₂₀H, Sigma-Aldrich), ácido clorhídrico (HCl, J. T. Baker, 37 %) y tetraetilortosilicato (TEOS, Si(OC₂H₅)₄, Sigma-Aldrich, 98 %).

El procedimiento para la obtención del soporte SBA-15 se describe a continuación: 4 g de P₁₂₃ fueron disueltos en 30 mL de agua destilada. Posteriormente, se agregaron 120 mL de una disolución acuosa de HCl con concentración 2 M, que se mantuvo con agitación constante durante 2 h a temperatura ambiente. Una vez disuelto completamente el copolímero en la disolución acuosa en medio ácido, ésta fue colocada en un reactor por lotes marca Parr a 35 °C y con agitación constante. A la misma temperatura se agregó 8.5 g de TEOS; se disminuyó la agitación y se dejó reaccionar durante 20 h. Pasado este tiempo se detuvo la agitación y se elevó la temperatura a 80 °C durante 48 h. El producto resultante fue filtrado y lavado con agua destilada y secado al vacío por 4 h. Por último, el sólido blanco obtenido fue pulverizado y calcinado en atmósfera de aire a 550 °C durante 6 h, con rapidez de calentamiento de 0.8 °C/min.

Para este trabajo, se sintetizaron ocho lotes de SBA-15 por separado, que fueron caracterizados por fisisorción de N₂ para asegurar que todos tuvieran características texturales similares.

5.2 Síntesis de catalizadores

Una vez sintetizado el soporte SBA-15, se prepararon las disoluciones acuosas para la síntesis de los catalizadores de hidrodesulfuración, de acuerdo a la metodología que a continuación se describe.

Para la realización de este trabajo, se planeó el desarrollo de diferentes catalizadores de HDS con base en Mo/W y promovidos con Ni, que fueron agrupados en cuatro secciones de estudio, como se muestra en la Figura 5.2.

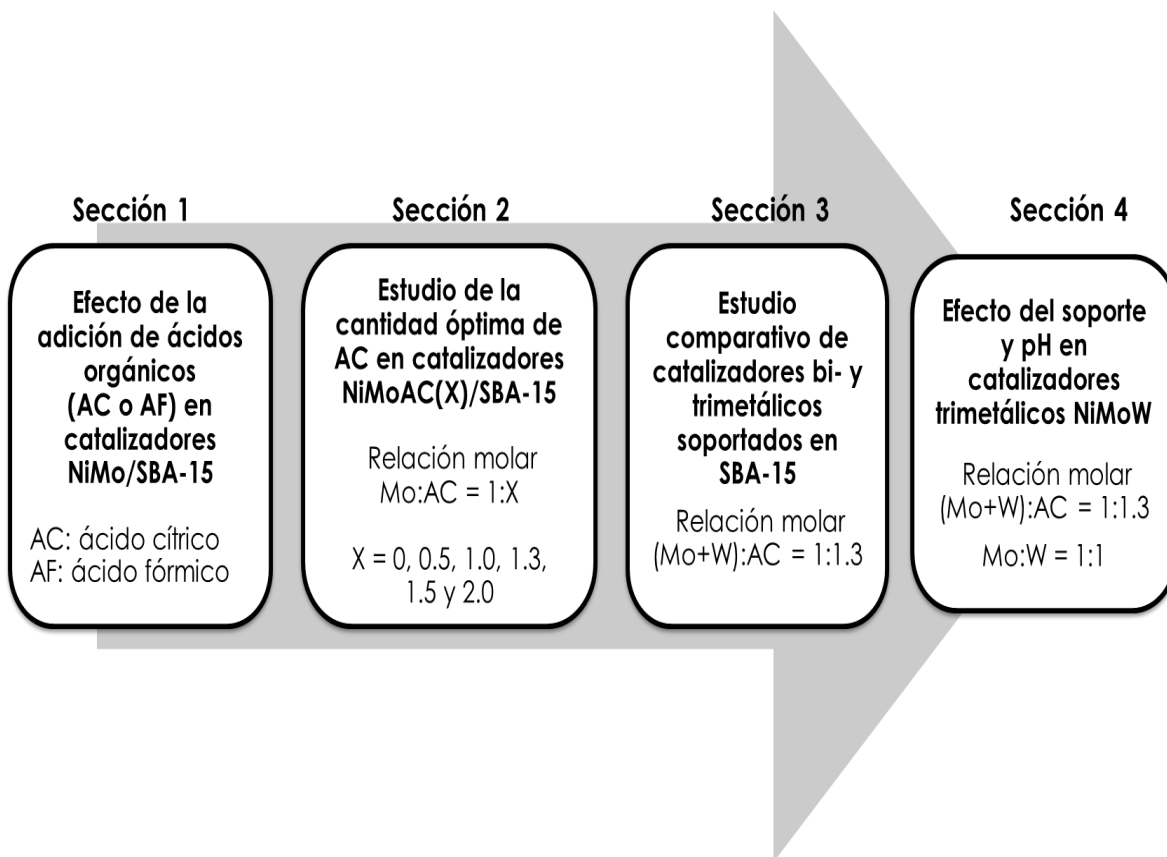


Figura 5.2 Diagrama del desarrollo experimental.

Los reactivos utilizados en la preparación de las disoluciones acuosas de Ni, Mo o W con y sin la adición de ácidos orgánicos, fueron:

- Nitrato níqueloso (NTN), $\text{Ni}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, J. T. Baker.
- Heptamolibdato de amonio (HMA), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99 %.
- Metatungstato de amonio (MTA), $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Merck, 85 %.
- Ácido cítrico (AC), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Merck, 99 %.
- Ácido fórmico (AF), CH_2O_2 , Merck, 99 %.

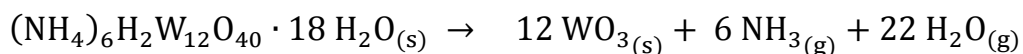
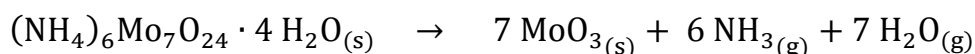
Todas las disoluciones acuosas fueron preparadas con relación molar (RM) 2:1 entre (Mo+W):Ni. Las condiciones de preparación de las disoluciones

varían con respecto a la sección de estudio, por lo que los detalles de la preparación de las disoluciones serán descritos en los capítulos 6-9.

Previo a la incorporación de las especies metálicas sobre el soporte, se determinó que el volumen de impregnación del SBA-15 es 3.2 mL/g; este volumen corresponde a la cantidad de agua requerida para saturar completamente los poros del soporte.

Con base en el volumen de impregnación, se calculó la cantidad requerida de NTN, HMA, MTA, AC o AF para preparar 1.0 g de catalizador y depositar de forma simultánea NiO, MoO₃ o WO₃ sobre el soporte y así obtener catalizadores bimetálicos (NiMo y NiW) y trimetálicos (NiMoW) con la composición nominal indicada en la Figura 5.1.

Los cálculos se realizaron en base a las reacciones de descomposición de las sales precursoras de Ni, Mo y W:



Los catalizadores bi- y trimetálicos fueron preparados mediante el método de coimpregnación incipiente. Según fue el caso, se disolvieron simultáneamente las sales precursoras de Ni, Mo o W en agua deionizada con y sin la adición de ácidos orgánicos (AC o AF).

Posteriormente, a 1.0 g de soporte se agregó de la disolución acuosa correspondiente, la cantidad equivalente al volumen de impregnación del soporte, con el objetivo de saturar los poros del soporte. Una vez impregnado el soporte con la disolución acuosa, los materiales fueron secados a temperatura ambiente durante 12 h, con el objetivo de evaporar el disolvente. Finalmente, los catalizadores bi- y trimetálicos, fueron calcinados en atmósfera de aire a 500 °C durante 4 h, con rapidez de calentamiento de 3 °C/min, con el objetivo de obtener los catalizadores en estado oxidado y eliminar en forma de NH_{3(g)}, los iones de amonio NH₄⁺ presentes en las sales de HMA y MTA.

5.3 Técnicas de caracterización

De acuerdo a la sección del trabajo que se aborde, los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SBA-15¹ y los catalizadores bi- y trimetálicos de NiMo(W) sin calcinar² y en estado oxidado³ y sulfurado⁴, fueron analizados y caracterizados para obtener información acerca de la estructura, arreglo y morfología de cada material, mediante las técnicas siguientes:

- a) Fisisorción de nitrógeno ^{1,3}
- b) Análisis termogravimétrico (ATG) ²
- c) Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX ab)^{1,3}
- d) Difracción de rayos X de polvos (DRX)^{1,3}
- e) Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (ERD)³
- f) Reducción a temperatura programada (RTP)³
- g) Espectroscopía Raman³
- h) Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)⁴

5.3.1 Fisisorción de nitrógeno

Esta técnica fue empleada para estimar el valor de las características texturales de los soportes y catalizadores en estado oxidado, tales como área superficial específica (S_{BET}), volumen total de poros (V_{p}), área de microporos (S_{μ}), volumen de microporos (V_{μ}), diámetro de poro de adsorción (D_{ads}) y de desorción (D_{des}).

Las muestras, previo a su análisis fueron degasificadas a 270 °C y presión de vacío $<5 \mu\text{mHg}$ durante 6 h, con el objetivo de eliminar los gases y agua fisisorbidos en el

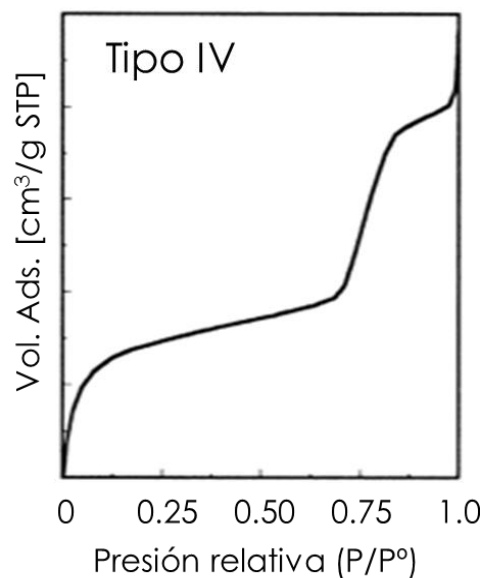


Figura 5.3 Isotherma de adsorción tipo IV.

sólido. Posteriormente, se obtuvo la isoterma de adsorción-desorción de N₂ sobre la muestra a la temperatura de ebullición del N₂ (-196 °C).

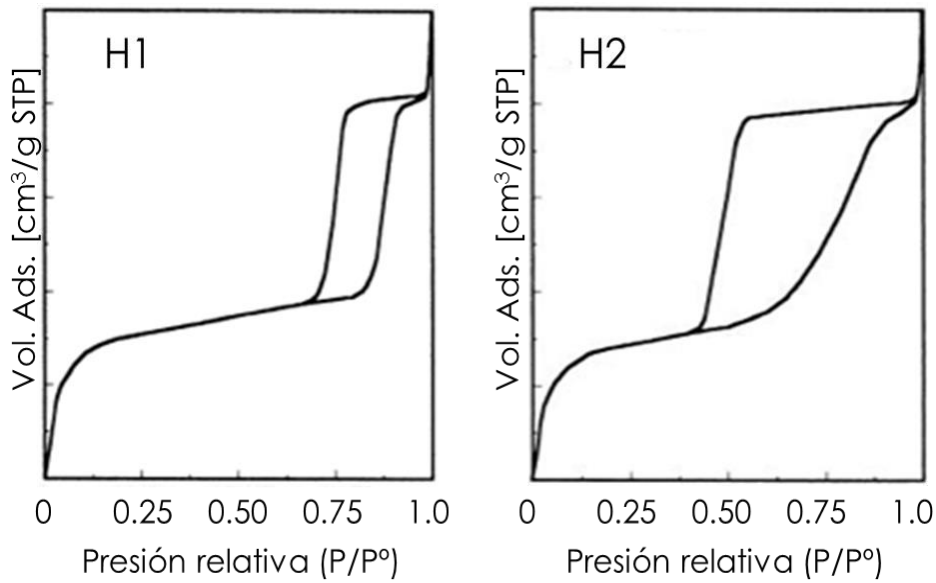


Figura 5.4 Histéresis tipo H1 y H2.

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), los soportes y todos los catalizadores sintetizados en este trabajo presentan isoterma tipo IV, relacionada con materiales mesoporosos (Figura 5.3). En particular, los materiales tipo SBA-15 presentaron ciclo de histéresis H1, mientras que los de tipo γ -Al₂O₃ mostraron histéresis tipo H2, relacionada con poros de tamaño uniforme y no uniforme, respectivamente (Figura 5.4) [96].

Para determinar el valor del área superficial (S_{BET}), fue empleado el modelo de multicapas adsorbidas sobre un sólido propuesto en 1938 por Brunauer–Emmett–Teller (BET). Los valores obtenidos de volumen en la isoterma de adsorción a presiones bajas ($P/P^0 < 0.3$), son aquellos que corresponden a la formación de la monocapa de moléculas de N₂ adsorbidas físicamente sobre la superficie del sólido, por lo que estos puntos son utilizados en la forma lineal de la ecuación de BET, que se muestra en la ecuación 1 [101]:

$$\frac{P}{V_a (P^0 - P)} = \frac{1}{C * V_m} + \frac{(C - 1)}{C * V_m} \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (1)$$

Donde:

P es la presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas.

P⁰ es la presión de saturación del adsorbato.

V_a es el volumen de gas adsorbido a la presión P a condiciones STP.

V_m es el volumen de N₂ requerido para la formación de la monocapa.

C es la constante BET, que relaciona a la constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida (K₁) con la constante de

equilibrio de licuefacción (K) y se expresa como: $C = \frac{k_1}{K}$ (2)

Con los valores de pendiente (m) y ordenada al origen (b) de la ecuación de BET, se determinó el V_m a partir de la ecuación 3 y posteriormente el valor de área superficial (S_{BET}) del sólido a partir de las ecuaciones 4-5:

$$V_m = \frac{1}{m+b} \quad (3) \quad ; \quad S_{BET} = \frac{V_m}{V} * N_A * \sigma \quad (4)$$

$$S_{BET} = 4.354 * V_m \quad (5)$$

Donde:

S_{BET} es el área superficial específica en m²/g

N_A es el número de Avogadro (6.022x10²³ moléculas/mol)

V es el volumen molar del gas a condiciones STP [mL/mol]

V_m es el volumen de N₂ requerido para la formación de la monocapa a condiciones STP [mL/g]

σ es el área ocupada por una molécula de nitrógeno adsorbida (16.2x10⁻²⁰ m²/molécula)

La distribución de diámetro de poro de adsorción y desorción se realizó mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La gráfica de dV/dlog D en función de diámetro de poro de adsorción (D_{ads}) o de desorción (D_{des}), proporcionó la distribución de diámetro de poro correspondiente. El área de microporo (S_μ) fue calculada a partir de la correlación de t-Harkins & Jura, también conocida como método t-plot [102].

La etapa de degasificación y el análisis de las muestras sintetizadas fue llevado a cabo en el equipo ASAP 2020 de Micromeritics.

5.3.2 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico (ATG) es una técnica utilizada para determinar el peso de una muestra en función del tiempo o temperatura, mientras se le somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

El programa de temperatura se lleva a cabo: 1) manteniendo la temperatura constante, 2) calentamiento o enfriamiento a velocidad constante o 3) cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de masa pero también es posible que haya una ganancia de masa.

La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N_2 , aire, Ar, CO_2 , aunque también se usan H_2 , Cl_2 , o SO_2 .

Una característica fundamental de la ATG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de masa tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, entre otras. Mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase y otras.

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica (Figura 5.5). En ella se presenta el peso en el eje y (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x. En este caso las unidades elegidas han sido % y T en $^{\circ}C$. Para cada etapa de pérdida de masa se representa el porcentaje de pérdida junto con el producto al que corresponde si se conoce.

Se representa la curva DTG como la primera derivada de la curva TG con respecto al tiempo o a la temperatura, es decir, la velocidad de pérdida o ganancia de masa. Las unidades por tanto son $\%/min$, $\%/^{\circ}C$, mg/min o $mg/^{\circ}C$. La gráfica DTG permite identificar con mayor claridad las temperaturas inicial y final de los procesos, además de detectar la presencia de procesos traslapados. Un parámetro importante en las curvas

DTG es la temperatura máxima de velocidad de reacción o velocidad máxima del proceso en general [32].

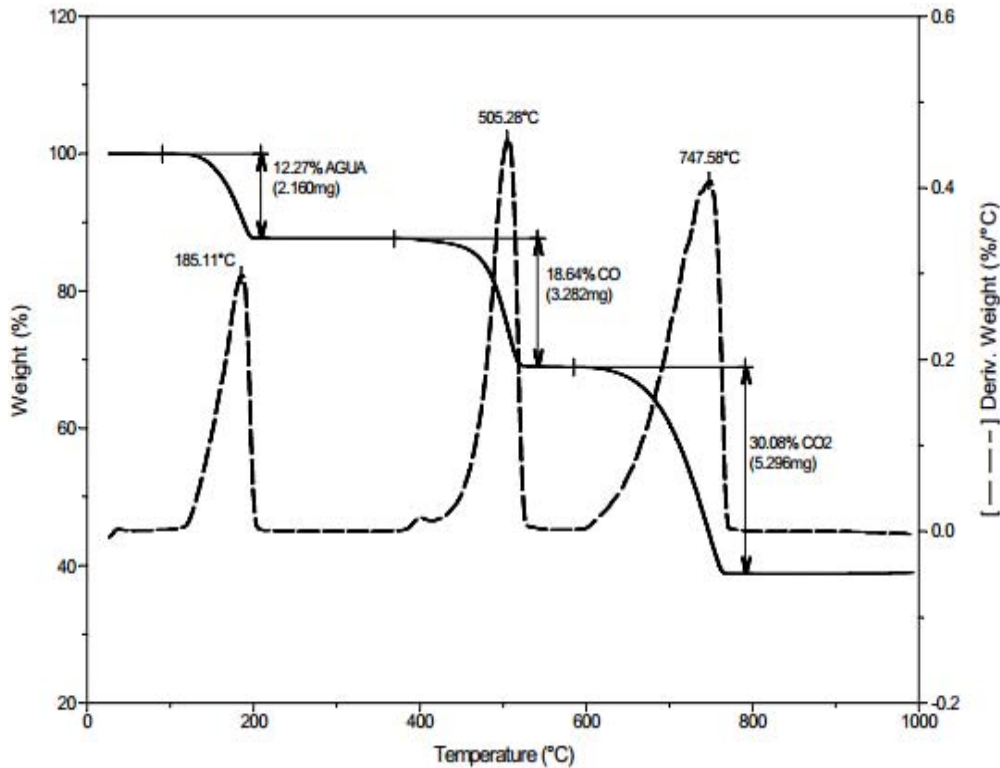


Figura 5.5 Curva termogravimétrica.

En los resultados se especifica lo siguiente:

- Cada etapa con las temperaturas inicial, final y del pico DTG.
- Porcentaje de pérdida de masa en cada etapa.
- Proceso químico asociado a cada etapa.

Es imprescindible especificar en los resultados de un análisis TG las condiciones experimentales en las que se realizaron las medidas especificando: atmósfera empleada, programa de temperatura empleado, masa de muestra y equipo utilizado.

El análisis termogravimétrico de los catalizadores fue llevado a cabo en el equipo Mettler-Toledo ATG/DTA 851e, en atmósfera de aire con rapidez de calentamiento de 10 °C/min de 25 a 1000 °C.

5.3.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX) y de ángulos bajos (DRX ab)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es la forma precisa para determinar las longitudes y ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido. Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie.

La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la porción restante pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de difracción.

Las reflexiones son provocadas por una serie de planos paralelos dentro del cristal. La orientación y espacio interplanar de estos planos, se encuentran definidos por los índices de Miller: (h, k, l) (Figura 5.6). La técnica de DRX de polvos, fue empleada en este trabajo para identificar las fases cristalinas de los óxidos metálicos Ni, Mo y W que pudieran estar presentes en los

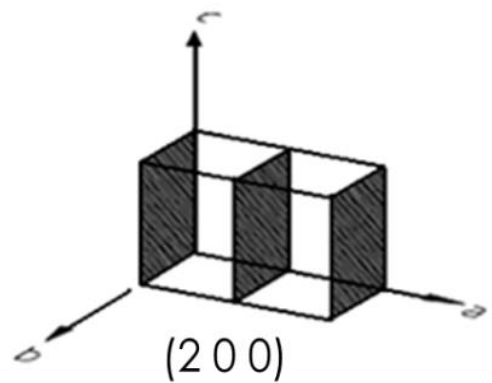
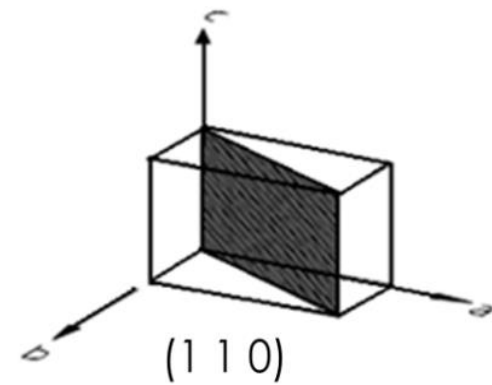
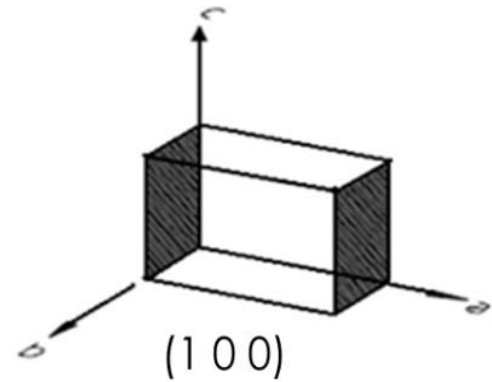


Figura 5.6 Planos de red con índices de Miller presentes en SBA-15.

catalizadores bi- y trimetálicos sintetizados. La sensibilidad del equipo utilizado permite identificar fases cristalinas cuyo tamaño sea mayor a 50 \AA [103].

El equipo empleado para el análisis fue un SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. El barrido se realizó con una rapidez de $1^\circ (2\theta)/\text{min}$.

El fundamento teórico para la técnica de difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX ab) es el mismo que para DRX de polvos. La diferencia radica en la escala empleada, la cual depende del ángulo en el que incide la radiación. Para DRX de polvos se analiza desde 3° hasta 80° ; mientras que para DRX ab, el análisis es llevado a cabo en el intervalo más estrecho entre 0.7° a 5.0° en la escala 2θ .

La técnica de DRX ab es empleada en materiales nanoestructurados del tipo SBA-15, para determinar distancias entre los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), presentes en materiales con ordenamiento alto de poros en arreglo hexagonal.

La prueba de DRX ab, fue realizada en un difractómetro BRUCKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA. En ambas técnicas se utilizó la radiación de $\text{CuK}\alpha$, con longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.

Al combinar los resultados experimentales de DRX ab y fisorción de N_2 , es posible estimar el espesor de la pared (δ) de los poros del soporte y catalizadores. La magnitud del espacio entre los planos es función de los índices de Miller y para el caso del arreglo hexagonal, se emplea la ecuación 6:

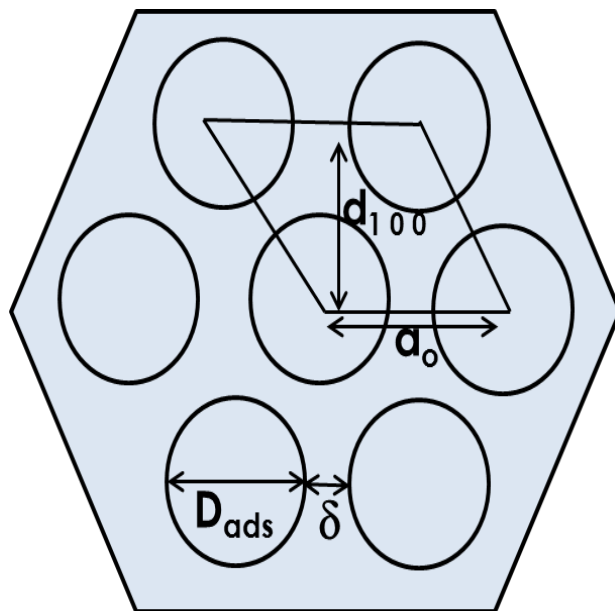


Figura 5.7 Arreglo de poros ordenados en arreglo hexagonal presentes en SBA-15.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (6)$$

Considerando los valores de los índices de Miller del plano (1 0 0), la ecuación 6 se simplifica en la ecuación 7 y finalmente, restando el valor de a_0 al diámetro de poro de adsorción (D_{ads}), se determina el valor del espesor de la pared [104], como se muestra en Figura 5.7.

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (7) \quad \text{y} \quad \delta = a_0 - D_{ads} \quad (8)$$

Donde:

d_{hkl} es la distancia interplanar definida por los índices de Miller h, k y l en [Å]

a, c son los parámetros de celda [Å]

d_{100} es la distancia interplanar del plano (1 0 0) en [Å]

D_{ads} es el diámetro de poro obtenido de fisorción de N_2 en [Å]

δ es el espesor de la pared de poro en [Å]

5.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) UV-vis

El fenómeno de reflectancia difusa toma lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. En donde, se promueve la excitación de una transición electrónica por medio de un fotón en la región de longitudes de onda de 200 a 800 nm sin la modificación de la radiación entrante [32].

Los efectos de dispersión (reflexión, refracción y difracción) causan severas pérdidas en transmitancia cuando se trata de sólidos, por lo que no es empleada la ley de Lambert-Beer, que propone que la luz absorbida es determinada como la absorbancia relacionada con la concentración y el grosor de la muestra [32].

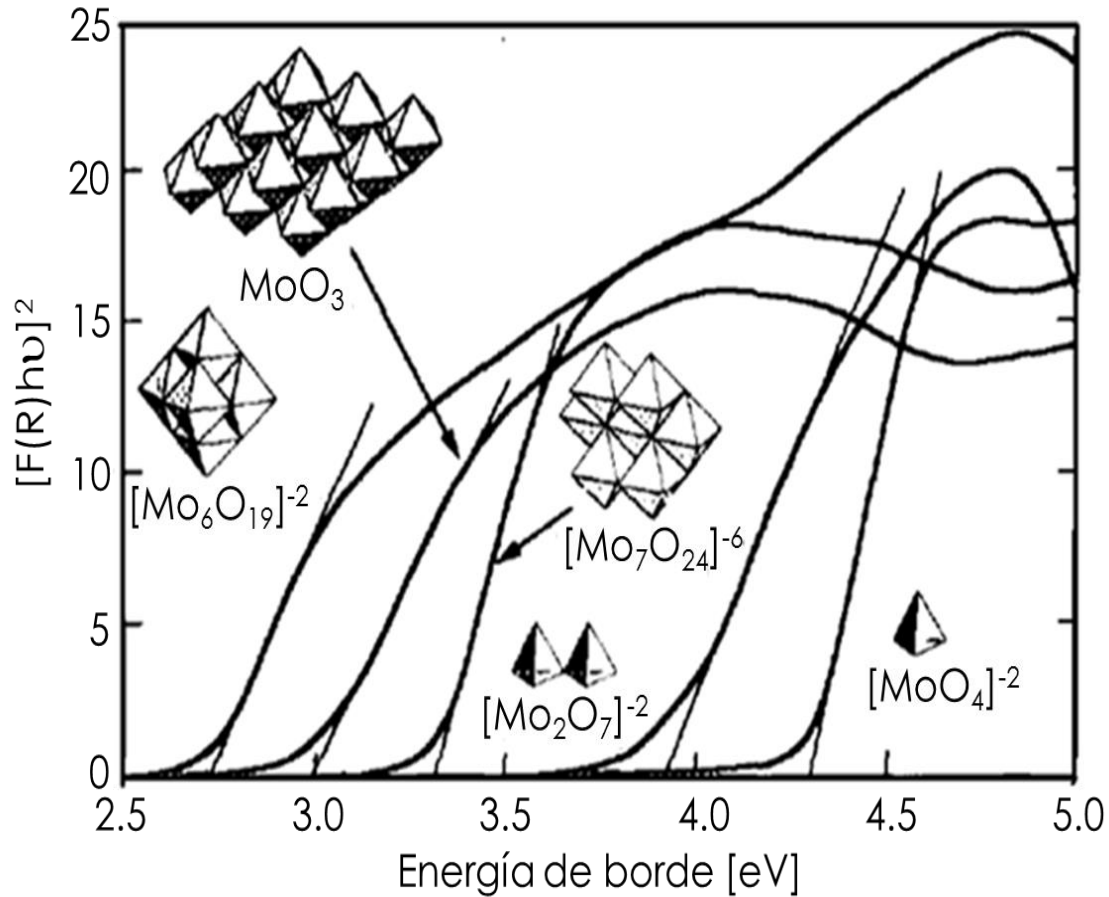


Figura 5.8 Espectros de absorción en UV-vis de especies de Mo [105].

En sólidos tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana y por tanto, en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión. La radiación que incide en la muestra se dispersa en varios puntos de su camino, únicamente la fracción de esta radiación que regresa desde el interior de la muestra es el componente reflejado difusivamente [32].

Para la técnica ERD, es útil considerar que las especies Mo⁶⁺ y W⁶⁺, presentan dos diferentes arreglos estructurales: octaédrico y tetraédrico. En particular para el caso de molibdeno, se observa en la Figura 5.8, que la especie de Mo⁶⁺ tetraédrica se encuentra dispersada sobre la superficie, ya que presenta un alto valor de energía de borde (4.3 eV). En contraste, el valor de 2.9 eV para la energía de borde (E_g) de la especie Mo⁶⁺ octaédrica, indica que esta especie se encuentra aglomerada sobre la superficie y por tanto menos dispersa que la especie Mo⁶⁺ tetraédrica.

En el trabajo presente, se caracterizaron con la técnica ERD todos los catalizadores bi- y trimetálicos de NiMo(W) sintetizados. A partir de los valores del espectro de reflectancia difusa $F(R)$ vs longitud de onda (λ) se construyó el gráfico $[F(R)h\nu]^2$ vs E_g (Figura 5.8) para cada material.

El valor de energía de borde (E_g) fue calculado para cada muestra como se muestra en [105]. Este parámetro es relevante para la caracterización, ya que como se observa en la Figura 5.8, la energía de borde se encuentra relacionada estrechamente con la dispersión de los óxidos de Mo y de igual forma con los óxidos de W.

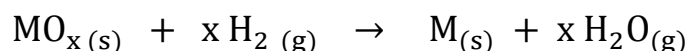
Los espectros de reflectancia difusa (ERD) en función de λ , fueron obtenidos en un espectrómetro Cary (5E) UV-Vis-NIR marca Varian con aditamento Harrick Praying Mantis y usando politetrafluoroetileno como referencia.

5.3.5 Reducción a temperatura programada (RTP)

La técnica RTP permite monitorear la reducción de un sólido por medio de un gas, en este caso hidrógeno, mientras que la temperatura aumenta linealmente con respecto al tiempo [29].

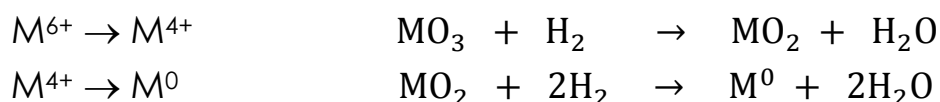
En este trabajo, los catalizadores bi- y trimetálicos de NiMo(W)/SBA-15 en estado oxidado, fueron sometidos a un incremento de temperatura desde 25 °C hasta 1000 °C con rapidez de calentamiento de 10 °C/min y expuestos a una corriente de 50 mL/min de Ar/H₂ (10 % en mol de H₂), la cual promueve la reducción de las especies metálicas presentes en cada catalizador.

Las etapas de reducción de la fase activa que ocurren en el sólido fueron monitoreadas continuamente al comparar la concentración de hidrógeno a la entrada y salida del reactor de cuarzo, con el fin de determinar el consumo de H₂ debido al proceso de reducción, que varía de acuerdo a la composición química del catalizador. La reacción química general de óxido-reducción que ocurre para el análisis de esta técnica se muestra a continuación:

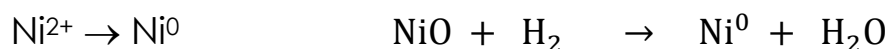


Los catalizadores bi- y trimetálicos sintetizados, presentan dos etapas de reducción para las especies de Mo^{6+} o W^{6+} y una sola etapa para la especie de Ni^{2+} :

Etapas de reducción de MO_3 (M es Mo o W):



Etapas de reducción de NiO :



Las reacciones de reducción, muestran que para lograr la reducción completa de Mo(W)^{6+} se requieren tres mol de H_2 , mientras que para el caso de la reducción del óxido de níquel se necesitan un mol de H_2 .

Todos los catalizadores bi- y trimetálicos de NiMo(W)/SBA-15 desarrollados en este trabajo fueron sintetizados con 8.34×10^{-4} mol de fase activa total ($\text{MoO}_3 + \text{WO}_3$) y 4.03×10^{-4} mol de promotor (NiO). A partir de la composición nominal se calculó la cantidad estequiométrica de H_2 requerida en mol para llevar a cabo la reducción completa de las especies de Mo, W y Ni. Por tanto, el consumo teórico total de H_2 es:

$$29.05 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2 * \frac{22\,400 \text{ mL H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 65.07 \frac{\text{mL H}_2}{g_{cat}}$$

Mediante la técnica de RTP, se obtienen perfiles de reducción, en los que se presentan diferentes picos, donde cada uno corresponde a un proceso de reducción de alguna especie química. El área bajo la curva corresponde al consumo de H_2 experimental requerido para reducir a cada especie. El consumo de H_2 experimental fue calculada a partir de la curva de calibración que relaciona área y consumo de H_2 .

También de esta técnica se obtiene información acerca de la temperatura a la cual se lleva a cabo la reducción. Para realizar un comparativo entre catalizadores, se estimó el valor del grado de reducción α , mediante la ecuación 9.

$$\alpha = \frac{\text{Consumo de H}_2 \text{ experimental}}{\text{Consumo de H}_2 \text{ teórico}} \quad (9)$$

Los catalizadores con base en Mo o W y promovidos con Ni, presentan para las especies Mo^{6+} y W^{6+} dos arreglos estructurales: octaédrico y tetraédrico.

En general, la especie de Mo(W)^{6+} octaédrico al encontrarse en interacción débil con el soporte se reduce en presencia de H_2 a temperaturas menores a $600\text{ }^\circ\text{C}$. No así para las especies de Mo^{6+} y W^{6+} tetraédrico en interacción fuerte con el soporte que son reducidas a temperaturas mayores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5.9).

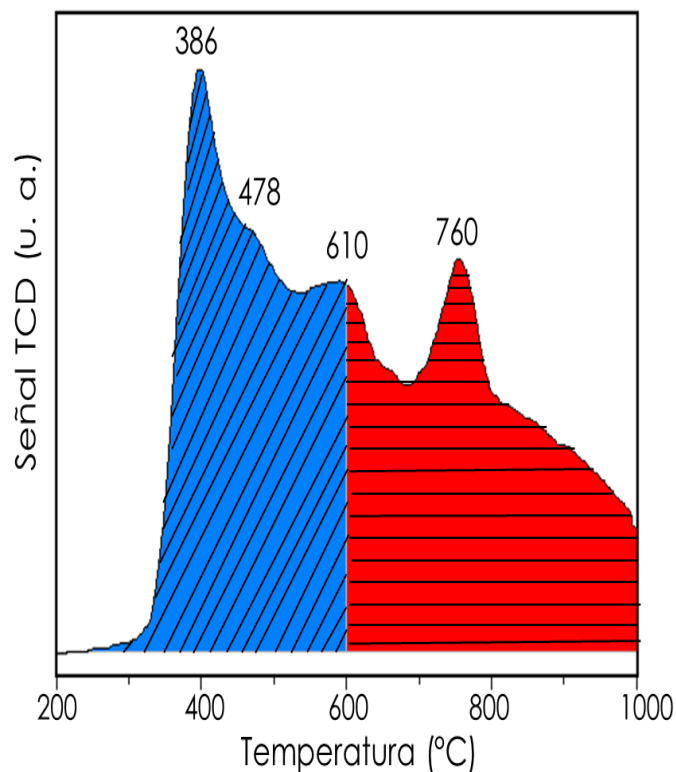


Figura 5.9 Termograma de reducción con H_2 para el catalizador NiMoW/SBA-15.

El consumo de hidrógeno se determinó en dos intervalos de temperatura: $200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras fueron analizadas en el equipo AutoChem II 2920 equipado con un detector de conductividad térmica de Micromeritics. Se utilizó una mezcla de Ar/H_2 (10 vol. % H_2) para el análisis, con una rapidez de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de temperatura ambiente hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.6 Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de compuestos orgánicos o inorgánicos, permitiendo su identificación. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial, que no conlleva a ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destruktiva.

El análisis se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, experimentando ligeros cambios de frecuencia, que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente.

Se conoce como dispersión a la desviación de luz de su dirección original después de que incide sobre la muestra. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente, como se observa en la Figura 5.10 [106].

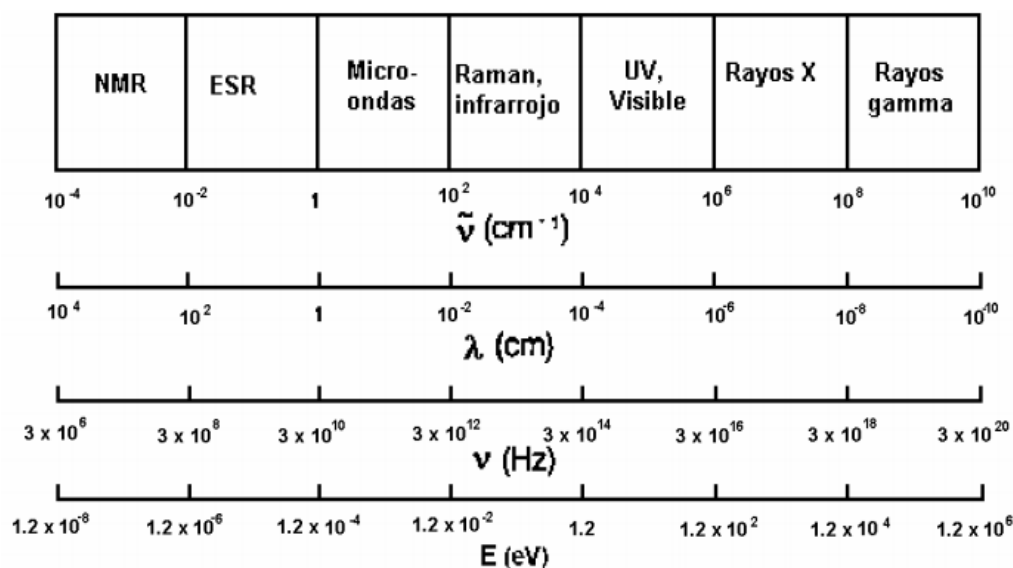


Figura 5.10 Espectro electromagnético en función de la número de onda (cm^{-1}), longitud de onda (cm) frecuencia (Hz) y energía (eV).

Tales interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto; por lo tanto, produce momentos eléctricos oscilantes. Existen dos tipos básicos de dispersión:

- Elástica. Misma frecuencia que la luz incidente (dispersión Rayleigh).
- Inelástica. Existen dos tipos, una con frecuencia menor y otra con frecuencia mayor que la luz incidente.

La dispersión Raman es la luz dispersada inelásticamente y existen dos tipos: en uno de ellos la luz dispersada presenta energía menor que la luz incidente (la que tiene frecuencia menor) y el efecto se llama dispersión Raman Stokes [106].

En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías. Esta diferencia es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, causado por la interacción con los fotones. En consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares, tales como los modos y tipos de vibraciones.

La intensidad de la luz dispersada depende de los factores siguientes [106]:

- 1.- El tamaño de la partícula o molécula iluminada.
- 2.- Del ángulo con respecto al haz incidente.
- 3.- La frecuencia de la luz incidente.
- 4.- La intensidad de la luz incidente.

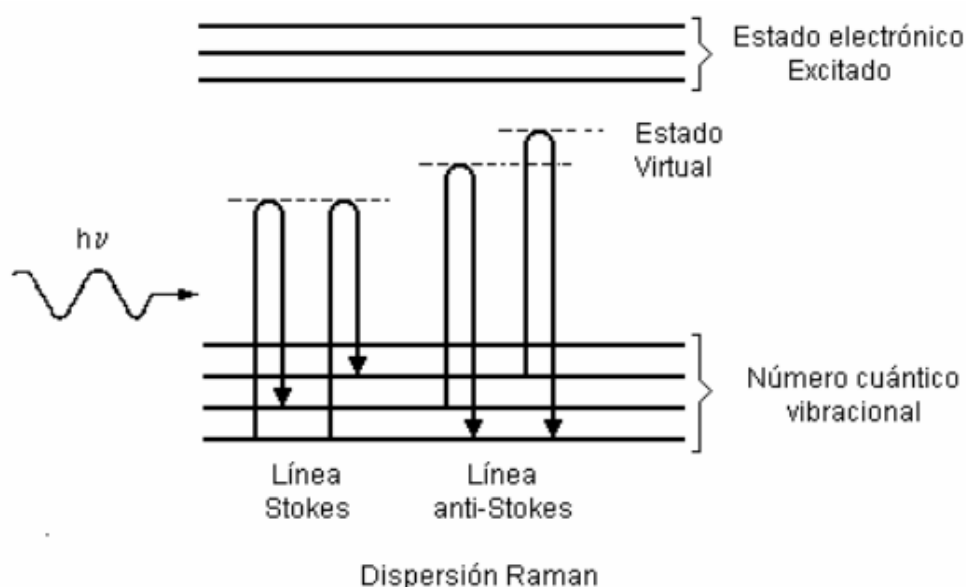


Figura 5.11 Diagrama energético para la dispersión Raman.

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de energía mayor. El resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula (Figura 5.11) [106].

Las muestras fueron analizadas con el equipo HR Lab Ram 800, el sistema está equipado con un microscopio confocal Olympus BX40. El equipo cuenta con un láser Nd:YAG (532 nm) que opera con una potencia de 10 mW.

5.3.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)

Para la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET), se utiliza un microscopio electrónico de transmisión, el cual emplea un haz de electrones de voltaje alto con el fin de crear una imagen ampliada de hasta 200,000 veces de la muestra analizada. Este microscopio consiste en una fuente de emisión de tungsteno, donde el cañón se encuentra conectado a una fuente de alto voltaje de aproximadamente 120 kV, de donde comenzará la emisión de electrones al vacío. En la parte superior del microscopio, las lentes manipulan los haces de electrones, permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra [107].

La técnica de caracterización MET fue empleada en la caracterización de la morfología del soporte de sílice SBA-15. En particular, para observar los poros ordenados en forma hexagonal presente en el soporte. Para ello, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

Una variante de la técnica de MET, es la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR), la cual es utilizada con el objetivo de observar estructuras a escala atómica. La técnica de METAR se empleó para la caracterización de los catalizadores bi- y trimetálicos en estado sulfurado; lo que permitió determinar la morfología, es decir, longitud y número de capas en los cristales de la fase activa MS_2 , donde M es Mo o W.

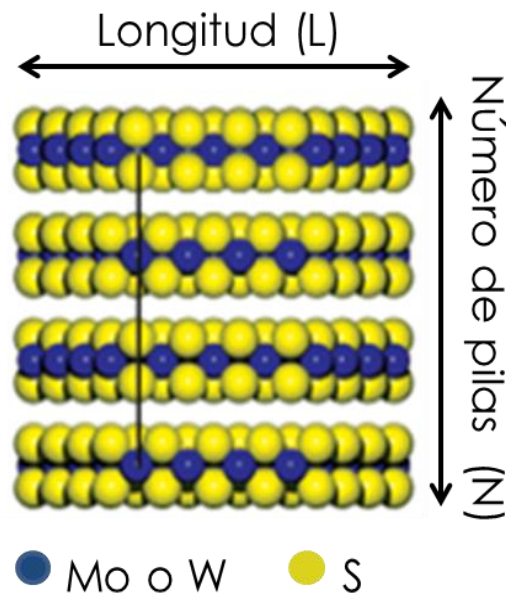


Figura 5.12 Morfología de cristales de $Mo(W)S_2$.

El análisis de las muestras fue llevado a cabo en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

A partir de los valores obtenidos de longitud (L) y número de pilas (N) de por lo menos 300 cristales de Mo(W)S₂ (Figura 5.12); se calculó con las ecuaciones 10-14, la fracción de átomos de Mo(W) catalíticamente activos para la reacción de HDS, f_M , donde M es Mo o W [108].

$$W_e = (6n_i - 12)N \quad (10) \quad n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5 \quad (11)$$

$$W_c = 6N \quad (12) \quad W_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1)N \quad (13)$$

$$f_M = \frac{(W_e + W_c)}{W_T} \quad (14)$$

Donde:

n_i es el número de átomos de Mo o W a lo largo de un cristal de Mo(W)S₂.

W_c es el número de átomos en los sitios esquina (corner) de un cristal de Mo(W)S₂.

W_e es el número de átomos de Mo o W en los sitios borde (Edge) de un cristal de Mo(W)S₂.

W_T es el número total de átomos de Mo o W en promedio en un cristal de Mo(W)S₂.

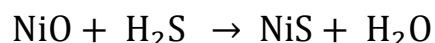
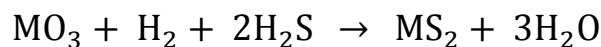
5.4 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores bi- y trimetálicos de NiMo(W) sintetizados, fue evaluada mediante el seguimiento de la reacción de hidrodesulfuración (HDS) simultánea de los compuestos tipo DBT: dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Los reactivos utilizados para la realización de la reacción de HDS fueron: hexadecano (HXD, C₁₆H₃₄, Aldrich, 99 %), dibenzotiofeno (DBT, C₁₂H₈S, Aldrich, 98%) y 4,6-dimetilDBT (4,6-DMDBT, C₁₄H₁₂S, Aldrich, 97 %).

Previo a la prueba de actividad catalítica, se llevó a cabo la etapa de activación del catalizador, con el objetivo de formar las especies sulfuradas NiMS_2 (donde M es Mo o W); las cuales son las especies activas en la reacción de HDS. La etapa de activación se llevó a cabo en un sistema continuo, conformado por un reactor de vidrio en forma de "U", en el que se depositó 0.15 g del catalizador bi- o trimetálico correspondiente. El catalizador en estado oxidado fue sulfurado con un flujo de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15 % v/v de H_2S) de 15 mL/min a 400 °C durante 4 h.

Las reacciones generales de reducción de las especies metálicas de Mo, W y Ni, que ocurren durante la etapa de activación en cada catalizador se describen a continuación, donde M es Mo o W:



Tras la etapa de activación, el catalizador en estado sulfurado fue depositado en un reactor por lotes de 300 mL de volumen junto con 40 mL de la solución de DBT (1300 ppm de S) y 4,6-DMDBT (500 ppm de S) en HXD.

La reacción de HDS de los compuestos tipo DBT, se llevó a cabo a 300 °C en atmósfera de H_2 a 7 MPa con agitación constante. Se recolectó una muestra del reactor por lotes cada hora, con el objetivo de monitorear el avance de la reacción, durante 8 h.

Las muestras obtenidas a cada tiempo fueron analizadas en un cromatógrafo de gases marca Agilent serie 6890, por medio del cual se cuantificó la concentración de reactantes y productos presentes en cada muestra. El porcentaje de conversión a cada hora de reacción de los compuestos refractarios tipo DBT, se calculó mediante la ecuación 15:

$$\% \text{ Conversión A} = \frac{[\text{A}]_0 - [\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} * 100 \% \quad (15)$$

Donde:

A es la concentración de DBT ó 4,6-DMDBT

t es el tiempo de muestreo ($0 \leq t \leq 8$)

A partir de los valores de conversión obtenidos en la reacción de HDS, para cada catalizador se calculó, el valor del coeficiente de rapidez de reacción (k) por el método de velocidades iniciales, para las moléculas DBT y 4,6-DMDBT. Para ello se construyó el gráfico $-\ln(1-x)$ vs t . En la Figura 5.13, se muestran los gráficos correspondientes para el catalizador NiMoW(1)/Al.

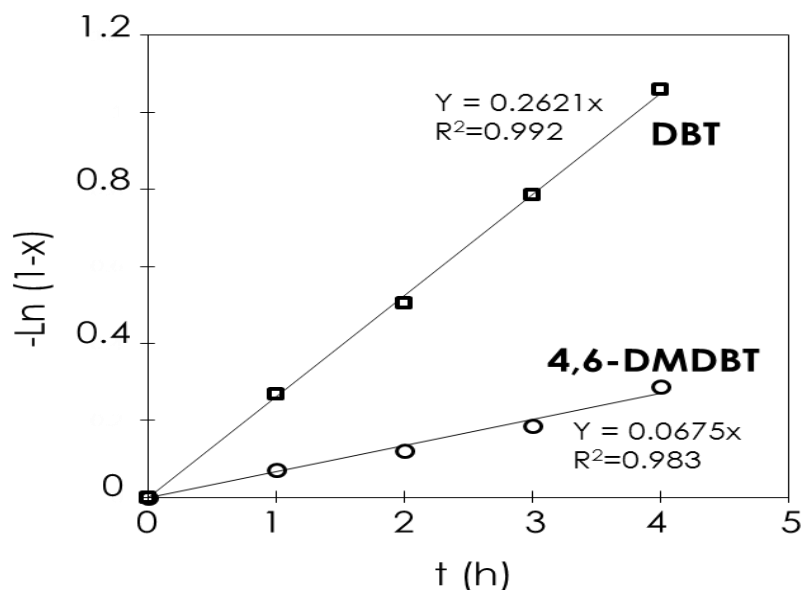


Figura 5.13 Linealización para la obtención del coeficiente de rapidez de reacción (k).

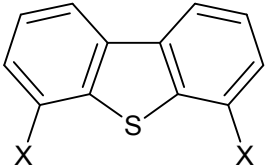
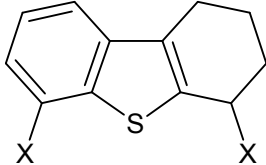
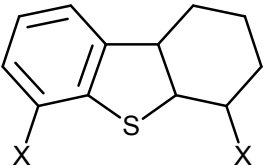
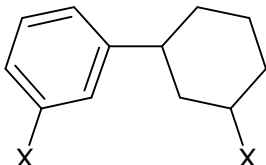
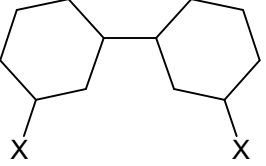
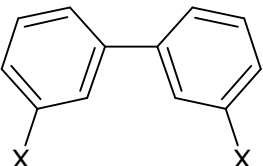
En este caso, x corresponde a la conversión de DBT o 4,6-DMDBT a un tiempo determinado t . Se trazó una línea recta sobre los puntos experimentales y se calculó la pendiente, que para este caso corresponde al valor del coeficiente de rapidez de reacción de pseudo-primer orden para las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

Para el cálculo del coeficiente de rapidez de reacción (k), se supuso que la reacción de HDS es de orden uno con respecto a cada compuesto azufrado, debido a que la concentración del hidrógeno se encuentra en por lo menos 80 veces en exceso con respecto a la concentración del DBT y 4,6-DMDBT, y permanece prácticamente constante a lo largo de la reacción de HDS.

Posteriormente, el coeficiente de rapidez de reacción fue normalizado con respecto a 1 L de solución y 1 g de catalizador. En cada prueba catalítica se utilizaron 40 mL y 0.15 g de catalizador.

Con la información obtenida de los resultados de los cromatogramas, se identificaron a los reactantes y productos presentes en cada hora de muestreo. En la Tabla 5.1, se enlistan las especies químicas involucradas en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

Tabla 5.1 Listado de reactantes y productos en la reacción de HDS.

Molécula	Nombre y abreviatura x = H	Nombre y abreviatura x = CH ₃
	Dibenzotiofeno (DBT)	4,6-DimetilDBT (4,6-DMDBT)
	TetrahidroDBT (THDBT)	TetrahidrodimetilDBT (THDMDBT)
	HexahidroDBT (HHDBT)	HexahidrodimetilDBT (HHDMDBT)
	Ciclohexilbenceno (CHB)	Metilciclohexiltolueno (MCHT)
	Biciclohexilo (BCH)	DimetilBCH (DMBCH)
	Bifenilo (BF)	DimetilBF (DMBF)

Posteriormente, se construyeron las curvas de conversión en función del tiempo para ambos compuestos azufrados (DBT y 4,6-DMDBT), con el objetivo de comparar el desempeño catalítico de los catalizadores probados.

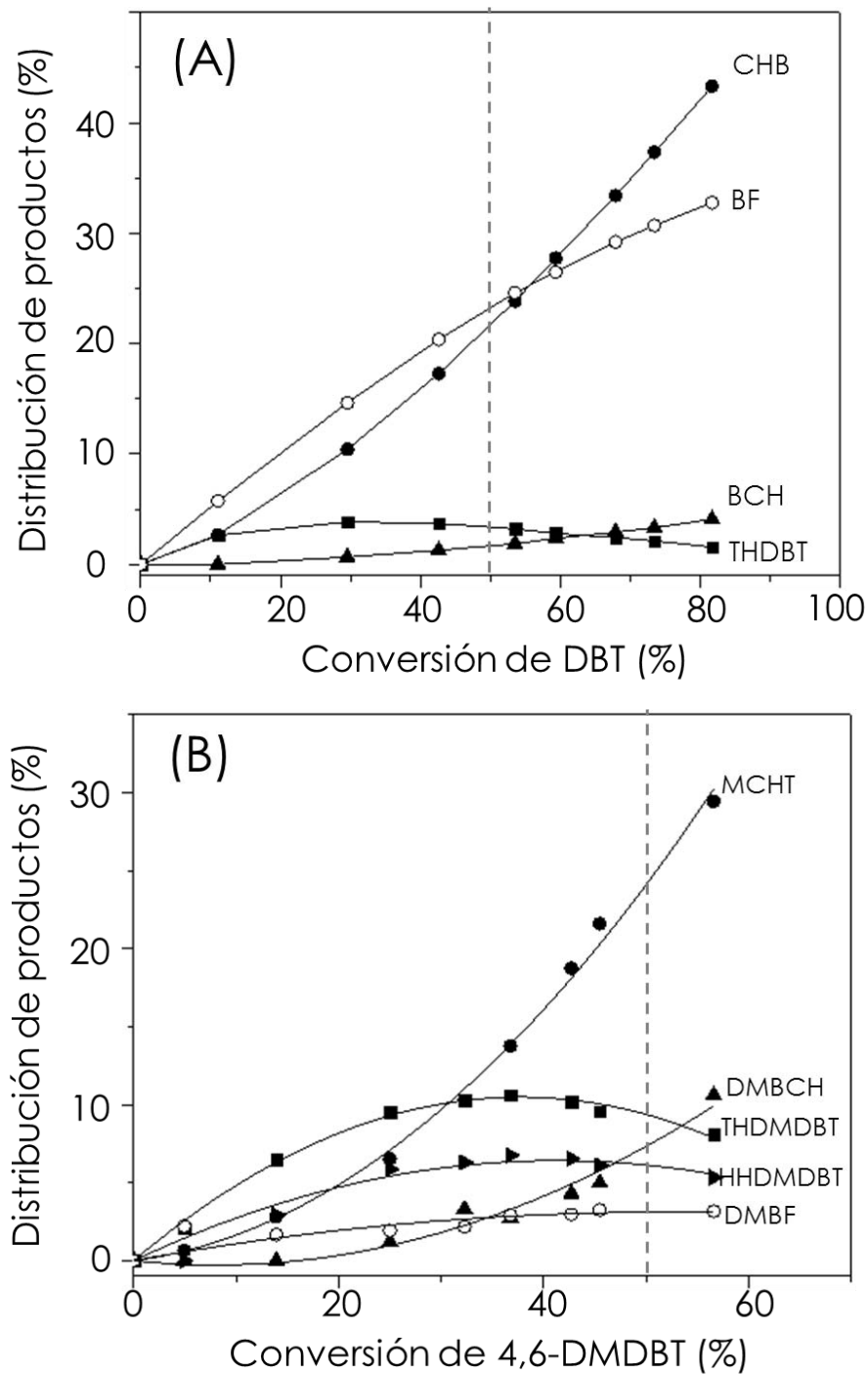


Figura 5.14 Distribución de productos formados en HDS simultánea de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT.

Se construyeron las curvas de formación para los productos. Para ello, los porcentajes de formación de todos los productos fueron graficados en función de la conversión (%) de los compuestos DBT o 4,6-DMDBT, según correspondió.

Con los gráficos para cada catalizador heterogéneo y compuesto azufrado, se calculó para una conversión fija de DBT ó 4,6-DMDBT (40 ó 50 %, según correspondió), la relación entre los productos libres de azufre formados a través de las rutas de hidrogenación y desulfuración directa.

En la Figura 5.14, se muestran las distribuciones de productos obtenidas para el catalizador NiMoW/SBA-15. En este caso, la relación de productos fue calculada al 50 % de conversión de DBT y 4,6-DMDBT. Para la HDS del DBT se utilizó la relación entre CHB y BF, mientras que para 4,6-DMDBT se utilizó al MCHT y DMBF.

La relación de productos se calculó con base en la ecuación 16. Esta relación es utilizada para determinar cuál es el producto desulfurado que se forma en proporción mayor durante la reacción de HDS.

$$\text{Relación de productos} = \frac{\% \text{ producto formado por HID}}{\% \text{ producto formado por DSD}} = \frac{\text{CHB o MCHT}}{\text{BF o DMBF}} \quad (16)$$

También se determinó la relación entre las rutas de hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD), a partir de las ecuaciones 17-19:

$$\text{Relación de rutas} = \frac{\Sigma \% \text{ productos formados por HID}}{\% \text{ producto formado por DSD}} \quad (17)$$

Para DBT:

$$\text{Relación de rutas} = \frac{\text{THDBT} + \text{CHB} + \text{BCH}}{\text{BF}} \quad (18)$$

Para 4,6-DMDBT:

$$\text{Relación de rutas} = \frac{\text{THDMDBT} + \text{HDMDBT} + \text{MCHT} + \text{DMDCH}}{\text{DMBF}} \quad (19)$$

La relación de rutas será el criterio utilizado para caracterizar la selectividad de los catalizadores sintetizados en este trabajo de investigación.

6

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS EN CATALIZADORES NiMo/SBA-15

En este capítulo, se muestran los resultados de caracterización del soporte mesoestructurado SBA-15 y de los catalizadores bimetálicos NiMo/SBA-15, preparados con y sin la adición de ácido cítrico (AC) o fórmico (AF).

El soporte SBA-15 y los catalizadores NiMo, fueron sintetizados de acuerdo al desarrollo experimental de las secciones 5.1 y 5.2. En particular en esta sección, se prepararon disoluciones acuosas con relación molar (RM) 1:1 entre Mo y el ácido orgánico utilizado. En las disoluciones acuosas preparadas con AC o AF, el valor de pH fue igual a uno.

Los catalizadores NiMo serán denotados en este capítulo de acuerdo a la nomenclatura que se muestra en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Nomenclatura de catalizadores NiMo/SBA-15.

Catalizador NiMo	Nomenclatura
NiMo/SBA-15	NiMo
NiMoAC/SBA-15	NiMoAC
NiMoAF/SBA-15	NiMoAF

También en el capítulo, se incluyen los resultados de la evaluación de la actividad catalítica de las formulaciones preparadas con ácidos orgánicos en la hidrodesulfuración (HDS) simultánea de DBT y 4,6-DMDBT.

6.1 Resultados de caracterización

6.1.1 Fisorción de nitrógeno

El soporte SBA-15 y los catalizadores NiMo preparados con y sin la adición de ácidos orgánicos, fueron caracterizados en estado oxidado a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (-196 °C) a presión menor a la atmosférica.

En la Figura 6.1, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para el soporte y los catalizadores NiMo. De acuerdo con la IUPAC, todas las isotermas son de tipo IV con histéresis H1, relacionadas con materiales mesoporosos con poros cilíndricos de tamaño uniforme, tal como se describió en la sección 5.3.1.

Las isotermas de los catalizadores NiMo independientemente del tipo de ácido orgánico utilizado, presentan la misma forma de la isoterma de adsorción-desorción e histéresis del soporte de partida SBA-15.

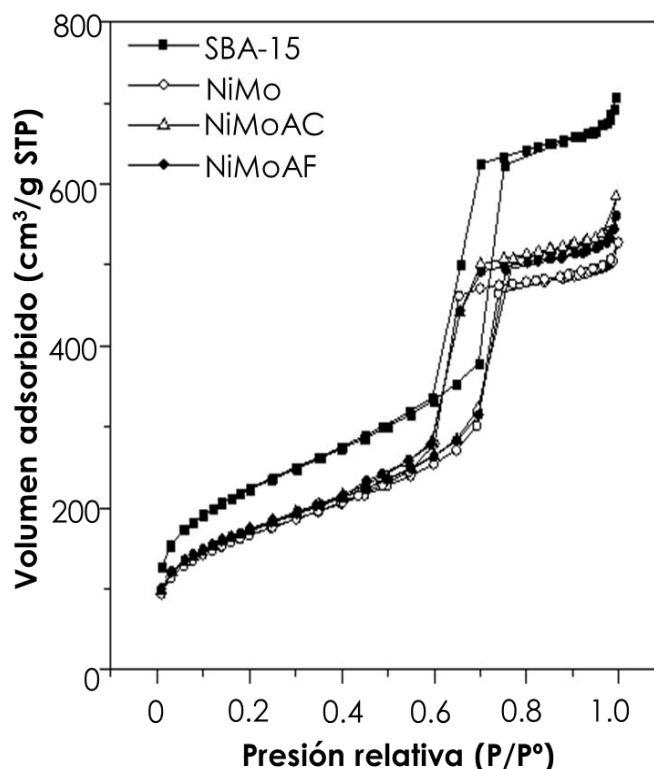


Figura 6.1 Isotermas de adsorción-desorción para el soporte y los catalizadores NiMo.

El resultado anterior, indica que la estructura de poros del soporte no resultó alterada en la etapa de preparación de los catalizadores. Sin

embargo, se observó que tras depositar Ni y Mo sobre la superficie del soporte, el volumen adsorbido de N₂ fue menor para los catalizadores en comparación con el soporte.

En la Figura 6.1, se observa que al adicionar un ácido orgánico (AC o AF) en la preparación, las isotermas de estos catalizadores presentan mayor volumen adsorbido que el catalizador preparado sin ácido orgánico, NiMo. El catalizador preparado con ácido cítrico presenta el menor cambio en el volumen adsorbido con respecto al soporte.

También se obtuvieron las distribuciones de tamaño de poro de adsorción para el soporte y catalizadores NiMo sintetizados (Figura 6.2). Se observa, que para los materiales independientemente de si fue preparado con o sin un ácido orgánico, la distribución de tamaño de poro es monomodal y homogénea entre 5 y 10 nm centrada en 7.8 nm.

El resultado anterior indica, que el método de coimpregnación incipiente es útil para la preparación de catalizadores bimetálicos de NiMo, debido a que permite preservar las características primarias del soporte de partida. Sin embargo, una clara disminución en la intensidad de la señal principal se observa en todas las distribuciones de poro de los catalizadores. Esto es debido a que las especies de Ni y Mo fueron depositadas dentro de los mesoporos del soporte, repercutiendo en un taponamiento parcial de los poros.

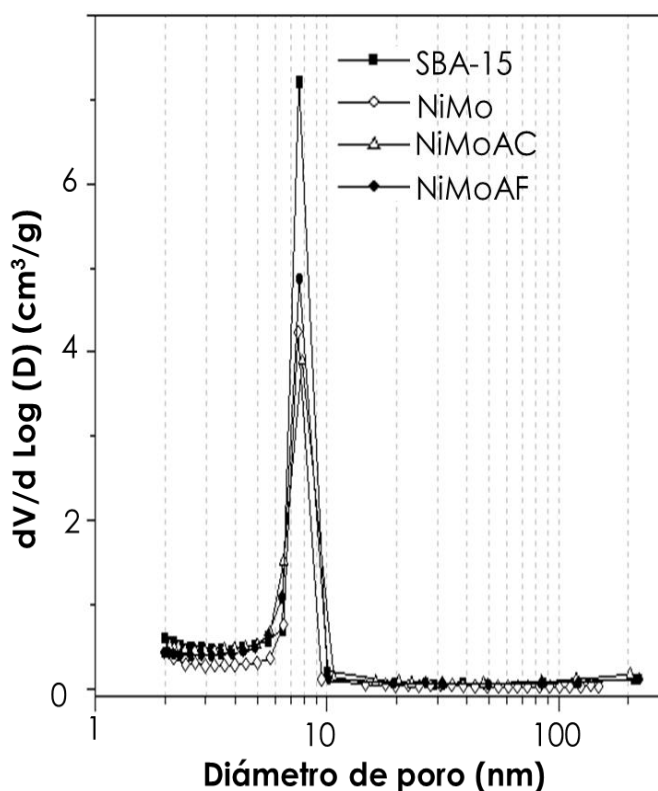


Figura 6.2 Distribuciones de tamaño de poro de adsorción para el soporte y los catalizadores NiMo.

La adición de los ácidos orgánicos en ningún caso modificó el tamaño de los poros del soporte, debido a que estos compuestos orgánicos se descomponen en los productos de combustión CO_2 y H_2O , durante la etapa de calcinación del catalizador a $500\text{ }^\circ\text{C}$, eliminándolos por completo del catalizador.

A partir de la técnica de fisisorción de N_2 , se determinaron para el soporte y los catalizadores NiMo, los valores de área superficial específica (S_{BET}) y de microporos (S_{μ}), volumen de poros (V_p) y de microporos (V_{μ}), diámetro de adsorción (D_{ads}) y desorción (D_{des}), que se enlistan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2 Características texturales del soporte y los catalizadores NiMo.

Material	S_{BET} [m ² /g]	S_{μ} [m ² /g]	V_p [cm ³ /g]	V_{μ} [cm ³ /g]	D_{ads} [nm]	D_{des} [nm]
SBA-15	801	127	1.04	0.049	7.8	5.7
NiMo	598	83	0.78	0.031	7.4	5.6
NiMoAC	617	76	0.84	0.028	7.5	5.5
NiMoAF	620	90	0.82	0.035	7.8	5.5

El soporte de sílice SBA-15, presenta área superficial específica de $\sim 800\text{ m}^2/\text{g}$ y $1.04\text{ cm}^3/\text{g}$ de volumen de poros. Este material presenta la particularidad de tener microporos alojados dentro de los mesoporos, con $127\text{ m}^2/\text{g}$ de área. Los resultados obtenidos para el soporte, se encuentran en línea con resultados publicados anteriormente en la literatura [65, 109].

Los catalizadores NiMo preparados con o sin ácido orgánico, presentan valores de las propiedades específicas S_{BET} , S_{μ} , V_p y V_{μ} , menores en comparación con el soporte. Lo anterior está relacionado con el aumento de la densidad de la muestra al impregnar 15 % de óxidos metálicos sobre el soporte de sílice.

En particular, el catalizador de NiMo preparado sin ácido orgánico presenta 18 % de disminución en el área superficial (S_{BET}), debido al depósito de las especies Mo y Ni. Cuando un ácido orgánico (AC o AF), es utilizado en la preparación, la disminución en S_{BET} es mayor ($\sim 23\%$).

6.1.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX ab)

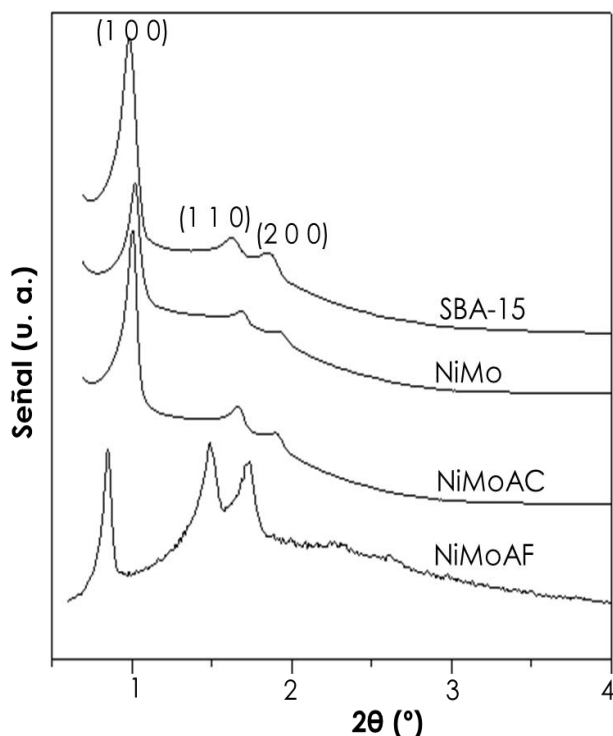


Figura 6.3 Patrones de difracción de ángulos bajos para el soporte y los catalizadores NiMo.

La Figura 6.3 muestra los difractogramas de rayos X de ángulos bajos para el soporte SBA-15 y los catalizadores NiMo preparados con y sin la adición de ácido cítrico o fórmico.

Todos los difractogramas muestran tres reflexiones bien definidas. La primera, la señal más intensa, se encuentra localizada en aproximadamente 1.0° y dos picos menos intensos en 1.6° y 1.8° en la escala 2θ . Las tres reflexiones se encuentran asociadas a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), presentes en el arreglo hexagonal $p6mm$, característico de la estructura ordenada del soporte SBA-15.

La posición e intensidad de las tres reflexiones no se vio afectada después de la impregnación de las especies de Mo y Ni sobre el soporte, como se observa en los difractogramas de los catalizadores NiMo y NiMoAC, no así para el catalizador preparado con AF. Este resultado indica que la periodicidad del arreglo hexagonal de poros del soporte, fue preservado en los catalizadores NiMo y NiMoAC. Sin embargo, la posición e intensidad relativa de la señal del plano (1 0 0) en la muestra NiMoAF(1.0), presenta disminución en comparación con las otras dos señales presentes. Lo que está relacionado con la pérdida de periodicidad debido al taponamiento de las bocas de los poros por las especies metálicas depositadas.

A partir de la combinación de los resultados de fisorción de N_2 y DRX ab, se calcularon el parámetro de celda (a_0) y el espesor de la pared (δ) del soporte y de los catalizadores NiMo, a partir de las ecuaciones 7 y 8 de la sección 4.5.2.

Tabla 6.3 Parámetros de estructura para SBA-15 y catalizadores NiMo.

Material	d_{100} [nm]	a_0 [nm]	D_{ads} [nm]	δ [nm]
SBA-15	9.0	10.4	7.8	2.6
NiMo	8.8	10.2	7.4	2.8
NiMoAC	8.8	10.2	7.5	2.7
NiMoAF	10.2	11.7	7.8	3.9

Con base en los valores de la Tabla 6.3 de espesor de pared (δ), se observa que tras la impregnación de las especies metálicas sobre el SBA-15 con y sin la adición de AC, ocurrió un ligero aumento en el valor de δ de 2.6 nm en el soporte a 2.7-2.8 nm en los catalizadores NiMo y NiMoAC. Este resultado, sustenta la primicia de que los óxidos metálicos, fueron depositados en el interior de los mesoporos, provocando un aumento del espesor de la pared del soporte.

En particular, se observa que para el catalizador NiMoAF, ocurrió un aumento del 50 % en el valor de δ , con respecto al soporte. Lo que indica que las especies metálicas de Mo presentan el grado mayor de aglomeración entre los catalizadores NiMo, ocasionando el taponamiento mayor de los poros del soporte y por tanto el valor de δ mayor.

6.1.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

En la Figura 6.4, se muestran los difractogramas de rayos X de polvos del soporte SBA-15 y de los catalizadores NiMo preparados con y sin la adición de ácidos orgánicos (AC o AF).

Todos los patrones de DRX de los catalizadores NiMo, muestran una señal ancha entre 10 y 40° en la escala 2θ , que se atribuye a la sílice amorfa del soporte SBA-15 [109].

El difractograma de rayos X del catalizador NiMo preparado sin ácido orgánico, presenta varias reflexiones. Estas señales fueron relacionadas con

la aglomeración de las fases cristalinas NiMoO_4 (*) y MoO_3 (∇), cuyas tarjetas JCPDS son 33-0948 y 05-0508, respectivamente.

La presencia de molibdato de níquel es debida a que las especies de Mo y Ni fueron disueltas simultáneamente en una disolución a pH=6, ocasionando así la formación de este compuesto durante la etapa de calcinación del catalizador a 500 °C.

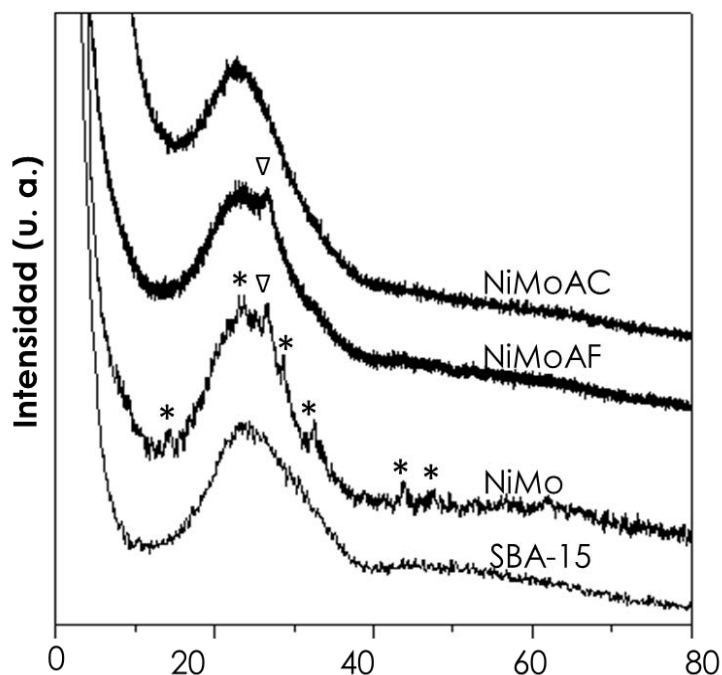


Figura 6.4 Patrones de difracción de rayos X de polvos para el soporte y los catalizadores NiMo.

Cuando un ácido orgánico fue empleado durante la síntesis del catalizador NiMo, se evitó completamente la formación de NiMoO_4 , como se observa en los difractogramas de las muestras NiMoAC y NiMoAF, donde no hay evidencia de reflexiones asociadas a la presencia de este compuesto. Este hecho se encuentra relacionado con la adición del ácido orgánico en la síntesis, donde el pH de la disolución fue igual a 1, promoviendo así la formación prioritaria de la especie MoO_3 , como se presenta en los diagramas de distribución de especies de Mo en función del pH (Figuras 2.20B y 2.21B).

En el difractograma del catalizador NiMoAF, se detectó una reflexión relacionada con la aglomeración de partículas de MoO_3 , mientras que en la muestra preparada con ácido cítrico, NiMoAC, no hay evidencia de la aglomeración de MoO_3 , lo que indica que todas las especies de óxido de Mo en este catalizador se encuentran bien dispersas sobre el soporte de sílice. El resultado anterior no está relacionado con la modificación del pH, sino con el cambio de la viscosidad de la disolución de impregnación al adicionar un ácido orgánico. Por lo anterior, se determinó el valor de la viscosidad (μ) para las disoluciones de impregnación de los catalizadores NiMo, NiMoAC y NiMoAF.

La viscosidad para la disolución del catalizador NiMo fue 0.71×10^6 m²/s. Al agregar AF en la disolución de impregnación no hubo cambios significativos en la viscosidad (0.72×10^6 m²/s), sin embargo cuando se agrega AC a la disolución, el valor de μ aumentó 19 % (0.84×10^6 m²/s) con respecto a la disolución NiMo preparada sin ácido orgánico.

La viscosidad de la disolución es un factor importante en la preparación de los catalizadores, debido a que después de la coimpregnación de las especies de Mo y Ni, los catalizadores son secados a temperatura ambiente y dependiendo de las características de la disolución, este proceso ocurre de forma rápida o lenta.

La velocidad de secado depende de la temperatura de ebullición del disolvente. El valor de la temperatura aumenta cuando se adiciona AC a la disolución de impregnación. Lo anterior se atribuye a la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos carboxilo que conforman al ácido cítrico. Lo anterior se confirmó por el aumento del valor de la viscosidad de la disolución de impregnación del catalizador NiMoAC.

Así, para el catalizador NiMoAC, se observó que el proceso de secado se lleva a cabo en aproximadamente 6 h, mientras que para los catalizadores NiMo y NiMoAF, cuyas disoluciones presentaron mismo valor de viscosidad, se observó que el tiempo de secado ocurría en tiempo menor (3 h).

De acuerdo a los resultados de viscosidad, se establece que cuando el proceso de secado a temperatura ambiente se lleva a cabo de forma rápida, como en el caso de los catalizadores NiMo y NiMoAF, se promueve que las partículas de Mo sean arrastradas desde el interior de los poros hacia la boca de los poros, donde es posible que se aglomeren [51], como se observó en DRX ab y DRX de polvos.

Mientras, que si el proceso de secado se lleva a cabo de forma gradual, como en el caso de la muestra NiMoAC, las especies de Mo permanecen dispersas en el soporte de sílice, evitando la obtención de partículas aglomeradas de MoO₃.

6.1.4 Reducción a temperatura programada (RTP)

En la Figura 6.5, se muestran los termogramas de reducción de los catalizadores NiMo preparados con la misma carga metálica (12.0 % MoO₃ y 3.0 % NiO) en presencia de hidrógeno. Se observa que el soporte SBA-15, no presenta señales de reducción de 200 a 1000 °C.

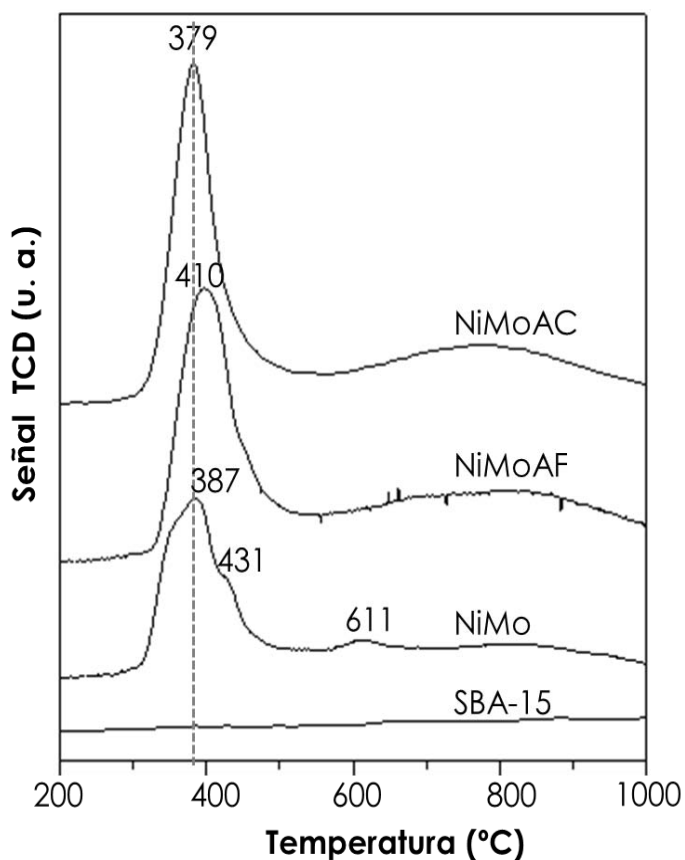


Figura 6.5 Termogramas de reducción del soporte y los catalizadores NiMo.

En la Figura 6.5, se muestra que todos los termogramas de los catalizadores NiMo, presentan una señal de reducción entre 370-410 °C y otra señal entre 600-1000 °C. La primera señal de reducción se encuentra asociada con la primera etapa de reducción de Mo⁶⁺ en coordinación octaédrica a Mo⁴⁺. La segunda señal es asociada a: 1) la segunda etapa de reducción de Mo⁴⁺ a Mo⁰ y 2) la primera etapa de reducción de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ de las especies de Mo en coordinación tetraédrica.

En la Figura 6.5, se aprecia que al utilizar un ácido orgánico en la síntesis del catalizador, la intensidad de la señal de Mo octaédrico aumenta significativamente y la posición del pico de reducción se modifica, en comparación con perfil de reducción del catalizador de NiMo preparado sin ácido orgánico.

En particular, el termograma de reducción del catalizador NiMo, es el único que presenta señales de reducción en 431 y 611 °C. La primera señal está relacionada con la reducción de MoO₃ con grado mayor de aglomeración y la señal en 611 °C está asociada con la reducción de

especies de MoO₃ en bulto. Este resultado se encuentra en concordancia con los resultados de DRX de polvos.

En la Figura 6.5, se observa que el catalizador NiMoAF presenta temperatura de reducción (410 °C) y cantidad de especies de Mo octaédrico mayores en comparación con el catalizador NiMo. Lo anterior, sustenta los resultados obtenidos en DRX de polvos (Figura 6.4), en donde se observó en el catalizador NiMoAF, la presencia de MoO₃ aglomerado sobre el soporte.

Con relación al termograma del catalizador NiMoAC, se aprecia que presenta la proporción mayor de Mo octaédrico y la temperatura menor de reducción (379 °C), lo que indica que esta muestra presenta las partículas de Mo en estado oxidado con mayor dispersión entre los catalizadores NiMo.

A partir de la integración del área bajo la curva de los perfiles de reducción, se determinó el consumo de H₂ y el grado de reducción (α) para los catalizadores NiMo, de acuerdo a la sección 5.3.5. Con el objetivo de cuantificar la cantidad de especies metálicas reducibles, se calculó el consumo de H₂ en los intervalos de temperatura de 200-600 °C y 600-1000 °C, como se muestra en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4 Consumo de hidrógeno para los catalizadores NiMo.

Catalizador	Consumo de H ₂ [mL/g]		α^*
	200-600 °C	600-1000 °C	
NiMo	28.70	12.60	0.64
NiMoAC	35.04	20.89	0.86
NiMoAF	32.25	26.56	0.90

* α : Grado de reducción.

Todas las muestras presentan el consumo de H₂ mayor en el intervalo de 200-600 °C. Este resultado, indica que todos los catalizadores presentan la cantidad mayor de especies reducibles a temperatura baja, que posteriormente darán pie a la formación de la fase activa MoS₂ durante la etapa de activación.

Al comparar los consumos de H₂ de los catalizadores NiMo, se observa que la adición de un ácido orgánico aumenta la cantidad de Mo octaédrico (200-600 °C) y también ocasiona un aumento significativo en la cantidad de Mo reducible a temperaturas altas (600-1000 °C). En particular, la muestra NiMoAF, es la que presenta la cantidad mayor de Mo reducible a temperaturas altas y por tanto el grado mayor de reducción (α), sin que esto signifique que esta muestra es el catalizador con la cantidad mayor de especies útiles en la reacción de HDS.

Finalmente, el catalizador de NiMo preparado con AC, es el que presenta la cantidad mayor de especies reducibles en el intervalo de 200-600 °C, por lo que se espera que presente actividad catalítica alta en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

6.1.5 Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) UV-vis

El soporte SBA-15 no presenta bandas de absorción en el intervalo UV-vis del espectro electromagnético. Mientras que los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores NiMo se muestran en la Figura 6.6. Las señales registradas entre 200 y 400 nm, se encuentran relacionadas con la presencia de especies de Mo en coordinación octaédrica y tetraédrica.

La banda de absorción relacionada con la transferencia de carga del ligando O²⁻ al metal Mo⁶⁺ está localizada en la región de 200 a 360 nm. La posición exacta de esta banda

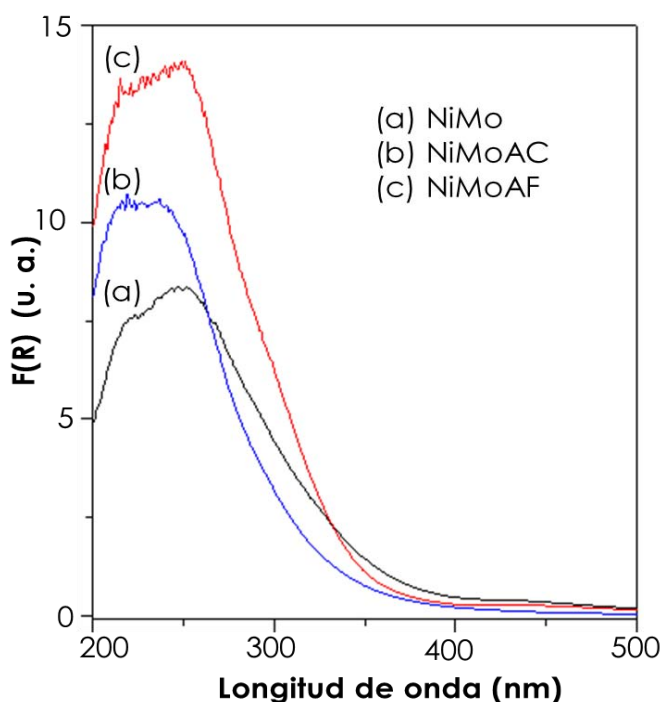


Figura 6.6 Espectroscopía de reflectancia difusa de los catalizadores NiMo.

se encuentra asociada con la coordinación y grado de aglomeración de las especies de Mo^{6+} .

Las especies aisladas de Mo^{6+} en coordinación tetraédrica muestran una banda de absorción en 250 nm, mientras que para las especies de polimolibdatos en coordinación octaédrica la banda de absorción es observada entre 260 y 330 nm, dependiendo del grado de aglomeración de estas especies. Ambos tipos de especies de Mo^{6+} muestran una segunda banda de absorción en 220 nm.

En el espectro del catalizador de NiMo preparado sin ácido orgánico (Figura 6.6), se observa la presencia de especies octaédricas aglomeradas y tetraédricas dispersas sobre el soporte. En particular, se observa que las especies tetraédricas (NiMoO_4) absorben alrededor de 260 nm y las especies de Mo octaédrico (MoO_3) absorben alrededor de 330 nm. Este resultado se encuentra en concordancia con los resultados de RTP discutidos en la sección 6.1.4.

Al utilizar ácido cítrico o fórmico en la preparación del catalizador, se observa únicamente la presencia de Mo octaédrico disperso. También se observa que los catalizadores NiMoAC y NiMoAF presentan un aumento en la banda de especies octaédricas. En particular, el catalizador que presenta la proporción mayor de Mo octaédrico, es el catalizador sintetizado con AF. Los resultados anteriores están de acuerdo con los obtenidos previamente en la técnica de DRX de polvos para los catalizadores preparados con AC y AF (Figura 6.4).

A partir de los espectros de reflectancia difusa, se determinó el valor de energía de borde de absorción (E_g) para los catalizadores NiMo preparados en esta sección. Los resultados se muestran en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5 Energía de borde para los catalizadores NiMo.

Catalizador	E_g [eV]
NiMo	3.3
NiMoAC	4.0
NiMoAF	3.5

En la Tabla 6.5, se observa que al utilizar AC o AF en la preparación de los catalizadores NiMoAC y NiMoAF el valor de E_g es mayor que el del catalizador NiMo, lo que indica que en las muestras preparadas con ácidos orgánicos se obtuvieron partículas de Mo con dispersión mayor que en el catalizador NiMo. El catalizador NiMoAC, es la muestra que presenta las especies con la mejor dispersión sobre el soporte SBA-15 ($E_g=4.0$ eV).

6.1.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)

Los catalizadores NiMo previo a su análisis de METAR fueron sometidos a una etapa de sulfuración de acuerdo a lo descrito en la sección 5.4.

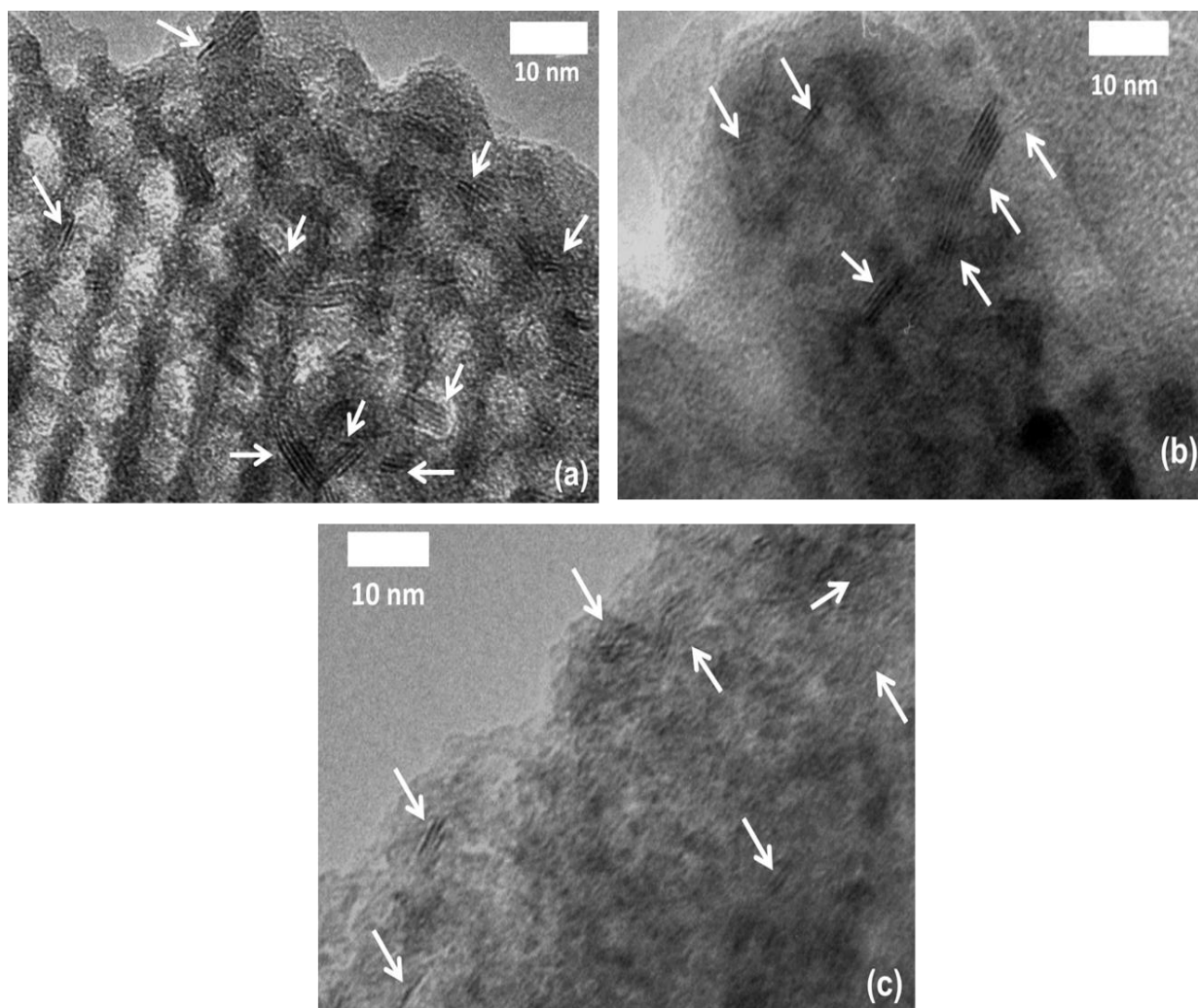


Figura 6.7 Micrografías de los catalizadores **(a)** NiMo, **(b)** NiMoAF, **(c)** NiMoAC.

La técnica de METAR fue empleada para determinar la morfología (longitud y apilamiento) de la fase activa MoS₂ presente en los catalizadores bimetálicos en estado sulfurado (Figura 5.12).

En la Figura 6.7, se muestran las micrografías electrónicas de transmisión de alta resolución, para los catalizadores NiMo. En todas las micrografías se observa que los sulfuros de Mo se encuentran conformados por franjas paralelas ubicadas a 6.1 Å de distancia una de otra. Los sulfuros de Mo se están señalados en cada micrografía.

A partir de la determinación de la longitud y apilamiento de por lo menos 300 sulfuros, se obtuvieron las distribuciones de apilamiento y longitud, que se muestran en la Figura 6.8, para los catalizadores NiMo preparados sin y con la adición de ácido cítrico y fórmico.

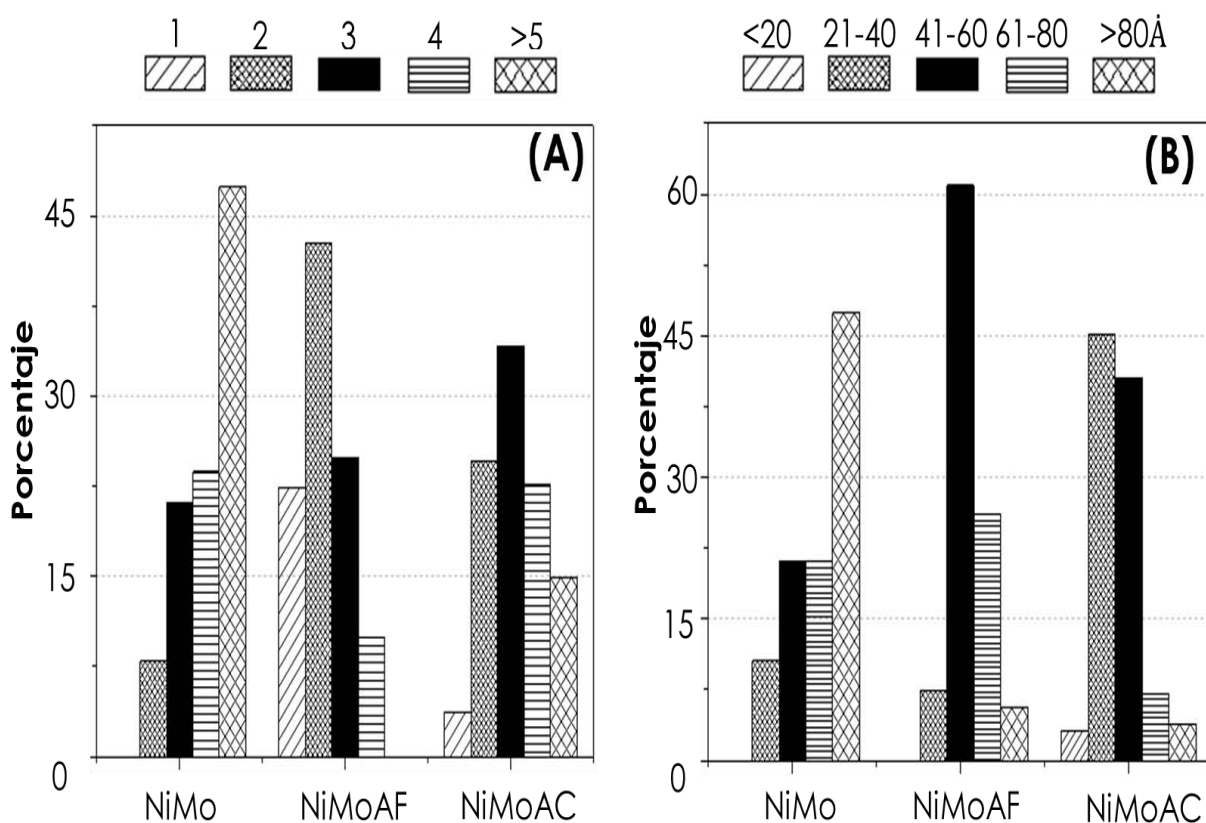


Figura 6.8 Distribuciones de (A) apilamiento y (B) longitud de MoS₂ para los catalizadores NiMo.

El catalizador de NiMo, preparado sin ácido orgánico, presenta una distribución heterogénea de tamaño y apilamiento de sulfuros de Mo. Los

MoS₂ observados presentan longitud entre 40-80 Å con apilamiento entre 2-5 capas.

La distribución de apilamiento para el catalizador sintetizado con AF, muestra que la adición de este ácido orgánico ocasiona una disminución en la proporción de sulfuros con 1 y 2 pilas, aunado a un significativo aumento en el número de MoS₂ con 3-5 pilas. También se observa que tras la adición de AF, la proporción de sulfuros con tamaño superior 60 Å disminuyó significativamente en el catalizador NiMoAF.

En contraste, al comparar la morfología de MoS₂ del catalizador NiMo con la distribución de la muestra NiMoAC, se determinó que al utilizar AC durante la preparación, la proporción de sulfuros con 1 y 2 pilas aumenta, aunado a un decremento en el número de MoS₂ con 4 y 5 pilas; además se observó que la longitud de los cristales también presentó un decremento significativo a 20-60 Å.

A partir de las distribuciones de longitud (L) y número de pilas (N) de la Figura 6.8, se determinaron los valores promedio de L y N, que se enlistan en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6 Valores promedio de longitud y apilamiento para los catalizadores NiMo.

Catalizador	Longitud [Å]	Apilamiento	f_M
NiMo	71	4.1	0.17
NiMoAC	43	2.2	0.28
NiMoAF	46	3.5	0.26

Con base en los resultados de la Tabla 6.6, se observa que el catalizador NiMoAC, es la muestra que presenta las especies de Mo con la dispersión mayor, es decir, longitud (43 Å) y apilamiento (2.2), menores entre los catalizadores sintetizados en esta sección.

Adicionalmente, de acuerdo a las ecuaciones 10-14 de la sección 5.3.7, se estimó la fracción de Mo (f_M) catalíticamente activa en la reacción de HDS. Los valores de f_M , se reportan en la Tabla 6.6 para los catalizadores preparados sin y con la adición de AC o AF.

Los resultados indican que la adición de un ácido orgánico durante la etapa de preparación, permite aumentar la cantidad de átomos de Mo disponibles en la superficie para la reacción de HDS, siendo el aumento mayor en el catalizador preparado con ácido cítrico (NiMoAC) con respecto al catalizador NiMo.

Finalmente, se observa que el catalizador NiMoAC es el que presenta el valor más alto de fracción de átomos disponibles de Mo para la reacción de HDS ($f_M=0.28$), indicando que es la muestra que presenta las especies sulfuradas con la dispersión mayor.

6.2 Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores NiMo preparados con y sin ácido orgánico en estado sulfurado, fueron probados en la hidrosulfuración (HDS) simultánea de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, de acuerdo a lo establecido en la sección 5.4.

En la Tabla 6.7, se muestran los resultados de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, obtenida con cada catalizador NiMo a 4 y 8 h de reacción. También se enlista, el tiempo en el que cada catalizador alcanzó el 50 % de conversión (t_{50}) para cada compuesto tipo DBT.

Tabla 6.7 Conversiones y t_{50} para DBT y 4,6-DMDBT a 4 y 8 h de reacción, para los catalizadores NiMo.

Catalizador	Conversión [%]				t_{50} [h]	
	DBT		4,6-DMDBT		DBT	4,6-DMDBT
	4 h	8 h	4 h	8 h		
NiMo	30	71	19	59	5.7	7.2
NiMoAC	69	96	54	92	3.0	4.0
NiMoAF	38	79	27	63	5.3	6.7

Se observa en todos los casos, que la conversión alcanzada para DBT es mayor en comparación con la obtenida para el compuesto 4,6-DMDBT. Este resultado, indica que dibenzotiofenos alquil sustituidos, como el 4,6-

DMDBT, son menos reactivos y más difíciles de eliminar en la reacción de HDS, debido a la presencia de grupos metilo en las posiciones 4 y 6 de la molécula.

El catalizador NiMo preparado sin aditivo, resultó con las conversiones menores de DBT (71 %) y 4,6-DMDBT (59 %) a 8 h de reacción. Los resultados de la Tabla 6.7, muestran que al adicionar un ácido orgánico (AC o AF), en la preparación de los catalizadores NiMoAC o NiMoAF, hay un aumento en el porcentaje de conversión para ambos compuestos azufrados en comparación con el catalizador NiMo. El catalizador NiMoAC fue el que presentó las mayores conversiones de los compuestos DBT (Figura 6.9).

Así, el catalizador NiMoAC, es el que presenta los valores más altos de conversión (96 % de DBT y 92 % de 4,6-DMDBT) a 8 h de reacción y los menores tiempos en alcanzar 50 % de conversión de DBT y 4,6-DMDBT (t_{50} = 3 y 4 h, respectivamente).

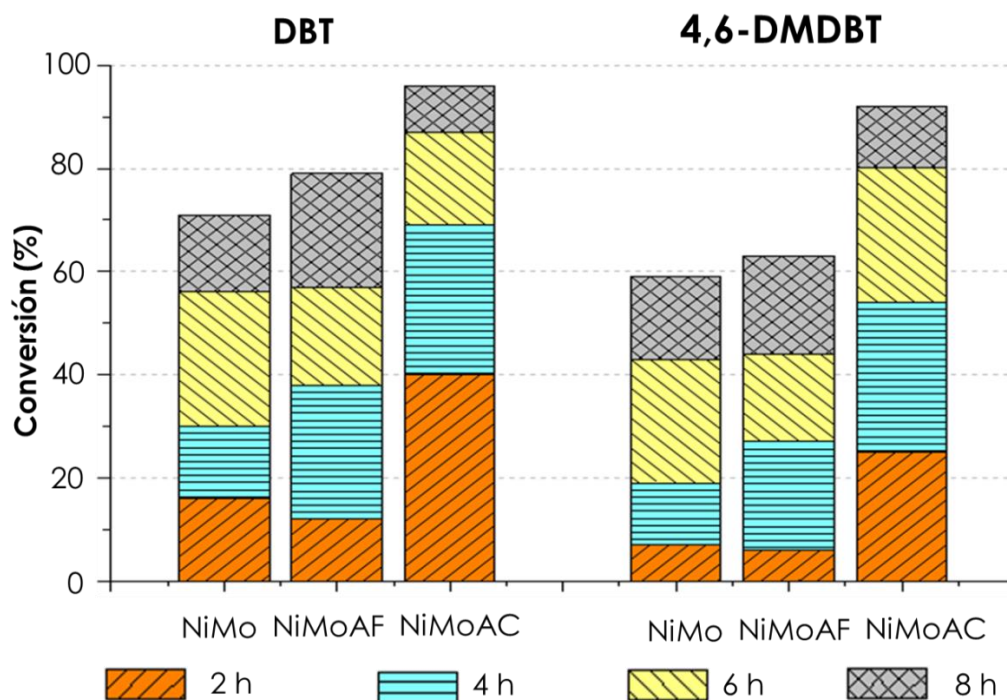


Figura 6.9 Porcentajes de conversiones de DBT y 4,6-DMDBT a 2, 4, 6 y 8 h de reacción para los catalizadores NiMo.

A partir de los valores de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, se determinó el valor del coeficiente de rapidez de reacción de pseudo-primer orden (k).

Este parámetro será empleado como medida de la actividad catalítica de los catalizadores. Los coeficientes k para ambas moléculas azufradas, fueron calculados de acuerdo a la sección 5.4.

En la Tabla 6.8 se muestran, los resultados obtenidos para el coeficiente de rapidez de reacción de los compuestos DBT (k_{DBT}) y 4,6-DMDBT ($k_{4,6\text{-DMDBT}}$) para los catalizadores NiMo sintetizados sin y con la adición de AC o AF.

Tabla 6.8 Coeficientes de rapidez de reacción de HDS (k) de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores NiMo.

Catalizador	$k \times 10^6$ [L/g _{cat} · s]	
	DBT	4,6-DMDBT
NiMo	6.3	3.5
NiMoAF	8.1	5.3
NiMoAC	21.2	13.6

Los resultados de la Tabla 6.8, muestran que en todos los casos, el valor del coeficiente de rapidez k , es mayor para la molécula DBT. Lo que confirma que en general, la hidrodesulfuración de compuestos azufrados no sustituidos, e.g. DBT, se lleva a cabo con rapidez mayor en comparación con la HDS de compuestos DBT alquil sustituidos (4,6-DMDBT).

De acuerdo con la Tabla 6.8 e independientemente de la molécula azufrada, los catalizadores NiMo fueron ordenados de acuerdo al valor del coeficiente de rapidez (k), como a continuación se muestra: NiMo < NiMoAF < NiMoAC.

La tendencia observada para el coeficiente k , es la misma que se obtuvo para la fracción de átomos f_M obtenida a través de METAR (Tabla 6.6). Este resultado indica que a cantidad mayor de átomos disponibles en los cristales de MoS₂ mayor será la actividad catalítica del catalizador NiMo.

Así, el catalizador NiMoAC es el que presenta los valores más altos del coeficiente de rapidez de reacción para ambos compuestos tipo DBT, indicando que este catalizador es el que presenta la actividad catalítica mayor.

6.3 Relación de productos

El esquema general de reacción para la HDS de compuestos tipo dibenzotiofeno [110], se mostró anteriormente en la Figura 2.6. Se observa que ésta reacción, se lleva a cabo a través de dos rutas: hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD).

Para el DBT, el producto desulfurado obtenido a través de la ruta de DSD es bifenilo (BF), mientras que por la ruta de HID, el ciclohexilbenceno (CHB), es el primer producto desulfurado. De forma análoga, para el compuesto 4,6-DMDBT, el dimetilbifenilo (DMBF) y el metilciclohexiltolueno (MCHT), son los compuestos libres de S obtenidos en las rutas de DSD y HID.

Además de la actividad catalítica, se determinó la relación de productos libres de azufre obtenidos en las rutas de HID y DSD, para cada compuesto tipo DBT. En la Tabla 5.1 de la sección 5.4, se enlistaron los nombres y abreviaturas de reactantes y productos de la reacción de HDS.

En las Tablas 6.9 y 6.10, se muestra la composición de la mezcla de productos obtenidos al 50 % de conversión de DBT y 4,6-DMDBT. Un ejemplo del procedimiento, para la obtención de los porcentajes de formación de productos, se muestra en la sección 5.4.

Si el valor de los cocientes CHB/BF o MCHT/DMBF, es mayor a la unidad, indica que el producto que se formó en mayor proporción es el obtenido a través de la ruta de HID (CHB o MCHT), mientras que si es menor a la unidad, BF o DMBF fue el producto formado en mayor proporción para la hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.

Tabla 6.9 Composición de productos obtenidos al 50 % de conversión de DBT con los catalizadores NiMo.

Catalizador	Formación de productos [%]				Relación
	BF	THDBT	CHB	BCH	CHB/BF
NiMo	49.6	2.8	45.2	2.4	0.91
NiMoAC	37.3	4.0	55.4	3.3	1.49
NiMoAF	48.0	2.4	45.8	3.8	0.95

En la HDS de DBT, el catalizadores NiMo, mostró porcentaje de formación de BF mayor que de CHB (49.6 y 45.2 % respectivamente). Al agregar AF o AC en la disolución de impregnación, se observó en los catalizadores NiMoAF y NiMoAC, un aumento en la formación de CHB y un decremento en la de BF. Esto indica que la adición de ácidos orgánicos aumentó la capacidad del catalizador NiMo para convertir al DBT a través de la ruta de HID, siendo el AC el que permitió obtener los valores más altos de CHB.

Tabla 6.10 Composición de productos obtenidos al 50 % de conversión de 4,6-DMDBT con los catalizadores NiMo.

Catalizador	Formación de productos [%]					Relación
	DMBF	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMBCH	MCHT/DMBF
NiMo	9.3	19.3	6.6	50.2	14.6	5.4
NiMoAC	6.6	12.5	3.8	60.7	16.4	9.2
NiMoAF	7.1	15.2	2.6	59.7	15.4	7.7

Por su parte, la composición de productos para la HDS del 4,6-DMDBT, muestra que el MCHT, es el principal producto desulfurado en todos los casos (Tabla 6.10). Este resultado está en línea con lo reportado en la literatura [111], sobre la preferencia de este compuesto para reaccionar por la ruta de HID, debido a que los grupos metilos presentes en las posiciones 4 y 6 de la molécula, impiden la eliminación del átomo de S a través de la ruta de DSD.

Tabla 6.11 Relación de rutas (HID/DSD) para los catalizadores NiMo al 50% de conversión de DBT y 4,6-DMDBT.

Catalizador	Relación HID/DSD para	
	DBT	4,6-DMDBT
NiMo	1.02	9.75
NiMoAC	1.68	14.15
NiMoAF	1.08	13.08

De manera adicional, se determinó la relación entre las rutas de HID y DSD para DBT y 4,6-DMDBT, de acuerdo a las ecuaciones 18 y 19 de la sección 5.4. Los resultados del cociente HID/DSD se muestran en la Tabla 6.11.

Los catalizadores NiMo fueron ordenados de forma creciente, de acuerdo a la capacidad que presentaron para hidrogenar: NiMo < NiMoAF < NiMoAC. El orden contrario, muestra de forma creciente, la capacidad de los catalizadores para desulfurar al DBT vía la ruta de DSD. Los resultados de relación de rutas, indican que la adición de AC permite aumentar la capacidad hidrogenante en mayor proporción que el AF.

6.4 Análisis de resultados

El uso de ácidos orgánicos (ácido cítrico o fórmico) como aditivos en la preparación de catalizadores de HDS, modifica el valor de pH a 1 y brinda estabilidad a la disolución de impregnación, al evitar en al menos 6 meses, la formación o precipitación de sales de Mo o Ni en las disoluciones de impregnación utilizadas en la preparación de los catalizadores de NiMo. También, la adición de AC o AF permite obtener mejores características texturales (fisisorción de N₂), preservar el arreglo hexagonal de poros (DRX ab) y obtener cantidad mayor de especies reducibles (α ,RTP) en los catalizadores NiMoAC y NiMoAF, en comparación con la muestra NiMo.

Sin embargo, al adición AF se promueve la aglomeración de MoO₃ en la boca de los poros (DRX de polvos y DRX ab), ocasionando la obtención de partículas de Mo con temperatura mayor de reducción (RTP) y dispersión menor (ERD) que en el catalizador NiMo. En contraste, la adición de AC en la muestra NiMoAC permite obtener a las especies de Mo en estado oxidado (DRX y ERD) y sulfurado (METAR) con la dispersión mayor.

Los resultados de actividad muestran que el catalizador NiMoAC presentó la actividad catalítica mayor (k) para la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT, entre los catalizadores NiMo de esta sección. Lo anterior, fue debido a que el catalizador NiMoAC presentó capacidad alta para hidrogenar a los compuestos tipo DBT.

Con base en los resultados de esta sección, se decidió utilizar AC durante la preparación de los catalizadores de HDS de las siguientes secciones.

7

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE ÁCIDO CÍTRICO EN CATALIZADORES NiMo/SBA-15

En este capítulo, se muestran los resultados de caracterización del soporte SBA-15 y de los catalizadores bimetálicos NiMoAC(X)/SBA-15, preparados con diferentes cantidades de ácido cítrico (X = 0.5, 1.0, 1.3, 1.5 y 2.0).

El soporte SBA-15 y los catalizadores NiMoAC(X) fueron sintetizados de acuerdo al desarrollo experimental de las secciones 5.1 y 5.2. En particular en esta sección, se prepararon disoluciones acuosas con RM Mo:AC = 1:X, donde X es igual con 0, 0.5, 1.0, 1.3, 1.5 y 2.0.

Los catalizadores NiMo serán denotados en función de la cantidad de AC utilizada, De acuerdo a la nomenclatura que se muestra en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1 Nomenclatura de catalizadores NiMoAC(X)/SBA-15.

Catalizador de NiMo	X	Nomenclatura
NiMo/SBA-15	0	NiMo
NiMoAC(0.5)/SBA-15	0.5	NiMoAC(0.5)
NiMoAC(1.0)/SBA-15	1.0	NiMoAC(1.0)
NiMoAC(1.3)/SBA-15	1.3	NiMoAC(1.3)
NiMoAC(1.5)/SBA-15	1.5	NiMoAC(1.5)
NiMoAC(2.0)/SBA-15	2.0	NiMoAC(2.0)

En este capítulo se incluyen los resultados de la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores NiMoAC(X) preparadas con ácido cítrico en la HDS simultánea de los compuestos azufrados DBT y 4,6-DMDBT.

7.1 Resultados de caracterización

7.1.1 Fisorción de nitrógeno

En la Figura 7.1, se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para soporte y catalizadores NiMo. De acuerdo a la IUPAC, las isothermas de todas las muestras son de tipo IV con histéresis H1, relacionada con materiales mesoporosos con poros cilíndricos de tamaño uniforme.

En las isothermas de los catalizadores NiMo independientemente de la cantidad de AC utilizada, se observa que la forma característica de la isoterma e histéresis del soporte SBA-15, se conserva. El resultado anterior, indica que la estructura de poros del soporte no resultó alterada por la adición de ácido cítrico en la etapa de preparación de los catalizadores. Sin embargo, se observó que tras depositar los metales Ni y Mo sobre la superficie del soporte, el volumen adsorbido de N₂ disminuyó significativamente para todos los catalizadores en comparación con el volumen adsorbido del soporte.

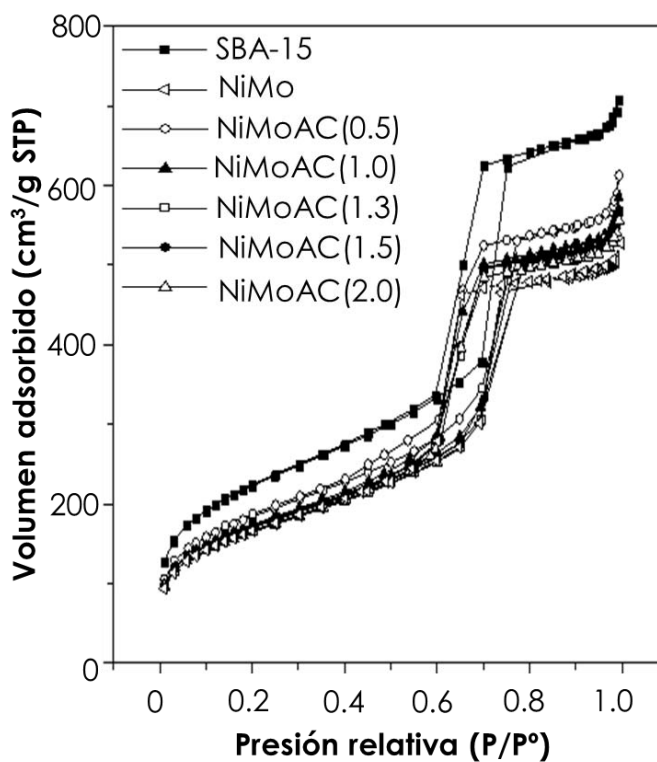


Figura 7.1 Isothermas de adsorción-desorción para el soporte y los catalizadores NiMoAC(X).

Se observa que a cantidad mayor de AC se obtienen catalizadores que adsorben cantidad menor de N₂, así el catalizador preparado con la RM menor (1:0.5 entre Mo y AC) es la muestra que presentó la menor disminución de volumen adsorbido de nitrógeno con respecto al soporte.

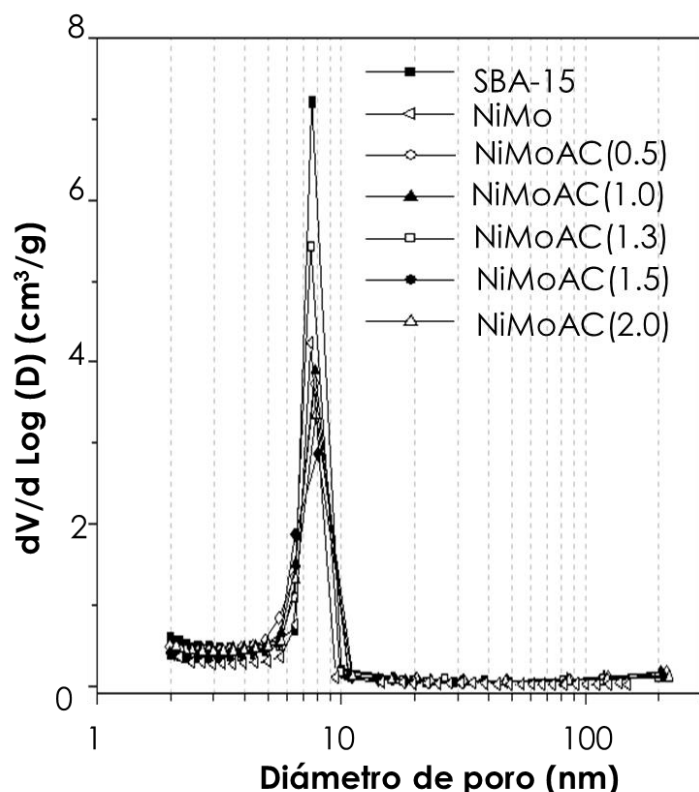


Figura 7.2 Distribuciones de tamaño de poro de adsorción para el soporte y los catalizadores NiMoAC(X).

Las distribuciones de tamaño de poro de adsorción para el soporte y los catalizadores NiMoAC(X) se muestran en la Figura 7.2. Se observa, que en todos los catalizadores independientemente de la cantidad de AC utilizada, la distribución de tamaño de poros es monomodal y homogénea entre 5-10 nm centrada en 7.8 nm.

La adición de AC en ningún caso modificó el tamaño de los poros del soporte. Este resultado indica, que el método de coimpregnación incipiente es útil para la preparación de catalizadores NiMo, debido a que permite preservar las características primarias del soporte.

Sin embargo, una clara disminución en la intensidad de la señal principal se observa en todas las distribuciones de tamaño de poros de los catalizadores. Lo anterior se debe a que las especies de Ni y Mo fueron depositadas sobre la superficie del soporte.

También se determinaron para el soporte y los catalizadores NiMoAC, los valores de las características texturales área superficial específica (S_{BET}) y de microporos (S_{μ}), volumen de poros (V_p) y de microporos (V_{μ}), diámetro de adsorción (D_{ads}) y desorción (D_{des}), que se enlistan en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2 Características texturales del soporte y catalizadores NiMoAC(X).

Material	S_{BET} [m²/g]	S_μ [m²/g]	V_P [cm³/g]	V_μ [cm³/g]	D_{ads} [nm]	D_{des} [nm]
SBA-15	801	127	1.04	0.049	7.8	5.7
NiMo	598	83	0.78	0.031	7.4	5.6
NiMoAC(0.5)	662	87	0.88	0.033	7.5	5.7
NiMoAC(1.0)	617	76	0.84	0.028	7.5	5.5
NiMoAC(1.3)	614	97	0.83	0.038	7.5	5.5
NiMoAC(1.5)	610	99	0.82	0.038	7.5	5.5
NiMoAC(2.0)	592	90	0.81	0.035	7.5	5.4

Los catalizadores NiMo independientemente de la cantidad de AC utilizada, presentan menor valor en las propiedades específicas: S_{BET}, S_μ, V_P y V_μ, en comparación con las características del soporte. Lo anterior está relacionado con el aumento de la densidad de la muestra al impregnar 15 % de óxidos metálicos sobre el soporte.

En particular, se observa que todos los catalizadores preparados con AC presentan mejores características texturales que el catalizador de NiMo preparado sin ácido cítrico, excepto el catalizador NiMoAC(2.0) que presentó área superficial específica menor que el catalizador NiMo.

También se observa que al aumentar la cantidad de ácido cítrico en los catalizadores NiMoAC(X), el área superficial y el volumen de poro disminuyen directamente. Así, los catalizadores NiMoAC(0.5) y NiMoAC(2.0) son los que presentan la mayor y menor S_{BET} y V_P, entre los catalizadores.

7.1.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX ab)

La Figura 7.3 muestra los difractogramas de rayos X del soporte y los catalizadores NiMoAC(X) preparados con diferentes cantidades de ácido cítrico.

Los difractogramas muestran tres reflexiones bien definidas, que se encuentran asociadas a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), presentes en el arreglo hexagonal $p6mm$, de la estructura ordenada del SBA-15.

La posición e intensidad de las reflexiones no se vio afectada después de la coimpregnación de las especies de Mo y Ni sobre el soporte, como se observa en los difractogramas de los catalizadores NiMoAC(X). Este resultado indica que la periodicidad del arreglo hexagonal de poros del soporte SBA-15, se mantuvo.

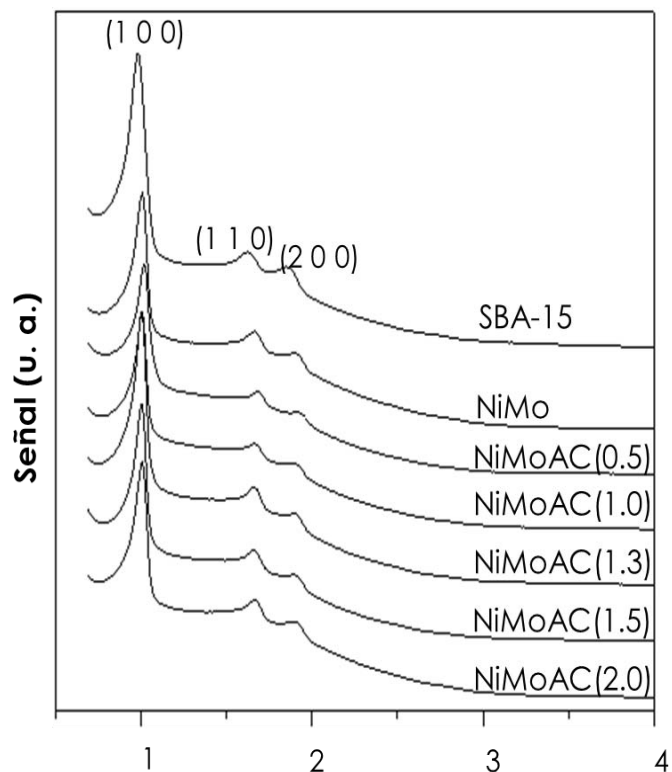


Figura 6.3 Patrones de difracción de ángulos bajos para el soporte y los catalizadores NiMoAC(X).

Tabla 7.3 Parámetros de estructura para SBA-15 y catalizadores NiMoAC(X).

Material	d_{100} [nm]	a_0 [nm]	D_{ads} [nm]	δ [nm]
SBA-15	9.0	10.4	7.8	2.6
NiMo	8.8	10.2	7.4	2.8
NiMoAC(0.5)	8.8	10.2	7.5	2.7
NiMoAC(1.0)	8.8	10.2	7.5	2.7
NiMoAC(1.3)	8.8	10.2	7.5	2.7
NiMoAC(1.5)	8.8	10.2	7.5	2.7
NiMoAC(2.0)	8.8	10.2	7.5	2.7

A partir de la combinación de los resultados de fisisorción de N₂ y DRX ab, se calcularon parámetro de celda (a_0) y espesor de la pared (δ) del soporte y de los catalizadores NiMoAC(X), que se enlistan en la Figura 7.3.

Se observa que tras la impregnación de las especies metálicas sobre el SBA-15, ocurrió un ligero aumento en el valor de δ de 2.6 nm en el soporte a 2.7-2.8 nm en los catalizadores NiMoAC(X). Este resultado, sustenta la primicia de que, los óxidos metálicos fueron depositados en el interior de los mesoporos, provocando un aumento del espesor de la pared de los poros.

7.1.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

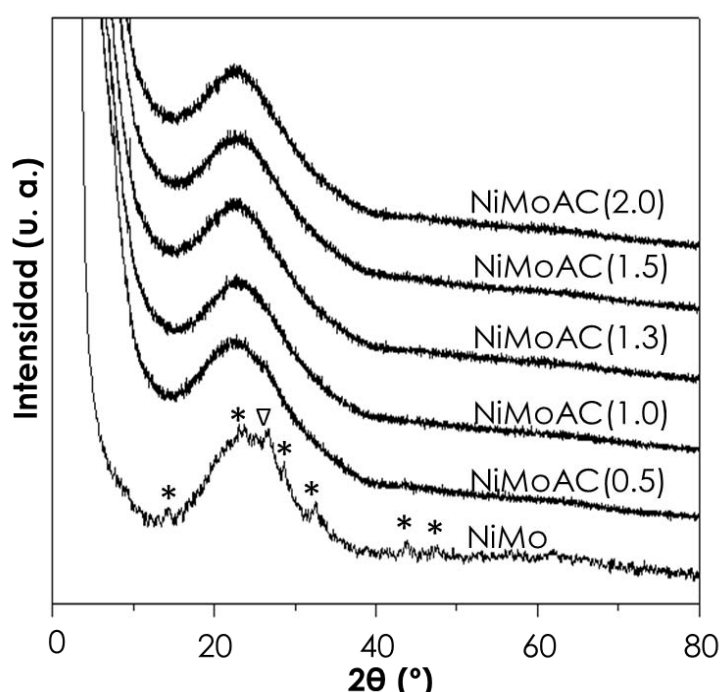


Figura 7.4 Patrones de difracción de rayos X de polvos para el soporte y los catalizadores NiMoAC(X).

La Figura 7.4 muestra los difractogramas de rayos X del SBA-15 y de los catalizadores NiMoAC(X).

Se observa que el difractograma del catalizador NiMo preparado sin AC, es el único que presenta reflexiones. La discusión sobre la asignación de las reflexiones de MoO₃ y NiMoO₄ presentes en el difractograma del catalizador NiMo fue presentada en la sección 6.1.3.

También en la Figura 7.4, se observa que en ningún difractograma de los catalizadores NiMoAC(X), se detectaron señales atribuibles a la presencia de fases cristalinas de óxidos de Mo o Ni con tamaño superior a 50 Å. Este resultado indica que la adición de AC, independientemente de la cantidad utilizada, permite mejorar la dispersión de las especies metálicas sobre el soporte de sílice en comparación con el catalizador NiMo preparado sin ácido cítrico.

7.1.4 Reducción a temperatura programada (RTP)

En la Figuras 7.5, se presentan los termogramas de reducción de los catalizadores NiMoAC(X) en presencia de hidrógeno. Todos los termogramas independientemente de la cantidad de AC utilizada, presentan una señal de reducción con el máximo entre 370-390 °C.

La primera señal es asociada con la primera etapa de reducción de Mo⁶⁺ octaédrico. Todos los termogramas presentan una señal amplia de reducción entre 600-1000 °C, asociada a: 1) la segunda etapa de reducción de Mo octaédrico y 2) la primera etapa de reducción de Mo tetraédrico.

En la Figura 7.5, se aprecia que al utilizar un ácido cítrico en la síntesis del catalizador, permite obtener perfiles de reducción homogéneos y con mayor proporción de Mo octaédrico, en comparación con la señal heterogénea y menos intensa obtenida para el catalizador de NiMo preparado sin AC, en el intervalo de 200-600 °C.

En la Figura 7.5, se muestra que los termogramas de los catalizadores NiMoAC(X), presentan temperatura menor de reducción que el catalizador de referencia NiMo. También, se observa que la temperatura de reducción es función de la cantidad de AC utilizada; al aumentar la cantidad de AC se observa que la temperatura de reducción de las especies de

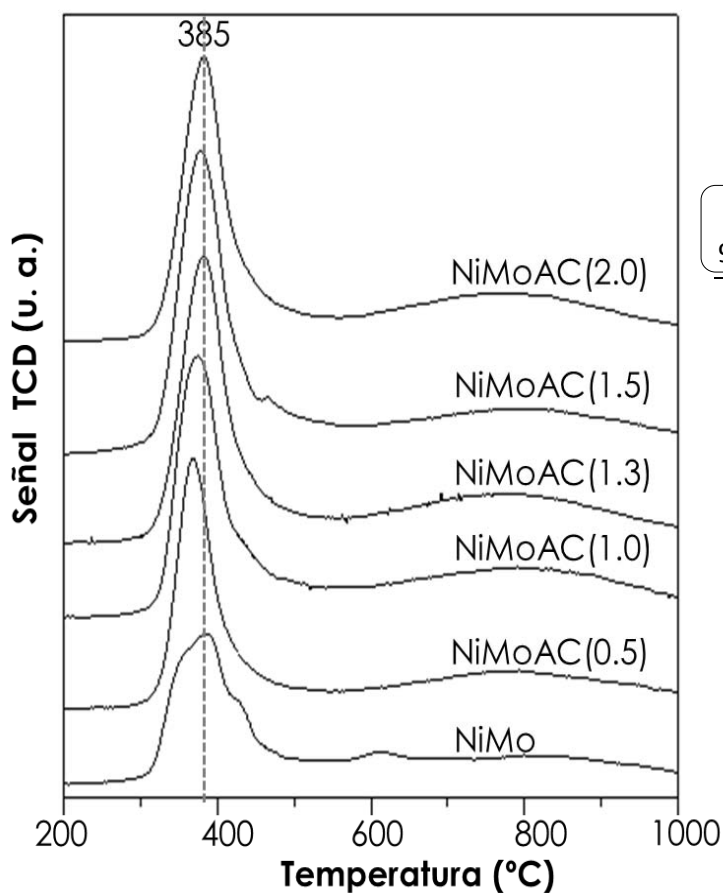


Figura 7.5 Termogramas de reducción de los catalizadores NiMoAC(X).

Mo aumenta de 367 °C en el catalizador NiMoAC(0.5) a 385 °C en el catalizador NiMoAC(2.0), indicando que el grado de aglomeración de estas especies aumenta también.

A partir de la integración del área bajo la curva de los perfiles de reducción, se determinó el consumo de H₂ y el grado de reducción (α) para los catalizadores NiMo (Tabla 7.4). Todas las muestras presentan el consumo mayor de H₂ en el intervalo de 200-600 °C, indicando que presentan cantidad mayor de especies de Mo octaédrico, que posteriormente darán pie a la formación de la fase activa MoS₂ durante la etapa de activación.

Tabla 7.4 Consumo de hidrógeno para los catalizadores NiMo.

Catalizador	Consumo de H ₂ [mL/g]		α *
	200-600 °C	600-1000 °C	
NiMo	28.70	12.60	0.64
NiMoAC(0.5)	32.60	24.72	0.88
NiMoAC(1.0)	35.04	20.89	0.86
NiMoAC(1.3)	35.51	20.57	0.86
NiMoAC(1.5)	32.44	18.98	0.79
NiMoAC(2.0)	27.74	19.42	0.73

* α : Grado de reducción.

Con estos resultados de grado de reducción (α) de la Tabla 7.4, se confirmó que la adición de AC permite aumentar entre 14-38 % la cantidad de especies de molibdeno reducibles en los catalizadores NiMoAC(X), sintetizados con diferentes cantidades de AC.

En la serie de catalizadores NiMoAC(X) se observa que a medida que la cantidad de AC aumenta, la cantidad de especie de Mo octaédrico aumenta también, hasta alcanzar un máximo en la RM Mo:AC=1.0:1.3. Posteriormente, se observa una disminución en las especies de Mo octaédrico, siendo el catalizador NiMoAC(2.0), el que presenta la cantidad menor de especies útiles en la reacción de HDS, el grado de reducción

menor (α) y la temperatura mayor de reducción de esta serie de catalizadores NiMoAC(X).

El catalizador de NiMo preparado con AC con RM Mo:AC=1.0:1.3, es el que presenta la cantidad mayor de especies reducibles en el intervalo de 200-600 °C, por lo que se espera que presente actividad catalítica alta en la reacción de hidrodesulfuración.

7.1.5 Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) UV-vis

Los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores NiMoAC(X), se muestran en la Figura 7.6. La banda de absorción relacionada con la transferencia de carga del ligando O^{2-} al metal Mo^{6+} está localizada en la región de 200 a 360 nm. La posición exacta de esta banda muestra la coordinación y grado de aglomeración de las especies de Mo.

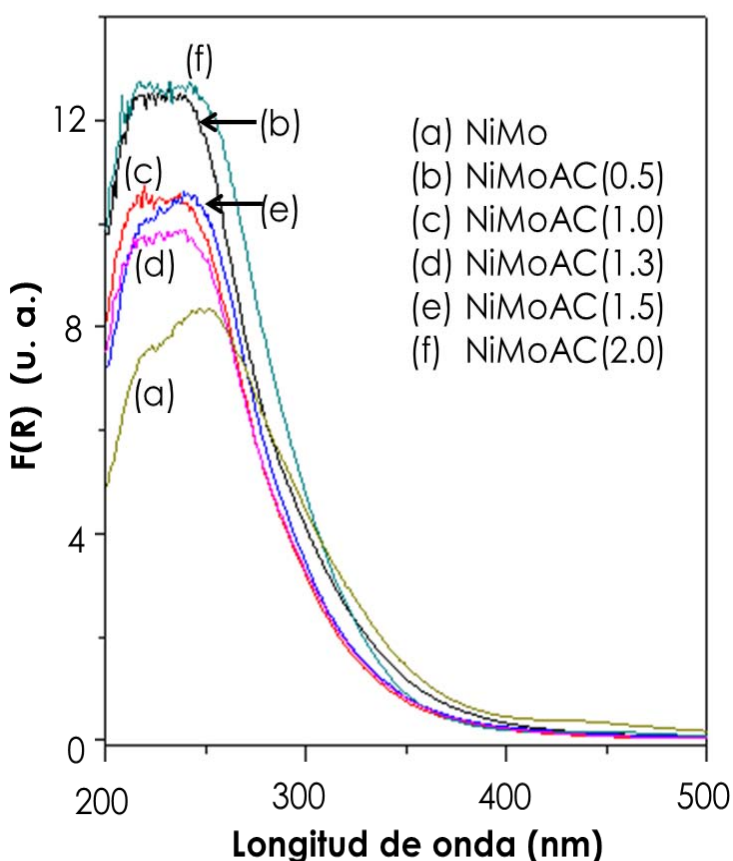


Figura 7.6 Espectroscopía de reflectancia difusa de los catalizadores NiMoAC(X).

Las especies aisladas de Mo^{6+} en coordinación tetraédrica muestran una banda de absorción en 250 nm, mientras que para las especies de polimolibdatos en coordinación octaédrica, la banda de absorción es observada entre 260-330 nm, dependiendo del grado de aglomeración de estas especies.

Ambos tipos de especies de Mo^{6+} muestran una segunda banda de absorción en 220 nm.

La asignación de las bandas del espectro del catalizador de referencia NiMo preparado sin AC,

fue discutida en la sección 6.1.5, donde se observó que este espectro presenta una distribución heterogénea de especies de Mo en coordinación octaédrica y tetraédrica. Al utilizar AC en la preparación del catalizador, se obtiene un espectro con distribución de especies más homogéneo aunado a un aumento en la banda de especies octaédricas. Este resultado se encuentra en concordancia con los obtenidos en RTP.

En la Figura 6.7, se muestran los espectros de reflectancia difusa para la serie de catalizadores preparados con diferentes cantidades de ácido cítrico, NiMoAC(X). Se observa que todos presentan bordes de absorción entre 300-350 nm. Este intervalo se encuentra localizado en valores menores de longitud de onda al obtenido para el catalizador de NiMo preparado sin AC (375 nm).

A partir de los espectros de reflectancia difusa, se determinó el valor de energía de borde de absorción (E_g) para los catalizadores NiMoAC(X). Los resultados se muestran en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5 Energía de borde para los catalizadores NiMoAC(X).

Catalizador	E_g [eV]
NiMo	3.3
NiMoAC(0.5)	4.0
NiMoAC(1.0)	4.0
NiMoAC(1.3)	4.0
NiMoAC(1.5)	3.9
NiMoAC(2.0)	3.8

Se observa que al adicionar AC independientemente de la cantidad utilizada, se obtienen partículas de Mo con dispersión mayor. Lo anterior se afirma, debido a que los valores de energía de borde de absorción son mayores ($E_g=3.8-4.0$ eV) para los catalizadores NiMoAC(X), en comparación al valor obtenido con el catalizador NiMo, $E_g=3.3$ eV.

También, se observa que los catalizadores preparados con ácido cítrico con RM Mo:AC (X) menor a 1.3, presentan todos E_g de 4.0 eV; indicando la

presencia de especies de Mo con dispersión alta sobre el soporte. Al aumentar la cantidad de AC ($X=1.5$ o 2.0), la dispersión de las especies de Mo disminuye debido a un aumento en el grado de aglomeración de MoO_3 en la superficie del soporte, como se observó también en la técnica RTP de la sección 6.1.4.

7.1.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)

En la Figura 7.7, se muestran las micrografías de transmisión de alta resolución, para los catalizadores $\text{NiMoAC}(X)$. En todas las micrografías se observan sulfuros de Mo conformados por franjas paralelas ubicadas a 6.1 \AA de distancia.

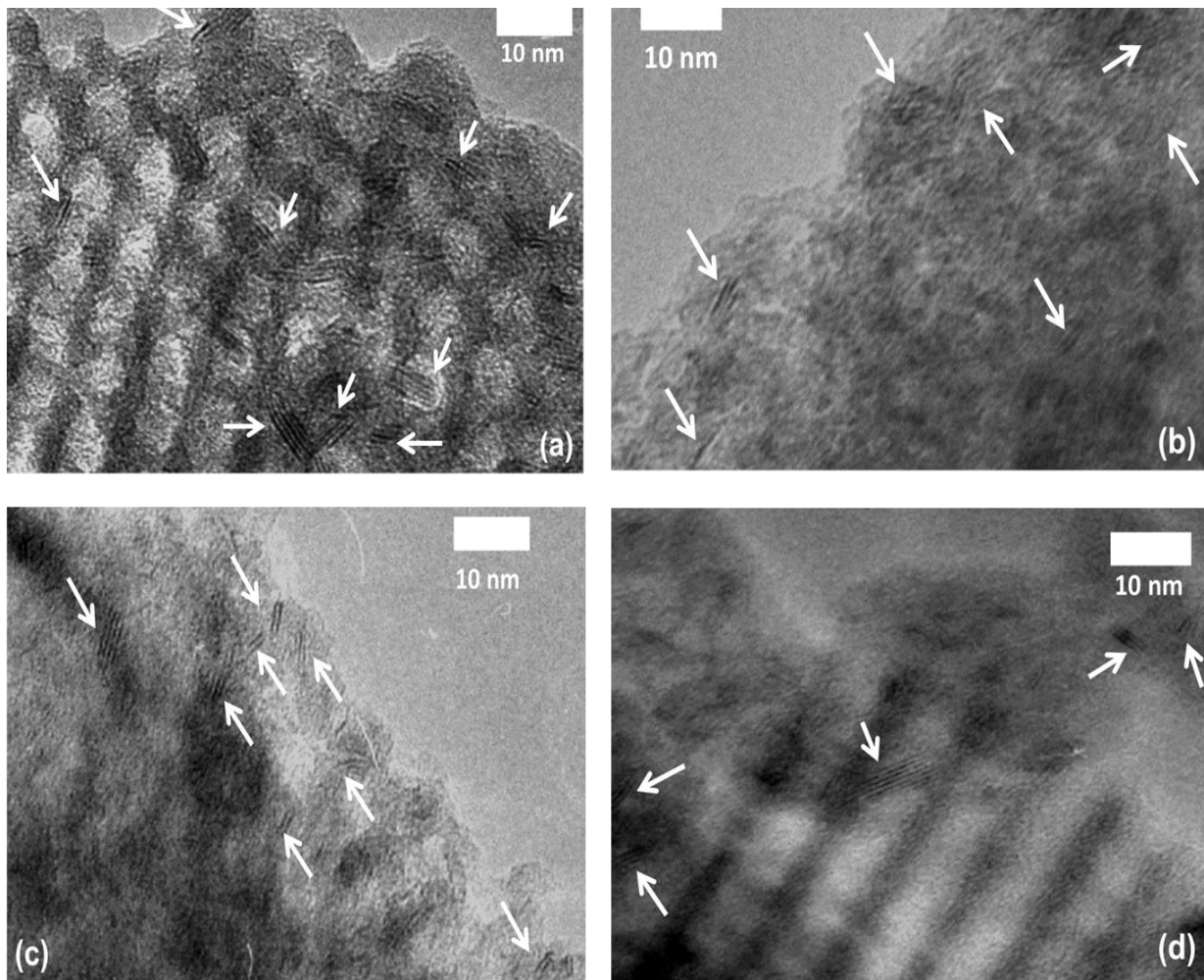


Figura 7.7 Micrografías de los catalizadores **(a)** NiMo, **(b)** NiMoAC(1.0), **(c)** NiMoAC(1.5) y **(d)** NiMoAC(2.0).

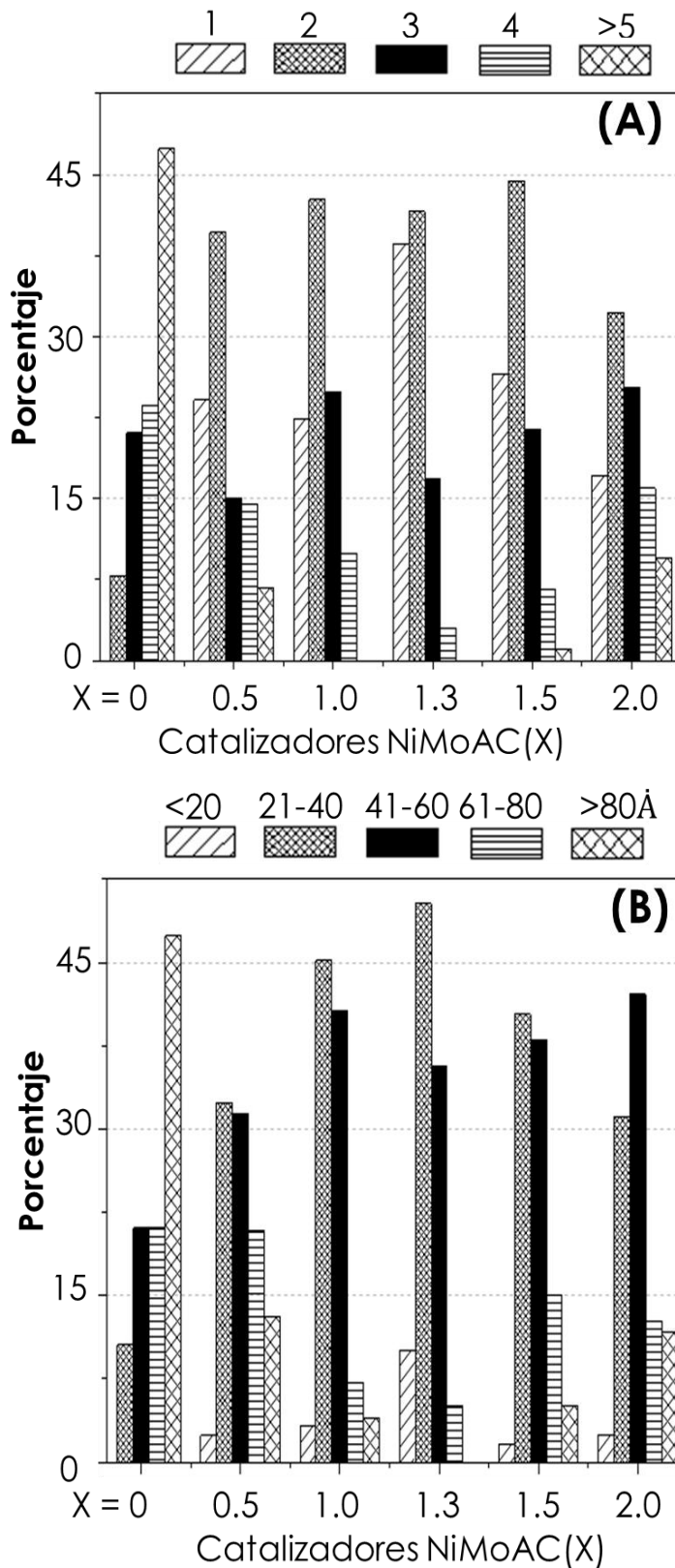


Figura 7.8 Distribuciones de **(A)** apilamiento y **(B)** longitud de MoS₂ para los catalizadores NiMoAC(X).

A partir de la determinación de la morfología de al menos 300 sulfuros, se obtuvieron las distribuciones de apilamiento y longitud de las Figuras 7.8, para los catalizadores NiMoAC(X), preparados con diferentes cantidades de ácido cítrico (X = 0.5, 1.0, 1.3, 1.5 y 2.0).

Las especies sulfuradas del catalizador NiMo preparado sin AC, presentan una distribución heterogénea de tamaño y apilamiento. La mayor cantidad de las especies de MoS₂ presentan longitudes mayores a 80 Å con apilamiento de al menos 5 capas.

En contraste, se observa que la adición de AC, independientemente de la cantidad empleada, repercute en un aumento del porcentaje de sulfuros conformados por menor número de pilas (1-3) y longitud menor (20-60 Å) en comparación con los sulfuros observados en el catalizador NiMo.

A partir de las distribuciones de longitud (L) y número de pilas (N) de las Figuras 7.8, se determinaron los valores promedio de L y N, que se enlistan en la Tabla 7.6. Adicionalmente, se estimó la fracción de Mo, f_M catalíticamente activa en la reacción de HDS. Los valores de f_M .

Tabla 7.6 Valores promedio de longitud y apilamiento para los catalizadores NiMoAC(X).

Catalizador	Longitud [Å]	Apilamiento	f_M
NiMo	71	4.1	0.17
NiMoAC(0.5)	52	2.4	0.23
NiMoAC(1.0)	43	2.2	0.28
NiMoAC(1.3)	37	2.1	0.32
NiMoAC(1.5)	45	2.1	0.26
NiMoAC(2.0)	50	2.7	0.24

Con base en los resultados de la Tabla 7.6, se observa que el catalizador NiMo preparado sin AC, es la muestra que presenta la dispersión menor de las especies de Mo, al presentar la longitud y apilamiento mayores entre los catalizadores NiMo. Mientras que el catalizador NiMoAC(1.3) presenta las especies de Mo con la dispersión mayor, es decir, longitud (37 Å) y apilamiento (2.1), menores.

Los resultados indican que la adición de AC, permite aumentar entre 35 a 88 %, la cantidad de átomos de Mo disponibles en la superficie para la reacción de HDS, siendo el aumento de 88 % en el catalizador NiMoAC(1.3) el más significativo con respecto al catalizador NiMo.

En concordancia con los resultados de ERD y RTP, se observa en la Tabla 7.6 que al utilizar cantidades de AC superiores a 1.3, hay un decremento en el valor de f_M , indicando que hay aglomeración de las partículas de Mo sobre el soporte, siendo el catalizador NiMoAC(2.0) el que presenta a las especies con el grado mayor de aglomeración entre los catalizadores preparados con ácido cítrico.

Finalmente, el catalizador NiMoAC(1.3) es el que presenta la fracción mayor de átomos disponibles de Mo para la reacción de HDS ($f_M=0.32$), indicando que es la muestra que presenta las especies sulfuradas con la dispersión mayor.

7.2 Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores NiMoAC(X) en estado sulfurado, fueron probados en la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT, de acuerdo a la sección 5.4.

En la Tabla 6.6, se muestran los resultados de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, obtenida con cada catalizador a 4 y 8 h de reacción. También se enlista, el tiempo en el que cada catalizador alcanzó el 50 % de conversión (t_{50}) de cada compuesto azufrado.

El catalizador NiMo preparado sin AC, presenta los valores menores de conversiones de DBT (71 %) y 4,6-DMDBT (59 %) a 4 y 8 h de reacción. Al adicionar AC, en la preparación de los catalizadores NiMoAC(X), hay un aumento significativo en el porcentaje de conversión para ambos compuestos azufrados en comparación con el catalizador NiMo. El aumento en la conversión más significativo se obtuvo con el catalizador NiMoAC(1.3).

Tabla 7.7 Conversiones y t_{50} para DBT y 4,6-DMDBT a 4 y 8 h de reacción, para los catalizadores NiMoAC(X).

Catalizador	Conversión [%]				t_{50} [h]	
	DBT		4,6-DMDBT		DBT	4,6-DMDBT
	4 h	8 h	4 h	8 h		
NiMo	30	71	19	59	5.7	7.2
NiMoAC(0.5)	66	95	47	89	3.3	4.3
NiMoAC(1.0)	69	96	54	92	3.0	4.0
NiMoAC(1.3)	78	99	59	95	2.4	3.5
NiMoAC(1.5)	63	94	45	84	3.5	4.6
NiMoAC(2.0)	61	92	41	75	3.6	4.7

Al comparar los catalizadores de la serie NiMoAC(X) con el catalizador NiMo, se observa que los catalizadores, independientemente de la cantidad de AC utilizada, son capaces de desulfurar a ambas moléculas azufradas en porcentajes mayores. Este resultado confirma, que el uso de ácido cítrico durante la preparación de catalizadores es útil para aumentar el porcentaje de remoción de compuestos tipo DBT durante el proceso de HDS. Sin embargo, en la Figura 7.9 se observa que la capacidad para desulfurar estos compuestos es función de la cantidad de AC utilizada y presenta un máximo cuando la cantidad de AC (X) es igual a 1.3. También es posible notar, que al utilizar cantidades mayores a 1.3, ocasionan un decremento en el porcentaje de eliminación de ambos compuestos DBT.

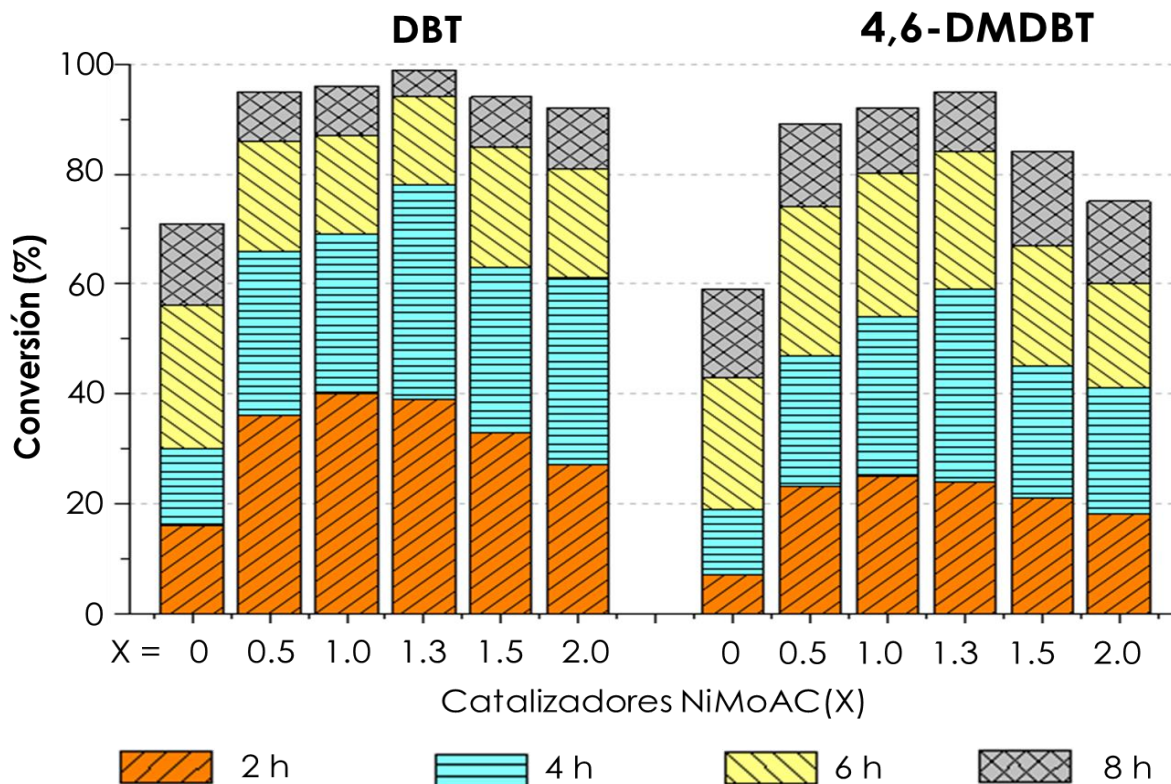


Figura 7.9 Porcentajes de conversiones de DBT y 4,6-DMDBT a 2, 4, 6 y 8 h de reacción para catalizadores NiMoAC(X).

Así, el catalizador NiMoAC(1.3), es el que presenta los valores más altos de conversión (99 % de DBT y 95 % de 4,6-DMDBT) a 8 h de reacción y los tiempos menores en alcanzar 50 % de conversión de DBT y 4,6-DMDBT (t_{50} = 2.4 h y 3.5 h, respectivamente).

A partir de los valores de conversión obtenidos en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT, se determinó el valor del coeficiente de rapidez de reacción de pseudo-primer orden (k) de acuerdo a la sección 5.4. Este parámetro será empleado como medida de la actividad catalítica de los catalizadores NiMo.

En la Tabla 7.8, se muestran los resultados obtenidos para el coeficiente de rapidez de reacción de los compuestos DBT (k_{DBT}) y 4,6-DMDBT ($k_{4,6-DMDBT}$) para los catalizadores NiMoAC(X).

Tabla 7.8 Coeficientes de rapidez de reacción de HDS (k) de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores NiMoAC(X).

Catalizador	$k \times 10^6$ [L/g _{cat} · s]	
	DBT	4,6-DMDBT
NiMo	6.3	3.5
NiMoAC(0.5)	19.2	11.2
NiMoAC(1.0)	21.2	13.6
NiMoAC(1.3)	24.2	14.0
NiMoAC(1.5)	17.6	10.4
NiMoAC(2.0)	16.4	9.2

En general en la Tabla 7.8, se observa que los catalizadores NiMoAC(X) presentan al menos 2.6 veces mayor actividad catalítica que el catalizador NiMo; corroborando que la adición de ácido cítrico, independientemente de la cantidad utilizada, es útil para preparar catalizadores activos en la remoción de compuestos tipo DBT.

En la Figura 7.10 se observa que la actividad catalítica es función de la cantidad de AC utilizada. Así, al utilizar cantidad de AC (X) igual o menor con 1.3, resulta en un aumento de hasta 4 veces de la actividad catalítica obtenida con el catalizador NiMo. También se nota que cantidades superiores a 1.5 de AC, repercute en un decremento de la actividad catalítica del catalizador, siendo el más afectado el catalizador preparado con la cantidad mayor de AC, NiMoAC(2.0).

De acuerdo con la Figura 7.10 independientemente de la molécula azufrada, los catalizadores NiMo fueron ordenados de acuerdo al valor del coeficiente de rapidez (k), como a continuación se muestra: NiMo < NiMoAC(2.0) < NiMoAC(1.5) < NiMoAC(0.5) < NiMoAC(1.0) < NiMoAC(1.3).

La tendencia observada para el coeficiente k , es la misma que se obtuvo para la fracción de átomos f_M obtenida a través de METAR (Tabla 7.6). Este resultado indica que existe una relación directa entre la dispersión de la fase activa (f_M) y la actividad de los catalizadores NiMo (k): a mayor dispersión de las especies sulfuradas, mayor actividad catalítica presentará el catalizador NiMo.

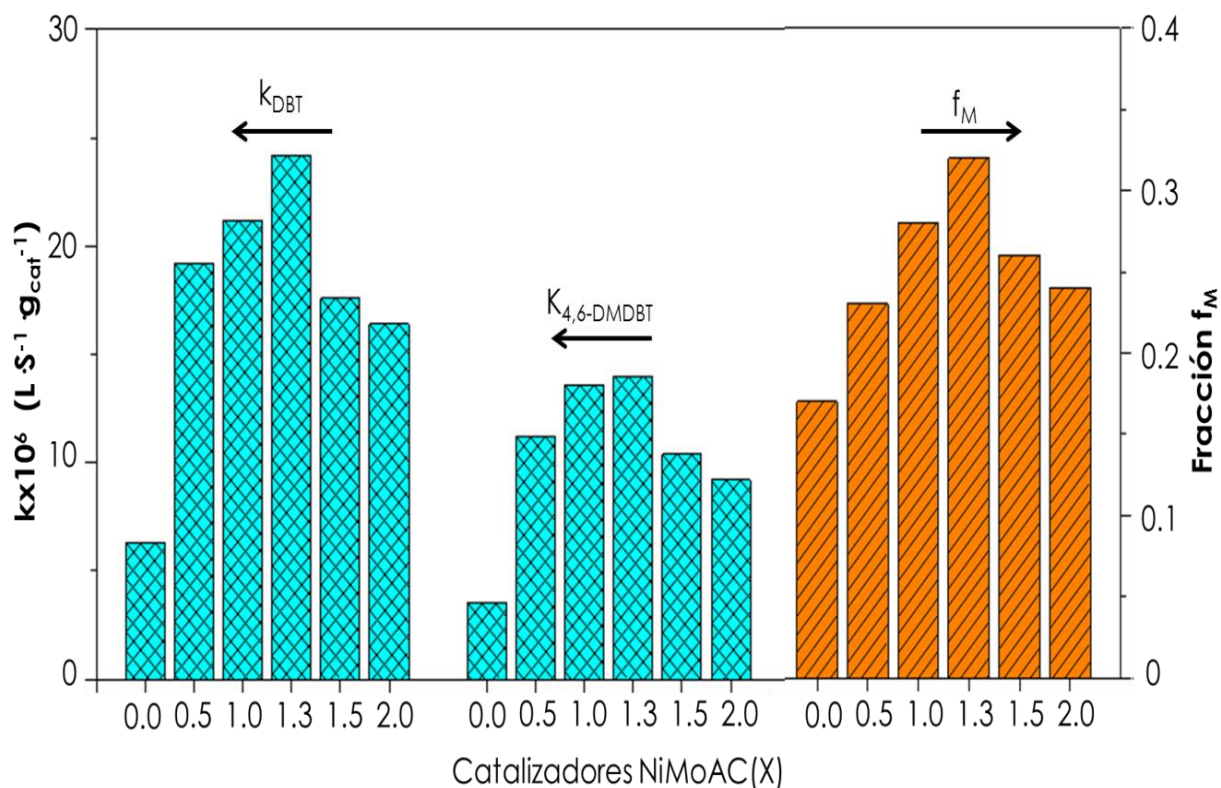


Figura 7.10 Coeficientes de rapidez de reacción de pseudo-primero orden en HDS de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores NiMoAC(X).

Finalmente, el catalizador NiMoAC(1.3) preparado con RM Mo:AC=1:1.3, es el que presenta los valores más altos del coeficiente de rapidez de reacción para ambos compuestos tipo DBT, indicando que este catalizador presenta la actividad catalítica más alta para la remoción simultánea de compuestos tipo DBT con reactividades diferentes en el proceso HDS.

7.3 Relación de productos

Además de la actividad catalítica, se determinó la relación de productos libres de azufre obtenidos en las rutas de HID y DSD, para cada compuesto tipo DBT. En las Tablas 7.9 Y 7.10, se muestran los porcentajes de formación de productos al 50 % de conversión de DBT y 4,6-DMDBT.

Tabla 7.9 Composición de productos obtenidos al 50 % de conversión de DBT con los catalizadores NiMoAC(X).

Catalizador	Formación de productos [%]				Relación
	BF	THDBT	CHB	BCH	CHB/BF
NiMo	49.6	2.8	45.2	2.4	0.91
NiMoAC(0.5)	39.5	4.5	52.6	3.4	1.33
NiMoAC(1.0)	37.3	4.0	55.4	3.3	1.49
NiMoAC(1.3)	41.5	4.6	50.4	3.5	1.21
NiMoAC(1.5)	43.6	5.5	47.3	3.6	1.08
NiMoAC(2.0)	49.6	5.2	42.5	2.7	0.86

En la HDS de DBT, el catalizadores NiMo preparado sin AC mostró porcentaje mayor de formación del producto de la ruta de DSD (BF, 49.6 %) en comparación con el producto formado en la ruta de HID (CHB, 45.2 %). Al agrega AC en la disolución de impregnación, se observó un aumento considerable en la formación de CHB y un decremento en la formación de BF. La producción de ciclohexilbenceno con los catalizadores NiMoAC(X) preparados con cantidades de AC entre 0.5 y 1.5, es mayor a la obtenida con el catalizadores NiMo preparado sin AC.

Por otro lado, la relación de los productos CHB/BF muestra que la adición de AC permite aumentar la capacidad del catalizador para hacer reaccionar al DBT a través de la ruta de hidrogenación; excepto para el catalizador NiMoAC(2.0), que presentó el porcentaje menor de formación de MCHT y el valor menor del cociente CHB/BF entre los catalizadores NiMoAC(X).

En la Tabla 7.10, se muestra la composición de productos para la HDS del 4,6-DMDBT para los catalizadores NiMoAC(X). Se observa que el metilciclohexiltolueno (MCHT), es el producto principal desulfurado en todos los casos. Este resultado está en línea con lo publicado en la literatura [111], sobre la preferencia de este compuesto para reaccionar por la ruta de HID.

Tabla 7.10 Composición de productos obtenidos al 50 % de conversión de 4,6-DMDBT con los catalizadores NiMoAC(X).

Catalizador	Formación de productos [%]					Relación
	DMBF	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMBCH	MCHT/DMBF
NiMo	9.3	19.3	6.6	50.2	14.6	5.4
NiMoAC(0.5)	6.7	16.3	4.6	57.8	14.6	8.5
NiMoAC(1.0)	6.6	12.5	3.8	60.7	16.4	9.2
NiMoAC(1.3)	6.4	12.9	4.9	60.1	15.7	9.4
NiMoAC(1.5)	5.9	13.6	8.6	56.3	15.6	9.5
NiMoAC(2.0)	5.6	11.5	7.0	60.1	15.8	10.7

El catalizador NiMo que presenta el valor menor de producción de MCHT (50.2 %) y el mayor para DMBF (9.3 %). Al adicionar AC, se observa la misma tendencia de los productos de DBT (Tabla 7.9), en donde hay un aumento en el porcentaje de formación del producto de la ruta de HID (MCHT) y un decremento en la formación del producto de la ruta de DSD (DMBF). El cociente de los productos MCHT/DMBF muestra que la función hidrogenante del catalizador NiMo aumenta conforme la cantidad de AC es mayor durante la preparación del catalizador.

De manera adicional, se determinó la relación entre las rutas de HID y DSD para DBT y 4,6-DMDBT, de acuerdo a las ecuaciones 18 y 19 de la sección 5.4. Los resultados del cociente HID/DSD se muestran en la Tabla 7.11.

Los catalizadores NiMo fueron ordenados de forma creciente, de acuerdo a la capacidad que presentaron para hidrogenar al DBT: NiMo \approx NiMoAC(2.0) < NiMoAC(1.5) < NiMoAC(1.3) < NiMoAC(0.5) < NiMoAC(1.0). El

orden contrario, muestra de forma creciente, la capacidad de los catalizadores para desulfurar al DBT vía la ruta de DSD.

Tabla 7.11 Relación de rutas (HID/DSD) para los catalizadores NiMoAC(X) al 50% de conversión de DBT y 4,6-DMDBT.

Catalizador	Relación HID/DSD para	
	DBT	4,6-DMDBT
NiMo	1.02	9.75
NiMoAC(0.5)	1.53	13.93
NiMoAC(1.0)	1.68	14.15
NiMoAC(1.3)	1.41	14.63
NiMoAC(1.5)	1.29	15.95
NiMoAC(2.0)	1.02	16.96

En la Tabla 7.11 se observa que los catalizadores NiMoAC(X) preparados con cantidades entre $0.5 < X < 1.3$, que desulfuraron en más del 95 % al DBT en 8 h de reacción (Tabla 7.7), presentan al menos 40 % mayor capacidad para remover el átomo de azufre del DBT que el catalizador NiMo.

Con respecto al cociente HID/DSD para la molécula 4,6-DMDBT, los catalizadores NiMoAC(X), fueron ordenados de forma creciente, considerando su función hidrogenante: NiMo < NiMoAC(0.5) < NiMoAC(1.0) < NiMoAC(1.3) < NiMoAC(1.5) < NiMoAC(2.0).

Al aumentar la cantidad de AC en la preparación de los catalizadores NiMo, aumenta la cantidad de productos formados vía la ruta de hidrogenación para el 4,6-DMDBT (Tabla 7.11); aunque de acuerdo a los resultados de ERD, RTP y METAR, cantidades superiores a $X=1.3$ de AC, promueven la formación de especies aglomeradas de Mo sobre el soporte con longitud y apilamiento mayores (Tabla 7.6), que son capaces de hidrogenar debido a su morfología pero brindan cantidad menor de átomos disponibles de Mo en la fase activa sulfurada (f_M , Tabla 7.6), ocasionando así un decremento en la actividad catalítica (k , Tabla 7.8) de los catalizadores NiMoAC(1.5) y NiMoAC(2.0).

7.4 Análisis de resultados

Para la serie de catalizadores NiMoAC(X), se observó que las características en estado oxidado y sulfurado, así como la actividad catalítica de los catalizadores NiMoAC(X) es función de la cantidad de AC empleada en la preparación y que presenta un valor óptimo en X=1.3, donde se tiene a temperaturas bajas la reducción mayor de Mo⁶⁺ octaédrico (RTP), la dispersión mayor en las especies de Mo oxidadas y sulfuradas (E_g y f_M) y el mejor desempeño catalítico (k) entre los catalizadores NiMoAC(X).

Mientras que los catalizadores NiMoAC(1.5) y NiMoAC(2.0), preparados con las cantidades más altas de AC, mostraron temperatura de reducción mayor y dispersión de la fase activa menor, debido a la aglomeración de especies de Mo que se observó en estas muestras (RTP, ERD y METAR) y por tanto una actividad catalítica menor que en el catalizador NiMoAC(1.3).

Los resultados de caracterización apoyan que la adición de AC con RM Mo:AC=1.0:1.3, son las condiciones de síntesis óptimas para desarrollar un catalizador de HDS cuyas especies sulfuradas presenten dispersión alta (f_M) y morfología apropiada (L y N) para promover prioritariamente la hidrogenación de los compuestos azufrados.

Finalmente, los resultados de esta sección muestran, que además de poseer habilidad hidrogenante alta, los catalizadores de NiMoAC(X)/SBA-15 para hidrodeshulfuración también deben de presentar fase activa con dispersión alta (e.g. tamaño y número de pilas promedio de 35-45 Å y 2.0-2.2 pilas), para resultar activos en la HDS de compuestos refractarios, por lo que el catalizador que cumple ambos requisitos es el catalizador NiMoAC(1.3), que resultó ser el más activo.

Con base en los resultados de esta sección, se decidió utilizar la cantidad óptima de AC (X=1.3) en la preparación de los catalizadores de las siguientes secciones de estudio.

8 ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES BI- Y TRIMETÁLICOS SOPORTADOS EN SBA-15

En este capítulo, se muestran los resultados de caracterización del soporte SBA-15 y de los catalizadores bimetálicos (NiMo y NiW) y trimetálicos (NiMoW y NiMo-NiW) preparados con AC sobre SBA-15.

113

El soporte SBA-15 y los catalizadores bi- y trimetálicos fueron sintetizados de acuerdo al desarrollo experimental de las secciones 5.1 y 5.3.

Para ello, se prepararon disoluciones acuosas con AC, manteniendo constante la relación molar 1.0:1.3 entre (Mo+W):AC. La carga total de (Mo+W) en todas las disoluciones fue de 8.3×10^{-4} mol por gramo de soporte. A la disolución de impregnación además de adicionar AC se agregó la cantidad requerida de NH_4OH para alcanzar el valor de $\text{pH}=9$.

También, se preparó la muestra trimetálica NiMo-NiW, a partir de la mezcla mecánica de masas iguales de los catalizadores calcinados NiMo y NiW. La composición química de esta muestra de referencia es equivalente a la presente en el catalizador trimetálico NiMoW (relación molar 1:1 entre Mo:W).

Los catalizadores bi- y trimetálicos serán denotados de acuerdo a la nomenclatura de la Tabla 8.1.

Tabla 8.1 Nomenclatura de catalizadores bi- y trimetálicos soportados en SBA-15.

Catalizador	Nomenclatura
NiMoAC/SBA-15	NiMo
NiMoWAC/SBA-15	NiMoW
NiMoAC-NiWAC/SBA-15	NiMo-NiW
NiW-AC/SBA-15	NiW

Así mismo, se incluyen los resultados de la evaluación de la actividad catalítica de las formulaciones en la hidrodesulfuración simultánea de DBT y 4,6-DMDBT en ausencia (HDS) y presencia de naftaleno (HDS+HDA).

8.1 Resultados de caracterización

8.1.1 Fisorción de nitrógeno

En la Figura 8.1, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para el soporte SBA-15 y catalizadores. De acuerdo a la IUPAC, la forma de la isoterma de todas las muestras es de tipo IV con histéresis H1, relacionada con materiales mesoporosos con poros cilíndricos de tamaño uniforme.

En las isotermas de los catalizadores, se observa que la forma característica de la isoterma de adsorción-desorción e histéresis del soporte SBA-15, se conserva. Lo anterior confirma que la estructura de poros del soporte se conserva en todos los catalizadores. Sin embargo, se observó que tras depositar los metales Ni, Mo o W

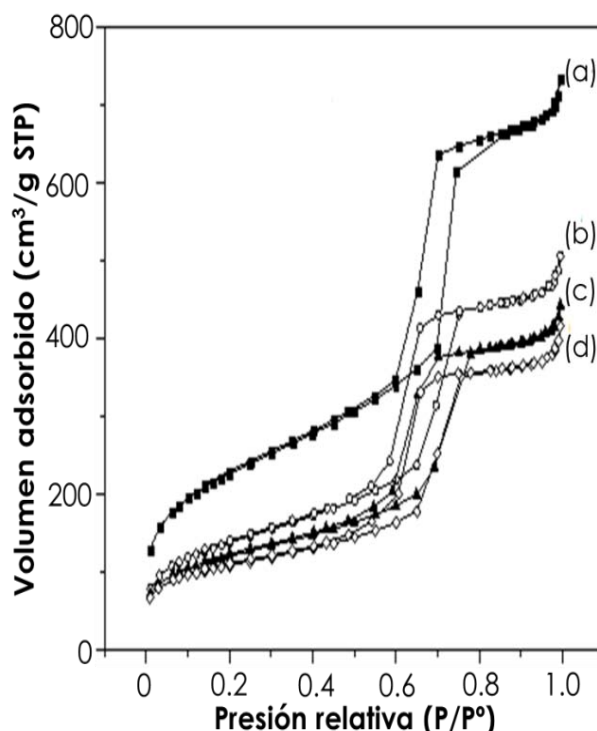


Figura 8.1 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para (a) soporte SBA-15 y los catalizadores (b) NiMo, (c) NiMoW y (d) NiW.

sobre la superficie del soporte, el volumen adsorbido de nitrógeno disminuyó significativamente para los catalizadores en comparación con el volumen adsorbido con el soporte.

En la Figura 8.1, se observa que las isotermas de los catalizadores soportados en SBA-15, presentan diferencias de volumen adsorbido entre sí. El catalizador bimetálico NiMo, presenta el volumen adsorbido mayor, mientras que a medida que la cantidad de W aumenta en la composición del catalizador, la cantidad de nitrógeno adsorbido disminuye, así el catalizador que presenta el volumen adsorbido menor es el NiW.

En la Figura 8.2, se muestran las distribuciones de tamaño de poro de adsorción y desorción para el soporte y los catalizadores. Se observa, que para todos los materiales la distribución de tamaño de poro es monomodal y homogénea centrada en 7.8 nm para la adsorción (Figura 8.2A) y 5.9 nm para la desorción (Figura 8.2B).

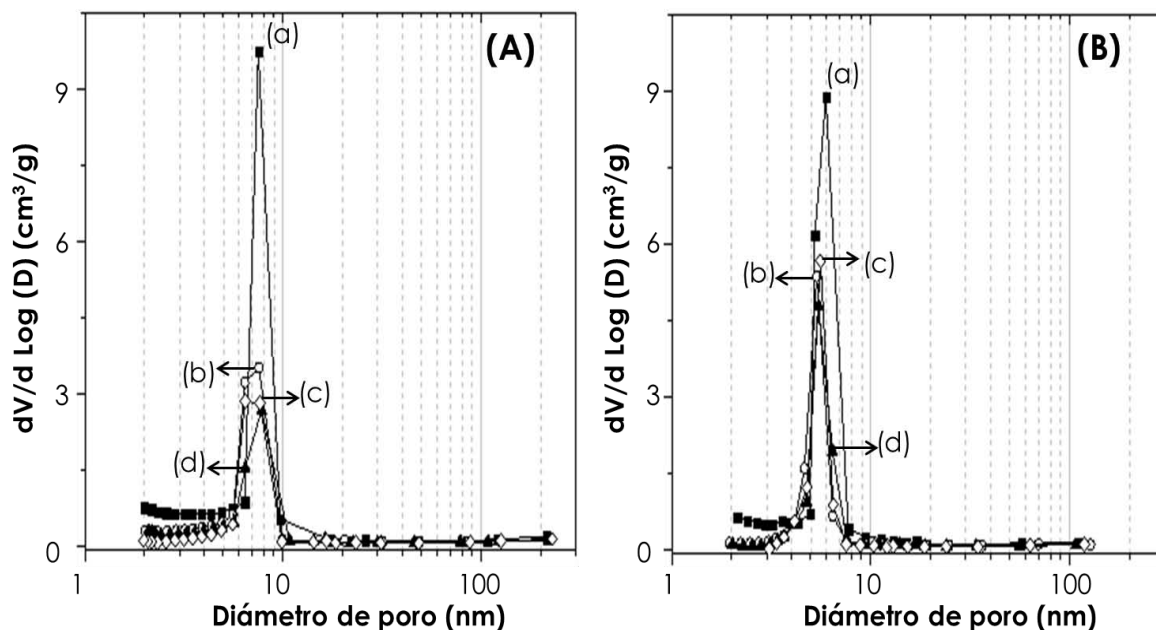


Figura 8.2 Distribuciones de tamaño de poro de **(A)** adsorción y **(B)** desorción para **(a)** SBA-15 y catalizadores **(b)** NiMo, **(c)** NiMoW y **(d)** NiW.

Sin embargo, una clara disminución en la intensidad de la señal principal se observa en todas las distribuciones de poro de los catalizadores. Esto es debido a que las especies de Ni, Mo o W fueron depositadas dentro de los mesoporos del soporte, repercutiendo en un taponamiento parcial de los poros.

También, se determinó para el soporte y los catalizadores bi- y trimetálicos, los valores de área superficial específica (S_{BET}) y de microporos (S_{μ}), volumen de poros (V_p) y de microporos (V_{μ}), diámetro de adsorción (D_{ads}) y desorción (D_{des}), que se enlistan en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2 Características texturales del soporte y catalizadores.

Material	S_{BET} [m²/g]	S_{μ} [m²/g]	V_p [cm³/g]	V_{μ} [cm³/g]	D_{ads} [nm]	D_{des} [nm]
SBA-15	759	85	1.00	0.030	7.8	5.9
NiMo	500	58	0.72	0.021	7.6	5.4
NiMoW	434	76	0.64	0.031	7.4	5.5
NiW	387	108	0.59	0.047	7.3	5.6
NiMo-NiW	431	79	0.63	0.033	7.4	5.5

El soporte de sílice SBA-15, presenta área superficial específica de ~ 760 m² por gramo de muestra y 1.00 cm³/g de volumen de poros. También este material presenta la particularidad de tener microporos alojados dentro de los mesoporos, con 85 m²/g de área. Los resultados obtenidos para el soporte, se encuentran en línea con resultados publicados en la literatura [33, 34, 109].

Los catalizadores independientemente de su composición química, presentan valores de S_{BET} , V_p , D_{ads} y D_{des} menores en comparación con las características del soporte de partida. El catalizador NiMo es el que presenta las características texturales mejores entre los catalizadores. A medida que la cantidad de W aumenta en la composición del catalizador, los valores de las características texturales disminuyen, así el catalizador NiW es el que presenta los valores menores.

Cabe mencionar que todos los catalizadores fueron preparados con 8×10^{-4} mol de óxidos (Mo+W) por gramo. Sin embargo como se muestra en la Figura 5.1, existe una diferencia significativa en la composición nominal de los catalizadores, lo que ocasiona que las características texturales varíen con respecto a la composición nominal del catalizador.

En la Tabla 8.2, se observa que a un porcentaje mayor de especies metálicas en el catalizador, la densidad del material aumenta y por tanto sus propiedades específicas disminuyen. Por tanto, los catalizadores NiMoW y NiMo-NiW con composición nominal intermedia (3.0 % de NiO, 6.0 % de MoO₃ y 9.7 % de WO₃), presenta valores de área superficial específica y volumen de poro intermedias entre los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW.

Finalmente, se observa que a medida que la fracción de W aumenta en los catalizadores, los valores de área y volumen de microporos aumentan también, y en particular para la muestra NiW son mayores a los del soporte SBA-15. Esto es debido a la presencia de microporos entre las partículas de W metálico obtenidas después de la etapa de calcinación.

8.1.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX ab)

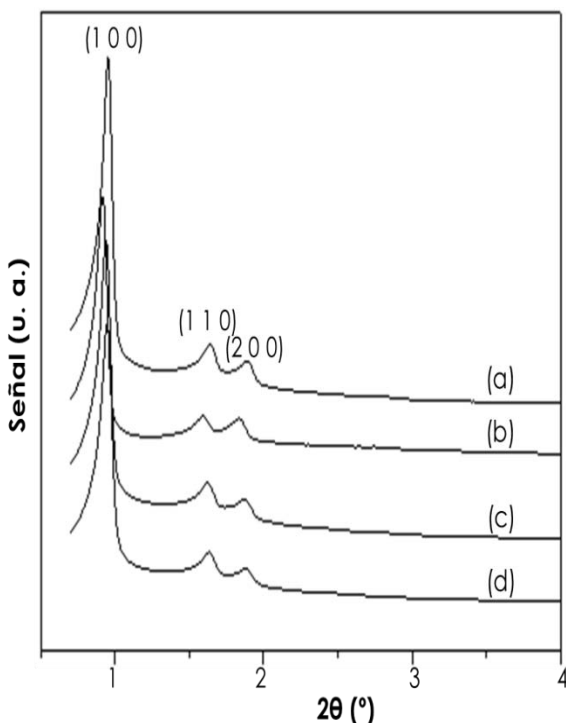


Figura 8.3 Patrones de difracción para **(a)** el soporte SBA-15 y los catalizadores **(b)** NiMo, **(c)** NiMoW y **(d)** NiW.

La Figura 8.3 muestra los difractogramas de rayos X para el soporte SBA-15 y los catalizadores preparados en esta sección. Todos los difractogramas muestran tres reflexiones bien definidas en 1.0°, 1.6° y 1.8° en la escala 2θ.

Las tres reflexiones se encuentran asociadas a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), presentes en el arreglo hexagonal *p6mm*, característico de la estructura ordenada del SBA-15.

La posición de todas las reflexiones y sus intensidades no se vio afectada significativamente después de la coimpregnación de las especies de Mo, W y Ni al soporte, como se observa en los difractogramas de los catalizadores. El resultado anterior

indica que la periodicidad del arreglo hexagonal de poros del soporte, fue preservado en todos los catalizadores.

Al combinar los resultados de fisorción de N₂ y DRX ab, se calcularon: parámetro de celda (a_0) y espesor de la pared (δ) del soporte y de los catalizadores soportados NiMo, NiMoW y NiW, a partir de las ecuaciones 7 y 8 de la sección 4.5.2.

Tabla 8.2 Parámetros de estructura para SBA-15 y catalizadores.

Material	d_{100} [nm]	a_0 [nm]	D_{ads} [nm]	δ [nm]
SBA-15	9.5	11.0	7.8	3.2
NiMo	9.4	10.9	7.6	3.3
NiMoW	9.4	10.9	7.4	3.5
NiW	9.4	10.9	7.3	3.6

Los valores calculados de espesor de pared (δ), muestran que tras la impregnación de los metales en el soporte SBA-15, ocurrió un aumento en el valor de δ de 3.2 nm en el soporte a 3.3-3.6 nm en los catalizadores, como se observa en la Tabla 8.2. Este resultado, sustenta la primicia de que los óxidos metálicos, fueron depositados en el interior de los mesoporos, provocando un aumento del espesor de la pared del soporte.

8.1.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

En la Figura 8.4, se muestran los difractogramas de rayos X de polvos para los catalizadores NiMo, NiMoW y NiW preparados con ácido cítrico a pH básico y soportados en SBA-15.

Todos los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores bi- y trimetálicos soportados en SBA-15, muestran una señal ancha entre 10 y 40° en la escala 2θ , que se atribuye de acuerdo con la literatura a la sílice amorfa del soporte SBA-15 [65].

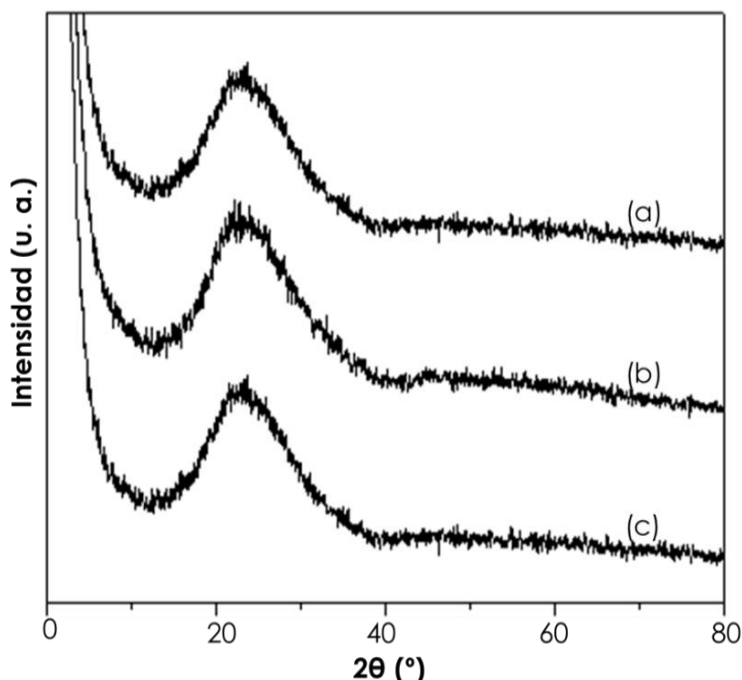


Figura 8.4 Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores **(a)** NiMo, **(b)** NiMoW y **(c)** NiW.

Además en ningún difractograma de rayos X de los catalizadores se detectaron señales atribuibles a la presencia de fases cristalinas de MoO_3 , WO_3 o NiO con tamaño superior a 50 Å. Este resultado indica que se obtuvo una buena dispersión de las especies metálicas sobre el soporte de sílice SBA-15.

8.1.4 Reducción a temperatura programada (RTP)

En la Figura 8.5, se muestran los termogramas de reducción de los catalizadores bi- y trimetálicos: NiMo, NiMoW, NiW y NiMo-NiW. Se observa que a medida que la fracción de tungsteno aumenta en la composición del catalizador, la temperatura de reducción de las especies metálicas aumenta significativamente de 381 °C en el catalizador de NiMo hasta 545 °C en el catalizador NiW. Este resultado muestra que las especies de W presentan temperatura mayor de reducción que las especies de Mo.

En particular, el perfil de reducción del catalizador bimetálico NiMo, presenta dos picos de reducción: la primera señal es la más intensa con máximo en 381 °C, mientras que el segundo pico de intensidad baja se encuentra localizado aproximadamente en 750 °C.

De acuerdo con la literatura [112, 113], el consumo de H_2 en la región de temperatura baja (300-500 °C) está relacionado con la primera etapa de reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} en coordinación octaédrica, con interacción débil con la superficie del SBA-15. La temperatura de reducción de esta

especies de Mo, es considerablemente menor a la temperatura registrada para la reducción de MoO₃ en bulk (600-630 °C) [113]. Este resultado se encuentra en concordancia con los resultados de DRX, en donde se determinó que las especies de Mo se encuentran dispersas sobre el soporte de sílice.

Mientras que el consumo de H₂ entre 500-700 °C, es debido a: 1) la segunda etapa de reducción de Mo⁴⁺ a Mo⁰ en coordinación octaédrica y a la primera etapa de reducción de Mo⁶⁺ en coordinación tetraédrica, con interacción fuerte con el soporte SBA-15 [113].

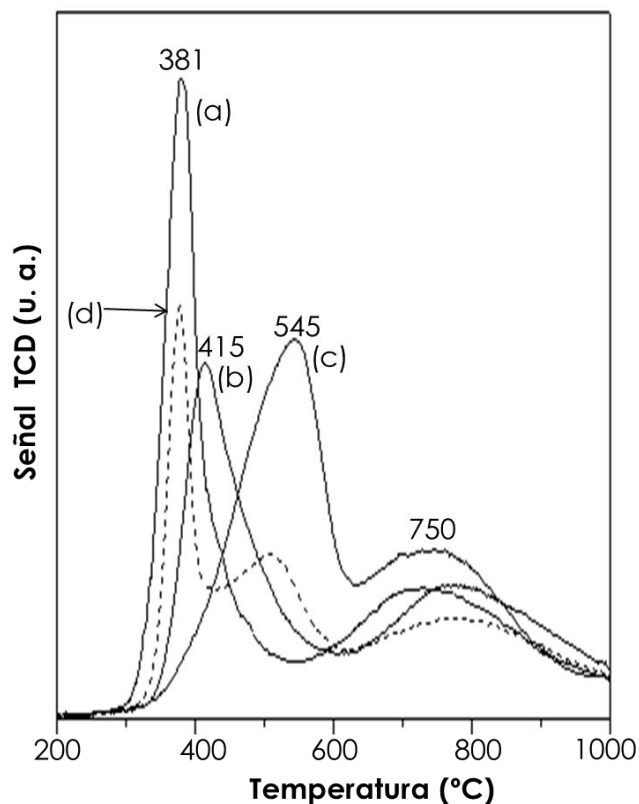


Figura 8.5 Perfiles de reducción de los catalizadores **(a)** NiMo, **(b)** NiMoW, **(c)** NiW y **(d)** NiMo-NiW.

El perfil de RTP del catalizador bimetalico NiW, presentó también dos señales de reducción. La primera etapa se lleva a cabo en un intervalo amplio de temperatura (300-630 °C), con máximo en 545 °C. La segunda etapa de reducción se lleva a cabo desde 630 hasta 1000 °C. En general, se observa que la reducción de las especies de W⁶⁺ octaédrico toma lugar a temperatura significativamente más alta, que la reducción de las especies de Mo⁶⁺ análogos presentes en el catalizador NiMo.

Para el catalizador bimetalico NiW, se observa que el primer pico de reducción es más amplio, que la señal correspondiente a la primera etapa de reducción de Mo octaédrico en el catalizador NiMo. Lo anterior es debido a un carácter más complejo en el proceso de reducción de las especies de tungsteno, que procede a través de diferentes etapas de oxidación.

De acuerdo con la literatura, el WO₃ se reduce a WO_{3-x} (0 < X < 1), donde WO_{3-x} corresponde a una variedad de subóxidos (W₂₀O₅₈, W₁₈O₄₉, W₂₄O₆₈,

entro otros), posteriormente los subóxidos WO_{3-x} se reducen a WO_2 a temperaturas cercanas a $750\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente, la última etapa de reducción se debe principalmente a la reducción de WO_2 a W^0 a temperaturas mayores a $900\text{ }^\circ\text{C}$ [114, 115]. Mientras que la señal de reducción localizada a temperaturas altas ($630\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$), se encuentra asociada con la reducción de W^{6+} en coordinación tetraédrica [115].

El termograma de la mezcla mecánica NiMo-NiW, muestra tres picos de reducción ubicados en aproximadamente 380 , 525 y $760\text{ }^\circ\text{C}$. Estas señales corresponden a la suma de las etapas de reducción de Mo^{6+} y W^{6+} en coordinación octaédrica y tetraédrica, que fueron observadas por separado en las muestras bimetálicas NiMo y NiW.

El perfil de reducción del catalizador trimetálicos NiMoW preparado por coimpregnación, es distinto al termograma de la mezcla mecánica NiMo-NiW. Este termograma presenta dos picos de reducción. La primera señal se encuentra localizada entre 300 y $600\text{ }^\circ\text{C}$, con máximo en $415\text{ }^\circ\text{C}$, relacionada con la primera etapa de reducción de las especies octaédricas de $Mo(W)^{6+}$. La segunda señal es un pico ancho y menos intenso, situado entre $600\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ con un máximo en aproximadamente $750\text{ }^\circ\text{C}$. Esta señal está asociada con: 1) la segunda etapa de reducción de las especies octaédricas de Mo y W y 2) la primera etapa de reducción de las especies de Mo^{6+} y W^{6+} en coordinación tetraédrica y con interacción fuerte con el soporte [112, 113].

A diferencia del perfil de la mezcla mecánica, en el catalizador trimetálico NiMoW, no se observaron señales correspondientes a la reducción separada de Mo^{6+} y W^{6+} , lo que indica que en el catalizador trimetálico, probablemente se formó una fase de óxido mixto de Mo-W.

A partir de la integración del área bajo la curva de los perfiles de reducción, se determinó el consumo de H_2 en dos intervalos de temperatura ($200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$) y el grado de reducción (α) para los catalizadores (Tabla 8.4). Todas las muestras presentan el consumo mayor de H_2 en el intervalo de $200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$. Este resultado, indica que todos los catalizadores presentan la cantidad mayor de especies metálicas reducibles a temperatura baja y que posteriormente darán pie a la formación de la fase activa $Mo(W)S_2$ durante la etapa de activación.

Tabla 8.4 Consumo de hidrógeno para los catalizadores.

Catalizador	Consumo de H ₂ [mL/g]		α^*
	200-600 °C	600-1000 °C	
NiMo	34.81	26.38	0.94
NiMoW	28.72	29.17	0.89
NiW	33.01	28.19	0.94
NiMo-NiW	32.19	27.98	0.93

* α : Grado de reducción.

Finalmente, se observa que todos los catalizadores muestran grados altos de reducción (α) cercanos a 0.9. Este resultado indica que al menos el 90 % de las especies metálicas de Mo y W soportadas en SBA-15, son reducidas en el intervalo de temperatura de 200-1000 °C.

8.1.5 Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) UV-vis

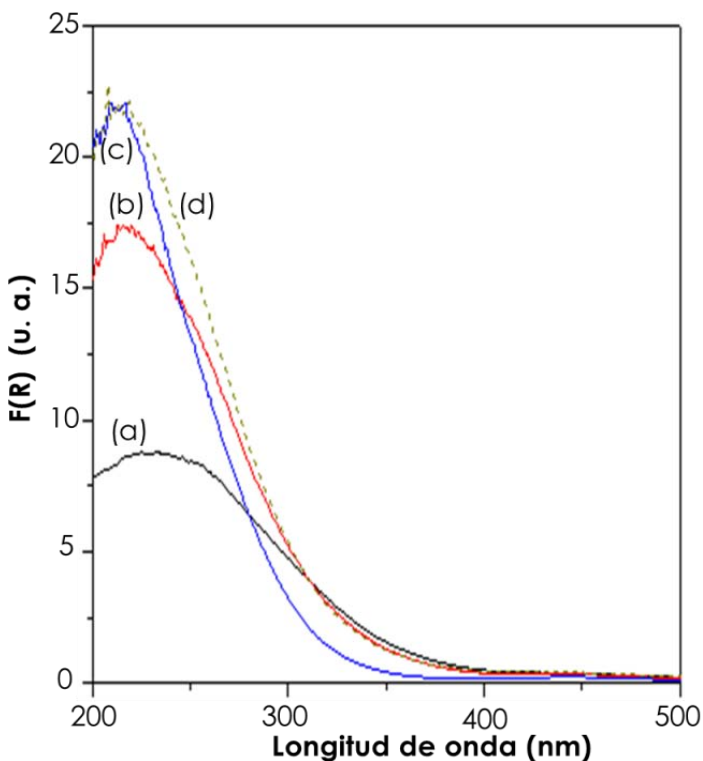


Figura 8.6 Espectros de reflectancia difusa para los catalizadores **(a)** NiMo, **(b)** NiMoW, **(c)** NiW y **(d)** NiMo-NiW.

En la Figura 8.6, se muestran los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores bi- y trimetálicos. La asignación de las bandas de absorción de las especies de Mo octaédrico y tetraédrico fue analizada en la sección 7.1.5.

En el espectro de ERD del catalizador NiMo, se observa la presencia de la mezcla de Mo en coordinación octaédrica y tetraédrica. Este resultado se encuentra de acuerdo con los resultados de RTP de la sección 8.1.4.

A partir de los espectros de reflectancia difusa, se determinó el valor de energía de borde (E_g) para los catalizadores. Los resultados se muestran en la Tabla 8.5. En particular, para el catalizador NiMo se obtuvo un valor de 3.5 eV, que indica que las especies de Mo se encuentran dispersas sobre el soporte SBA-15.

Tabla 8.5 Energía de borde para los catalizadores.

Catalizador	NiMo	NiMoW	NiW	NiMo-NiW
E_g [eV]	3.5	3.8	4.1	3.9

De acuerdo a L. Lizama et. al [109], las bandas con máximos en 250 y 340 nm corresponden a las especies de W en coordinación octaédrica y la banda en 275 nm a las especies de W tetraédrico. Esta asignación indica que la posición de las bandas de absorción de las especies de W^{6+} , se encuentran desplazadas a longitud de onda menor en comparación con las bandas de absorción de las especies de Mo^{6+} .

En la Figura 8.6 se observa que el espectro del catalizador bimetálico NiW, se encuentra conformado por una serie de bandas de absorción traslapadas entre sí, correspondientes a la absorción de las especies de tungsteno en coordinación octaédrica y tetraédrica.

El valor de E_g obtenido para esta muestra fue 4.1 eV, lo que indica una dispersión buena de las especies de tungsteno sobre el soporte de sílice. Este resultado apoya los resultados de DRX de polvos, en donde no se observaron señales de óxidos de W cristalinos sobre la superficie del SBA-15.

Los espectros de ERD para las dos muestras trimetálicas, presentan una mezcla de especies de Mo^{6+} y W^{6+} en coordinación octaédrica y tetraédrica y valores similares de energía de borde ($E_g = 3.8-3.9$ eV). La asignación de las bandas de absorción en estos casos es compleja debido al traslape de las señales de absorción de las especies de Mo y W.

Sin embargo, en la Figura 8.6 es posible observar que estos catalizadores trimetálicos, presentan entre sí diferente proporción de especies de Mo(W) en coordinación octaédrica y tetraédrica, lo que se encuentra en línea con los resultados de RTP.

8.1.6 Espectroscopía Raman

Esta técnica provee información acerca de la estructura superficial de los catalizadores con base en Mo y W [116]. En la Figura 8.7A, se muestran los espectros de Raman para los catalizadores bi- y trimetálicos soportados en SBA-15, mientras que en la Figura 7.7B, se muestra un acercamiento de los espectros en la región de 700 a 1200 cm^{-1} . Los espectros de la Figura 7.7A, muestran una señal en aproximadamente en 487 cm^{-1} , que corresponde al soporte SBA-15 [117]. La señal del soporte no se traslapa con ninguna señal correspondiente a los óxidos metálicos depositados en el soporte, debido que para los óxidos las señales aparecen a valores mayores de frecuencia.

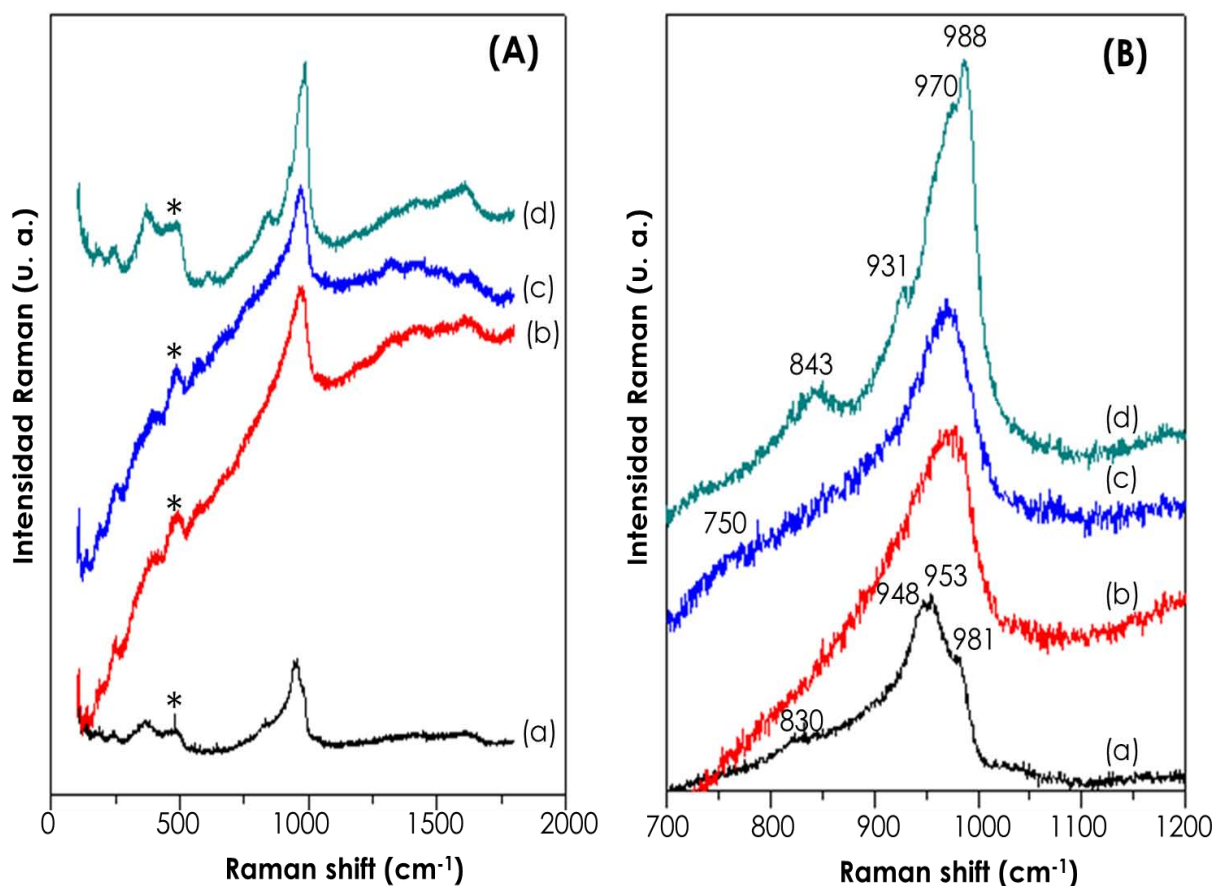


Figura 8.7 (A) Espectros de Raman para los catalizadores **(a)** NiMo, **(b)** NiMoW, **(c)** NiW y **(d)** NiMo-NiW. **(B)** Acercamiento de la región de 700-1200 cm^{-1} de los espectros de los catalizadores.

(*) Señal correspondiente al soporte SBA-15.

En todos los catalizadores, la ausencia de señales en el intervalo de 1040-1060 cm^{-1} , confirma que los iones nitratos provenientes de la sal precursora nitrato de níquel, fueron completamente removidos durante la calcinación de los catalizadores a 500 $^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de aire por 4 h [118]. Los espectros de todos los catalizadores presentan la intensidad mayor en el intervalo de 900-1000 cm^{-1} . El ancho y posición de esta banda es debida a la presencia de especies de Mo y W en diferentes coordinaciones.

En el espectro del catalizador bimetálico NiMo, cuatro señales principales fueron identificadas a 830, 948, 953 y 981 cm^{-1} . Las bandas intensas en 948 y 953 cm^{-1} , son indicio de la presencia de Mo^{6+} octaédrico disperso sobre el soporte SBA-15 [116, 118]. Estas bandas se encuentran relacionadas con la presencia de tramos terminales de $\text{Mo}=\text{O}$ simétricos y antisimétricos en la superficie de especies de polimolibdatos [116]. En particular, la señal en 948 cm^{-1} se encuentra asociada a la presencia de especies de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [118], mientras que la señal en 953 cm^{-1} está relacionada con la presencia de polimolibdatos tipo $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ [118]. De forma adicional, la existencia de especies de NiMoO_4 , cuyas bandas se encuentran reportadas entre 946-958 cm^{-1} , no pueden ser descartadas.

La banda observada alrededor de 830 cm^{-1} es asignada a vibraciones de estiramiento asimétricas entre los enlaces Mo-O-Mo de las especies de Mo octaédrico [118, 119]. La banda de alta frecuencia en 981 cm^{-1} es atribuida a las vibraciones de estiramiento simétricas en la superficie de las especies $\text{Mo}(\text{=O})_2$ [120]. La contribución de las especies de molibdatos de tamaño menor, $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ (932 cm^{-1}) y MoO_4^{2-} (892 y 803 cm^{-1}) [118]. También es posible considerar las bandas localizadas a frecuencia baja, 366 y 244 cm^{-1} , asociadas a las deformaciones de los enlaces Mo-O-Mo en la superficie de los polimolibdatos y a las vibraciones de flexión $\text{Mo}=\text{O}$ en los polimolibdatos $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ o entidades de tamaño menor como $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ [116, 119]. Finalmente, la ausencia de señales definidas en 667, 820 y 996 cm^{-1} características de cristales de MoO_3 , indican alta dispersión de las especies de Mo en el catalizador bimetálico NiMo [116, 119, 120].

Con respecto a las especies de W, en el catalizador NiW se observa una señal ancha con máximo en 970 cm^{-1} . El ancho de la señal indica que está compuesto por la contribución de diferentes especies de W. La señal en 985 cm^{-1} es asignada a las vibraciones de estiramiento simétricas de

especies de $W(=O)_2$ [120], mientras que la banda en 970 cm^{-1} es debida a las vibraciones de estiramiento simétricas $W=O$ presentes en las especies $W_7O_{24}^{6-}$ [90] o a las vibraciones de estiramiento asimétricas de las especies $W(=O)_2$ [121]. Por su parte, la señal en 935 cm^{-1} es debida a las vibraciones de estiramiento simétricas del enlace $W=O$ presente en las especies WO_4^{2-} [90]. Mientras que la señal en 750 cm^{-1} es asignada a las vibraciones asimétricas del enlace $W^{6+}-O$ de las especies $O-W-O$ [90]. Por último, la ausencia de señales en 805 y 712 cm^{-1} , indican que el WO_3 presente en el catalizador bimetalico NiW se encuentra dispersado sobre el soporte [120, 121].

El espectro de la mezcla mecánica NiMo-NiW, muestra como se esperaba una mezcla de las señales observadas por separado en los catalizadores bimetalicos NiMo y NiW. Mientras que el espectro para el catalizador trimetalico NiMoW, presenta únicamente una banda con máximo en 970 cm^{-1} , lo que indica que todas las especies de Mo y W se encuentran bien dispersadas sobre el soporte de sílice.

8.1.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)

La técnica de METAR fue empleada para determinar la morfología (longitud y apilamiento) de la fase activa $Mo(W)S_2$ presente en los catalizadores bi- y trimetalicos en estado sulfurado.

Los catalizadores NiMo, NiMoW y NiW, previo a su análisis de METAR fueron sometidos a una etapa de sulfuración de acuerdo a lo descrito en la sección 5.4.

En la Figura 8.8, se muestran las micrografías de transmisión de alta resolución, para los catalizadores NiMo, NiMoW y NiW preparados con la adición de AC. En las micrografías de METAR, se observa que los sulfuros metalicos de Mo/W se encuentran conformados por franjas paralelas ubicadas a 6.1 \AA de distancia una de otra. Los sulfuros de Mo o W se encuentran señalados en cada micrografía.

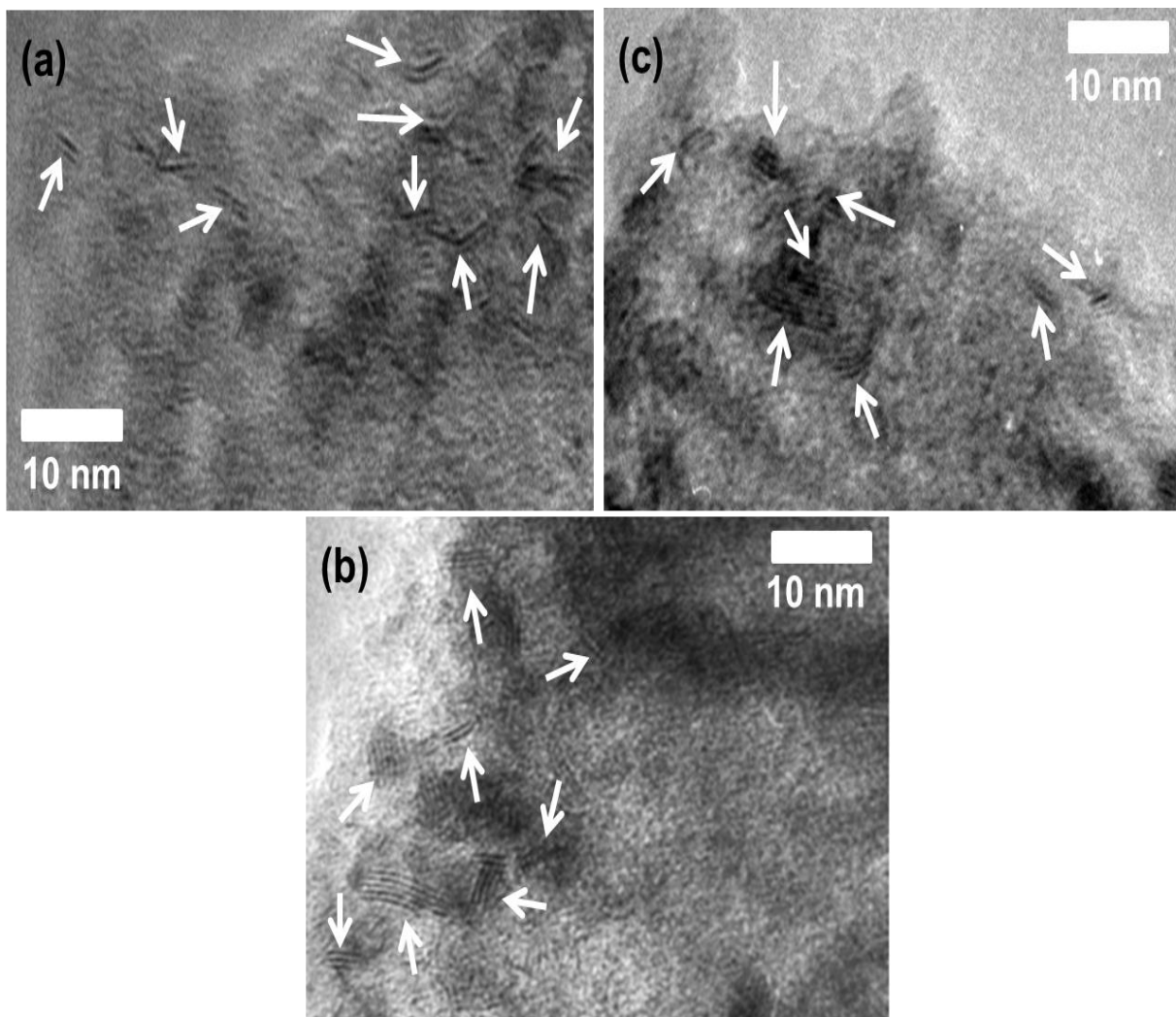


Figura 8.8 Micrografías de los catalizadores **(a)** NiMo, **(b)** NiMoW y **(c)** NiW.

A partir de la determinación de longitud y apilamiento de por lo menos 300 sulfuros, se obtuvieron las distribuciones de apilamiento y longitud, que se muestran en la Figura 8.9 para cada catalizador.

De acuerdo a la Figura 8.9, en el catalizador bimetálico NiMo, se observa la presencia de sulfuros de Mo con pilas de 1 a 5 y con longitud entre 40-80 Å. Mientras que en el catalizador análogo de NiW, se observan especies sulfuradas de WS_2 con longitud menor (40-60 Å), pero con porcentaje mayor de sulfuros con 4 y 5 pilas.

En cuanto al catalizador trimetálico NiMoW, se observa que presenta una mejor dispersión de sulfuros de molibdeno y tungsteno en comparación

con los sulfuros metálicos observados en los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW. El catalizador trimetálico presenta especies sulfuradas con longitud menor a 60 Å y conformados principalmente por 2 y 3 pilas.

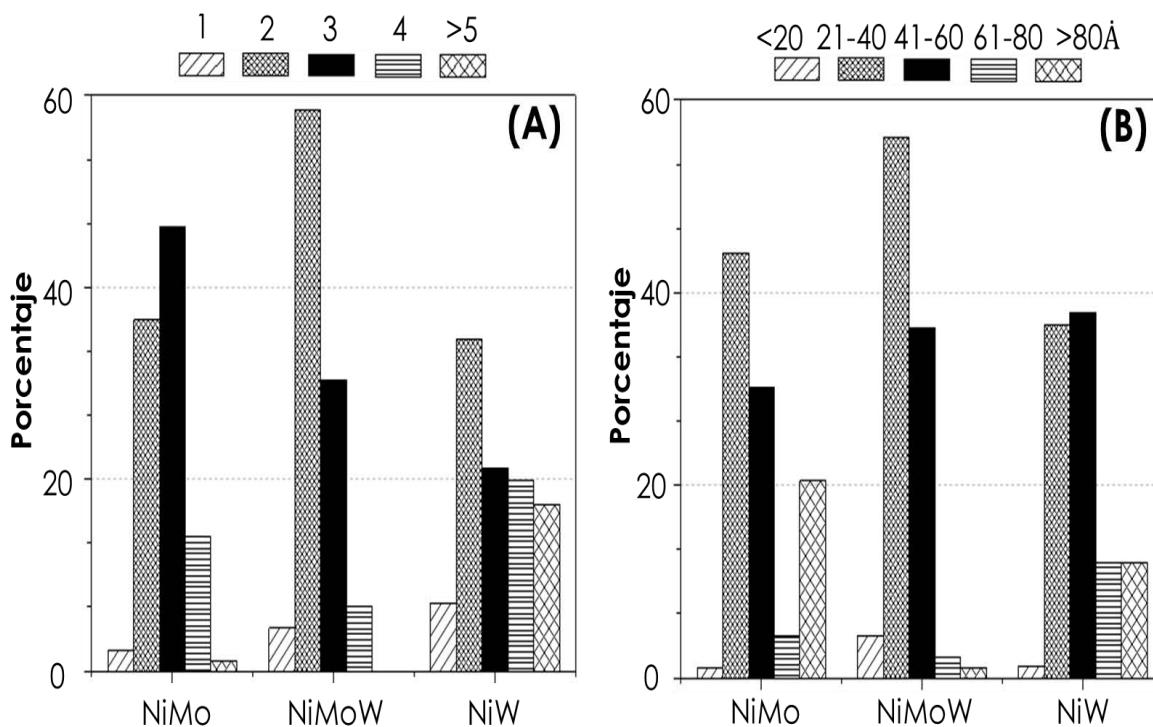


Figura 8.9 Distribuciones de **(A)** apilamiento y **(B)** longitud de Mo(W)S₂ para los catalizadores NiMo, NiMoW y NiW.

A partir de las distribuciones de longitud (L) y número de pilas (N) de la Figura 8.9, se determinaron los valores promedio de L y N, que se enlistan en la Tabla 8.6.

Tabla 8.6 Valores promedio de longitud y apilamiento para los catalizadores.

Catalizador	Longitud [Å]	Apilamiento	f_M
NiMo	59	2.8	0.20
NiMoW	35	2.4	0.33
NiW	47	3.2	0.25
NiMo-NiW	----	----	0.23*

*Valor calculado como el promedio de la f_M de los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW.

Con base en los resultados de la Tabla 8.6, se corrobora que el catalizador trimetálico NiMoW, al presentar las especies de Mo y W con una dispersión mayor, es decir, longitud (35 Å) y apilamiento (2.4), menores en comparación a las presentes en los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW.

Así, los catalizadores fueron ordenados de forma decreciente de acuerdo a la longitud de las especies sulfuradas como a continuación se muestra: NiMo > NiW > NiMoW, mientras que el orden es diferente si se considera el grado de apilamiento de Mo(W)S₂: NiW > NiMo > NiMoW.

Adicionalmente, de acuerdo a las ecuaciones 10-14 de la sección 5.3.7, se estimó la fracción de Mo(W), f_M catalíticamente activa en la reacción de HDS. Los valores de f_M , se reportan en la Tabla 8.6 para los catalizadores bi- y trimetálicos.

La fracción f_M , tiene el valor mayor para el catalizador NiMoW. Lo que está de acuerdo con que presente las especies de Mo(W)S₂ con dispersión mayor entre los catalizadores sintetizados. El resultado anterior indica, que es posible preparar un catalizador de carácter trimetálico, donde los metales Mo, W y Ni conforman en un solo compuesto a la fase NiMoW, que de acuerdo a la Tabla 8.6, el catalizador NiMoW presenta mejor dispersión y fracción mayor de átomos de Mo y W disponibles para la reacción, que en los catalizadores bimetálicos de NiMo y NiW.

8.2 Evaluación de la actividad catalítica

En particular en esta sección, los catalizadores bi- y trimetálicos en estado sulfurado fueron probados en la hidrosulfuración simultánea de DBT y 4,6-DMDBT en ausencia (HDS) y presencia (HDS+HDA) de naftaleno (Naf) en las condiciones de reacción descritas en la sección 5.4.

8.2.1 Reacción de HDS

En la Tabla 8.7, se muestran los resultados de conversión en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT, obtenidos con cada catalizador a 4 y 8 h de reacción. También se enlista, el tiempo en el que cada catalizador alcanzó el 50 % de conversión (t_{50}) para cada dibenzotiofeno probado.

Tabla 8.7 Conversiones de DBT y 4,6-DMDBT a 4 y 8 h de reacción y t_{50} para los catalizadores bi- y trimetálicos.

Catalizador	Conversión [%]				t_{50} [h]	
	DBT		4,6-DMDBT		DBT	4,6-DMDBT
	4 h	8 h	4 h	8 h		
NiMo	46	81	34	71	4.4	5.8
NiMoW	51	88	35	77	3.9	5.6
NiW	47	85	26	68	4.4	6.5
NiMo-NiW	46	83	33	70	4.0	5.9

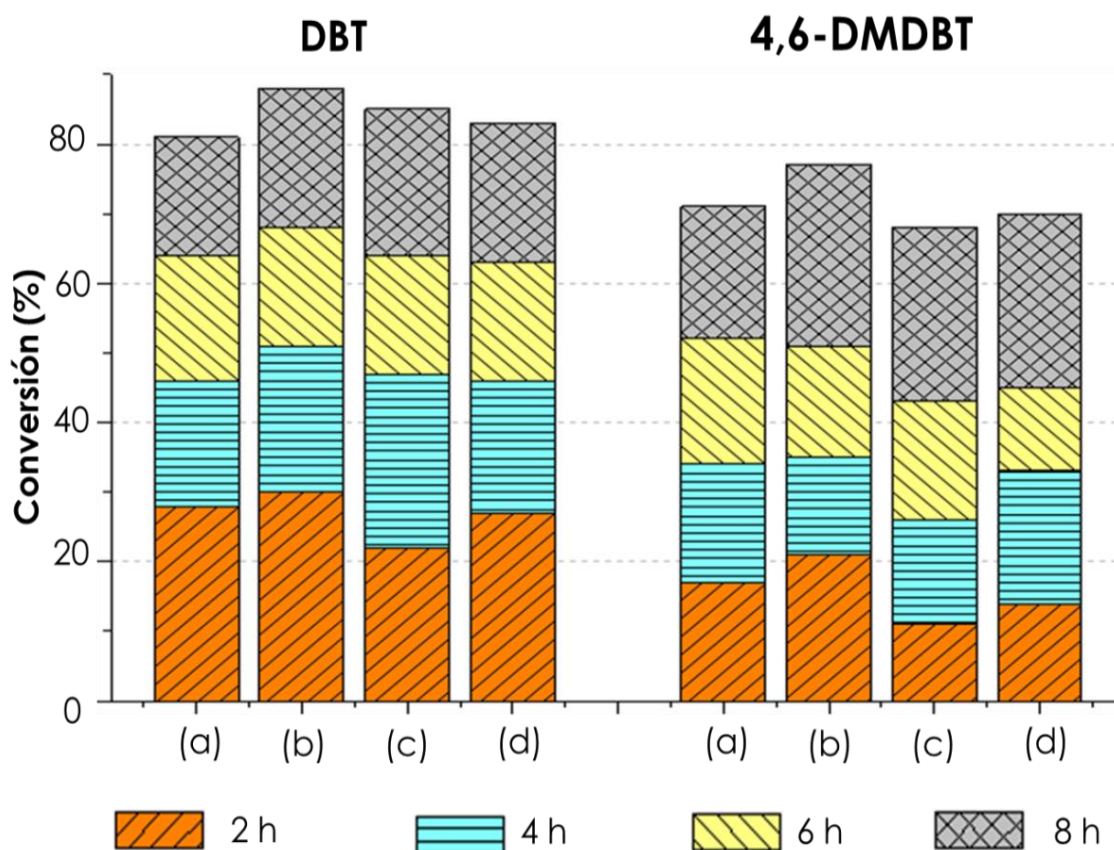


Figura 8.10 Porcentajes de conversiones de DBT y 4,6-DMDBT a 2, 4, 6 y 8 h de reacción para los catalizadores **(a)** NiMo, **(b)** NiMoW, **(c)** NiW y **(d)** NiMo-NiW.

Todos los catalizadores, logran desulfurar al DBT en por lo menos 81 % en 8 h de reacción, mientras que para el 4,6-DMDBT presentan valores menores de conversión (68-77 %), como se observa en la Figura 8.10.

Otro factor a considerar, es que todos los catalizadores bi- y trimetálicos presentan conversión menor para DBT que el catalizador convencional NiMo/ γ -Al₂O₃ (93 % en 8 h), sin embargo presentan conversión mayor con respecto al valor reportado de 56 % de 4,6-DMDBT, obtenido con el catalizador convencional de alúmina [122].

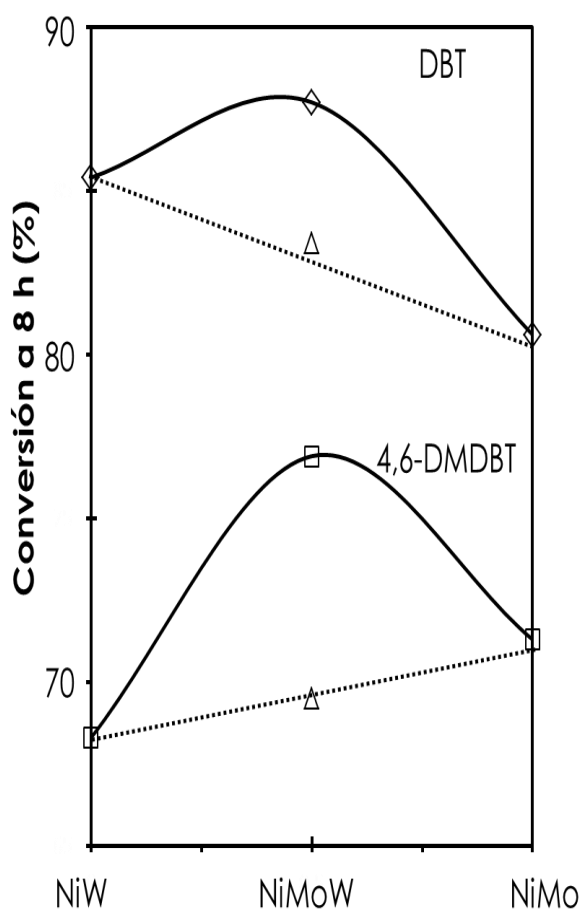


Figura 8.11 Conversión de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores (a) NiMo, (b) NiMoW, (c) NiW y (d) NiMo-NiW.

De acuerdo a la Figura 8.11 y a la Tabla 8.7, el catalizador trimetálico NiMoW, es el que presenta los valores de conversión más altos (88 % de DBT y 77 % de 4,6-DMDBT) a 8 h de reacción entre los catalizadores sintetizados. También es el que presenta los tiempos menores en alcanzar 50 % de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, 3.9 h y 5.6 h, respectivamente.

En la Figura 8.11, se observa que la conversión lograda para DBT (\diamond) y 4,6-DMDBT (\square) con el catalizador trimetálico NiMoW, es mayor a la obtenida con la mezcla mecánica NiMo-NiW (Δ). La mezcla mecánica presentó un comportamiento exactamente intermedio entre los valores de conversión obtenidos por separado con los catalizadores bimetalicos NiMo y NiW.

A partir de los valores de conversión obtenidos en la HDS simultánea de DBT y 4,6-dimetilDBT, se determinaron los valores para el coeficiente de rapidez de reacción de pseudo-primer orden (k), que serán utilizados como

medida de la actividad catalítica de los catalizadores probados. Los coeficientes k fueron calculados de acuerdo a la sección 5.4.

En la Tabla 8.8 se muestran, los resultados obtenidos para el coeficiente de rapidez de reacción de los compuestos DBT (k_{DBT}) y 4,6-DMDBT ($k_{4,6\text{-DMDBT}}$) para los catalizadores bimetálicos y trimetálicos sintetizados, corroborando las observaciones realizadas en la Figura 8.11.

La actividad catalítica de los catalizadores fue ordenada de forma ascendente de acuerdo al valor del coeficiente de rapidez k_{DBT} , como a continuación se muestra: NiMo < NiMo-NiW < NiW < NiMoW. Este orden se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos en METAR de f_M (sección 8.1.7), donde se obtuvo exactamente la misma tendencia, indicando que el catalizador con la cantidad mayor de átomos disponibles en la superficie de los Mo(W)S_2 , resultará más activo en la reacción de HDS.

Mientras que para el coeficiente k del 4,6-DMDBT se tiene un orden diferente: NiW < NiMo-NiW < NiMo < NiMoW, indicando que para la HDS de compuestos DBT alquil sustituidos no sólo es importante la dispersión de la fase activa.

Tabla 8.8 Coeficientes de rapidez de reacción (k) de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores bi- y trimetálicos.

Catalizador	$k \times 10^6$ [L/g _{cat} · s]	
	DBT	4,6-DMDBT
NiMo	11.0	7.5
NiMoW	12.6	7.9
NiW	11.2	5.5
NiMo-NiW	11.1	7.3

Es interesante notar que al comparar la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos, el catalizador NiW resultó más activo para la HDS de DBT, mientras que el catalizador NiMo es más activo para la remoción del átomo de azufre del compuesto 4,6-DMDBT.

El catalizador trimetálico NiMoW preparado por coimpregnación, que presentó la mejor dispersión en estado sulfurado (f_M , Tabla 8.6), es el que presenta la actividad catalítica mayor (k) para ambos compuestos DBT; indicando que es posible preparar un catalizador soportado de carácter trimetálico con actividad catalítica alta en la remoción simultánea de compuestos tipo DBT con diferente reactividad en HDS.

8.2.2 Reacción de HDS+HDA

En la Tabla 8.9, se muestran los resultados de conversión en la reacción de HDS+HDA de DBT y 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno (Naf), obtenidos con cada catalizador a 4 y 8 h de reacción.

Tabla 8.9 Conversiones de DBT, 4,6-DMDBT y Naf a 4 y 8 h de reacción los catalizadores bi- y trimetálicos.

Catalizador	Conversión [%]					
	DBT		4,6-DMDBT		Naf	
	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h
NiMo	40	71	26	58	75	93
NiMoW	48	82	31	68	79	95
NiW	49	85	28	67	80	96

Todos los catalizadores logran desulfurar al DBT entre 71-85 % en 8 h de reacción, siendo el catalizador NiW el que presentó el desempeño catalítico mayor. Para el 4,6-DMDBT, la serie de catalizadores presenta valores menores de conversión que el DBT, entre 58-68 %; siendo el catalizador NiMoW el que desulfuró en porcentaje mayor (68 %) al 4,6-DMDBT.

En general, al término de la reacción todos los catalizadores fueron capaces de hidrogenar a más del 90 % de las moléculas de naftaleno presentes al inicio de la reacción. Lo anterior, indica que todos los catalizadores sintetizados con ácido cítrico, presentan función alta para hidrogenar compuestos aromáticos, independientemente de su composición química.

Con base en los resultados mostrados en las Tablas 8.7 y 8.9, se observa que en presencia del compuesto aromático naftaleno, los catalizadores con base en Mo (NiMo y NiMoW), mostraron una disminución en el porcentaje de conversión de DBT y 4,6-dimetilDBT.

En la Figura 8.12, se muestra un comparativo de las conversiones obtenidas para ambas moléculas azufradas (DBT y 4,6-DMDBT) en función de la composición de cada catalizador, en las reacciones de HDS simultánea (sección 8.2.1) y HDS+HDA (sección 8.2.2).

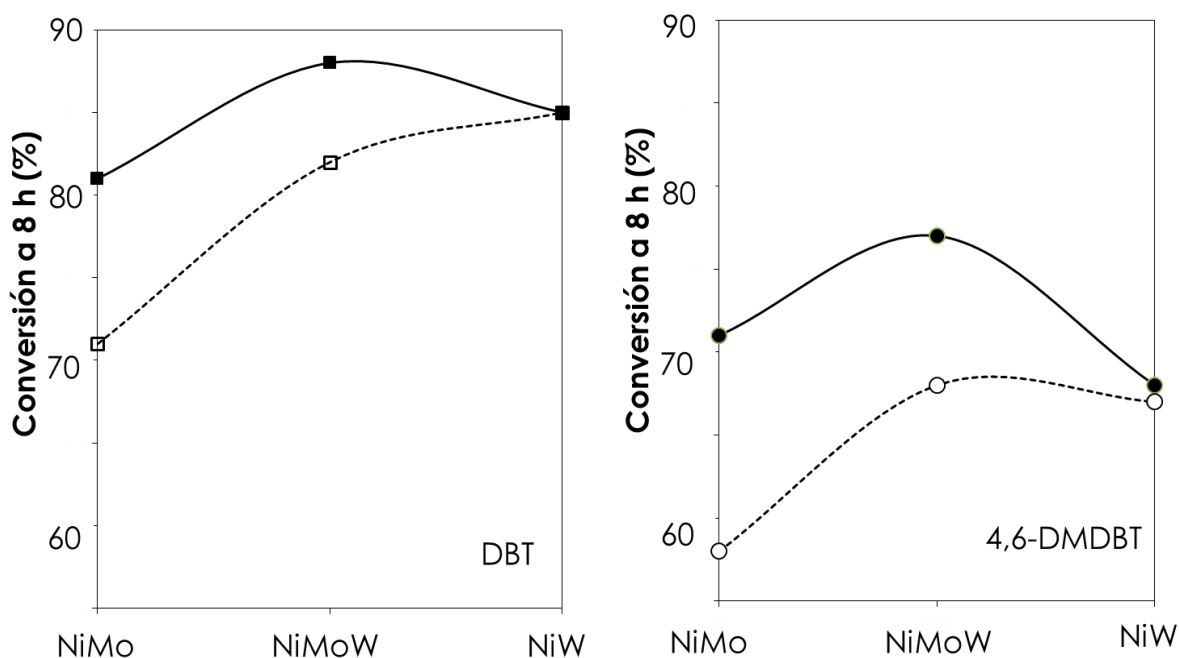


Figura 8.12 Conversión de DBT y 4,6-DMDBT a 8 h de reacción para los catalizadores NiMo(W) en las reacciones: (—) HDS y (---) HDS+HDA.

En la Figura 8.12, se observa que la presencia de naftaleno, ocasiona disminución en el porcentaje de conversión de ambos compuestos refractarios. Esta disminución se encuentra en función del contenido de Mo presente en el catalizador: al disminuir la fracción de Mo presente en la composición del catalizador, la conversión de ambos compuestos DBT se ve afectada en menor medida.

Así, el catalizador bimetálico NiMo, sintetizado únicamente con Mo, fue el más afectado por la presencia de naftaleno. Mientras, que los catalizadores sintetizados con W (NiMoW y NiW), presentaron resistencia a la presencia del compuesto aromático, siendo el catalizador de NiW, el

único que presentó valores de conversión similares en las reacciones de HDS y HDS+HDA para ambos compuestos azufrados.

También, el catalizador bimetálico NiMo, resultó ser el que presenta el desempeño catalítico más bajo de esta serie de catalizadores, tanto para la reacción de HDS simultánea, como en las reacciones HDS+HDA; excepto para la molécula 4,6-DMDBT en la reacción de HDS, en donde el catalizador de NiW resultó ser el menos activo.

Para la molécula DBT, independientemente de la ausencia (HDS) o presencia (HDS+HDA) de naftaleno, los catalizadores con base en W (NiW y NiMoW) mostraron porcentajes mayores de conversión que el catalizador NiMo. Este resultado indica que los catalizadores sintetizados con W muestran un comportamiento catalítico adecuado para la remoción de compuestos poco refractarios en HDS.

También se observa en la Figura 8.12, que la disminución en la conversión es más fuerte para la molécula de 4,6-DMDBT. Para esta molécula, el catalizador más eficiente en la reacción de HDS fue el catalizador trimetálico NiMoW, mientras que en la reacción HDS+HDA, los catalizadores con base en tungsteno (NiW y NiMoW), lograron conversiones mayores (67-68 %) a la del catalizador NiMo (58 %).

En particular el desempeño catalítico del catalizador bimetálico NiW, no resultó afectado por la presencia del compuesto aromático debido a que en las reacciones HDS y HDS+HDA se obtuvieron porcentaje de conversión de DBT y 4,6-dimetilDBT, similares o con diferencia menor al 1 %.

El resultado anterior muestra que los catalizadores preparados con W además de ser útiles en la eliminación de compuestos poco refractarios (DBT), también son capaces de hidrogenar a compuestos aromáticos presentes en el corte del diesel, sin que su desempeño catalítico en HDS resulte afectado como en el caso del catalizador NiMo (Figura 8.12).

Al comparar los porcentajes de conversión obtenidos para el catalizador de NiMo en ambas reacciones (HDS y HDS+HDA), se observa que en presencia de naftaleno, la conversión disminuyó en 10 % para DBT, mientras que para 4,6-DMDBT la disminución fue mayor (13 %).

Con base en la sección 5.4, se determinaron los valores para el coeficiente de rapidez de reacción de pseudo-primer orden (k), que será utilizado como medida de la actividad catalítica de los catalizadores.

En la Tabla 8.10, se muestran los resultados para el coeficiente de rapidez reacción de pseudo primer orden para los compuestos DBT (k_{DBT}), 4,6-DMDBT ($k_{4,6-DMDBT}$) y naftaleno (k_{Naf}). En general, se observa que los valores de K para Naf son mayores, indicando que su hidrogenación ocurre con rapidez mayor en comparación con la HDS de los compuestos tipo DBT.

Tabla 8.10 Coeficientes de rapidez de reacción (k) de DBT, 4,6-DMDBT y naftaleno para los catalizadores bi- y trimetálicos.

Catalizador	$k \times 10^6$ [L/g _{cat} · s]		
	DBT	4,6-DMDBT	Naf
NiMo	9.0	5.7	24.5
NiMoW	12.1	6.6	27.5
NiW	12.5	5.9	28.7

La actividad catalítica de los catalizadores en las reacciones de HDS+HDA, fue ordenada de forma ascendente de acuerdo al valor del coeficiente de rapidez k_{DBT} , como a continuación se muestra: NiMo < NiMoW < NiW. Mientras que para el coeficiente k del 4,6-DMDBT se tiene un orden diferente: NiMo < NiW < NiMoW, indicando que para la HDS de compuestos DBT alquil sustituidos el catalizador trimetálico es el más activo.

Al comparar los valores de las Tablas 8.8 y 8.10, se aprecia que la presencia de Naf, ocasionó disminución en el valor del coeficiente k de HDS para todos los catalizadores, excepto para el catalizador bimetálico NiW, en donde se observó que la presencia de naftaleno, no afectó el valor de la rapidez de reacción de HDS. Este resultado confirma lo observado en la Figura 8.12, que el catalizador NiW no resultó afectado por la presencia del compuesto aromático.

El catalizador bimetálico NiW se vio menos afectado en el valor del coeficiente k de rapidez de reacción por la presencia del compuesto aromático. Este resultado está relacionado con el hecho de que está

muestra presentó el apilamiento promedio mayor (N=3.2, Tabla 8.6) en la morfología de las especies de W. Por tanto, este catalizador cuenta con los sitios de hidrogenación suficientes para hidrogenar al naftaleno y a los compuestos tipo DBT simultáneamente. Debido a esto la actividad catalítica del catalizador NiW no resultó afectada.

Para la HDS de 4,6-DMDBT, el catalizador trimetálico NiMoW resultó ser el más activo, al presentar el coeficiente de rapidez de reacción mayor. Este resultado, se encuentran en concordancia, con los obtenidos en la técnica METAR, en donde el catalizador trimetálico NiMoW, resultó ser el que presenta la fase activa más dispersa, es decir, longitud y apilamiento menores, por lo que resultó ser el más activo para la HDS de 4,6-DMDBT.

8.3 Relación de productos

Además de la actividad catalítica, se determinó la relación de productos libres de azufre obtenidos a través de las rutas HID y DSD, para los compuestos DBT y 4,6-DMDBT. En la Tabla 8.11, se muestran los porcentajes de formación de productos al 50 % de conversión de DBT en la reacción de HDS.

Tabla 8.11 Composición de productos obtenidos al 50 % de conversión de DBT con los catalizadores en HDS.

Catalizador	Formación de productos [%]				Relación
	BF	THDBT	CHB	BCH	CHB/BF
NiMo	36.3	4.9	54.9	3.9	1.51
NiMoW	42.1	3.9	50.1	3.9	1.19
NiW	39.1	4.3	50.8	5.8	1.30

En la HDS de DBT, todos los catalizadores mostraron porcentajes mayores de formación de CHB (entre 50.1 y 54.9 %) en comparación con la formación de BF de 36.3 a 42.1 %. Esto indica que la ruta de hidrogenación, fue la predominante en la HDS de DBT.

De acuerdo con la Tabla 8.11, el catalizador bimetálico NiMo presentó la producción mayor de productos obtenidos en la ruta de hidrogenación (THDBT, CHB, BCH), mientras que el catalizador trimetálico NiMoW la menor.

Se establece que el catalizador trimetálico presentó el mejor balance entre sitios para hidrogenar y desulfurar directamente al DBT, al presentar el cociente CHB/BF más cercano a la unidad. Este resultado está en concordancia con el hecho de que el catalizador trimetálico presentará la mejor dispersión (longitud y apilamiento menores) de Mo(W)S₂ (Tabla 8.6), explicando la alta actividad catalítica obtenida en la reacción de HDS para DBT (Tabla 8.8); molécula que reacciona fácilmente por ambas rutas de reacción (HID o DSD).

Tabla 8.12 Composición de productos obtenidos al 50 % de conversión de DBT con los catalizadores en HDS+HDA.

Catalizador	Formación de productos [%]				Relación
	BF	THDBT	CHB	BCH	CHB/BF
NiMo	43.3	3.1	50.5	3.1	1.17
NiMoW	43.6	3.6	48.5	4.3	1.11
NiW	45.5	3.6	46.7	4.2	1.03

En la Tabla 8.12, se muestran los porcentajes de formación de productos para los catalizadores probados en la reacción de HDS+HDA. Se observa que en todos los catalizadores, cuando el naftaleno se encuentra en la mezcla reaccionante, hay una disminución en el porcentaje de formación del CHB y un aumento en la producción del producto obtenido a través de la ruta de DSD (BF), en comparación con los resultados obtenidos en la HDS de DBT sin Naf (Tabla 8.11). Lo anterior, está relacionado con los resultados de actividad catalítica (Tabla 8.10), donde se determinó que la hidrogenación de naftaleno es la reacción que ocurre con rapidez mayor con comparación con la reacción de HDS de DBT. Debido a lo anterior, los sitios de hidrogenación de los catalizadores son ocupados en mayor proporción por naftaleno, ocasionando que la eliminación del átomo de azufre del compuesto DBT haya ocurrido a través de la ruta de DSD.

En la Tabla 8.13, se muestran los porcentajes de formación de productos al 50 % de conversión de 4,6-dimetilDBT en la reacciones de HDS.

Tabla 8.13 Composición de productos obtenidos al 50 % de conversión de 4,6-DMDBT con los catalizadores en HDS.

Catalizador	Formación de productos [%]					Relación
	DMBF	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMBCH	MCHT/DMBF
NiMo	5.8	14.3	4.0	56.8	19.1	9.79
NiMoW	7.4	11.2	3.2	59.5	18.7	8.04
NiW	8.6	12.1	4.4	53.4	21.5	6.21

La composición de productos en la HDS del 4,6-DMDBT para los catalizadores, muestra que la producción de DMBF en ningún catalizador es mayor al 10 %, mientras que el metilciclohexiltolueno (MCHT), es el principal producto desulfurado (Tabla 8.13). Este resultado está en línea con lo reportado en la literatura [111], sobre la preferencia de este compuesto para reaccionar por la ruta de hidrogenación.

El catalizador trimetálico NiMoW, es el que presenta el porcentaje mayor de formación del producto MCHT, permitiendo así que la eliminación de este compuesto refractario ocurriera a través de la ruta de hidrogenación. Este resultado explica porque el catalizador trimetálico NiMoW presentó mejor desempeño catalítico que los catalizadores bimetálicos (NiMo y NiW), en la HDS de 4,6-DMDBT.

Tabla 8.14 Composición de productos obtenidos al 50 % de conversión de 4,6-DMDBT con los catalizadores en HDS+HDA.

Catalizador	Formación de productos [%]					Relación
	DMBF	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMBCH	MCHT/DMBF
NiMo	8.2	11.0	2.9	62.9	15.0	7.67
NiMoW	7.6	12.6	3.3	57.9	18.6	7.60
NiW	6.3	11.8	2.9	59.6	19.4	9.46

En la Tabla 8.14, se muestran los porcentajes de formación de productos para los catalizadores probados en la reacción de HDS en presencia de naftaleno (HDS+HDA). Se observa que la relación MCHT/DMBF es menor a la observada en la Tabla 8.13, para los catalizadores con base en Mo (NiMo y NiMoW), indicando que la formación de DMBF fue mayor en estos casos, debido a que los sitios de hidrogenación fueron ocupados para Naf, disminuyendo la probabilidad de que la molécula 4,6-DMDBT reaccionara a través de la ruta de HID.

Para el catalizador bimetálico NiW, se observó en presencia de naftaleno que el valor del cociente MCHT/DMBF es mayor que en la reacción de HDS sin Naftaleno. Este resultado está relacionado con la morfología de las partículas de WS₂ observadas por METAR (Tabla 8.6), en donde el catalizador bimetálico NiW fue el que presentó el mayor número de pilas en su morfología, dando lugar a la presencia de mayor número de sitios de hidrogenación, que permitieron transformar al Naf sin afectar la reacción del 4,6-DMDBT vía la ruta de HID. Este resultado explica porque la conversión de 4,6-DMDBT no se vio afectada para el catalizador NiW en la reacción de HDS+HDA (Figura 8.13).

También se determinó la relación entre las rutas de HID y DSD para cada compuesto azufrado, de acuerdo a las ecuaciones 18 y 19 de la sección 5.4. Los resultados del cociente HID/DSD se muestran en la Tabla 8.15, para DBT y 4,6-DMDBT.

Tabla 8.15 Relación de rutas (HID/DSD) para los catalizadores NiMoW, al 50 % de conversión de DBT y 4,6-DMDBT.

Catalizador	Relación HID/DSD			
	HDS		HDS+HDA	
	DBT	4,6-DMDBT	DBT	4,6-DMDBT
NiMo	1.75	16.24	1.31	11.20
NiMoW	1.38	12.51	1.29	12.16
NiW	1.55	10.63	1.20	14.87

De acuerdo con la Tabla 8.15, el catalizador NiMo fue el más afectado por la presencia de Naf, al presentar el decremento más marcado en el cociente HID/DSD de ambos compuestos azufrados. El resultado anterior y la dispersión baja ($f_M=0.20$, Tabla 8.6) de la fase activa entre los catalizador NiMo(W), muestran las razones de porque en presencia de naftaleno, la actividad catalítica del catalizador NiMo disminuyó. Por tanto, la presencia e hidrogenación de naftaleno en este catalizador ocasionó una disminución en la cantidad de sitios disponibles para la hidrogenación de los compuestos DBT, lo que repercutió en un decremento de la conversión de DBT y 4,6-DMDBT (Tablas 8.7 y 8.9) en presencia de Naf.

Por su parte, el catalizador NiMoW presentó pequeñas variaciones (entre 3-7 %) en los valores del cociente HID/DSD en las reacciones HDS y HDS+HDA para los compuestos DBT y 4,6-DMDBT. La presencia de Naf afectó en menos del 10 % la función hidrogenante del catalizador NiMoW en las dos reacciones de hidrodeshulfuración. Este resultado está relacionado con el hecho de que esta muestra presentó la mejor dispersión (f_M) y un adecuado balance entre sitios de hidrogenación y desulfuración presentes en las especies de $Mo(W)S_2$, que permitieron que la hidrogenación de naftaleno se llevara a cabo, afectando en menor medida al catalizador NiMoW en comparación con la muestra NiMo.

Finalmente, el catalizador NiW presentó un decremento del 30 % en el cociente HID/DSD en presencia de naftaleno, lo que muestra que el DBT reaccionó por la ruta de DSD debido a la presencia del Naf en los sitios de hidrogenación. Para el compuesto 4,6-DMDBT no hubo disminución en el cociente HID/DSD en presencia de Naf. Sin embargo, este resultado no indica que la función hidrogenante haya aumentado, debido a que la cantidad de DMBF en la reacción de HDS+HDA fue menor que en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Lo anterior es debido a que los sitios de hidrogenólisis fueron ocupados para la transformación de DBT en bifenilo, ocasionando una disminución en los sitios de hidrogenólisis disponibles para la producción de DMBF en la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno (HDS+HDA). Sin embargo, debido al apilamiento del catalizador NiW (Tabla 8.6), el 4,6-DMDBT reaccionó por la ruta de hidrogenación, lo que llevó a que la conversión de 4,6-DMDBT no se viera afectada por la presencia del compuesto aromático.

8.4 Análisis de resultados

En esta sección se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron la actividad catalítica en la reacción de HDS de catalizadores bi- y trimetálicos de NiMo(W). El catalizador trimetálico NiMoW, con relación equimolar 1:1 entre Mo:W, fue preparado por coimpregnación de las especies Ni, Mo y W en una disolución acuosa con AC. Este catalizador fue comparado con los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW y con su mezcla mecánica (NiMo-NiW), con el objetivo de comparar si sus características y comportamiento catalítico son similares o diferentes.

De acuerdo con los resultados de fisiorción de N₂ y DRX ab se establece que las características primarias del soporte de sílice SBA-15, fueron preservadas en los catalizadores preparados.

En los resultados de las técnicas de ERD, RTP y Raman, se observaron claras diferencias entre las características del catalizador trimetálico NiMoW preparado por coimpregnación y las características de los catalizadores bimetálicos (NiMo y NiW) y de su mezcla mecánica (NiMo-NiW), por lo que fue posible sintetizar un catalizador con carácter trimetálico, donde los metales Mo, W y Ni conforman en un solo compuesto a la fase activa. Lo anterior fue corroborado a través de la técnica de METAR, en donde se observó que el catalizador trimetálico en estado sulfurado, no muestra características intermedias de longitud y apilamiento (Tabla 8.6) entre las muestras bimetálicas (NiMo y NiW) y que además es la muestra que presenta la dispersión mayor de la fase activa Mo(W)S₂ entre los catalizadores sintetizados, al presentar la mayor fracción de átomos (f_M) de Mo(W) disponibles en la superficie de la partícula sulfurada.

Estos resultados indican que es posible preparar un catalizador trimetálico, cuyas características en estado oxidado y sulfurado sean mejores que las características análogas en los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW.

Así, el catalizador trimetálico NiMoW, que presentó buena dispersión de especies metálicas en estado oxidado ($E_g = 3.9$ eV, ERD) y sulfurado ($f_M = 0.33$, METAR), resultando ser el catalizador con el mejor desempeño catalítico en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

También se estudió el efecto de la presencia de naftaleno sobre la actividad catalítica de estos catalizadores. Se observó que a medida que la fracción de Mo aumenta en los catalizadores, la actividad catalítica (k) disminuye; siendo el catalizador NiMo, el más afectado por la presencia del compuesto aromático en la reacción de HDS+HDA, mientras que los catalizadores con base en W en su composición química (NiMoW y NiW), resultaron menos afectados por la presencia del aromático, siendo el catalizador NiW el menos afectado.

De acuerdo con estos resultados, el catalizador NiMo presenta buena actividad en la HDS simultánea de compuestos tipo DBT, sin embargo en presencia de compuestos aromáticos su actividad catalítica en HDS fue afectada severamente, lo que indica que un catalizador con base únicamente por Mo, no es la mejor opción para la HDS a nivel industrial donde además de compuestos azufrados, también se encuentran presentes en la mezcla reaccionante diversos compuestos aromáticos.

Por su parte, los catalizadores con base en tungsteno (NiMoW y NiW) presentaron actividad catalítica mejor que el catalizador NiMo en la reacción de HDS+HDA. Este resultado indica que la presencia de W en la composición química del catalizador, evita que la actividad catalítica del catalizador se vea afectada durante las reacciones de HDS+HDA.

De acuerdo con los resultados de la Tablas 8.8 y 8.10, el catalizador NiMoW presentó la actividad catalítica mayor (k) en HDS sin naftaleno y la actividad mayor para la hidrodesulfuración de compuestos DBT alquil sustituidos (4,6-DMDBT) en presencia de naftaleno. Así, un catalizador de carácter trimetálico soportado en SBA-15, es una opción viable para la remoción de compuestos refractarios en HDS con o sin la presencia de compuestos aromáticos.

Con base en los resultados de esta sección, se decidió preparar en la siguiente sección, catalizadores trimetálicos NiMoW variando el soporte y el valor del pH de la disolución de impregnación, con el objetivo de estudiar a fondo las características y comportamiento catalítico en HDS de nuevas formulaciones trimetálicas.

9

EFECTO DEL SOPORTE Y pH EN CATALIZADORES TRIMETÁLICOS NiMoW

En este capítulo, se muestran los resultados de caracterización de los soportes γ -Al₂O₃ y SBA-15, así como de los catalizadores trimetálicos NiMoW, preparados sin y con la adición de ácido cítrico (AC) a pH = 1 y 9.

144

El soporte SBA-15 fue sintetizado de acuerdo al desarrollo experimental de la sección 5.1. También, se sintetizó el soporte convencional de alúmina en su fase cristalina gamma (γ -Al₂O₃), a partir de la calcinación en atmósfera de aire de 6 g del precursor boehmita Catapal a 700 °C durante 4 h, con rapidez de calentamiento de 3 °C/min.

Los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en SBA-15 y gamma alúmina fueron sintetizados de acuerdo a la metodología de la sección 5.2. Para ello, se prepararon disoluciones acuosas sin AC y otras con AC a valores de pH igual con 1 y 9, manteniendo constante la relación molar 1.0:1.3 entre (Mo+W):AC.

En el caso de la disolución a pH ácido bastó con adicionar el AC a la disolución de impregnación, mientras que para el caso del pH básico además de adicionar AC se agregó la cantidad requerida de NH₄OH a la disolución acuosa hasta alcanzar el valor de 9.

Los catalizadores trimetálicos NiMoW serán denotados en función del soporte y de las condiciones de síntesis empleadas durante la etapa de preparación, como se muestra en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1 Nomenclatura de catalizadores trimetálicos NiMoW.

Catalizador	Condiciones de síntesis	Nomenclatura
NiMoW/ γ -Al ₂ O ₃	Sin AC	NiMoW/Al
NiMoW-AC(9)/ γ -Al ₂ O ₃	Con AC a pH=9	NiMoW(9)/Al
NiMoW-AC(1)/ γ -Al ₂ O ₃	Con AC a pH=1	NiMoW(1)/Al
NiMoW/SBA-15	Sin AC	NiMoW/SBA
NiMoW-AC(9)/SBA-15	Con AC a pH=9	NiMoW(9)/SBA
NiMoW-AC(1)/SBA-15	Con AC a pH=1	NiMoW(1)/SBA

También, se incluyen los resultados de la evaluación de la actividad catalítica de las formulaciones trimetálicas en la HDS simultánea de los compuestos tipo DBT: dibenzotiofeno y 4,6-dimetilDBT.

9.1 Resultados de caracterización

9.1.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

Los catalizadores trimetálicos fueron sintetizados sobre los soportes SBA-15 y gamma alúmina de acuerdo a la sección 5.2 y secados a 100 °C por 12 h. En este estado los catalizadores fueron analizados mediante un método termogravimétrico. Las muestras fueron sometidas a calentamiento de 25 a 1000 °C en presencia de oxígeno, con el objetivo de determinar la temperatura a la que ocurre la descomposición de las sales precursoras (HMA, MTA y NTN) y la eliminación de AC.

En la Figura 9.1, se muestran los resultados de los análisis termogravimétrico (ATG) y termogravimétrico diferencial (TGD) para los catalizadores NiMoW soportados en SBA-15 y γ -Al₂O₃, analizados sin calcinar.

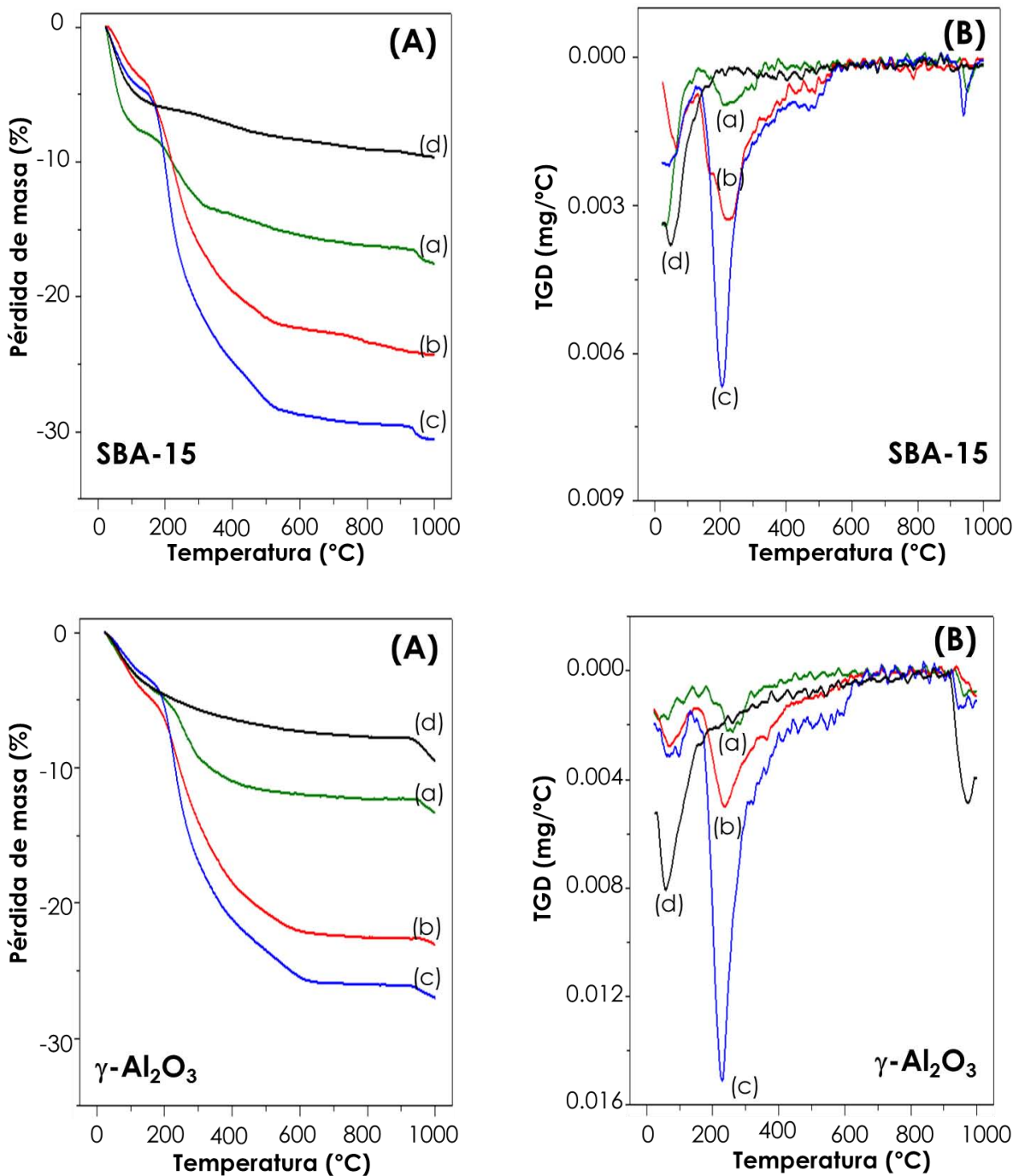


Figura 9.1 (A) Análisis termogravimétrico y **(B)** DTG de los catalizadores sin calcinar **(a)** NiMoW **(b)** NiMoW(1) y **(c)** NiMoW(9), y del catalizador calcinado **(d)** NiMoW(9) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SBA-15.

También se incluyen los resultados obtenidos para los catalizadores de NiMoW(9)/Al y NiMoW(9)/SBA, preparados con ácido cítrico a pH=9 y calcinados a 500 °C durante 6 h.

El catalizador NiMoW/SBA preparado sin AC pierde aproximadamente 17 % de su masa en el intervalo de 25 a 1000 °C. La pérdida de masa en el intervalo de 25 a 120 °C es debida a la eliminación de agua fisisorbida, mientras que la pérdida de masa entre 120-400 °C es atribuida a la descomposición de las sales de HMA, MTA y NTN utilizadas en la preparación de la muestra [123]. Finalmente, la pérdida de masa en el intervalo de 400-1000 °C es debida a la eliminación de agua adsorbida en los microporos del soporte y a la deshidroxilación de la superficie del SBA-15.

Los catalizadores NiMoW(1)/SBA y NiMoW(9)/SBA preparados con AC a pH igual a 1 y 9, presentan alrededor de 24 y 30 % de pérdida de su masa en el intervalo de análisis (25-1000 °C). Estos porcentajes de pérdida de masa son mayores al observado en la muestra NiMoW/SBA y es atribuido a la presencia de AC en ambas muestras y a la adición de NH₄OH en la muestra preparada a pH básico.

Los perfiles DTG de las muestras preparadas con AC muestran dos etapas: 1) de 25 a 120 °C donde se lleva a cabo la evaporación del agua fisisorbida en los poros y 2) de 120 a 500 °C donde ocurre la descomposición de las sales precursoras de Mo, W y Ni, así como la combustión del ácido cítrico y eliminación del amoníaco en la muestra NiMoW(9)/SBA.

Con base en los resultados de DTG, se determinó que la mayor parte del AC agregado durante la preparación de los catalizadores se descompone en el intervalo de 120 a 500 °C en atmósfera de aire.

Con respecto a la serie de catalizadores NiMoW soportados en alúmina, se observó en sus perfiles de DTG, una tendencia similar a la descrita para los catalizadores soportados en SBA-15.

Finalmente, los resultados obtenidos para los catalizadores calcinados NiMoW(9) soportados en SBA-15 y gamma alúmina, confirman que el tratamiento térmico a 500 °C permite descomponer completamente a las sales metálicas precursoras y a los aditivos (AC y NH₄OH), por lo que la pérdida de masa en estas muestras es debida únicamente a la evaporación de agua adsorbida en la superficie de los soportes.

9.1.2 Fisisorción de nitrógeno

En la Figura 9.2, se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los soportes γ -Al₂O₃ y SBA-15. De acuerdo a la IUPAC, la forma de la isoterma de ambos soportes es de tipo IV, relacionada con materiales mesoporosos. La isoterma del soporte SBA-15 presenta histéresis del tipo H1, mientras que para γ -Al₂O₃ se observa del tipo H2 [65, 109], relacionadas con poros cilíndricos de tamaño uniforme y poros con cuello de botella no uniformes, respectivamente.

Al comparar el volumen adsorbido de nitrógeno de ambos soportes, se aprecia que el SBA-15 presenta la capacidad de adsorber al menos el doble de nitrógeno en su superficie en comparación con el obtenido para el soporte convencional de alúmina.

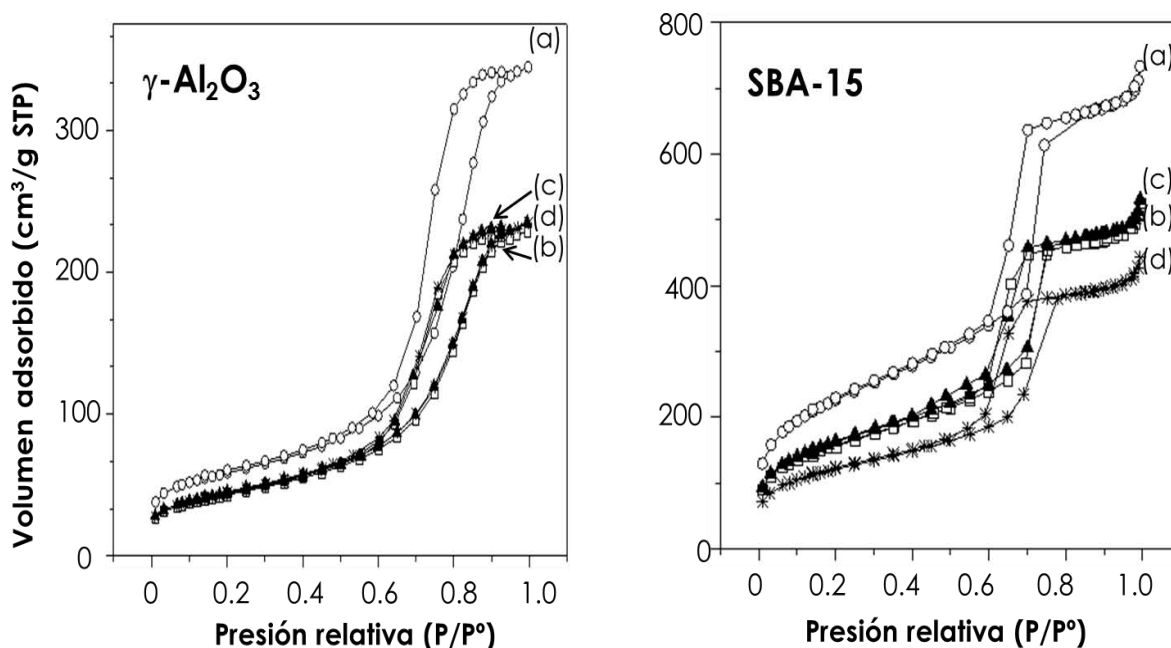


Figura 9.2 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para el (a) soporte y catalizadores trimetálicos de (b) NiMoW, (c) NiMoW(1) y (d) NiMoW(9) soportados en γ -Al₂O₃ y SBA-15.

En las isothermas de los catalizadores trimetálicos, se observa que la forma característica de la isoterma de adsorción-desorción e histéresis de los soportes de partida (Al₂O₃ y SBA-15) se conserva (Figura 9.2). Lo anterior confirma que la estructura de poros de los soportes de partida se

conservan en todos los catalizadores. Sin embargo, se observó que tras depositar los metales Ni, Mo y W sobre la superficie de los soportes, el volumen de N₂ adsorbido disminuyó significativamente para los catalizadores en comparación con el volumen adsorbido en los soportes.

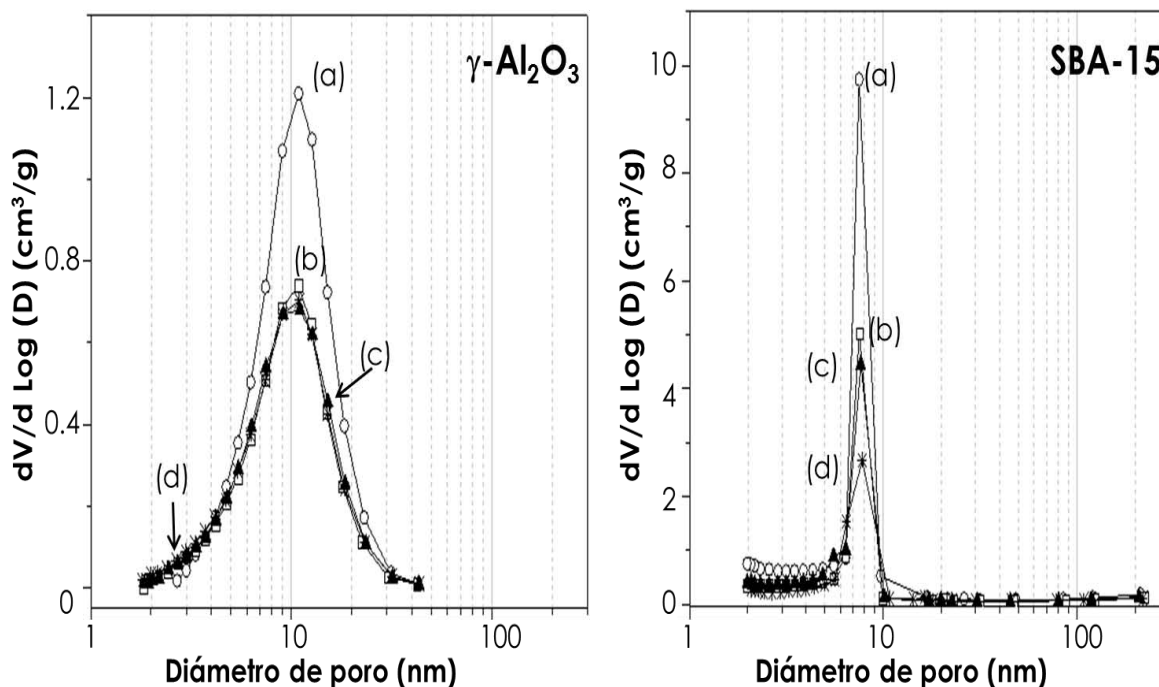


Figura 9.3 Distribuciones de tamaño de poro de adsorción para **(a)** el soporte y los catalizadores trimetálicos de **(b)** NiMoW, **(c)** NiMoW(1) y **(d)** NiMoW(9) soportados en γ -Al₂O₃ y SBA-15.

En la Figura 9.2, se observa que las isothermas de los catalizadores NiMoW soportados en alúmina presentan el mismo volumen adsorbido de N₂ en todo el intervalo de presión.

En contraste, las isothermas de los catalizadores soportados en SBA-15, presentan diferencias de volumen adsorbido entre sí. El catalizador trimetálico preparado sin la adición de AC presenta volumen adsorbido intermedio entre los catalizadores caracterizados. Por lo que la adición de AC permitió en el catalizador preparado con AC a pH=1, NiMoW(1)/SBA, obtener los valores más altos de volumen adsorbido; mientras que la adición de AC a pH=9 en el catalizador NiMoW(9)/SBA repercutió en la menor cantidad de nitrógeno adsorbido en la superficie entre los catalizadores soportados en SBA-15.

También se determinó el tamaño de los poros presentes en los materiales sintetizados. En la Figura 9.3, se muestra que la distribución de tamaño de poro para ambos soportes mesoporosos es monomodal. De forma adicional, se aprecia que el soporte convencional de alúmina, presenta un intervalo de tamaño de poros amplio entre 2-40 nm con máximo en aproximadamente 11 nm; mientras que el soporte de sílice SBA-15, presente una distribución de tamaño de poro estrecha y homogénea centrada en 7.5 nm.

Además, en la Figura 9.3, se aprecia que tras depositar los especies metálicas de Mo, W y Ni, el tamaño de los poros en ambos soportes no se modificó. Por lo que se establece que el método de coimpregnación es adecuado para la preparación de catalizadores trimetálicos con y sin la adición de AC, debido a que permite preservar las características primarias de los soportes de partida. Sin embargo, una clara disminución en la intensidad del pico principal se observa en todas las distribuciones de poro de los catalizadores en comparación con la de los soportes de partida. Esto es debido a que las especies metálicas fueron impregnadas dentro de los mesoporos de los soportes, repercutiendo en un taponamiento parcial de los poros.

Tabla 9.2 Características texturales de soportes y catalizadores trimetálicos.

Material	S_{BET}	S_μ	V_P	V_μ	D_{ads}	D_{des}
	[m²/g]	[m²/g]	[cm³/g]	[cm³/g]	[nm]	[nm]
γ-Al ₂ O ₃	206	----	0.53	----	10.9	7.4
NiMoW/Al	153	----	0.35	----	10.8	7.3
NiMoW(1)/Al	158	----	0.36	----	10.7	7.2
NiMoW(9)/Al	156	----	0.36	----	10.8	6.1
SBA-15	817	112	1.07	0.042	7.5	6.6
NiMoW/SBA	567	88	0.76	0.035	7.5	5.8
NiMoW(1)/SBA	585	87	0.76	0.034	7.5	6.5
NiMoW(9)/SBA	434	76	0.63	0.031	7.4	5.8

Finalmente, se determinaron los valores de área superficial específica (S_{BET}) y de microporos (S_{μ}), volumen de poros (V_p) y de microporos (V_{μ}), diámetro de adsorción (D_{ads}) y desorción (D_{des}), que se enlistan en la Tabla 9.2.

Al comparar las características texturales de los soportes, es posible observar que el soporte de sílice SBA-15, presenta cuatro veces mayor área superficial específica ($\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$) y el doble de volumen de poros ($\sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$) que el soporte Al_2O_3 . Por lo anterior, el SBA-15 resulta ser un material más atractivo que la alúmina convencional, para aplicaciones en donde la superficie de contacto es determinante durante el proceso químico a analizar. Los resultados de fisorción de N_2 obtenidos para ambos soportes se encuentran en línea con resultados publicados en la literatura [19, 65].

También es posible notar en la Tabla 9.2, que a diferencia del soporte de alúmina, el material de SBA-15 se encuentra conformado por mesoporos de tamaño menor (7.5 nm) y por microporos, que de acuerdo a la literatura se encuentran alojados dentro de los mesoporos [70]; otorgándole las siguientes características texturales de microporos al SBA-15: área de $112 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de $0.042 \text{ cm}^3/\text{g}$.

En general, todas las características texturales específicas (S_{BET} , S_{μ} , V_p y V_{μ}) de los catalizadores trimetálicos independientemente del soporte empleado, presentan un decremento, en comparación con las características determinadas para los soportes de partida.

Al adicionar 18.7 % de óxidos metálicos en los soportes durante la preparación de los catalizadores, la densidad de la muestra aumentó y por tanto el valor de las propiedades específicas disminuyó. Por ejemplo, el área específica esperada en los catalizadores soportados en SBA-15 y γ -alúmina fue 664 y 167 m^2/g , respectivamente, considerando que las especies metálicas no obstruyen los poros del soporte. Sin embargo, los valores de S_{BET} de los catalizadores (Tabla 9.2), son menores a los valores estimados anteriormente. Esto indica que el depósito de los óxidos de Mo, W y Ni, ocasionó un taponamiento de los mesoporos y microporos

Para los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observó una disminución del 23 al 26 % de la superficie (S_{BET}), mientras que aproximadamente 33 % de disminución en el volumen total de poros después del depósito de los metales. En esta serie de catalizadores, el uso de AC en la preparación, así

como la modificación del valor de pH de la disolución de impregnación, no produjo cambios significativos en las características texturales de los catalizadores trimetálicos.

En contraste, la serie de catalizadores NiMoW soportados en SBA-15 mostraron algunas diferencias en sus características de textura dependiendo de la utilización de AC y del valor pH de la solución de impregnación. Así, la muestra NiMoW(1)/SBA preparada a partir de la disolución de impregnación ácida, presentó área superficial mayor en comparación a la referencia NiMoW/SBA preparada sin la adición de AC. Por su parte, el catalizador NiMoW(9)/SBA preparado con la disolución de impregnación básica, presentó los valores más bajos de las características de textura (434 m²/g de área de superficie y 0.63 cm³/g volumen de poros) entre los catalizadores soportados sobre SBA-15.

Una comparación de los valores de los catalizadores con los obtenidos para el SBA-15 (817 m²/g y 1.07 cm³/g, respectivamente,) indica que al depositar Ni, Mo y W a pH básico propició un decremento del 40-47 % en las características texturales del soporte. Esta disminución observada es mayor al valor esperado por el aumento en la densidad de la muestra después del depósito de las especies metálicas (aproximadamente 23 %). El resultado anterior indica que probablemente algunas partículas aglomeradas de Mo, W o Ni, provocaron el bloqueo de los poros del soporte durante la preparación del catalizador NiMoW(9)/SBA.

9.1.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX ab)

En la Figura 89.4, se presentan los patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX ab) para el soporte SBA-15 y los tres catalizadores trimetálicos NiMoW preparados con y sin la adición de AC.

Todos los difractogramas muestran tres reflexiones bien definidas. Estas reflexiones son asignadas a los planos de red (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) relacionados con el arreglo hexagonal *p6mm*, característico de la estructura ordenada de mesoporos del soporte SBA-15.

La posición e intensidad de las reflexiones no cambiaron significativamente después de la impregnación de las especies de Ni, Mo y W al soporte,

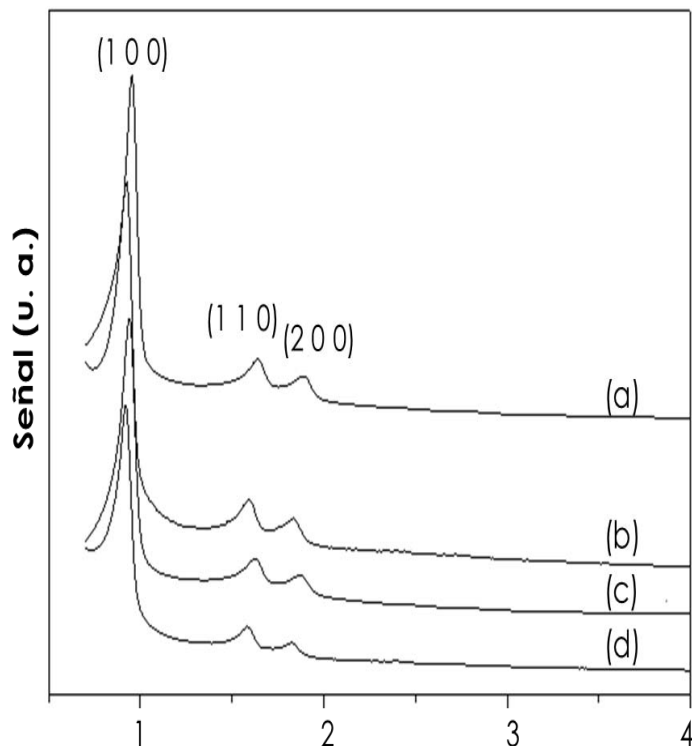


Figura 9.4 Patrones de difracción para **(a)** SBA-15 y los catalizadores trimetálicos **(b)** NiMoW, **(c)** NiMoW(1) y **(d)** NiMoW(9) soportados en SBA-15.

como se observa en los difractogramas de los catalizadores trimetálicos (Figura 9.4). Lo anterior indica que la adición de AC y la modificación del pH de la disolución de impregnación, no modifican la periodicidad del arreglo hexagonal de poros del soporte SBA-15.

Por último, al combinar los resultados de fisisorción de N₂ y DRX de ángulos bajos, se calcularon: el parámetro de celda (a_0) y el espesor de la pared (δ) para el soporte y los tres catalizadores soportados en SBA-15, a partir de las ecuaciones 7 y 8 de la sección 4.5.2.

Tabla 9.3 Parámetros de estructura para SBA-15 y los catalizadores NiMoW.

Material	d_{100} [nm]	a_0 [nm]	D_{ads} [nm]	δ [nm]
SBA-15	9.3	10.7	7.5	3.2
NiMoW/SBA-15	9.5	11.0	7.5	3.5
NiMoW(1)/SBA	9.6	11.1	7.5	3.6
NiMoW(9)/SBA	9.4	10.9	7.4	3.5

Los resultados de espesor de pared, muestran que después de la impregnación de los metales sobre el soporte SBA-15, ocurrió un aumento

en el valor de δ de 3.2 en el soporte a 3.5-3.6 nm en los catalizadores NiMoW, como se observa en la Tabla 9.3. Este resultado, sustenta la primicia de que los óxidos de Mo, W y Ni, son depositados en el interior de los mesoporos, provocando un aumento del espesor de la pared.

9.1.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

En las Figuras 9.5, se muestran los patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores trimetálicos soportados en Al₂O₃ y SBA-15.

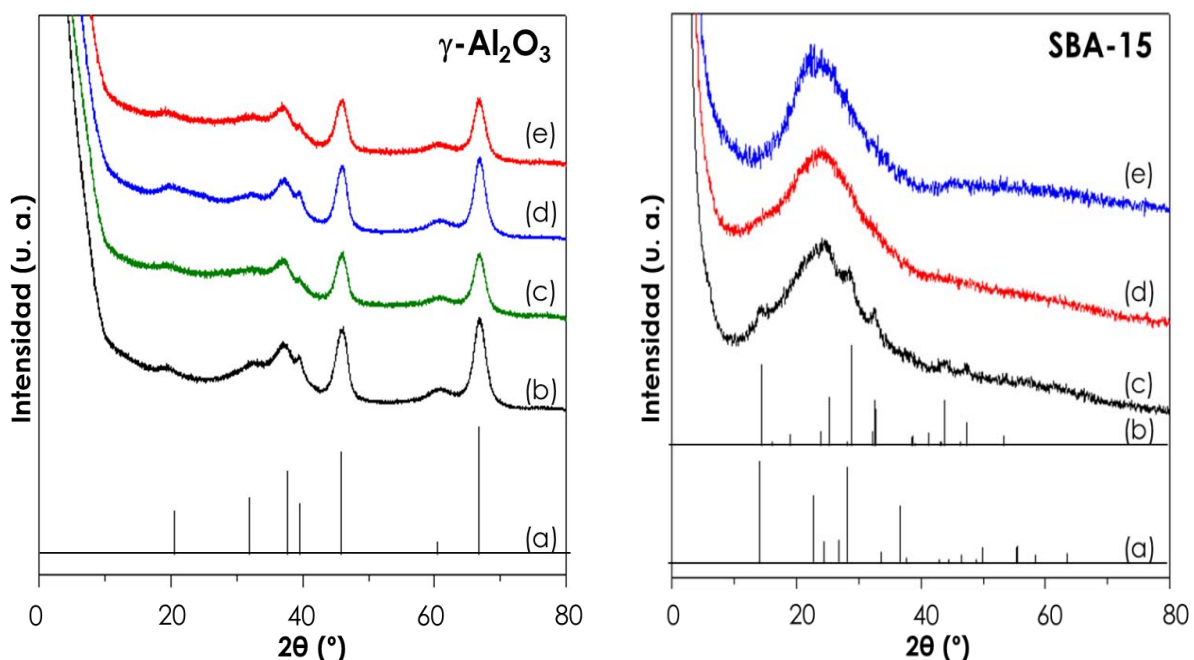


Figura 9.5A Tarjeta JCPDS-ICDD 29-63 para γ -Al₂O₃ (a), patrones de difracción del soporte γ -Al₂O₃ (b) y de catalizadores NiMoW/Al (c), NiMoW(1)/Al (d) y NiMoW(9)/Al (e).

Figura 9.5B Tarjetas JCPDS-ICDD 33-0948 para NiMoO₄ (a), 75-2187 para WO₃ (b) y patrones de difracción de los catalizadores NiMoW/SBA (c), NiMoW(1)/SBA (d) y NiMoW(9)/SBA (e).

Los resultados de DRX del soporte de alúmina y de los correspondientes catalizadores NiMoW preparados sin y con la adición de AC a pH ácido (pH=1) o básico (pH=9), mostraron únicamente la presencia de reflexiones asociadas al soporte de alúmina en su fase cristalina gamma. La

identificación de la fase cristalina del soporte se realizó con base en la tarjeta JCPDS-ICDD 29-63, como se muestra en la Figura 9.5A.

En los difractogramas de los catalizadores trimetálicos soportados en alúmina, no hay evidencia de reflexiones asociadas a la aglomeración de fases cristalinas de óxidos de Mo, W o Ni con tamaño superior a 50 Å. Este resultado es atribuido a una dispersión buena de todas las especies metálicas sobre la superficie del soporte.

Los patrones de DRX de los catalizadores soportados en SBA-15 mostraron una señal ancha entre 10° y 40° en la escala 2θ , que se atribuye a la sílice amorfa del soporte SBA-15 [65]. En particular, en los patrones de difracción de los catalizadores trimetálicos preparados con AC, no se detectaron señales atribuibles a la presencia de alguna fase cristalina de MoO_3 , WO_3 o NiO . Este resultado indica que una dispersión buena de las especies metálicas en estado oxidado fue obtenida en los catalizadores $\text{NiMoW}(1)/\text{SBA}$ y $\text{NiMoW}(9)/\text{SBA}$ preparados con AC a $\text{pH}=1$ o 9 .

Sin embargo, en el patrón de difracción del catalizador NiMoW/SBA preparado sin AC, ciertas reflexiones fueron detectadas además de la señal del soporte, como se muestra en la Figura 9.5B. Una comparación del patrón de difracción de la muestra trimetálica preparada sin AC con las tarjetas JCPDS-ICDD 33-0948 y 75-2187, permitió asociar estas señales con la posible presencia de las fases cristalinas NiMoO_4 y WO_3 , respectivamente. Dado que la posición de las señales del patrón de difracción de molibdato de níquel y trióxido de tungsteno son muy similares, no es posible determinar si ambas o sólo una de estas fases están presentes en el catalizador NiMoW soportado en SBA-15. La presencia de otras fases cristalinas similares, tales como MoO_3 (tarjeta JCPDS-ICDD 05-0508) o NiWO_4 (tarjeta JCPDS-ICDD 15-0755), fueron descartadas debido a que las señales presentes en las patrones de difracción, no coincidieron con las señales del difractograma de la muestra NiMoW/SBA .

La formación de la fase cristalina NiMoO_4 ha sido reportada anteriormente durante la preparación de catalizadores bimetálicos de NiMo sintetizados por coimpregnación de heptamolibdato de amonio (HMA) y de nitrato de níquel (NTN) sobre SBA-15 [51, 124]. Se sabe que la sal de Anderson $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se forma rápidamente en la disolución acuosa

de impregnación, precipitándose así sobre la superficie de soporte. Cuando el catalizador NiMo es calcinado en atmósfera de aire, esta sal se descompone dando lugar a la formación de NiMoO₄.

En cuanto a las especies de tungsteno, la presencia de especies de WO₃ aglomerados tampoco puede ser descartada. En el difractograma de la muestra NiMoW/SBA, no se detectó la formación de la fase NiWO₄, similar a la NiMoO₄. Lo anterior se sustenta con base en los resultados presentados por J. M. Quintana-Melgoza et. al [125], donde se demostró que la formación de la fase cristalina NiWO₄ se produce solamente a temperaturas superiores a 550 °C. A temperaturas más bajas, se observó la coexistencia de dos fases cristalinas diferentes (NiO y WO₃) [125]. Debido a que los catalizadores fueron calcinados a 500 °C, la fase de NiWO₄ en el difractograma del catalizador NiMoW preparado sin AC no fue detectada.

9.1.5 Reducción a temperatura programada (RTP)

En la Figura 9.6, se muestran los termogramas de reducción con H₂ de los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en γ -alúmina y SBA-15, se muestran en la Figuras 8.6. De forma adicional, para la asignación de las señales de reducción, en cada serie de catalizadores se sintetizaron las muestras de referencia bimetálicas Ni_{1.5}Mo₆ y Ni_{1.5}W_{9.7}, preparadas sin AC y con la mitad de carga de los catalizadores trimetálicos.

156

Al comparar el perfil de reducción del catalizador NiMoW/Al con los perfiles de las muestras de referencia Ni_{1.5}Mo₆/Al y Ni_{1.5}W_{9.7}/Al, preparadas sin AC, fue posible asignar la primera señal con máximo en 377 °C, a la primera etapa de reducción de especies Mo⁶⁺ en coordinación octaédrica, mientras que el segundo pico de reducción centrado en 571 °C, se debe a la reducción simultánea de Mo⁶⁺ octaédrico con grado mayor de aglomeración y a diferentes especies de W⁶⁺ octaédrico en una variedad de subóxidos de WO_{3-x} (0 < x < 1).

El consumo de H₂ a temperaturas por encima de 690 °C, se asocia con diferentes procesos de reducción simultáneos de especies de Mo y W: la segunda etapa de reducción de Mo⁶⁺ octaédrico, primera etapa de reducción de Mo⁶⁺ tetraédrico y diferentes etapas de reducción de tungsteno en coordinaciones octaédrica y tetraédrica.

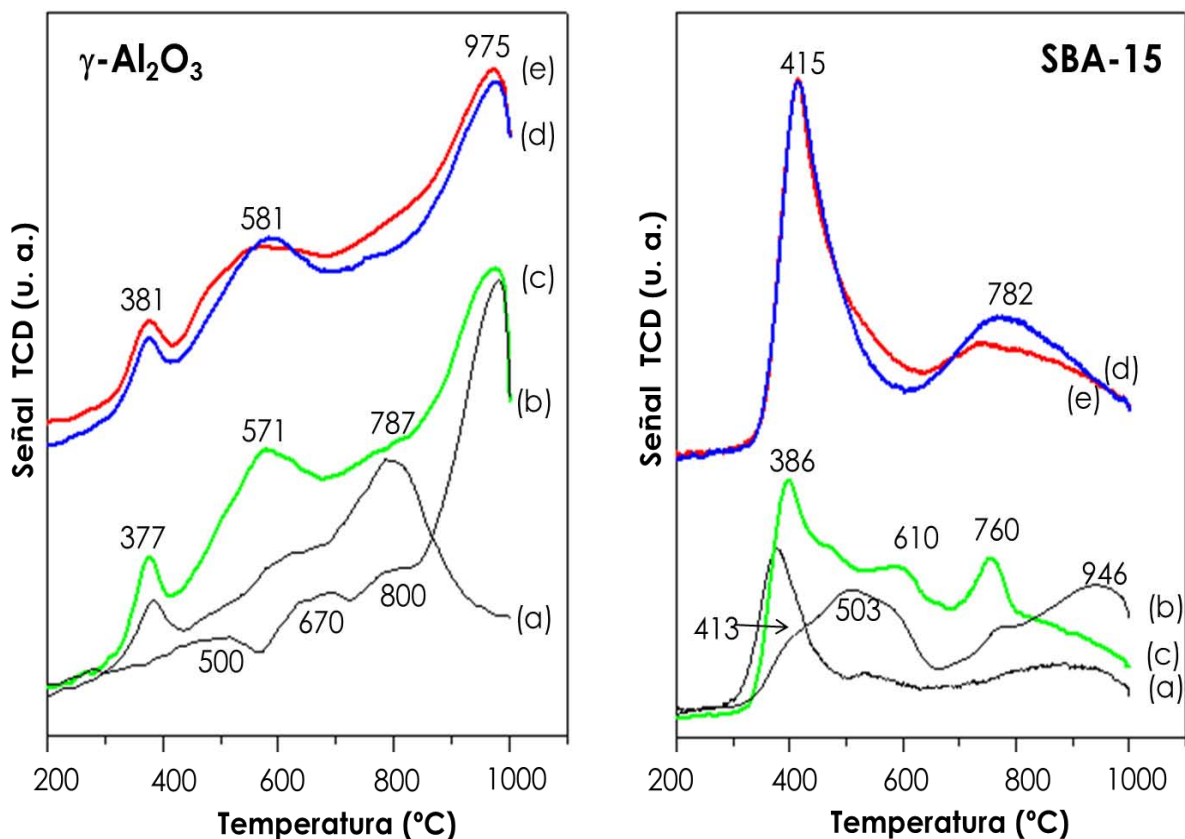


Figura 9.6 Termogramas de reducción para los catalizadores de referencia **(a)** $\text{Ni}_{1.5}\text{Mo}_6$, **(b)** $\text{Ni}_{1.5}\text{W}_{9.7}$ y para los catalizadores trimetálicos **(c)** NiMoW , **(d)** $\text{NiMoW}(9)$ y **(e)** $\text{NiMoW}(1)$ soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SBA-15.

También se observa en la Figura 9.6, que los catalizadores trimetálicos soportados en alúmina presentan tres picos de reducción en aproximadamente 380, 580 y 975 °C. No se observaron diferencias importantes entre los perfiles de reducción de la muestra NiMoW/Al y de los dos perfiles de los catalizadores preparados con AC a valores de pH, 1 ó 9. Los resultados obtenidos de RTP para la serie de catalizadores soportados en alúmina mostraron que en este caso, la adición de AC durante la preparación de los catalizadores, no tiene un efecto significativo sobre el comportamiento de reducción de las especies metálicas depositadas.

El perfil de reducción del catalizador NiMoW/SBA , preparado sin AC, muestra tres picos principales de reducción que se observan en 386, 610 y 760 °C. Con el objetivo de asignar correctamente todas estas señales de reducción, el perfil de RTP del catalizador NiMoW/SBA se comparó con los perfiles de los catalizadores de referencia $\text{Ni}_{1.5}\text{Mo}_6/\text{SBA}$ y $\text{Ni}_{1.5}\text{W}_{9.7}/\text{SBA}$.

El perfil de RTP del catalizador bimetálico $\text{Ni}_{1.5}\text{Mo}_6/\text{SBA}$, presenta tres picos de reducción: la primera señal intensa con máximo en $380\text{ }^\circ\text{C}$, el segundo pico de intensidad baja en aproximadamente $530\text{ }^\circ\text{C}$ y la última una señal ancha en el intervalo de temperatura entre $700\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$.

De acuerdo con la literatura [112, 113], el consumo de H_2 en la región de temperatura baja ($300\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$) se atribuye a la primera etapa de reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} en coordinación octaédrica. El consumo de H_2 entre $500\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$, se asocia a la segunda etapa de reducción de Mo^{4+} a Mo^0 en coordinación octaédrica y a la primera etapa de reducción de pequeños grupos MoO_3 . Finalmente, la señal observada de $700\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$, corresponde a la primera etapa de reducción de las especies de Mo^{6+} tetraédrico.

El perfil de RTP del catalizador bimetálico $\text{Ni}_{1.5}\text{W}_{9.7}/\text{SBA}$, presentó dos señales principales de reducción: la primera situada entre $300\text{-}670\text{ }^\circ\text{C}$, con máximo en $500\text{ }^\circ\text{C}$ y hombros a 400 y $580\text{ }^\circ\text{C}$; la segunda reducción cuenta con dos máximos en 780 y $940\text{ }^\circ\text{C}$. En general, se observa que la reducción de W^{6+} octaédrico se lleva a cabo a temperatura significativamente más alta, que la reducción de las especies de Mo^{6+} análogas en el catalizador $\text{Ni}_{1.5}\text{Mo}_6/\text{SBA}$.

Para la muestra de referencia $\text{Ni}_{1.5}\text{W}_{9.7}/\text{SBA}$, el primer pico de reducción es mucho más amplio, que la señal correspondiente a la primera etapa de reducción de Mo octaédrico en el catalizador $\text{Ni}_{1.5}\text{Mo}_6/\text{SBA}$. Esto es debido a un carácter más complejo en el proceso de reducción de las especies de WO_3 , que procede a través de diferentes etapas de reducción. El WO_3 se reduce a WO_{3-x} ($0 < x < 1$), donde WO_{3-x} corresponde a una variedad de subóxidos ($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$, entre otros), posteriormente los subóxidos WO_{3-x} se reducen a WO_2 y finalmente, la última etapa de reducción se debe principalmente a la reducción de WO_2 a W^0 [114, 115].

De acuerdo con la literatura [115], los picos de reducción a 780 y $946\text{ }^\circ\text{C}$, se encuentran asociados con la reducción de W^{6+} en coordinación tetraédrica. Mientras que la señal a $580\text{ }^\circ\text{C}$, se relacionar con la reducción de cristales de WO_3 , cuando el consumo de H_2 en el intervalo de temperatura de $400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ es debido a la reducción de las especies de W^{6+} octaédricas en interacción débil con el soporte.

Al comparar los perfiles de RTP del catalizador trimetálico NiMoW/SBA preparado sin AC, con los perfiles de las muestras de referencia, se concluyó que las señales de reducción observadas en la muestra trimetálica representa la suma de las señales de reducción descritas anteriormente para las diferentes etapas de reducción de Mo^{6+} y W^{6+} observados en los perfiles de las muestras bimetálicas de referencia.

En el termograma del catalizador NiMoW/SBA se observa que la reducción de las especies de Mo(W)^{6+} se produce de forma independiente. Probablemente, esto es una evidencia de una falta de interacción entre las especies de óxido de Mo y W en este catalizador preparado sin AC.

Los perfiles de reducción de los catalizadores trimetálicos NiMoW(1)/SBA y NiMoW(9)/SBA preparados con AC, son muy similares entre sí y solo presentan dos picos de reducción. Para ambos perfiles, el pico de temperatura baja está situado entre 300 y 600 °C, con máximo en 415 °C. Esta señal es más estrecha y mejor definida que la señal amplia y asimétrica observada en el mismo intervalo de temperatura en el perfil de la muestra NiMoW/SBA. Este pico de reducción es atribuido a la primera etapa de reducción de las especies octaédricas de Mo(W)^{6+} . El segundo pico situado entre 600-1000 °C, con máximo en aproximadamente 780 °C, es relacionado con la segunda etapa de reducción de las especies octaédricas de Mo y W, y con la primera etapa de reducción de las especies de Mo^{6+} y W^{6+} en coordinación tetraédrica y con interacción fuerte con el soporte.

En ambos perfiles, no se observaron señales correspondientes a la reducción separada de Mo^{6+} y W^{6+} , lo que indica que en este caso las características de las especies de Mo y W difieren de la observada en la muestra trimetálica NiMoW/SBA preparada sin AC, probablemente, una fase de óxido mixto de Mo-W se formó en estos catalizadores.

A partir de la integración del área bajo la curva de los perfiles de reducción (sección 5.3.5), se determinó el consumo de H_2 y el grado de reducción (α) para los catalizadores NiMoW (Tabla 9.4). Con el objetivo de cuantificar la cantidad de especies metálicas que se reducen a temperaturas bajas y altas, el consumo de H_2 se calculó en los intervalos de temperatura 200-600 °C y 600-1000 °C.

Todos los catalizadores trimetálicos soportados en SBA-15 mostraron grados de reducción mayores ($\alpha \sim 0.9$), en comparación con los calculados para los catalizadores de la serie en alúmina (α entre 0.6-0.7). Entre las muestras NiMoW soportadas en alúmina, el catalizador preparado sin AC, mostró el grado de reducción mayor, mientras que el catalizador NiMoW(9)/Al mostró el consumo menor de H₂.

Tabla 8.3 Consumo de hidrógeno para los catalizadores NiMoW.

Catalizador	Consumo de H ₂ [mL/g]		α^*
	200-600 °C	600-1000 °C	
NiMoW/Al	11.22	34.33	0.70
NiMoW(1)/Al	10.10	31.86	0.65
NiMoW(9)/Al	8.98	30.07	0.60
NiMoW/SBA	27.82	29.62	0.88
NiMoW(1)/SBA	32.76	24.23	0.88
NiMoW(9)/SBA	28.72	29.17	0.89

* α : Grado de reducción.

Se encontró que en los catalizadores soportados en alúmina, sólo una proporción pequeña (menos del 25 %) de las especies depositadas fueron reducidas a temperaturas por debajo de 600 °C. La mayoría (más del 75 %) de las especies depositadas requieren una temperatura más alta (600-1000 °C) para su reducción. Esto se atribuye a una interacción fuerte entre las especies metálicas y el soporte de alúmina, que conduce a la formación de una proporción de especies metálicas grande en coordinación tetraédrica, que se reducen sólo a temperaturas altas.

En contraste, los catalizadores trimetálicos soportados sobre SBA-15, presentan una cantidad significativa de especies metálicas que se reducen fácilmente a temperatura baja. Por lo tanto, la cantidad de H₂ consumido en el intervalo de baja temperatura por los catalizadores soportados en SBA-15, fue casi tres veces mayor en comparación al consumo de H₂ en los catalizadores análogos en alúmina.

Entre las muestras de la serie soportada en SBA-15; el catalizador NiMoW(1) mostró el consumo menor de H₂ en el intervalo de 600-1000 °C y el

consumo mayor, en la región de temperatura baja (200-600 °C). Este resultado, indica que esta muestra presenta la cantidad de especies metálicas mayor que se reducen a temperatura baja y darán pie a la formación de la fase activa Mo(W)S_2 en la etapa de activación.

9.1.6 Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) UV-vis

En la Figura 9.7, se muestran los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores de referencia bimetálicos $\text{Ni}_{1.5}\text{Mo}_6$ y $\text{Ni}_{1.5}\text{W}_{9.7}$, así como para los catalizadores trimetálicos NiMoW , soportados en γ -alúmina y SBA-15.

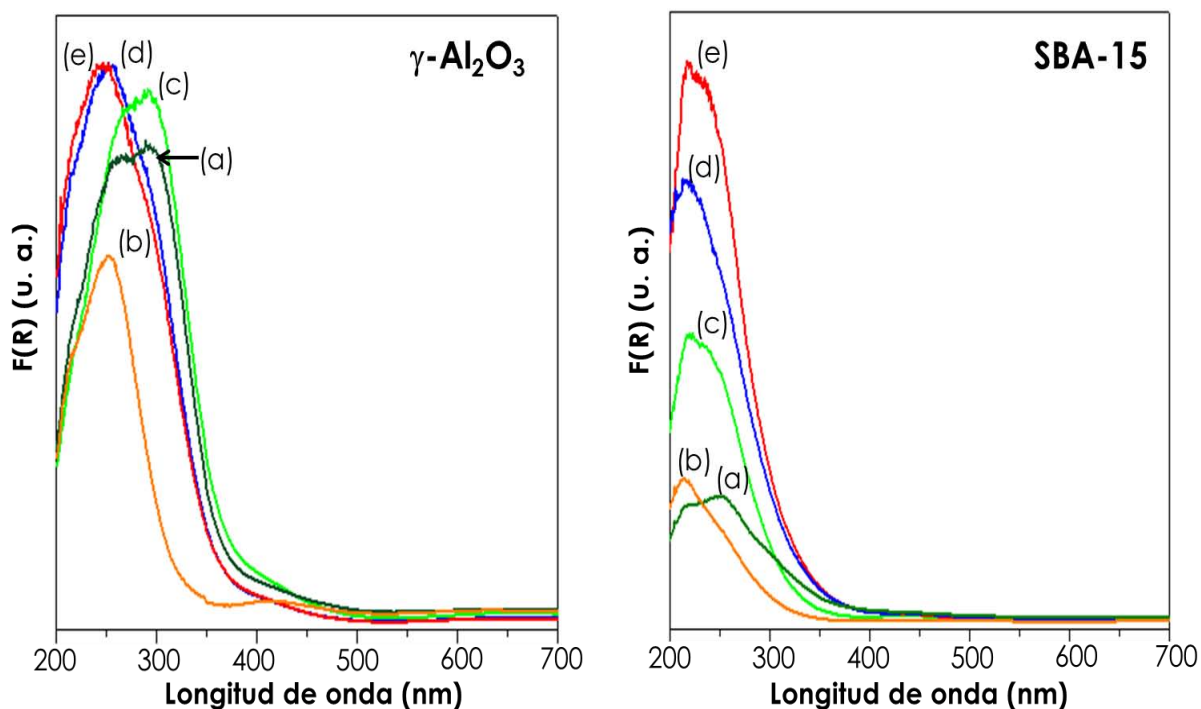


Figura 9.7 Espectros de reflectancia difusa para los catalizadores bimetálicos **(a)** $\text{Ni}_{1.5}\text{Mo}_6$, **(b)** $\text{Ni}_{1.5}\text{W}_{9.7}$ y para los catalizadores trimetálicos **(c)** NiMoW , **(d)** $\text{NiMoW}(9)$ y **(e)** $\text{NiMoW}(1)$ soportados en γ - Al_2O_3 y SBA-15.

De acuerdo con la literatura [105], la banda de absorción correspondientes a la transferencia de carga del ligando O^{2-} al metal Mo^{6+} está localizada en la región de 200 a 360 nm. La posición exacta de esta banda se encuentra asociada con la coordinación y grado de aglomeración de las especies de Mo^{6+} .

En los espectros de ERD para los catalizadores de referencia $\text{Ni}_{1.5}\text{Mo}_6$ soportados en SBA-15 y alúmina, se observa que las especies aisladas de

Mo en coordinación tetraédrica muestran una banda de absorción en aproximadamente 250-280 nm, mientras que para las especies de polimolibdatos en coordinación octaédrica la banda de absorción es observada entre 260 y 330 nm. Ambos tipos de especies de Mo⁶⁺ muestran una segunda banda de absorción en 220 nm.

También para los espectros de reflectancia difusa de las muestras Ni_{1.5}W_{9.7}/(SBA, Al), se observan tres bandas relacionadas con la absorción de las especies de W en coordinación octaédrica y tetraédrica. Se observa que en ambos casos estas bandas se encuentran desplazadas hacia longitud de onda menor, en comparación con los espectros de los catalizadores de Ni_{1.5}Mo₆/SBA y Ni_{1.5}Mo₆/Al.

Los catalizadores trimetálicos soportados en SBA-15 y gamma alúmina, presentan una mezcla de especies de Mo y W en coordinación tetraédrica y octaédrica. Lo anterior se encuentra en concordancia con los resultados de RTP descritos en la sección 9.1.5.

A partir de los espectros de reflectancia difusa, se determinó el valor de energía de borde de absorción (E_g) para los catalizadores trimetálicos. Los resultados se muestran en la Tabla 9.5. En general, se observa que los catalizadores NiMoW soportados en SBA-15 presentan valores mayores de E_g en comparación con los obtenidos para la serie de catalizadores en gamma-alúmina. Este resultado indica que las especies de Mo y W en estado oxidado se encuentran mejor dispersadas sobre el soporte SBA-15.

Tabla 9.5 Energía de borde de absorción para los catalizadores NiMoW.

Catalizador	E _g [eV] de especies de Mo(W) soportadas en:	
	γ-Al ₂ O ₃	SBA-15
NiMoW	3.3	3.7
NiMoW(1)	3.4	3.9
NiMoW(9)	3.4	3.8

El uso de AC independientemente del valor de pH, permite mejorar la dispersión de las especies metálicas en ambas series de catalizadores. El efecto es más evidente en los catalizadores soportados en SBA-15.

El catalizador trimetálico NiMoW(1)/SBA, es el que presentó el valor mayor de energía de borde (E_g), indicando que es la muestra que presenta las especies oxidadas de Mo y W con la dispersión mayor.

9.1.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)

Los catalizadores trimetálicos NiMoW, previo a su análisis de METAR fueron sometidos a una etapa de sulfuración de acuerdo a la sección 5.4.

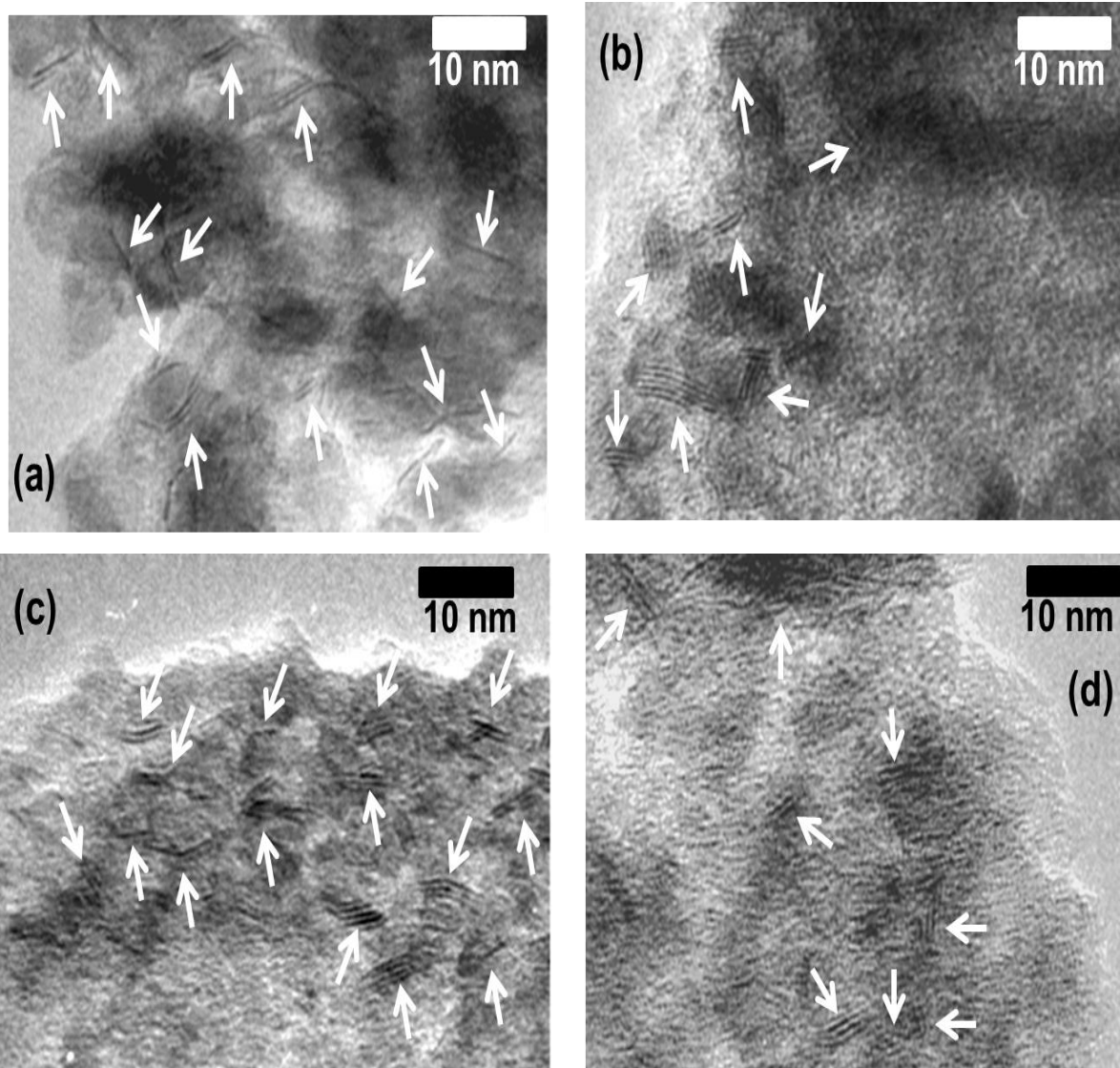


Figura 9.8 Micrografías de los catalizadores trimetálicos **(a)** NiMoW/Al, **(b)** NiMoW/SBA, **(c)** NiMoW(1)/SBA y **(d)** NiMoW(9)/SBA.

La técnica de METAR fue empleada para determinar la morfología (longitud y apilamiento) de la fase activa Mo(W)S₂ presente en los catalizadores trimetálicos en estado sulfurado.

En la Figura 9.8, se muestra a manera de ejemplo una micrografía de transmisión de alta resolución, para los catalizadores NiMoW/Al y NiMoW/SBA preparados sin la adición de AC. También se muestran las micrografías de los catalizadores NiMoW/SBA preparados con ácido cítrico a pH ácido y básico.

En todas las micrografías se observan sulfuros metálicos en forma de franjas paralelas ubicadas a 6.1 Å de distancia una de otra. Los sulfuros de Mo o W se encuentran señalados en las micrografías.

A partir de la determinación de longitud y apilamiento de por lo menos 300 sulfuros, se obtuvieron las distribuciones que se muestran en la Figura 9.9 para cada catalizador NiMoW soportado en alúmina y SBA-15.

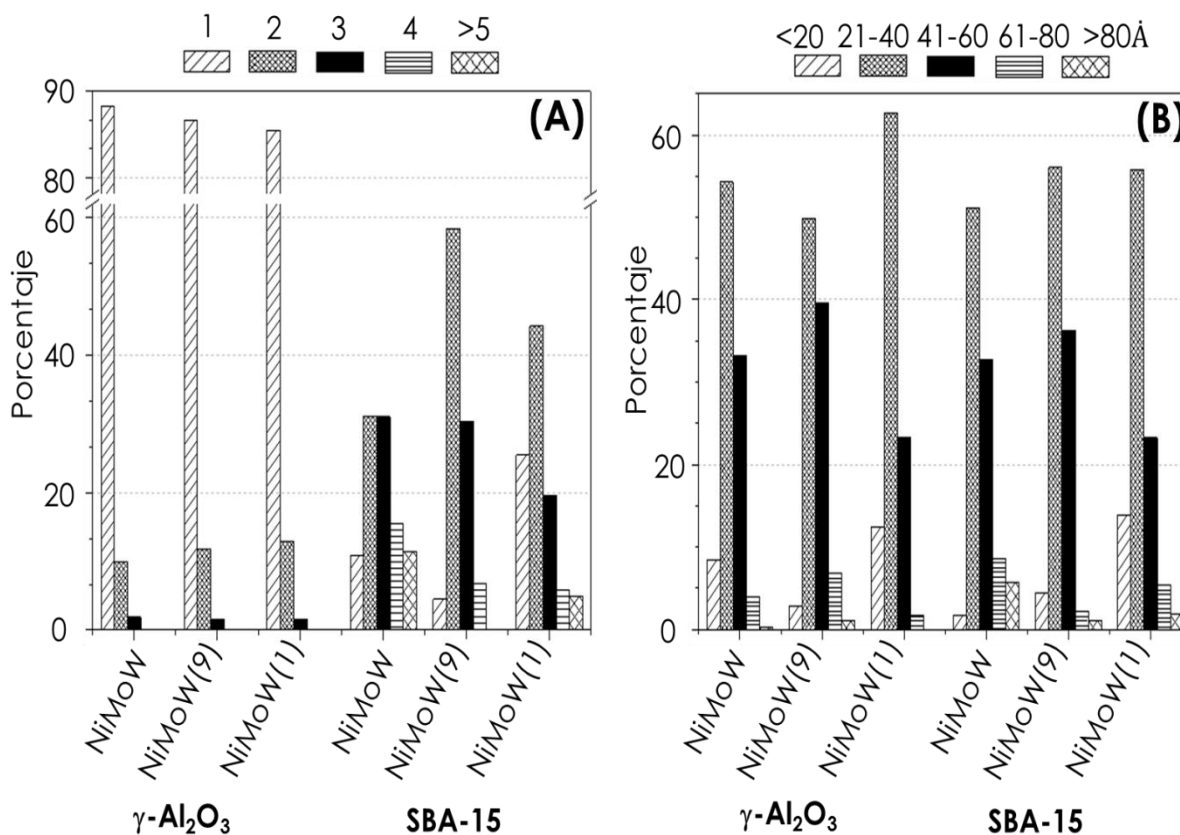


Figura 9.9 Distribuciones de **(A)** apilamiento y **(B)** longitud de Mo(W)S₂ para los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en γ -alúmina y SBA-15.

De acuerdo a la Figura 9.9A, los sulfuros de Mo o W depositados en alúmina, presentan menor número de pilas en comparación con las especies análogas soportadas en SBA-15. Cuando se utilizó AC, independientemente del pH de la disolución, no se observaron cambios significativos en el número de pilas del sulfuro metálico. Más del 80 % de los sulfuros observados en los catalizadores en alúmina presentan una pila.

Los sulfuros de Mo(W) presentes en los catalizadores soportados en SBA-15, presentan amplias distribuciones entre 1 y 5 pilas. Cuando se utilizó AC en la preparación de catalizadores, permitió disminuir la cantidad de sulfuros con 4 y 5 pilas, y simultáneamente aumentar la cantidad de sulfuros con 2 pilas. El efecto fue mayor en el catalizador NiMoW(1)/SBA, donde también la cantidad de sulfuros con 1 pila aumentó.

En la Figura 9.9B, se observa que la longitud de los sulfuros de Mo(W) que fueron depositadas se encuentra entre 20 a 80 Å. En todos los casos fueron observados principalmente sulfuros con tamaño entre 20 y 60 Å. Cuando se utilizó AC y el pH de la disolución fue 1, independientemente del soporte, se observó un aumento en el número de sulfuros con tamaño menor a 20 Å y una disminución en sulfuros con tamaño entre 60-80 Å, en comparación a las muestras preparadas sin ácido cítrico.

Tabla 9.6 Valores promedio de longitud y apilamiento para los catalizadores NiMoW.

Catalizador	Longitud [Å]	Apilamiento	f_M
NiMoW/Al	41	1.2	0.29
NiMoW(1)/Al	40	1.1	0.30
NiMoW(9)/Al	43	1.2	0.28
NiMoW/SBA	42	2.9	0.24
NiMoW(1)/SBA	33	2.2	0.35
NiMoW(9)/SBA	35	2.4	0.33

A partir de las distribuciones de longitud (L) y número de pilas (N) de la Figura 9.9, se determinaron los valores promedio de L y N, que de acuerdo a las ecuaciones 10-14 de la sección 5.3.7, permiten estimar la fracción de

Mo(W), f_M catalíticamente activa en la reacción de HDS. Los valores de L, N y f_M , se reportan en la Tabla 9.6 para los catalizadores trimetálicos.

En la Tabla 9.6, se observa que la adición de AC no permite modificar significativamente la morfología (L y N) de los sulfuros metálicos depositados en alúmina. En contraste, en la serie de catalizadores soportados en SBA-15 se observa que la adición de AC tiene un efecto positivo, al obtenerse especies de Mo y W con dispersión mayor, es decir, tamaño y apilamiento menores, en comparación a las presentes en el catalizador NiMoW/SBA preparado sin AC.

La fracción f_M , muestra que el catalizador NiMoW/Al presenta especies con dispersión mayor que la muestra análoga NiMoW/SBA. La adición de AC permitió obtener especies con dispersión mayor únicamente en las muestras NiMoW preparadas con AC y soportadas en SBA-15, que las presentes en los catalizadores análogos de alúmina. Los catalizadores fueron ordenados de acuerdo al grado de dispersión de las especies sulfuradas como a continuación se muestra: NiMoW/SBA < NiMoW(9)/Al < NiMoW/Al < NiMoW(1)/Al < NiMoW(9)/SBA < NiMoW(1)/SBA.

Así el catalizador con la dispersión mayor entre los catalizadores sintetizados es la muestra NiMoW(1)/SBA. Este resultado se encuentra en concordancia con los resultados de DRX de polvos, RTP y ERD, en donde se observó que la adición de AC a pH ácido, permite obtener especies en estado oxidado con dispersión mayor.

9.2 Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores trimetálicos NiMoW en estado sulfurado fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración simultánea de DBT y 4,6-DMDBT, de acuerdo a la sección 5.4.

En la Tabla 9.7, se muestran los resultados de conversión en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT, obtenidos con cada catalizador trimetálico NiMoW a 4 y 8 h de reacción. También se enlista, el tiempo en el que cada catalizador alcanzó el 50 % de conversión (t_{50}) para DBT y 40 % de conversión (t_{40}) para 4,6-DMDBT.

Tabla 9.7 Conversiones de DBT y 4,6-DMDBT a 4 y 8 h de reacción, t_{50} para DBT y t_{40} para 4,6-DMDBT para los catalizadores NiMoW.

Catalizador	Conversión [%]				t_{50} [h]	t_{40} [h]
	DBT		4,6-DMDBT		DBT	4,6-DMDBT
	4 h	8 h	4 h	8 h		
NiMoW/Al	69	92	27	46	2.6	6.8
NiMoW(1)/Al	65	91	22	42	2.8	7.5
NiMoW(9)/Al	56	85	24	40	3.4	8.0
NiMoW/SBA	50	82	32	57	4.0	5.5
NiMoW(1)/SBA	77	99	57	93	2.3	2.8
NiMoW(9)/SBA	52	88	35	77	3.8	4.5

Los catalizadores NiMoW soportados en alúmina, logran desulfurar al DBT en por lo menos 85 % en 8 h de reacción, mientras que para el 4,6-DMDBT presentan los valores menores de conversión (40-46 %), entre los catalizadores sintetizados (Figura 9.10). Otro factor a considerar es que, los catalizadores en alúmina, lograron convertir al 50 % del DBT en menos de 3.4 h de reacción, mientras que el 40 % de conversión de 4,6-DMDBT lo alcanzaron en por lo menos el doble del tiempo (6.8-8.0 h).

Al comparar los catalizadores preparados sin AC, NiMoW/SBA y NiMoW/Al, se observa que el catalizador en alúmina desulfura al DBT en 10 % más, que el catalizador análogo en SBA-15. Caso contrario, para el 4,6-DMDBT, en donde el catalizador NiMoW/SBA alcanza una conversión 11 % mayor, que la registrada para el catalizador soportado en alúmina.

La adición de AC en los catalizadores NiMoW(1)/Al y NiMoW(9)/Al no permitió obtener valores de conversión para DBT y 4,6-DMDBT mayores en comparación con las conversiones alcanzadas con el catalizador NiMoW/Al, preparado sin AC.

En contraste, la adición de AC en los catalizadores soportados en SBA-15, independientemente del pH, resulta en un incremento significativo en la conversión de ambos compuestos azufrados. Así, el catalizador

NiMoW(1)/SBA, es el que presenta los valores más altos de conversión (99 % de DBT y 93 % de 4,6-DMDBT) a 8 h de reacción y los tiempos menores en alcanzar 50 y 40 % de conversión de DBT y 4,6-DMDBT (t_{50} = 2.3 h y t_{40} = 2.8 h, respectivamente).

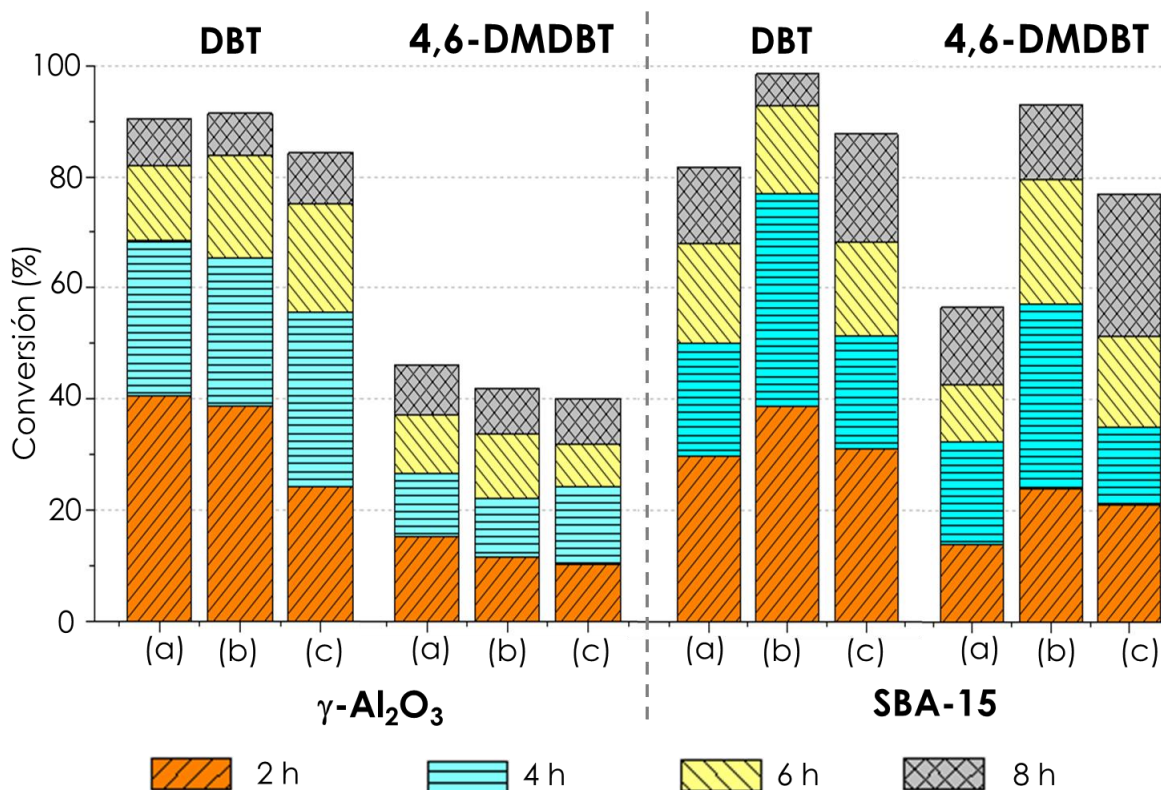


Figura 9.10 Porcentajes de conversiones de DBT y 4,6-DMDBT a 2, 4, 6 y 8 h de reacción para los catalizadores (a) NiMoW, (b) NiMoW(1) y (c) NiMoW(9) soportados en γ -Al₂O₃ y SBA-15.

A partir de los valores de conversión obtenidos en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT (Figura 9.10), se determinó el valor del coeficiente de rapidez de reacción de pseudo-primer orden (k) para los catalizadores trimetálicos. Los coeficientes k fueron calculados de acuerdo a la sección 5.4.

En la Tabla 9.8, se muestran, los resultados obtenidos para el coeficiente de rapidez de reacción de HDS de los compuestos DBT (k_{DBT}) y 4,6-DMDBT ($k_{4,6-DMDBT}$) para los catalizadores trimetálicos.

Los resultados de la Tabla 9.8, muestran que en todos los casos, el valor del coeficiente de rapidez k , es mayor para la molécula DBT. Lo que confirma que en general, la hidrodesulfuración de compuestos azufrados no

sustituidos, e.g. DBT, se lleva a cabo con rapidez mayor en comparación con la HDS de compuestos DBT alquil sustituidos (4,6-DMDBT).

Tabla 9.8 Coeficientes de rapidez de reacción de HDS (k) de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores NiMoW.

Catalizador	kx10 ⁶ [L/g _{cat} · s]	
	DBT	4,6-DMDBT
NiMoW/Al	20.9	5.3
NiMoW(1)/Al	19.4	5.0
NiMoW(9)/Al	13.0	5.1
NiMoW/SBA	12.0	6.7
NiMoW(1)/SBA	23.3	13.4
NiMoW(9)/SBA	12.6	7.9

Los catalizadores en alúmina presentan valores del coeficiente de rapidez de reacción para DBT altos, mientras que los catalizadores NiMoW/SBA y NiMoW(1)/SBA, presentan los valores más pequeños del coeficiente k_{DBT} , entre los catalizadores sintetizados (Figura 9.11).

Así los catalizadores NiMoW fueron ordenados de acuerdo al valor del coeficiente de rapidez k_{DBT} , como a continuación se muestra: NiMoW/SBA < NiMoW(9)/SBA < NiMoW(9)/Al < NiMoW(1)/Al < NiMoW/Al < NiMoW(1)/SBA.

Los valores del coeficiente k para el compuesto 4,6-DMDBT, muestran un panorama contrario, debido a que los valores más pequeños para este compuesto, fueron obtenidos con los catalizadores soportados en alúmina. Los coeficientes k_{DBT} para los catalizadores en alúmina, son entre 2.5 a 4 veces mayores con respecto a los valores obtenidos para k_{DMDBT} . Este resultado muestra que los catalizadores en alúmina no son aptos para la remoción de compuestos refractarios, como el 4,6-DMDBT.

Mientras que los catalizadores NiMoW soportados en SBA-15 fueron al menos 26 % más activos en la HDS de 4,6-DMDBT, en comparación con los catalizadores en alúmina. Lo que indica que el soporte de SBA-15, es adecuado para su uso como catalizadores para HDS profunda.

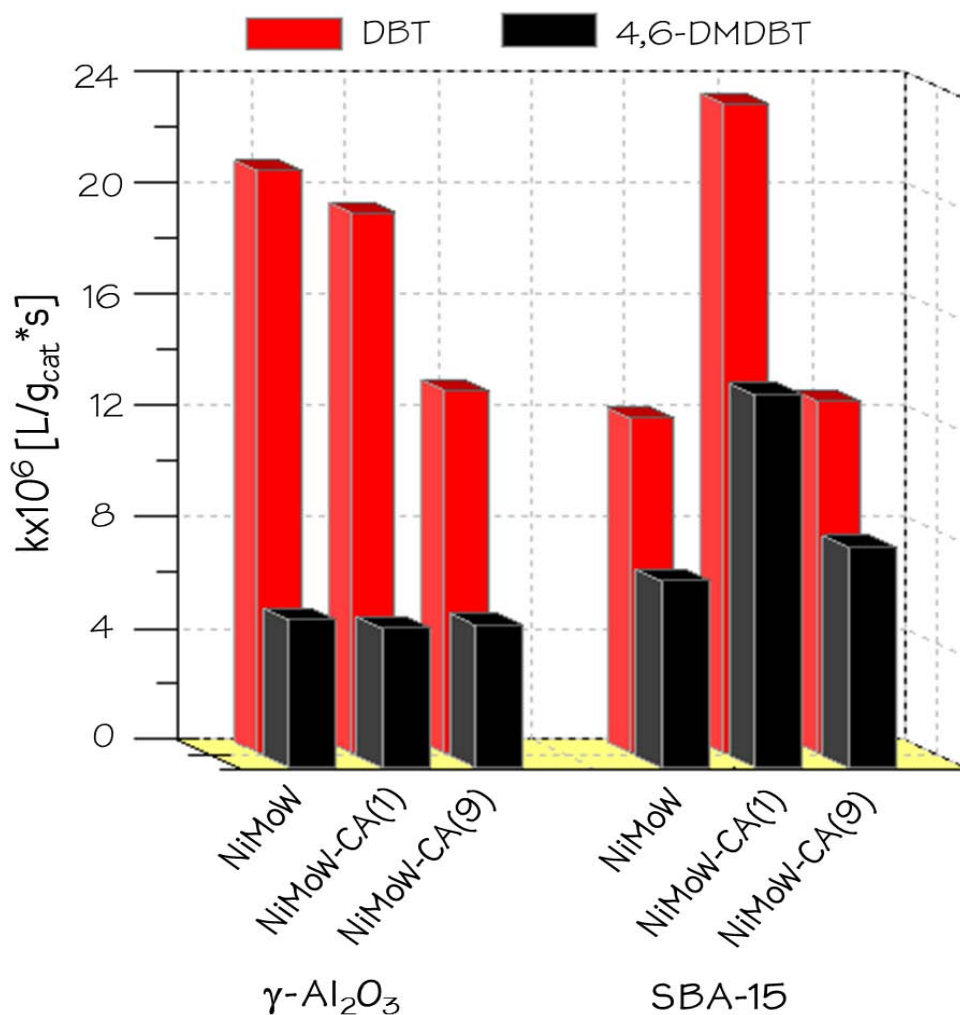


Figura 9.11 Coeficientes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden en HDS de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en γ -alúmina y SBA-15.

Los catalizadores NiMoW presentan un orden diferente para el coeficiente k_{DMDBT} , como se muestra a continuación: NiMoW(1)/Al < NiMoW(9)/Al < NiMoW/Al < NiMoW/SBA < NiMoW(9)/SBA < NiMoW(1)/SBA.

El catalizador NiMoW(1)/SBA preparado con AC a pH ácido, es el que presenta los valores más altos del coeficiente de rapidez de reacción para ambos compuestos azufrados, indicando que este catalizador presenta una actividad catalítica alta en la remoción simultánea de compuestos tipo DBT con diferente reactividad en HDS.

9.3 Relación de productos

Además de la actividad catalítica, se determinó la relación de productos libres de azufre que se obtienen en las rutas de HID y DSD, para los compuestos DBT y 4,6-DMDBT.

En las Tablas 9.9 y 9.10, se muestran los porcentajes de formación de productos a una conversión fija. Para la HDS de DBT se determinó al 50 % de conversión, mientras que para 4,6-DMDBT se calculó al 40 % de conversión.

Tabla 9.9 Composición de productos obtenidos al 50 % de conversión de DBT con los catalizadores NiMoW.

Catalizador	Formación de productos [%]				Relación
	BF	THDBT	CHB	BCH	CHB/BF
NiMoW/Al	76.2	3.4	20.0	0.4	0.26
NiMoW(1)/Al	74.9	2.8	21.7	0.6	0.29
NiMoW(9)/Al	73.0	2.2	24.1	0.7	0.33
NiMoW/SBA	46.5	6.9	43.2	3.4	0.93
NiMoW(1)/SBA	42.4	4.8	50.2	2.6	1.18
NiMoW(9)/SBA	42.1	3.9	50.1	3.9	1.19

En la HDS de DBT, los catalizadores soportados en alúmina, mostraron porcentajes de formación de CHB bajos (entre 20.0 y 24.1 %) y la formación prioritaria de BF (entre 73.0 y 76.2 %). Esto indica que la ruta de DSD fue la predominante en la HDS de DBT. La adición de AC en la serie de catalizadores soportados en gamma-alúmina no produjo cambios significativos en el porcentaje de formación de los productos desulfurados CHB o BF, como se observa en la Tabla 9.9.

En los catalizadores NiMoW soportados en SBA-15 se observaron cantidad equiparables de los productos CHB y BF al 50 % de conversión de DBT (CHB/BF \approx 1.0); por lo que el valor de la relación de productos desulfurados CHB/BF de los catalizadores en SBA-15, es al menos tres veces mayor a la obtenida con los catalizadores análogos de alúmina.

Para la serie de catalizadores en SBA-15, la adición de AC durante la preparación de los catalizadores NiMoW(1)/SBA y NiMoW(9)/SBA, repercutió en 16 % de aumento en la formación de CHB, con respecto al catalizador preparado sin AC (NiMoW/SBA).

Los resultados de relación de productos están de acuerdo con la morfología de las especies sulfuradas Mo(W)-S₂ soportados en alúmina o SBA-15. En la Figura 9.11, se muestra una gráfica donde se muestra la influencia del tamaño y apilamiento de los cristales de Mo(W)S₂ observados mediante METAR sobre el cociente CHB/BF.

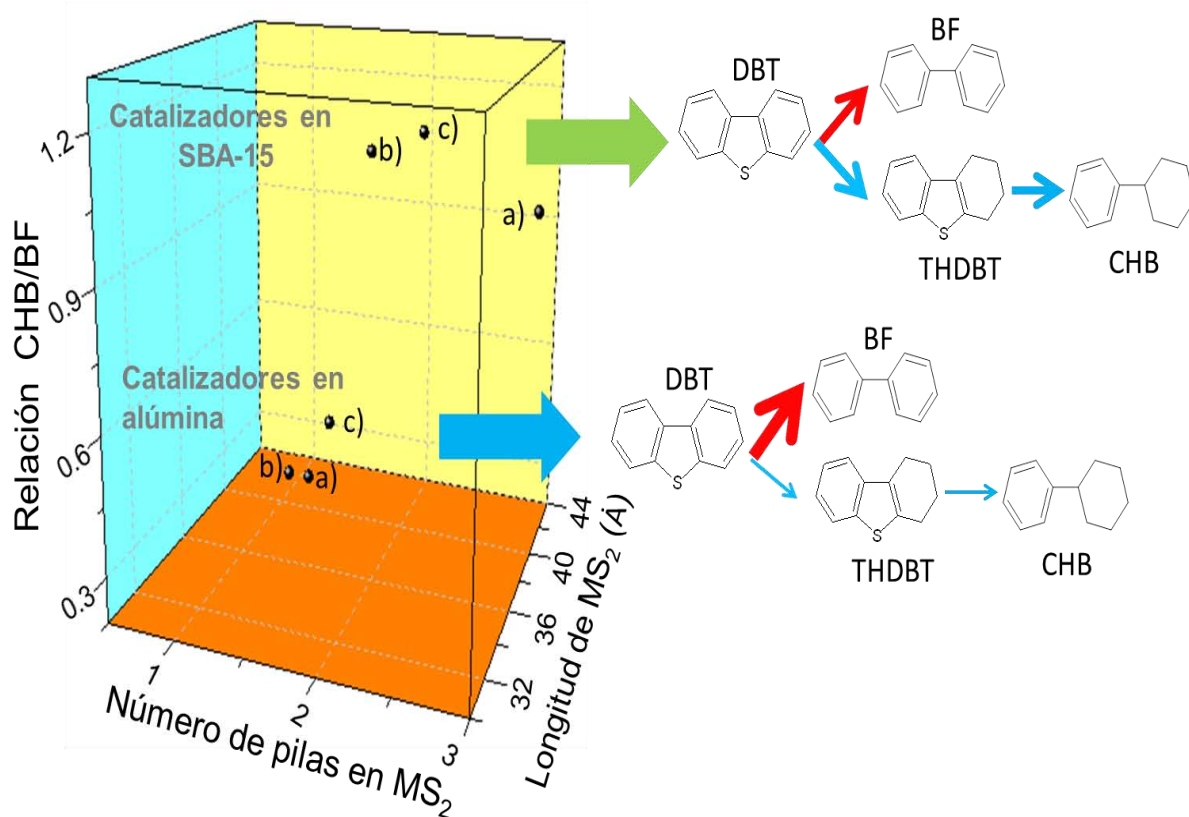


Figura 9.11 Influencia de la morfología del MS₂ (M=Mo o W) sobre la relación de productos obtenida para los catalizadores trimetálicos **(a)** NiMoW, **(b)** NiMoW(1) y **(c)** NiMoW(9) soportados en γ -alúmina y SBA-15.

En la Figura 9.11, se observa que los catalizadores soportados en SBA-15, presentan especies sulfuradas con número de pilas mayor (entre 2 y 3 pilas) que los catalizadores análogos en alúmina. Esta característica de apilamiento, parece que es determinante en el comportamiento catalítico de los catalizadores NiMoW.

Así, en los catalizadores en alúmina, se observaron sulfuros de Mo/W con el grado de apilamiento menor, mostrando que esta característica promueve principalmente la ruptura del enlace C-S de la molécula, a través de la ruta de DSD, formándose prioritariamente BF. Mientras, que en los catalizadores soportados en SBA-15, la morfología de las especies sulfuradas ayudó a que estas muestras presentaran capacidad para hidrogenar al DBT mayor en comparación con los catalizadores en alúmina.

Por su parte, la composición de productos en la HDS del 4,6-DMDBT para todos los catalizadores NiMoW, muestra que el metilciclohexiltolueno, es el principal producto desulfurado (Tabla 9.10). Este resultado está en línea con lo reportado en la literatura [111], sobre la preferencia de este compuesto para reacciona por la ruta de hidrogenación.

Tabla 9.10 Composición de productos obtenidos al 40 % de conversión de 4,6-DMDBT con los catalizadores NiMoW.

Catalizador	Formación de productos [%]					Relación
	DMBF	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMBCH	MCHT/DMBF
NiMoW/Al	10.5	11.8	7.2	59.8	10.7	5.59
NiMoW(1)/Al	10.2	11.8	3.3	62.8	11.9	6.16
NiMoW(9)/Al	14.1	12.3	0.0	62.2	11.4	4.41
NiMoW/SBA	7.3	25.9	16.0	40.2	10.6	5.51
NiMoW(1)/SBA	6.4	23.2	4.0	54.6	11.8	8.53
NiMoW(9)/SBA	8.6	19.5	3.8	53.7	14.4	6.24

Se observa que los catalizadores NiMoW/Al y NiMoW/SBA preparados sin AC, presentan valores similares en el valor del cociente MCHT/DMBF, sin embargo es claro que el catalizador NiMoW en alúmina presenta producción de DMBF mayor y porcentaje de formación de productos prehidrogenados (THDMDBT y HHDMDBT) menores que el catalizador NiMoW/SBA. Este resultado corrobora que el catalizador en SBA-15 presenta función hidrogenante mayor que el catalizador en alúmina.

Al igual que para el cociente CHB/BF (Tabla 9.9), se observa que al agregar AC a pH ácido independientemente del soporte utilizado, hay un aumento en el valor del cociente MCHT/DMBF. Esto indica que la presencia de AC en esta condición de pH, permite obtener especies de Mo capaces de hidrogenar a los compuestos tipo DBT. El catalizador NiMoW(1)/SBA presentó 55 % de incremento comparado con el catalizador NiMoW/SBA. También se determinó la relación entre las rutas de HID y DSD para cada compuesto azufrado, de acuerdo a las ecuaciones 18 y 19 de la sección 5.4. Los resultados del cociente HID/DSD se muestran en la Tabla 9.11.

Tabla 9.11 Relación de rutas (HID/DSD) para los catalizadores NiMoW, al 50 y 40 % de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.

Catalizador	Relación HID/DSD para	
	DBT	4,6-DMDBT
NiMoW/Al	0.31	8.52
NiMoW(1)/Al	0.34	8.80
NiMoW(9)/Al	0.37	6.09
NiMoW/SBA	1.15	12.70
NiMoW(1)/SBA	1.36	14.63
NiMoW(9)/SBA	1.38	10.63

Los catalizadores trimetálicos fueron ordenados de forma creciente, de acuerdo a la capacidad que presentaron para hidrogenar al DBT: NiMoW/Al \approx NiMoW(1)/Al \approx NiMoW(9)/Al < NiMoW/SBA < NiMoW(1)/SBA \approx NiMoW(9)/SBA. El orden contrario, muestra de forma creciente, la capacidad de los catalizadores para desulfurar al DBT vía la ruta de DSD.

En la Tabla 9.11, se observó que los catalizadores NiMoW soportados en alúmina, independientemente de la adición de AC y el valor del pH de la disolución de impregnación, presentan al menos tres veces menor capacidad para remover el átomo de azufre del DBT, a través de la ruta de HID, en comparación a los catalizadores soportados en SBA-15.

Los catalizadores NiMoW soportados en alúmina y SBA-15, fueron ordenados de forma creciente, de acuerdo al valor del cociente HID/DSD:

$\text{NiMoW(9)/Al} < \text{NiMoW/Al} \approx \text{NiMoW(1)/Al} < \text{NiMoW(9)/SBA} < \text{NiMoW/SBA} < \text{NiMoW(1)/SBA}$. Los catalizadores en SBA-15 presentan la habilidad hidrogenante mayor en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Por lo tanto, los catalizadores en alúmina tienen capacidad alta para la DSD de los compuestos azufrados y habilidad baja para hidrogenarlos. Mientras que los catalizadores en SBA-15, presentan el caso contrario.

9.4 Análisis de resultados

De acuerdo a los resultados, se determinó que en la serie de alúmina, la adición AC no permite mejorar notablemente la dispersión (f_M) de las especies de Mo y W en estado oxidado o sulfurado y por tanto el desempeño catalítico (k) en HDS de los catalizadores NiMoW(1)/Al y NiMoW(9)/Al preparados con AC no fue mejor que el obtenido con el catalizador NiMoW/Al preparado sin AC.

Mientras que en la serie de catalizadores en SBA-15, la adición de AC fue benéfica, al permitir aumentar la dispersión de la fase activa en estado oxidado (E_g) y sulfurado (f_M). Así, en esta serie de catalizadores se observó un aumento significativo en la actividad catalítica (k) en HDS de los catalizadores preparados con AC y soportados en SBA-15.

Un factor a considerar para explicar lo anterior, es el efecto del soporte empleado para el desarrollo del catalizador NiMoW. En RTP, se observó que la reducción de la mayoría de las especies metálicas presentes en los catalizadores en alúmina, ocurría a temperaturas altas, lo que indica que existe una interacción fuerte entre fase activa-soporte y que de acuerdo a la Tabla 9.4 solo el 25 % de las especies depositadas en el soporte de alúmina fueron reducibles antes de 600 °C y por tanto útiles en la reacción de HDS.

En contraste, las especies metálicas presentes en los catalizadores soportados en SBA-15, muestran temperaturas de reducción menores a 600 °C, indicando que existe una fuerza de interacción menor con el soporte SBA-15 aunado al hecho de que hay mayor cantidad de especies de Mo y W (α , Tabla 9.4) que son activadas y utilizadas en la reacción de HDS profunda.

Los resultados de METAR mostraron que los catalizadores NiMoW soportados en alúmina se encuentran conformados por especies sulfuradas con 1.0 pila, lo que los hace aptos para la eliminación de dibenzotiofenos poco refractarios en HDS, e.g. DBT.

Mientras que los catalizadores trimetálicos preparados con AC y soportados en SBA-15 presentaron especies sulfuradas (METAR) con morfología apropiada (L y N) para la eliminación de dibenzotiofenos refractarios y dispersión alta (f_M), que brindan un balance adecuado para la formación equitativa de sitios de hidrogenación e hidrogenólisis. Ambos sitios son requeridos en la reacción de HDS de compuestos tipo DBT, principalmente de aquellos compuestos que se encuentran alquil sustituidos (e.g. 4,6-DMDBT), debido a que su principal ruta de reacción ocurre vía la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos, seguida de la eliminación del átomo de azufre a través de la hidrogenólisis del enlace C-S de la molécula.

Así, el catalizador NiMoW(1)/SBA, fue el que mostró el mejor desempeño catalítico en la HDS de ambos compuestos: DBT y 4,6-DMDBT. Lo anterior fue debido a que este presentó la dispersión mayor de especies metálicas en estado oxidado ($E_g=3.9$ eV, ERD). En la técnica de RTP, presentó el grado de reducción de las especies de Ni, Mo y W mayor ($\alpha = 0.88$). En estado sulfurado mediante METAR, se determinó que es la muestra con la fracción mayor de átomos de Mo y W (f_M) disponibles para la reacción de HDS (Tabla 9.6). También se observó que presenta la longitud menor (L) y apilamiento intermedio (N) entre las muestras sintetizadas.

10

DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS

*E*l catalizador trimetálico no soportado, NEBULA, es utilizado actualmente en las refinerías con el objetivo de cumplir con las normas ambientales sobre el contenido máximo de azufre permitido en diésel [79-81]. Este catalizador másico presenta actividad catalítica alta en el proceso de HDS, se tiene reportado que al menos presenta tres veces mayor actividad catalítica que el catalizador convencional $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [84]. Su comportamiento catalítico es debido a la formación de la fase activa mixta NiMoW-S.

En línea con lo reportado para el catalizador NEBULA, los cálculos teóricos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT), predicen que los catalizadores trimetálicos NiMoW [72, 73], deben presentar actividad catalítica mayor en HDS que sus contrapartes bimetálicas NiMo y NiW.

Sin embargo, el contenido alto de metales, área superficial baja y su costo elevado, son las principales desventajas de catalizador NEBULA [85-88]. Desde este punto de vista, los catalizadores trimetálicos soportados con bajo contenido de metales y mejores características texturales son una opción atractiva para la sustitución del catalizador NEBULA a nivel industrial.

La selección del soporte es importante para el desarrollo de catalizadores soportados de HDS, debido a que las características físicas (área superficial, tamaño y forma de poro, porosidad, etc) y químicas (acidez, alcalinidad, composición química, etc) del soporte son determinantes sobre las características y actividad catalítica de los catalizadores de HDS.

El soporte convencional de gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es el principal material utilizado para el desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento. A. Sorianto et al. [122] reportó resultados de caracterización y de conversión para la HDS de DBT y 4,6-DMDBT obtenida con las formulaciones bimetálicos NiMo y NiW soportados en Al_2O_3 (Tabla 10.1). Se observó que el catalizador de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es más activo, para la HDS de ambas moléculas evaluadas (DBT y 4,6-DMDBT), que el catalizador análogo NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 10.1 Conversiones de DBT y 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores NiMo(W)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 4 y 8 h de reacción.

Catalizador	Referencia	Conversión [%]			
		DBT		4,6-DMDBT	
		4 h	8 h	4 h	8 h
NiMo	[122]	68	93	28	56
NiMoW	Capítulo 9	69	92	27	46
NiW	[122]	30	65	9	27

Al comparar el desempeño catalítico del catalizador trimetálico NiMoW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado en el trabajo presente (Capítulo 9) con los catalizadores bimetálicos del trabajo [122], es claro notar que no hay ventaja de la formulación trimetálica sobre los catalizadores bimetálicos, ya que no presenta conversiones mayores de DBT y 4,6-DMDBT. Este resultado se atribuye al hecho de que el soporte de alúmina presenta interacción muy fuerte con los metales depositados, ocasionando la formación de partículas de la fase activa con bajo apilamiento y sulfuradas parcialmente. De acuerdo con la información bibliográfica [126] estas partículas se describen como sitios tipo I, que no son útiles para HDS profunda.

La baja actividad catalítica del catalizador trimetálico NiMoW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ indica que en este caso no se logró la formación de la fase mixta NiMoW, que de acuerdo a los cálculos teóricos es la responsable de mejorar la actividad catalítica. Por tanto, se concluye que el soporte convencional de alúmina no es adecuado para el desarrollo de catalizadores trimetálicos activos en HDS.

De acuerdo a lo reportado en la literatura [33, 34, 51, 52], el soporte mesoporoso SBA-15 tiene algunas ventajas en comparación con el soporte convencional de alúmina. En particular, presenta interacción menor con la fase activa, además de que posee adecuadas características texturales (área superficial y tamaño de poro) para la HDS de diésel.

Sin embargo, los resultados publicados en [51, 52] y los de los capítulos 6 y 9 de este trabajo, muestran que este soporte de sílice no permite obtener partículas dispersas de la fase activa, debido a que las especies metálicas forman partículas aglomeradas que ocasionan un decremento en la actividad catalítica.

Debido a lo anterior, en el presente trabajo se buscó una estrategia apropiada para mejorar la dispersión de la fase activa sobre el soporte. Para esto se probó utilizar aditivos durante la etapa de preparación del catalizador, ya que en la literatura [50-61, 69-71] hay información amplia que el uso de aditivos orgánicos permite mejorar la dispersión de las especies metálicas. Entre los aditivos más utilizados se encuentran: ácido cítrico (AC), ácido fórmico (AF), ácido nitriloacético (NTA por sus siglas en inglés), ácido etilendiamino tetraacético (EDTA por sus siglas en inglés) y etilenglicol.

En general, la adición de ácidos orgánicos en la preparación de catalizadores de HDS permite: 1) estabilizar la disolución de impregnación, 2) aumentar la viscosidad de la disolución de impregnación, 3) aumentar el tiempo de secado del catalizador, 4) mejorar la dispersión de la fase activa Mo(W)S_2 y 5) preservar las características del soporte.

Sin embargo, no todos los aditivos permiten obtener el mismo resultado. En el presente trabajo se realizó un estudio comparativo de AC y AF. Se observó que la adición de AF modifica el valor de la viscosidad de la disolución de impregnación en menor grado que el AC (Capítulo 6). El resultado anterior se debe a que en los experimentos se tomó la misma cantidad molar para AC y AF. Sin embargo, el ácido cítrico es un ácido tricarbóxico, mientras que el AF está conformado por un solo grupo carboxilo. Por tanto, la viscosidad de la disolución de impregnación aumenta en mayor proporción cuando se utiliza un ácido orgánico con mayor número de grupos carboxilo.

El aumento en el valor de la viscosidad ocasiona que la temperatura de ebullición de la disolución de impregnación aumente y por tanto la etapa de secado del catalizador se lleve a cabo de forma más lenta [50], repercutiendo en la obtención de especies de Mo con dispersión mayor, en comparación con las especies presentes en el catalizador NiMo preparado con AF.

Además, entre los ácidos orgánicos enlistados anteriormente, el ácido cítrico es el que se encuentra en mayor abundancia en la naturaleza y su costo es bajo. De acuerdo con la literatura [51, 52, 69-71] y los resultados de los Capítulos 6 y 9, el AC es un aditivo promisorio para dispersar a las partículas metálicas de Mo y W sobre el soporte de sílice SBA-15.

Otro factor importante a considerar en la preparación de catalizadores de HDS, es la cantidad de ácido cítrico utilizada. En el presente trabajo se determinó que las características en estado oxidado y sulfurado, así como la actividad catalítica en HDS de los catalizadores preparados con AC son dependientes de la cantidad de AC utilizada. En particular, se encontró que la cantidad óptima de ácido cítrico es cuando la relación molar entre Mo y AC es 1.0 a 1.3 (Capítulo 7).

180

Las condiciones óptimas encontradas fueron utilizadas para la preparación de catalizadores soportados en SBA-15. El estudio comparativo realizado entre catalizadores bimetálicos (NiMo y NiW) y trimetálico (NiMoW) soportados en SBA-15; mostró que en la formulación NiMoW/SBA-15 ocurrió la formación de una nueva fase activa de carácter trimetálico (Raman, sección 8.1.6), que presentó mejor dispersión de la fase activa MoWS₂ que la obtenida individualmente para los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW, lo que resultó en mayor actividad catalítica en la muestra NiMoW.

Así, el catalizador trimetálico NiMoW preparado con ácido cítrico y soportado en SBA-15, presentó las siguientes ventajas:

- 1)** Contenido metálico menor y características texturales mejores que en el catalizador másico NEBULA.
- 2)** Actividad catalítica mayor en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT que el catalizador convencional NiMo/ γ -Al₂O₃ y que los catalizadores bimetálicos (NiMo y NiW) soportados en SBA-15. El catalizador

NiMoW/SBA-15 es útil para la remoción simultánea de compuestos tipo DBT que presentan diferentes reactividades en HDS.

- 3) Capacidad para hidrogenar compuestos azufrados tipo DBT. Esta característica es importante para la remoción de compuestos azufrados, principalmente de aquellos compuestos refractarios como el 4,6-DMDBT, que presenta dos grupos metilos en las posiciones 4 y 6 de la molécula, impidiendo que el átomo de azufre sea eliminado a través de la ruta de desulfuración directa (DSD).
- 4) Resistencia mayor a la presencia de compuestos aromáticos en comparación con los catalizadores bimetálicos NiMo. En el trabajo [122] y en el Capítulo 8; se observó que los catalizadores NiMo presentan un decremento importante en su desempeño catalítico en presencia de naftaleno. Mientras que la actividad catalítica del catalizador NiMoW se vio afectada en menor medida por el compuesto aromático, debido a la presencia de tungsteno en su composición química.

Finalmente, se concluye que utilizar AC con relación molar Mo:AC = 1.0:1.3 a pH ácido y SBA-15 como soporte, son las condiciones óptimas de preparación de un catalizador nuevo con carácter trimetálico, activo en la reacción de HDS de diferentes compuestos tipo DBT, que además es capaz de hidrogenar a compuestos aromáticos sin afectar drásticamente su actividad catalítica en HDS y que es factible su uso para realizar la HDS profunda de la fracción del diésel.

CONCLUSIONES

La adición de ácido cítrico durante la preparación de catalizadores NiMo(W) de HDS, permite aumentar la dispersión en estado oxidado y sulfurado de la fase activa y por tanto mejorar la actividad de catalizadores bi- y trimetálicos en las reacciones de HDS profunda. Esto se cumple siempre y cuando el soporte empleado no presenta interacción fuerte con la fase activa (e.g. SBA-15).

La actividad catalítica de catalizadores NiMo/SBA-15 depende de la cantidad de AC utilizada durante la etapa de preparación. Al utilizar cantidades (X) menores a 1.3, los catalizadores muestran capacidad alta para hidrogenar, lo que los hace útiles para la remoción de compuestos refractarios. Mientras que al utilizar cantidades mayores a 1.3, se observa tendencia mayor por la ruta de desulfuración directa (DSD), lo que no es útil para la remoción del 4,6-DMDBT, aunque estos materiales podrían ser utilizados para el tratamiento de cortes de crudo ligeros.

El soporte catalítico es un elemento determinante sobre la actividad catalítica de los catalizadores NiMoW. Soportes con fuerza alta de interacción con las especies catalíticas depositadas, e.g. γ -Al₂O₃, no son útiles para desarrollar catalizadores trimetálicos para HDS profunda, mientras que el soporte SBA-15, además de poseer características texturales buenas, muestra una interacción moderada con la fase activa, que permite desarrollar catalizadores con características adecuadas para la remoción de compuestos refractarios.

Los resultados globales de este trabajo de investigación, sustentan que es posible desarrollar catalizadores trimetálicos soportados en SBA-15, que son activos para la reacción de HDS. Este resultado es posible cuando las condiciones de síntesis son las adecuadas (impregnación simultánea de Ni, Mo y W en presencia de AC a pH ácido y con cantidad X=1.3). En este caso se obtienen partículas depositadas de NiMo(W)S, con morfología (tamaño y apilamiento) idónea para la remoción simultánea de compuestos no refractarios (DBT) y refractarios (4,6-dimetilDBT) en el proceso de HDS.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] <http://www.eia.gov/countries/index.cfm?view=consumption>
- [2] Anuario Estadístico de petróleos mexicanos (PEMEX), **2009**.
- [3] S. Shafiee, E. Topal. *Energy Policy*, 37 (**2009**), 181.
- [4] C. Song. *Catal. Today*, 86 (**2003**), 211.
- [5] G. F. Froment. *Catal. Today*, 98 (**2004**), 43.
- [6] R. Shafi, G. J. Hutchings. *Catal. Today*, 59 (**2000**), 423.
- [7] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe. *Appl. Catal. A: Gen.*, 189 (**1999**), 205.
- [8] J. G. Speight, B. Özüm. *Petroleum refining processes*. Ed. Marcel Dekker, 1ª edición. Nueva York, **2002**.
- [9] P. Hernández-Hipólito, M. García-Castillejos, E. Martínez-Klimova, N. Juárez-Flores, A. Gómez-Cortés, T. E. Klimova. *Catal. Today*, 220-222 (**2014**), 4.
- [10] J. H. Gary, G. E. Handwerk. *Petroleum refining. Technology and economics*. Ed. Marcel Dekker, 1ª edición. Nueva York, **2001**.
- [11] S. Raseev. *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. Ed. Marcel Dekker, 1ª edición. Nueva York, **2003**.
- [12] I. Mochida, K. Sakanishi, X. Ma, S. Nagao, T. Isoda. *Catal. Today*, 29 (**1996**), 185.
- [13] H. Topsøe, B. J. Clausen, F. E. Massoth. *Hydrotreating catalysis. Science and technology*. Ed. Springer-Verlag. Alemania, **1996**.
- [14] American Petroleum Institute, www.api.org
- [15] Instituto Mexicano del petróleo, www.imp.mx
- [16] Carlos A. Carrasco Guillén. *El fortalecimiento de la refinación del petróleo en México, como una alternativa para incrementar el valor agregado al petróleo crudo*. Tesis de Maestría, ESIA, IPN, **2010**.
- [17] F. Ortega, P. Vega-Merino, H. Pasaflores-Tirrazas. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*, 21 (**2006**), 115.
- [18] C. Song, X. Ma. *Appl. Catal. B: Env.*, 41 (**2003**), 207.
- [19] D. Valencia, I. García-Cruz, T. Klimova. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 175 (**2010**), 529.

Referencias bibliográficas

- [20] T. Fujikawa, H. Kimura, K. Kiriya, K. Hagiwara. *Catal. Today*, 111 (2006), 188.
- [21] M. Vrinat, R. Bacaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez. *Catal. Today*, 107-108 (2005), 570.
- [22] B. C. Gates, H. Topsøe. *Polyhedron*, 16 (1997), 3213.
- [23] R. Prins, M. Egorova, A. Röthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukula. *Catal. Today*, 111 (2006), 84.
- [24] F. Bataille, J. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan. *J. Catal.*, 191 (2000), 409.
- [25] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996), 2487.
- [26] Y. Saih, M. Nagata, T. Funamoto, Y. Masuyama, K. Segawa. *Appl. Catal. A: Gen.*, 295 (2005), 11.
- [27] R. Prins, M. Egorova, A. Röthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukula. *Catal. Today*, 111 (2006), 84.
- [28] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, P. Yao. *J. Catal.*, 210 (2002), 319.
- [29] Alan Soto Sánchez. *Síntesis de óxidos mixtos y dopados por el método sol-gel como soporte de partículas bimetálicas basadas en oro*. Tesis de Licenciatura, FES Cuautitlán, UNAM, 2008.
- [30] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catal. Today*, 41 (1998), 207.
- [31] V. Valtchev, S. Mintova, M. Tsapatsis. *Ordered porous solid. Recent Advances and prospects*. Elsevier, 1ª edición. Reino Unido, 2009.
- [32] M. Baerns. *Basic principles in applied catalysis*. Ed. Springer, 1ª edición. Berlín, Alemania, 2003.
- [33] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), 6024.
- [34] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Science*, 279 (1998), 548.
- [35] A. Sampieri, S. Pronier, J. Blanchard, M. Breyse, S. Brunet, K. Fajarweg, C. Louis, G. Pérot. *Cat. Today*, 107 – 108 (2005), 537.
- [36] I. Eswaramoorthi, V. Sundaramurthy, N. Das, A. K. Dalai, J. Adjaye. *Appl. Catal. A: Gen.*, 339 (2008), 187.
- [37] R. R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres. *Catal. Today*, 147 (2009), 275.
- [38] L. S. Byskov, M. Bollinger, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsøe. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 163 (2000), 117.
- [39] J. Grimblot. *Catal. Today*, 41 (1998), 111.

Referencias bibliográficas

- [40] B. M. Vogelaar, N. Kagami, T. F. van der Zijden, A. D. van Langeveld, S. Eijsbouts, J. Moulijn. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 309 **(2009)**, 79.
- [41] M. Breyse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix, G. Perot. *Catal. Rev.*, 44 **(2002)**, 651.
- [42] A. S. Walton, J. V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Bensenbacher. *J. Catal.*, 308 **(2013)**, 306.
- [43] S. Garg, K. Soni, G. M. Kumaran, M. Kumar, J. K. Gupta, L. D. Sharma, G. M. Dhar. *Catal. Today*, 130 **(2008)**, 302.
- [44] Q. Gao, T. N. K. Ofosu, S. Ma, V. G. Komrokis, C. T. Williams, K. Segawa. *Catal. Today*, 164 **(2011)**, 538.
- [45] D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida. *Adv. Catal.*, 42 **(1998)**, 345.
- [46] H. Topsøe. *Appl. Catal. A: Gen.*, 322 **(2007)**, 3.
- [47] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Laegsgaard, F. Basenbacher. *J. Catal.*, 249 **(2007)**, 220.
- [48] M. Sun, D. Nicosia, R. Prins. *Catal. Today*, 86 **(2003)**, 173.
- [49] J. M. Herrera, J. Reyes, P. Roquero, T. Klimova. *Micropor. Mesop. Mater.*, 83 **(2005)**, 283.
- [50] A. J. van Dillen, R. J. A. M. Terörde, D. J. Lensveld, J. W. Geus, K. P. de Jong. *J. Catal.*, 216 **(2003)**, 257.
- [51] T. E. Klimova, D. Valencia, J. A. Mendoza-Nieto, P. Hernández-Hipólito. *J. Catal.*, 304 **(2013)**, 29.
- [52] L. Peña, D. Valencia, T. Klimova. *Appl. Catal. B: Env.*, 147 **(2014)**, 879.
- [53] K. Inamura, K. Ushikawa, S. Matsuda. *Appl. Surf. Sci.*, 121-122 **(1997)**, 468.
- [54] L. Medici, R. Prins. *J. Catal.*, 163 **(1996)**, 38.
- [55] R. Cattaneo, F. Rota, R. Prins. *J. Catal.*, 199 **(2001)**, 318.
- [56] J. Escobar, M. C. Barrera, J. A. de los Reyes, J. A. Toledo, V. Santes, J. A. Colín. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 287 **(2008)**, 33.
- [57] T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada. *Catal. Today*, 45 **(1998)**, 271.
- [58] K. Hiroshima, T. Mochizuki, T. Honma, T. Shimizu, M. Yamada. *Appl. Surf. Sci.*, 121-122 **(1997)**, 433.
- [59] P. Mazoyer, C. Geantet, F. Diehl, S. Loidant, M. Lacroix. *Catal. Today*, 130 **(2008)**, 75.
- [60] N. Koizumi, T. Mochizuki, M. Yamada. *Catal. Today*, 141 **(2009)**, 34.
- [61] R. Wang, K. J. Smith. *Appl. Catal. A: Gen.*, 361 **(2009)**, 18.

Referencias bibliográficas

- [62] N. Rinaldi, Usman, K. Al-Dalama, T. Kubota, Y. Okamoto. *Appl. Catal. A: Gen.*, 360 **(2009)**, 130.
- [63] N. Rinaldi, T. Kubota, Y. Okamoto. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 **(2009)**, 10414.
- [64] G. Kishan, L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet. *J. Catal.*, 196 **(2000)**, 180.
- [65] J. A. Mendoza-Nieto, I. Puente-Lee, C. Salcedo-Luna, T. Klimova. *Fuel*, 100 **(2012)**, 100.
- [66] Y. Yoshimura, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, A. Nishijima, M. Higo, S. Yoshitomi. *Catal. Today*, 29 **(1996)**, 221.
- [67] H. Yasuda, M. Higo, S. Yoshimoto, T. Sato, M. Imamura, H. Matsubayashi, H. Shimada, A. Nishijima, Y. Yoshimura. *Catal. Today*, 39 **(1997)**, 77.
- [68] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet. *J. Catal.*, 197 **(2001)**, 26.
- [69] O. V. Klimov, A. V. Pashigreva, M. A. Fedotov, D. I. Kochubey, Y. A. Chesalov, G. A. Bukhtiyarova, A. S. Noskov. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 322 **(2010)**, 80.
- [70] O. V. Klimov, A. V. Pashigreva, G. A. Bukhtiyarova, S. V. Budukva, M. A. Fedotov, D. I. Kochubey, Y. A. Chesalov, V. I. Zaikovskii, A. S. Noskov. *Catal. Today*, 150 **(2010)**, 196.
- [71] D. Valencia, T. Klimova. *Appl. Catal. B: Env.*, 129 **(2013)**, 137.
- [72] A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana. *Catal. Today*, 153 **(2010)**, 1.
- [73] C. Thomazeau, C. Geantet, M. Lacroix, M. Danot, V. Harlé, P. Raybaud. *Appl. Catal. A: Gen.*, 322 **(2007)**, 92.
- [74] M. E. Cervantes-Gaxiola, M. Arroyo-Albiter, A. Pérez-Larios, P. B. Balbuena, J. Espino-Valencia. *Fuel*, 113 **(2013)**, 733.
- [75] R. M. Navarro, P. Castaño, M. C. Álvarez-Galván, B. Pawelec. *Catal. Today*, 143 **(2009)**, 108.
- [76] M. Marafi, A. Stanislaus. *Res. Cons. Recyc.*, 52 **(2008)**, 859.
- [77] R. Huirache-Acuña, M. A. Albiter, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado, R. Martínez-Sánchez, G. Alonso-Nuñez. *Appl. Catal. A: Gen.*, 308 **(2006)**, 134.
- [78] H. Nava, F. Pedraza, G. Alonso. *Catal. Lett.*, 99 **(2005)**, 65.
- [79] J. V. Babich, J. A. Moulijn. *Fuel*, 82 **(2003)**, 607.
- [80] F. L. Plantenga, R. G. Leliveld. *Appl. Catal. A: Gen.*, 248 **(2003)**, 1.
- [81] S. Eijsbouts, F. Plantenga, B. Leliveld, Y. Inoue, K. Fujita. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep.*, 48 **(2003)**, 494.
- [82] M. C. Kerby, T. F. Degnan Jr., D. O. Marler, J. S. Beck. *Catal. Today*, 104 **(2005)**, 55.

Referencias bibliográficas

- [83] R. Huirache-Acuña, M. A. Albiter, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso-Nuñez, F. Paraguay-Delgado, J. L. Rico, R. Martínez-Sánchez. *Appl. Catal. A: Gen.*, 304 (2006), 124.
- [84] A. Olivas, D. H. Galván, G. Alonso, S. Fuentes. *Appl. Catal. A: Gen.*, 352 (2009), 10.
- [85] Y. Yi, B. Zhang, X. Jin, L. Wang, C. T. Williams, G. Xiong, D. Su, C. Liang. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 351 (2011), 120.
- [86] Y. Gochi, C. Ornelas, F. Paraguay, S. Fuentes, L. Álvarez, J. L. Rico, G. Alonso-Nuñez. *Catal. Today*, 107-108 (2005), 531.
- [87] T. Homma, M. Echard, J. Leglise. *Catal. Today*, 106 (2005), 238.
- [88] S. L. González-Cortés, T.-C. Xiao, T.-W. Lin, M. L. H. Green. *Appl. Catal. A: Gen.*, 302 (2006), 264.
- [89] H. Liu, C. Yin, H. Li, B. Liu, X. Li, Y. Chai, Y. Li, C. Liu. *Fuel*, 129 (2014), 138.
- [90] T. Klimova, P. Mendoza, I. Puente. *Catal. Today*, 150 (2010), 171.
- [91] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J. L. G. Fierro. *Appl. Catal. B: Env.*, 92 (2009), 168.
- [92] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, C. V. Loricera, E. M. Rivera-Muñoz, R. Nava, B. Torres, J. L. G. Fierro. *Appl. Catal. B: Env.*, 125 (2012), 473.
- [93] S. Sigurdson, V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, J. Adjaye. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 291 (2008), 30.
- [94] H. Yu, S. Li, G. Jin. *Energy Fuels*, 24 (2010), 4419.
- [95] R. Huirache-Acuña, E. M. Rivera-Muñoz, B. Pawelec, M. Ostrooumov, R. Maya-Yescas, J. L. Rico. *Catal. Today*, 220-221 (2014), 301.
- [96] D. Liu, L. Liu, G. Li, C. Liu. *J. Nat. Gas Chem.*, 19 (2010), 530.
- [97] M. A. Guzmán, R. Huirache-Acuña, C. V. Loricera, J. R. Hernández, J. N. Díaz de León, J. A. de los Reyes, B. Pawelec. *Fuel*, 103 (2013), 321.
- [98] Y.-C. Park, E.-S. Oh, H.-K. Rhee. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997), 5083.
- [99] S. L. González-Cortés, S. Rugmini, T. Xiao, M. L. H. Green, S. M. Rudolf-Baechler, F. E. Imbert. *Appl. Catal. A: Gen.*, 475 (2014), 270.
- [100] M. E. Cervantes-Gaxiola, M. Arroyo-Albiter, R. Maya-Yescas, J. L. Rico-Cerda, A. Guevara-Lara, J. Espino-Valencia. *Fuel*, 100 (2012), 57.
- [101] H. Peng, G. Li, Z. Zhang. *Mater. Lett.*, 59 (2005), 1142.
- [102] S. Braunauer, H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938), 309.
- [103] D. P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, E. M. Gaigneaux. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 175 (2010), 581.
- [104] V. B. Fenelonov, V. N. Romannikov, A. Yu. Derevyankin. *Micropor. Mesop. Mater.* 28 (1999), 57.

Referencias bibliográficas

- [105] R. S. Weber. *J. Catal.*, 151 **(1995)**, 470.
- [106] S. J. Sandoval, L. E. Alarcón, M. A. Camacho-López. *Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la caracterización de materiales.* 1era. edición. Sociedad mexicana de ciencia y tecnología de superficies y materiales. **(2011)**.
- [107] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de análisis instrumental.* Ed. Mc Graw Hill, 5ª edición. España, **2001**.
- [108] E. Hensen, P. Kooyman, Y. van deer Meer, A. van der Kraan, V. de Beer, J. van Veen, R. van Santen. *J. Catal.*, 199 **(2001)**, 224.
- [109] L. Lizama, T. Klimova. *Appl. Catal. B: Env.*, 82 **(2008)**, 139.
- [110] U. T. Turaga, C. Song. *Catal. Today*, 86 **(2003)**, 129.
- [111] T. N. Aridi, M. A. Al-Daous. *Appl. Catal. A: Gen.*, 359 **(2009)**, 180.
- [112] R. López Cordero, A. López Agudo. *Appl. Catal.*, 202 **(2000)**, 23.
- [113] R. López Cordero, F. J. Gil Llambias, A. López Agudo. R. López Cordero, A. López Agudo. *Appl. Catal.*, 74 **(1991)**, 125.
- [114] V. Logie, G. Maire, D. Michael, J.-L. Vignes. *J. Catal.*, 188 **(1999)**, 90.
- [115] X. L. Yang, W. L. Dai, R. Gao, K. Fan. *J. Catal.*, 249 **(2007)**, 278.
- [116] G. Metl, T. K. K. Srinivasan. *Catal Rev Sci. Eng.*, 40 **(1998)**, 451.
- [117] C. Hess, U. Wild, R. Schlögl. *Microporous Mesoporous Mater.*, 95 **(2006)**, 339.
- [118] V. La Parola, G. Deganello, C. R. Tewell, A.M. Venezia. *Appl. Catal A: Gen.*, 235 **(2002)**, 171.
- [119] A. N. Desikan, L. Huang, S. T. Oyama. *J. Phys. Chem.*, 95 **(1991)**, 10050.
- [120] E. L. Lee, I. E. Wachs. *J. Phys. Chem. C*, 112 **(2008)**, 20418.
- [121] M. A. Vuurman, I. E. Wachs, A. M. Hirt. *J. Phys. Chem.*, 95 **(1991)**, 9928.
- [122] A. Soriano, P. Roquero, T. Klimova. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 175 **(2010)**, 525.
- [123] A. Loaliza-Gil, M. Villaroel, J. F. Balbuena, M. A. Lacruz, S. González-Cortés. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 281 **(2008)**, 207.
- [124] A. Sampieri, S. Pronier, S. Brunet, X. Carrier, C. Louis, J. Blanchard, K. Fajerweg, M. Breysse. *Microporous Mesoporous Mater.*, 130 **(2010)**, 130.
- [125] J. M. Quintana-Melgoza, J. Cruz-Reyes, M. Ávalos-Borja. *Mater. Lett.*, 47 **(2001)**, 314.
- [126] R. G. Leliveld, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger. *J. Catal.*, 175 **(1998)**, 108.

Información personal

Fecha de nacimiento / Edad: 13 de Agosto, 1986 / 28 años
Correo electrónico: amendozan@comunidad.unam.mx
CURP: MENJ860813HDFNTN07 R.F.C.: MENJ860813DI9

Estudios oficiales en Facultad de Química, UNAM

2011–A la fecha Doctorado en Ingeniería Química
Examen de candidatura: 23/05/**2012**.

2008–2010 Maestría en Ingeniería Química
Obtención de grado con mención honorífica: 30/11/**2010**.
Promedio 9.6 No. cédula 7134044

2002–2007 Ingeniería Química. Obtención de título: 11/06/**2008**.
Promedio 9.0 No. cédula 5700210

Publicaciones

1. **J. A. Mendoza Nieto**, F. Robles-Méndez and T. Klimova. *Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes*. Catal. Today (**2014**) **Article in press**.
2. M. A. Calderón-Magdaleno, **J. A. Mendoza Nieto** and T. Klimova. *Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds*. Catal. Today, 220-222 (**2014**), 78. No. de citas: 5.
3. **J. A. Mendoza-Nieto**, O. Vera-Vallejo, L. Escobar-Alarcón, D. Solís-Casados, T. Klimova. *Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization*. Fuel, 110 (**2013**), 268. No. de citas: 6.
4. T. Klimova, D. Valencia, **J. A. Mendoza-Nieto**, P. Hernández-Hipólito. *Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene*. J. Catal., 304 (**2013**), 29. No. de citas: 16.
5. **J. A. Mendoza-Nieto**, I. Puente-Lee, C. Salcedo-Luna, T. Klimova. *Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica*. Fuel, 100 (**2012**), 100. No. de citas: 7.
6. **J. A. Mendoza-Nieto**, K. D. Tejeda-Espinosa, I. Puente-Lee, C. Salcedo-Luna, T. Klimova. *Nanostructured SBA-15 materials as appropriate supports for active hydrodesulfurization catalysts prepared from HSiW heteropolyacid*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1479 (**2012**), 77.
7. **A. Mendoza-Nieto**, I. Puente-Lee, C. Salcedo, T. Klimova. *Effect of titania grafting on behavior of NiMo HDS catalysts supported on nanostructured silica materials*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1371 (**2012**), 51.

Congresos

1. 6th FEZA conference, Leipzig, Alemania, 8–11/09/**2014**. **J. A. Mendoza-Nieto**, F. Robles-Méndez, J. C. Morales-Ortuño, T. E. Klimova. *Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes*.

2. XXIII IMRC, Cancún, México, 17-21/08/2014. **J. A. Mendoza Nieto**, T. E. Klimova. *Synthesis and characterization of NiMo HDS catalysts supported on silica and titania nanostructured materials.*

R. A. Ortega-Dominguez, **J. A. Mendoza Nieto**, J. C. Morales-Ortuño, T. Klimova. *Effect of titania nanotubes composition on catalytic behavior of NiMo catalysts in hydrodesulfurization.*

T. Klimova, R. A. Ortega-Dominguez, J. C. Morales-Ortuño, **J. A. Mendoza Nieto**, A. Soriano Zárata. *NiMo and NiW catalysts supported on titania nanotubes for deep hydrodesulfurization.*
3. IMCCRE, Acapulco, México, 7-13/06/2014. **J. A. Mendoza-Nieto**, O. I. Vera-Vallejo, T. Klimova. *Simultaneous deep hydrodesulfurization and naphthalene hydrogenation over trimetallic NiMoxW1-x/SBA-15 catalysts.*
4. XXII IMRC, Cancún, México, 11-15/08/2013.
M. A. Calderón-Magdaleno, **J. A. Mendoza Nieto** and T. Klimova. *Effect of citric acid over NiMo/SBA-15 activity in hydrodesulfurization of dibenzothiophenes.*

T. E. Klimova, **J. A. Mendoza Nieto**, R. A. Ortega-Domínguez and J. C. Morales-Ortuño. *Titania nanotubes as a novel support for NiMo catalysts with high hydrogenolysis ability in hydrodesulfurization.*
5. 17th IZC, Moscú, Rusia, 7–12/07/2013. T. E. Klimova, **J. A. Mendoza**, S. A. I. Barri, D. Chadwick. *Hydrodesulphurization of hindered dibenzothiophenes over NiMo catalysts supported on SBA-15-type molecular sieves.*
6. ISAHOF, Acapulco, México, 9-14/06/2013. M. Á. Calderón-Magdaleno, **J. A. Mendoza-Nieto**, T. Klimova. *Hydrodesulfurization of DBT-type compounds over NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid.*
7. 23rd NAM, Louisville, EUA, 2–7/06/2013. **Obtención del premio Richard J. Kokes.** **J. A. Mendoza-Nieto**, T. Klimova. *Hydrodesulfurization over novel trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15.*

T. Klimova, **J. A. Mendoza-Nieto**, F. Garrido-Sánchez, R. Ortega, J. C. Morales-Ortuño. *Effect of sodium content on the behavior of NiMo catalysts supported on titania nanotubes in deep hydrodesulfurization.*
8. MACS VI, Satillieu, Francia, 12-16/05/2013. **J. A. Mendoza-Nieto**, T. Klimova. *Sulfided trimetallic NiMoW/SBA-15 catalysts for HDS of dibenzothiophenes.*

R. A. Ortega Dominguez, **J. A. Mendoza-Nieto**, J. C. Morales Ortuño, F. N. Garrido Sánchez, T. Klimova. *NiMo catalysts supported on titania nanotubes for deep HDS.*
9. XXI IMRC, Cancún, México, 12-17/08/2012. **J. A. Mendoza Nieto**, K. D. Tejeda Espinosa, I. Puente Lee, C. Salcedo Luna, T. Klimova. *Nanostructured SBA-15 materials as appropriate supports for active HDS catalysts prepared from HSiW heteropolyacid.*

K. D. Tejeda Espinosa, **J. A. Mendoza Nieto**, T. Klimova. *Highly active NiSiW/M-SBA-15 catalysts for deep HDS of diesel fuel.*

10. 15th ICC, Munich, Alemania, 1-7/07/**2012**. **A. Mendoza Nieto**, Ó. Vera Vallejo, T. Klimova. *Novel trimetallic NiMoW/SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization.*
11. IMCCRE, Ixtapa–Zihuatanejo, México, 10-15/06/**2012**. **J. A. Mendoza-Nieto**, O. I. Vera-Vallejo, T. Klimova. *Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization.*
12. XX IMRC, Cancún, México, 14 -19/08/**2011**. **A. Mendoza–Nieto**, I. Puente, C. Salcedo, T. Klimova. *Effect of titania grafting on behavior of NiMo HDS catalysts supported on nanostructured silica materials.*
13. ISAHOF, Ixtapa–Zihuatanejo, México, 12-17/06/**2011**. **A. Mendoza**, I. Puente, C. Salcedo, T. Klimova. *Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica.*
14. 22nd NAM, Detroit, EUA, 5–10/06/**2011**. T. Klimova, **A. Mendoza**, S. A. I. Barri, L. Torrente–Murciano, D. Chadwick. *Novel catalysts for selective hydrodesulfurization: NiMo supported on titanate nanotubes.*
15. XIX IMRC, Cancún, México, 15-19/08/**2010**. T. Klimova, **A. Mendoza**, S. Barri, D. Chadwick. *Novel nanocatalysts for deep hydrodesulfurization: sulfided NiMo nanoparticles supported on TiO₂-containing nanomaterials.*
16. IMCCRE, Ixtapa–Zihuatanejo, México, 6-10/06/**2010**. **A. Mendoza**, S. Barri, L. Torrente, D. Chadwick, T. Klimova. *A comparison study of NiMo HDS catalysts supported on nanostructured TiO₂-containing supports and comercial titanias.*

P. Hernández, D. Valencia, **A. Mendoza**, T. Klimova. *Effect of the addition of EDTA-type chelating agents on the behavior of NiMo/SBA-15 catalysts in deep hydrodesulfurization.*
17. ISHC-XVI, Florencia, Italia, 6-11/06/**2008**. T. Klimova, P. Hernández, **A. Mendoza**, R. Aguirre, O. Rodríguez. *Liquid-phase esterification of oleic acid over homogeneous and heterogeneous catalysts: effect of alcohol nature.*

Docencia a nivel licenciatura en Facultad de Química, UNAM

1. Lab. Ingeniería Química IV (1823). Semestre 2012-I (agosto **2011**) a la fecha.
2. Termodinámica Teoría (1212). Semestre 2011-I (agosto **2010**) a la fecha.

Actividades académicas en Facultad de Química, UNAM

1. Cartel "Trimetallic NiMoW/SBA-15 catalysts for HDS of dibenzothiophenes" en la semana de la investigación, efectuada del 12-16/08/**2013**.
2. Simposium Inserción en la globalidad. Las ciencias en la UNAM. Construir el futuro de México. 17–18/08/**2011**.
3. Taller teórico–práctico de formación de profesores para el laboratorio de Ingeniería Química IV. Duración 60 horas. 6–17/02/**2011**.
4. Sub-programa 121. Formación de profesores en Cinética Química y Catálisis (Clave 1538). Bajo la tutoría de: Dra. Tatiana Klimova B. (**2009-II**) y Dr. Rafael Herrera N. (**2010-I**).

Idiomas

1. Inglés. 90 % Habilidad escrita, oral y auditiva. CELE, UNAM, **2005–2009**.



Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization

Juan Arturo Mendoza-Nieto^a, Oscar Vera-Vallejo^a, Luis Escobar-Alarcón^b, Dora Solís-Casados^{c,d}, Tatiana Klimova^{a,*}

^a Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Cd. Universitaria, Coyoacán, México DF 04510, Mexico

^b Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Apdo. Postal 18-1027, México DF 11801, Mexico

^c Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco Km. 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México 50200, Mexico

^d Personal Académico de la Facultad de Química, UAEM, Mexico

HIGHLIGHTS

- ▶ A comparison study of NiMo, NiW and NiMoW/SBA-15 catalysts was undertaken.
- ▶ NiMoW/SBA-15 catalyst was prepared by co-impregnation of Ni, Mo and W species.
- ▶ NiMoW/SBA-15 catalyst was compared with mechanical mixture of NiMo and NiW.
- ▶ Catalytic activity was tested in HDS of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyl-DBT.
- ▶ NiMoW/SBA-15 catalyst showed the highest activity in HDS of DBT and 4,6-DMDBT.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 April 2012

Received in revised form 13 July 2012

Accepted 25 July 2012

Available online 8 August 2012

Keywords:

Deep hydrodesulfurization

Trimetallic NiMoW catalysts

SBA-15

Dibenzothiophene

4,6-Dimethyldibenzothiophene

ABSTRACT

In the present work, we report results of a comparison study of bimetallic NiMo and NiW hydrodesulfurization (HDS) catalysts supported on SBA-15 silica and trimetallic ones, prepared by co-impregnation (NiMoW) and mechanical mixing (NiMo–NiW). The aim of this study was to inquire on the possibility of preparation of highly active supported trimetallic catalysts for deep HDS and to evaluate their efficiency in hydrodesulfurization of refractory sulfur-containing compounds. SBA-15 support and prepared bi- and trimetallic catalysts were characterized by nitrogen physisorption, small-angle and powder XRD, temperature programmed reduction, UV–vis DRS, Raman and HRTEM, and tested in the simultaneous HDS of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT). It was found that the trimetallic NiMoW/SBA-15 catalyst prepared by co-impregnation showed the highest catalytic activity in HDS of both model compounds tested. As it was shown by TPR, DRS, Raman and HRTEM, this behavior can be attributed to the difference in the characteristics of Mo and W species in this trimetallic catalyst and in the corresponding bimetallic NiMo/SBA-15 and NiW/SBA-15 counterparts.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Deep hydrodesulfurization (HDS) of petroleum-derived fuels has attracted much attention in recent years due to environmental requirements demanding significant improvement in sulfur elimination [1,2]. Nowadays, transportation fuels with ultra low sulfur content (less than 10–15 ppm) are used in many countries all over the world. To produce these fuels, many efforts are aimed at developing novel HDS catalysts that are more active than the traditional ones based on a Mo(W) active phase promoted by Ni or Co and supported on alumina carriers. A vast number of publications have recently appeared devoted to this theme. In general, different ap-

proaches have been followed in order to improve performance of HDS catalysts. The most common are the use of new catalytic supports and the modification of the active phase [1,2]. Many different materials (pure and mixed oxides, zeolites, carbon, etc.) have been tested as supports for deep HDS catalysts [1–4]. Among them, well-ordered mesoporous molecular sieves of different types (MCM-41 [5–7], HMS [8], SBA-15 [9–16], etc.) have attracted attention giving good results. The interest in them is due to their unique physical and chemical properties, novel morphology and attractive texture. Mesoporous molecular sieves of the SBA-15 family, of pure silica and modified by the incorporation of different heteroatoms (Al, Ti, Zr, etc.), were found to be promising materials as supports for HDS catalysts [12–16], especially for the elimination of low reactive aromatic sulfur compounds such as dibenzothiophene and its derivatives. SBA-15 supports are of special interest for hydro-

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56225371.

E-mail address: klimova@unam.mx (T. Klimova).



Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds

Miguel Ángel Calderón-Magdaleno, Juan Arturo Mendoza-Nieto, Tatiana E. Klimova*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Cd. Universitaria, Coyoacán, México, D.F. 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 March 2013

Received in revised form 31 May 2013

Accepted 5 June 2013

Available online 9 July 2013

Keywords:

Deep hydrodesulfurization

NiMo catalysts

Citric acid

SBA-15

Dibenzothiophene

4,6-Dimethyldibenzothiophene

ABSTRACT

In the present work, NiMo catalysts supported on SBA-15 were prepared with the addition of different amounts of citric acid (CA) in the impregnation solutions. The aim of this study was to inquire into the effect of the amount of citric acid on the activity and selectivity of the NiMo/SBA-15 catalysts in deep hydrodesulfurization (HDS). Catalysts were prepared by coimpregnation of Ni and Mo species from acidic aqueous solutions containing citric acid without further adjusting the solution's pH. The amount of citric acid used in the catalyst preparation was varied from CA:Mo molar ratio 0.5 to 2.0. In addition, a reference NiMo/SBA-15 catalyst was prepared without citric acid. After the impregnation, catalysts were dried (100 °C, 6 h) and calcined (500 °C, 4 h). The prepared catalysts were characterized by nitrogen physisorption, small-angle and powder X-ray diffraction (XRD), UV–vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), temperature-programmed reduction (TPR), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and tested in simultaneous HDS of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) in a batch reactor at 300 °C for 8 h. XRD, DRS and TPR characterizations showed that Ni and Mo oxide species were well dispersed in all catalysts prepared with CA. In contrast, a NiMoO₄ crystalline phase was detected by XRD in the reference NiMo/SBA-15 catalyst prepared without citric acid. Addition of citric acid to the impregnation solutions used for the catalyst preparation also resulted in an increase in the degree of sulfidation and in the dispersion of catalytically active MoS₂ phase (elemental analysis, HRTEM). In accordance with this, HDS activity of the NiMo catalysts prepared with the addition of citric acid resulted to be significantly higher than that of the reference NiMo/SBA-15 sample for both sulfur-containing compounds tested (DBT and 4,6-DMDBT). It was found that the optimum amount of citric acid, which allows achieving the highest catalytic activity, corresponds to CA:Mo molar ratio equal to 1. Further increase in the amount of citric acid resulted in a slight decrease in the HDS activity. Regarding selectivity, addition of small amounts of CA, in general, resulted in an increase of the hydrogenation ability of the NiMo/SBA-15 catalysts. However, some differences in the selectivity of the catalysts were observed with different amounts of citric acid used.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, the demand for high quality petroleum-derived transportation fuels continues growing. Low and ultra-low sulfur content fuels are particularly desired in order to solve environmental problems induced by SO_x emission and to improve air quality [1,2]. The main industrial process to accomplish this purpose is hydrodesulfurization (HDS), in which S-containing molecules react with hydrogen at high temperature and pressure in the presence

of a heterogeneous catalyst. In order to attend the demand of production of lower contaminating diesel fuel, many efforts are aimed to develop novel hydrotreating catalysts, highly active and selective especially for HDS of the refractory polyaromatic sulfur compounds.

Among different approaches used in the last decade to improve traditional HDS catalysts based on Mo(W) sulfide promoted by Ni(Co) and supported on γ -Al₂O₃ [3,4], one of the most promising is related to the use of novel mesostructured materials, such as MCM-41, SBA-15 and KIT-6 as supports. These materials have different advantages in comparison with alumina, namely, they possess appropriate physicochemical properties, large surface area, tunable pore size, good thermal and mechanical resistance and

* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 5371; fax: +52 55 5622 5371.
E-mail addresses: klimova@unam.mx, tklimova@gmail.com (T.E. Klimova).



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes

J. Arturo Mendoza-Nieto, Fernando Robles-Méndez, Tatiana E. Klimova*

Laboratorio de Nanocatálisis, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Cd. Universitaria, Coyoacán, México D.F. 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 December 2013
Received in revised form 14 April 2014
Accepted 2 May 2014
Available online xxx

Keywords:

Supported trimetallic NiMoW catalysts
SBA-15
Citric acid
Hydrodesulfurization
Dibenzothiophene
4,6-Dimethyldibenzothiophene

ABSTRACT

In the present work, a series of trimetallic NiMoW hydrodesulfurization (HDS) catalysts supported on mesoporous SBA-15 silica and conventional γ -Al₂O₃ was prepared with and without the addition of citric acid (CA). Acid (pH = 1) and basic (pH = 9) aqueous impregnation solutions were used in the preparation of the catalysts with CA. The aim of this study was to investigate if the support's nature has an influence on the effect of using citric acid in the preparation of trimetallic catalysts on their activity in HDS of dibenzothiophene-type compounds. Supports and catalysts were characterized by nitrogen physisorption, small-angle and powder XRD, thermogravimetric analysis (TGA/DTG), temperature programmed reduction, UV-vis DRS, HRTEM, and tested in the simultaneous HDS of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT). Nitrogen physisorption and XRD results showed that the principal characteristics of the SBA-15 and γ -Al₂O₃ supports were maintained in the trimetallic catalysts. According to the characterization of the alumina-supported catalysts by TPR, DRS and HRTEM, the addition of CA, regardless of the pH of the impregnation solution used, does not allow to modify significantly the dispersion of Mo and W species in comparison with the NiMoW/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared without CA. In contrast, the use of citric acid in the preparation of trimetallic catalysts supported on SBA-15 allowed to obtain better dispersed Ni, Mo and W oxide species in comparison with the reference sample prepared without CA (XRD, TPR). HRTEM characterization of the sulfided catalysts confirmed that the best dispersion of the active Mo(W)S₂ phase was in the trimetallic NiMoW(1)/SBA-15. In general, the use of CA improved catalytic performance of the trimetallic catalysts supported on SBA-15, in contrast to their counterparts supported on γ -Al₂O₃. The trimetallic NiMoW(1)/SBA-15 catalyst, prepared from an acid impregnation solution with CA, resulted to be the most active in HDS of both dibenzothiophenes tested. Its activity in HDS of 4,6-DMDBT was at least twice higher than that of the most active catalyst of the alumina-supported series (NiMoW/ γ -Al₂O₃). In addition to the best dispersion of oxide and sulfide Mo and W species in the NiMoW(1)/SBA-15 sample, it showed the highest hydrogenation ability among all the prepared catalysts. The above results indicate that the effect obtained by using citric acid in the preparation of trimetallic catalysts strongly depends on the support used and its interaction with the deposited Ni, Mo and W species. When the interaction is strong (γ -Al₂O₃), citric acid is not able to improve catalytic performance. However, when the metal-support interaction is not very strong (SBA-15), the addition of CA results in a noticeable improvement of catalytic performance.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the last decade, it has become necessary to increase significantly the production of clean fossil fuels, with low sulfur and nitrogen content, in order to comply with new environmental legislations worldwide and decrease air pollution in urban zones caused

by emissions of CO, CO₂, NO_x and SO_x from mobile or stationary sources. This objective can be reached by designing more active or selective catalysts for hydrotreatment (HDT) processes.

In general, HDT is employed in the industry of oil refining to remove heteroatoms (S, O and N), metals and aromatics. Among HDT processes, hydrodesulfurization (HDS) is commonly used to eliminate sulfur from a variety of organic compounds present in different fractions of petroleum [1]. The HDS process is commonly performed at high temperature and pressure, in a hydrogen atmosphere and in the presence of a heterogeneous catalyst.

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56225371.

E-mail addresses: klimova@unam.mx, tklimova@gmail.com (T.E. Klimova).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.002>

0920-5861/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.