



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD DE CATALIZADORES  
Ni(Co)MoW/Zr-SBA-15 PREPARADOS A pH ÁCIDO CON ÁCIDO  
CÍTRICO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**MIRNA BERENICE RODRÍGUEZ RUÍZ**



**CIUDAD DE MÉXICO**

**2016**



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:** Profesora: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

**VOCAL:** Profesor: Rodolfo Zanella Specia

**SECRETARIO:** Profesor: David Turcio Ortega

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Juan Arturo Mendoza Nieto

**2do. SUPLENTE:** Profesora: Ileana Rodríguez Castañeda

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio 222, Conjunto E de la Facultad de Química, UNAM.

### **ASESOR DEL TEMA:**

**Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva**

---

### **SUSTENTANTE:**

**Mirna Berenice Rodríguez Ruiz**

---

# Índice

<b>Abreviaturas</b> .....	1
<b>Resumen</b> .....	3
<b>1. Introducción</b> .....	4
<b>2. Antecedentes</b> .....	6
2.1 El petróleo.....	6
2.2 El diésel.....	8
2.3 Refinación.....	9
2.4 Hidrodesulfuración (HDS).....	11
2.4.1 El azufre.....	11
2.4.2 Proceso de hidrodesulfuración.....	13
2.4.3 Mecanismo de reacción de HDS.....	15
2.5.2 Fase activa y promotor.....	18
2.5.3 Soporte.....	21
2.5.4 Aditivos.....	23
<b>3. Objetivo</b> .....	27
<b>4. Desarrollo experimental</b> .....	28
4.1 Síntesis de SBA-15 .....	28
4.2 Síntesis de Zr-SBA-15 .....	29
4.3 Síntesis de catalizadores .....	30
4.4 Caracterización de catalizadores y soportes.....	32
4.4.1 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	32
4.4.2 Reducción a temperatura programada (RTP).....	35
4.4.3 Difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos (DRX).....	37
4.4.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD) .....	39
4.4.5 Microscopia Electrónica de Barrido con análisis elemental (MEB) y Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR).....	40
4.5 Activación del catalizador.....	42
4.6 Evaluación de actividad catalítica.....	42
<b>5. Resultados y discusión</b> .....	44
5.1 Caracterización de soportes y catalizadores.....	44

5.1.1 Microscopia electrónica de barrido con análisis elemental.....	44
5.1.2 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	45
5.1.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos.....	49
5.1.4 Difracción de Rayos X de polvos .....	51
5.1.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa .....	52
5.1.6 Reducción a Temperatura Programada .....	55
5.2 Caracterización de catalizadores sulfurados .....	59
5.3 Evaluación catalítica de catalizadores sintetizados.....	64
5.3.1 Actividad Catalítica.....	64
5.3.2 Constante de rapidez de reacción.....	65
5.3.3 Selectividad.....	67
5.4 Discusión general de resultados .....	69
5.4.1 Efecto de la modificación del soporte con ZrO <sub>2</sub> .....	69
5.4.2 Efecto del promotor .....	71
<b>6. Conclusiones .....</b>	<b>73</b>
<b>7. Anexos .....</b>	<b>74</b>
<b>8. Referencias.....</b>	<b>83</b>

## Abreviaturas

<b>4,6-DMDBT</b>	4,6-Dimetildibenzotiofeno
<b><math>\alpha</math></b>	Grado de reducción de especies oxidadas
<b><math>\delta</math></b>	Espesor de pared (Å)
<b><math>a_0</math></b>	Parámetro de celda (Å)
<b>API</b>	Siglas de American Petroleum Institute
<b>BF</b>	Bifenilo
<b>CHB</b>	Ciclohexilbenceno
<b><math>d_{100}</math></b>	Distancia interplanar del plano (100) de SBA-15(Å)
<b><math>D_{ads}</math></b>	Diámetro de poro de adsorción (Å)
<b><math>D_{des}</math></b>	Diámetro de poro de desorción (Å)
<b>DBT</b>	Dibenzotiofeno
<b>DCH</b>	Diciclohexilo
<b>DMDCH</b>	Dimetildiciclohexilo
<b>DMBF</b>	Dimetilbifenilo
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>DSD</b>	Desulfuración directa
<b><math>E_g</math></b>	Energía de borde de absorción
<b>ERD UV-Vis</b>	Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis
<b><math>f_M</math></b>	Fracción de metales (M= Mo y W) expuestos en la superficie activa de los cristales de MoS <sub>2</sub> y WS <sub>2</sub>
<b>HDS</b>	Hidrodesulfuración
<b>HHDMDBT</b>	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
<b>HID</b>	Hidrogenación
<b>HMA</b>	Heptamolibdato de amonio
<b>JCPDS</b>	Siglas de Joint Commitee of Powder Diffraction Standards
<b>k</b>	Constante de rapidez de reacción de pseudo-primer orden ( $L/(g_{cat} \cdot s)$ )
<b>MCHT</b>	Metilciclohexiltolueno
<b>MEB</b>	Microscopia Electrónica de Barrido
<b>MEBEC</b>	Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo

<b>MET</b>	Microscopia Electrónica de Transmisión
<b>METAR</b>	Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
<b>MMbpd</b>	Millones de barriles de petróleo por día
<b>MTA</b>	Metatungstato de amonio
<b>OTP</b>	Oxidación a Temperatura Programada
<b>P123</b>	Copolímero de tres bloques Pluronic P123
<b>RTP</b>	Reducción a Temperatura Programada
<b>S<sub>BET</sub></b>	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)
<b>S<sub>μ</sub></b>	Área de microporos (m <sup>2</sup> /g)
<b>SBA-15</b>	Soporte de sílice mesoporosa
<b>Zr-SBA-15</b>	Soporte SBA-15 modificado con ZrO <sub>2</sub>
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato
<b>THDBT</b>	Tetrahidrodibenzotiofeno
<b>THDMDBT</b>	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
<b>V<sub>p</sub></b>	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
<b>V<sub>μ</sub></b>	Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g)

## Resumen

Este trabajo versa sobre la síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores trimetálicos promovidos por Ni y Co, NiMoW y CoMoW, soportados en materiales mesoporosos, SBA-15 y Zr-SBA-15; con el objetivo principal de establecer el sistema catalítico que presente la mejor conversión del compuesto dibenzotiofénico alquil-sustituido 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) profunda.

Los catalizadores y soportes fueron caracterizados mediante las técnicas siguientes: Microscopia Electrónica de Barrido con análisis químico (MEB), Fisisorción de N<sub>2</sub>, Reducción a Temperatura Programada (RTP), Difracción de Rayos X (DRX) de polvos y ángulos bajos y Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD). Posteriormente, los catalizadores fueron sulfurados y caracterizados por Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

Se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la reacción de HDS simultánea de los compuestos azufrados dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en un reactor por lotes a 300 °C y 75 atm. La reacción fue monitoreada durante 8 horas tomando muestras cada hora y analizándolas en un cromatógrafo de gases.

Los resultados de la caracterización indicaron que la modificación del soporte con ZrO<sub>2</sub> trae consigo un abatimiento de las propiedades texturales específicas del soporte precursor (SBA-15) como son el área superficial BET y el volumen de poros. No obstante, el soporte Zr-SBA-15 brinda una mejor dispersión de la fase activa evitando aglomeraciones. También se observó que la adición de Ni como promotor promueve en mayor grado que el Co la dispersión de la fase activa y la formación de cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> con menor longitud promedio y menor apilamiento.

Los resultados de la evaluación catalítica indicaron que los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 presentan una buena actividad catalítica y que la utilización de Ni como promotor, mejora la selectividad de los catalizadores hacia la ruta de hidrogenación, lo cual es favorable para la remoción de compuestos dibenzotiofénicos como el 4,6-DMDBT. El catalizador con mejores características catalíticas, de acuerdo con el objetivo, fue: NiMoW/Zr-SBA-15, presentando la mayor dispersión de la fase activa y una conversión de 91% para DBT y 86% para 4,6-DMDBT a 8 horas de reacción, con preferencia hacia la ruta de hidrogenación.

## 1. Introducción

El uso de combustibles fósiles en vehículos automotrices, aviones, barcos, maquinaria, etc., está estrechamente ligado al deterioro ambiental actual. A pesar del auge de combustibles alternos amigables con el medio ambiente, las gasolinas y el diésel siguen siendo ampliamente utilizados.

Las emisiones, producto de la combustión de estos combustibles, están compuestas principalmente por monóxido de carbono CO, dióxido de carbono CO<sub>2</sub>, y por pequeñas fracciones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>). Los óxidos de azufre SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub> (SO<sub>x</sub>) se producen durante la combustión de compuestos azufrados; el dióxido de azufre SO<sub>2</sub> se encuentra en mayor proporción puesto que es el óxido de azufre más estable.

El principal efecto de los óxidos de azufre en el ambiente es la deposición ácida. La deposición ácida puede ser húmeda o seca. La deposición húmeda, también conocida como lluvia ácida, es la caída de los ácidos presentes en la atmósfera por medio de la lluvia, niebla y nieve; tales ácidos se originan por la reacción de los óxidos de azufre y nitrógeno con agua y oxígeno; con la presencia de estos ácidos, el pH de la lluvia disminuye desde 5.5 (valor promedio) hasta un valor de pH de 3 o 4, dependiendo del nivel de contaminación. La deposición seca consiste en la caída de estos contaminantes al suelo, edificios, árboles, etc., como parte del polvo.

La deposición ácida afecta directamente a los ecosistemas modificando el pH del suelo y de los cuerpos de agua (ríos, lagos y océanos), convirtiéndolos en escenarios tóxicos para los seres vivos; por ejemplo, produce necrosis en plantas e irritación en ojos y vías respiratorias de animales y seres humanos. Además, provoca la corrosión y desgaste de superficies expuestas al viento (v.g. estatuas y edificios).

A nivel mundial, se han tomado algunas medidas con el objetivo de disminuir los compuestos contaminantes emitidos durante la combustión de combustibles fósiles. Una de estas ha sido la implementación de mejores catalizadores en los convertidores catalíticos de los escapes automotrices. Otra medida es la mejora de los tratamientos de eliminación de compuestos de azufre y nitrógeno en las fracciones del petróleo.

En México, la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) es el organismo encargado de legislar y elaborar normas y reglamentos regulatorios en asuntos que

conciernen al medio ambiente. La Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, enuncia las características y especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. En lo que concierne a contenido de azufre, a partir de 2007 se estableció en esta norma un límite en ppm de contenido de compuestos azufrados en combustibles. Para el diésel este límite se encuentra en 15 ppm, mientras que para las gasolinas se encuentra en 30 ppm.

Estas especificaciones representan un reto para la infraestructura de nuestro país, pues el crudo mexicano, particularmente el que se emplea en la producción de diésel y gasolinas, tiene un contenido considerable de azufre (tabla 1). Es por ello que en tiempos recientes se ha buscado mejorar el proceso de refinación y los tratamientos adicionales a los combustibles en nuestro país. En el caso de la hidrodesulfuración (HDS), con base en la composición del crudo mexicano actual, se busca mejorar la eliminación de compuestos de azufre con la implementación de mejores catalizadores.

Tabla 1. Contenido de azufre de crudo mexicano [1].

Tipo de crudo	Azufre (%m)
Maya	3.4
Istmo	1.8
Olmeca	0.73-0.95

Hasta ahora se ha desarrollado una amplia variedad de catalizadores para HDS, que en general, están constituidos por un soporte, un promotor y la fase activa. Tradicionalmente se utilizan níquel y cobalto como promotores de la fase activa de sulfuros de Mo y W; y como soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos catalizadores presentan una buena actividad catalítica en la eliminación de algunos compuestos azufrados (tiofénicos, benzotiofénicos y dibenzotiofénicos) en HDS profunda; no obstante, en la eliminación de algunos compuestos dibenzotiofénicos refractarios como 4,6-DMDBT, esta actividad catalítica es insuficiente.

## 2. Antecedentes

### 2.1 El petróleo

En los últimos siglos el petróleo se ha convertido en pieza fundamental del desarrollo científico y tecnológico. Es el recurso energético de mayor importancia y materia prima de muchos productos indispensables en la vida cotidiana (figura 1).

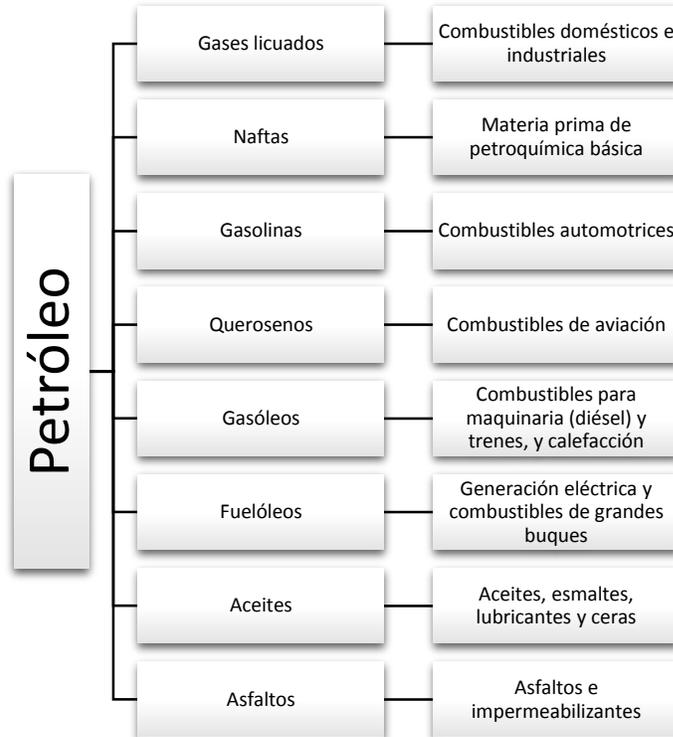


Figura 1. Derivados del petróleo.

La palabra petróleo proviene del latín *petroleum*: *petro* que significa piedra y *oleum* que significa aceite (aceite de piedra). Esta palabra, a su vez, nació del vocablo griego *πετρέλαιον* (*petrelaion*) con el mismo significado. En la actualidad, se emplea la palabra petróleo para distinguir al líquido oleaginoso formado a partir de la descomposición de materia orgánica a lo largo de millones de años.

El petróleo, también llamado crudo, es una mezcla de muchas sustancias químicas. A continuación se mencionan algunas de estas sustancias: hidrocarburos lineales, parafinas; hidrocarburos lineales con un doble enlace, olefinas; compuestos cíclicos con enlaces simples,

naftenos; compuestos cíclicos con dobles enlaces, aromáticos; y otros heterocompuestos de hidrocarburos que en su mayoría contienen elementos como: azufre, nitrógeno y oxígeno.

México cuenta con tres zonas principales de extracción de crudo: la Región Norte, la Región Sur y la Región Marina. Las características del crudo varían de acuerdo a la zona de la que se extrae, distinguiéndose tres tipos de petróleo mexicano: Istmo, Maya y Olmeca. Sus diferencias residen primordialmente en la composición, la viscosidad, la densidad (tabla 2) y el color [2].

Tabla 2. Densidad y clasificación API del crudo mexicano [2].

Crudo	Densidad API	Clasificación
Maya	21.85	Pesado
Istmo	33.74	Ligero
Olmeca	39.16	Superligero

La clasificación del crudo está basada en una escala establecida por el Instituto Americano del Petróleo, API (American Petroleum Institute) (tabla 3). En esta clasificación se define como pesado a aquel crudo con una densidad igual o mayor a 0.92 g/mL [2].

Tabla 3. Clasificación del crudo, escala API [2].

Clasificación	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (grados API)
Extrapesado	>1.0	10
Pesado	1.0 - 0.92	10 – 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39
Superligero	<0.83	>39

En 2015, México produjo 2267 millones de barriles de petróleo por día (MMbpd), de los cuales el 51% corresponde a crudo pesado, 37% a crudo ligero y 12% a crudo superligero. De la producción total, cerca del 50% se destina a la exportación. Se exporta un 77% de crudo Maya (pesado), 15% de crudo Istmo (ligero) y el restante del crudo Olmeca (superligero) [1].

Como materia prima, el petróleo es la piedra angular de la industria petroquímica, encargada de la obtención de todos aquellos derivados del petróleo y sus productos terminados.

En nuestro país existen seis refinerías a cargo de PEMEX. En estas se producen gases combustibles (gas LP, gas natural y propano), gasolinas (Premium y Magna), gasóleos (diésel) y productos de uso industrial (aceites, resinas, disolventes, etc.).

## 2.2 El diésel

Algunas características del diésel, también conocido como gasóleo, se mencionan a continuación:

- Es una de las fracciones obtenidas a partir de la destilación primaria del petróleo a temperaturas comprendidas en el intervalo de 250–350 °C, a diferencia de las gasolinas que son obtenidas a temperaturas comprendidas entre 70 °C y 200 °C [3].
- Se define como una mezcla de hidrocarburos compuesta por parafinas y aromáticos mayoritariamente; aunque también se encuentran en menor porcentaje algunas olefinas. El número de carbonos de estos hidrocarburos se encuentra entre 10 y 22. No se tiene una composición exacta del diésel debido a que no es un producto manufacturado.
- Su importancia radica en el hecho de que es el combustible empleado en los motores diésel, que junto con los motores Otto que emplean gasolina, son ampliamente utilizados a nivel mundial en la industria automotriz. En los motores diésel, el aire se comprime hasta una presión aproximada de 40 atm por lo que la temperatura se incrementa hasta 400–500 °C. En ese momento se inyecta el diésel y se inflama espontáneamente [3].
- Es un combustible con una densidad comprendida en el intervalo de 0.87-0.95 g/cm<sup>3</sup> (mayor que la de la gasolina).
- Su calidad está definida a partir de un parámetro conocido como Índice de Cetano. Este índice es un indicador de qué tan buena es su autoignición. La escala usa como referencia dos combustibles: la combustión de n-hexadecano (cetano), al cual se le asignó el número 100 dadas sus excelentes cualidades de ignición (menor demora en esta); y la combustión de  $\alpha$ -metilnaftaleno que posee muy pobres cualidades de ignición. A éste último se le asignó un valor de 0 en la escala. Posteriormente se reemplazó al  $\alpha$ -metilnaftaleno por heptametilnonano con un valor en la escala correspondiente a 15 [4]. Actualmente, los motores diésel son construidos en base a combustibles con índices de cetano entre 40 y 55. Generalmente los alcoholes y aromáticos poseen un índice de cetano bajo, por lo que la presencia de estos en el diésel, disminuye su calidad.

## 2.3 Refinación

La refinación es la actividad base de la industria petroquímica. Se define como el conjunto de procesos físicos y químicos a los que se somete el petróleo crudo, para obtener los diversos hidrocarburos o familias de hidrocarburos que constituyen una amplia gama de productos comerciales [5]. Se distinguen tres tipos de procesos principales en la refinación: separación, conversión y purificación [6].

La refinación comienza con la destilación fraccionada o también conocida como destilación primaria (a presión atmosférica). El objetivo de este proceso es la separación de las fracciones de petróleo. A continuación se describe este proceso de manera general: dentro de la torre de destilación, los líquidos y vapores se separan de acuerdo con su masa molecular, las fracciones más ligeras se evaporan con facilidad y se condensan en la parte superior de la torre mientras que las fracciones más pesadas se encuentran en el fondo de esta. Los principales productos de esta destilación son: gases de refinería, gases licuados de petróleo, naftas, querosenos, combustibles de aviación, gasóleos, gasolinas, combustibles o fuelóleos pesados industriales; y aceites y lubricantes (figura 2).

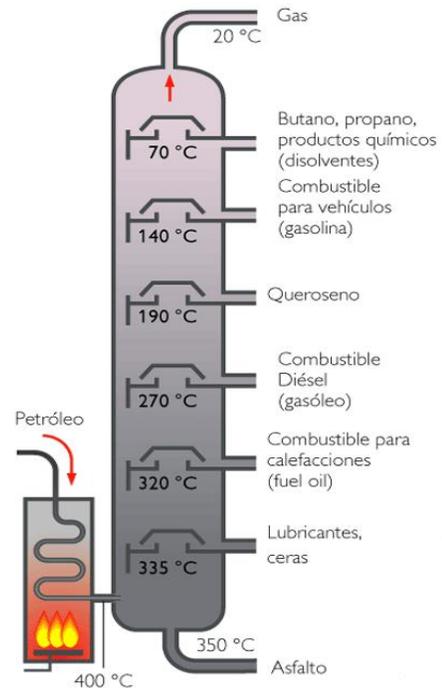


Figura 2. Esquema general del proceso de destilación primaria. Adaptado [7].

Dependiendo de la naturaleza del crudo, las fracciones obtenidas tendrán diferente rendimiento y composición. Por ello, la segunda etapa corresponde a una serie de procesos de conversión y purificación. Estos procesos son: endulzamiento de los gases de refinería, destilación a vacío e hidrotreatmento (figura 3).

El proceso de endulzamiento de los gases consiste en la remoción de sulfuro de hidrógeno  $H_2S$  y dióxido de carbono  $CO_2$  de la corriente de gases, mediante la absorción selectiva de estos compuestos en columnas de absorción con aminas

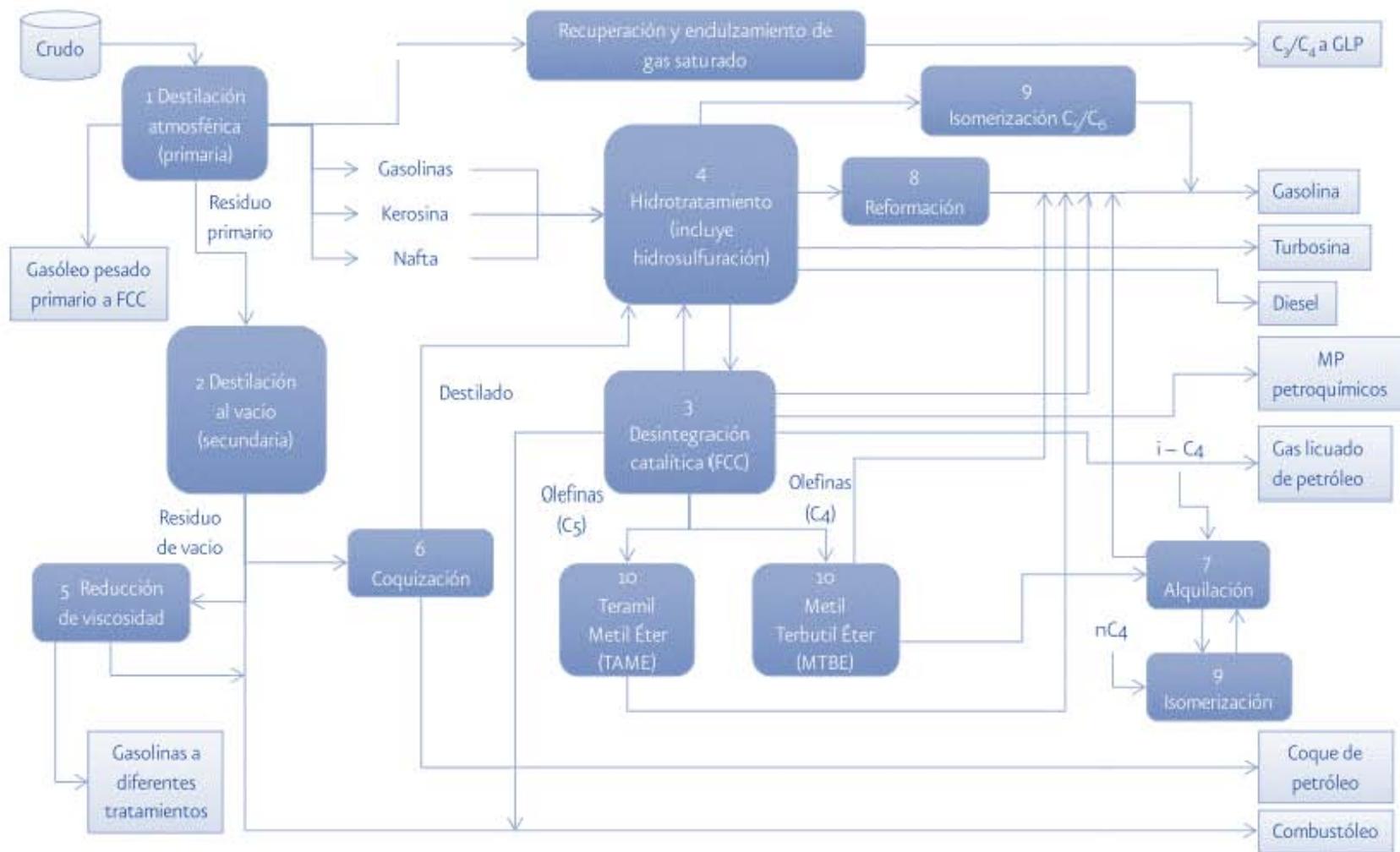


Figura 3. Esquema general del proceso de refinación [8]

La destilación a vacío es una operación de separación que permite extraer una mayor cantidad de productos pesados para su posterior empleo como bases de aceites lubricantes. Los residuos de este proceso son empleados en la producción de betunes o combustibles pesados con características específicas. Tras la destilación a vacío, se realizan los procesos de conversión térmicos: reducción de viscosidad (obtención de hidrocarburos de bajo peso molecular y baja viscosidad, a partir de residuos de alta viscosidad) y coquización (obtención de gas, gasolinas, fracciones de destilación intermedia y coque como subproducto).

El hidrotratamiento es un proceso cuyo objetivo es la eliminación de impurezas (compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, entre otros) de las fracciones de petróleo. En este proceso se hace reaccionar con hidrógeno a los compuestos contaminantes a temperaturas que van desde los 315 °C a los 430 °C y presiones que varían entre 7 a 210 atm, en presencia de diversos catalizadores.

Después del hidrotratamiento se llevan a cabo otros procesos catalíticos: reformación (mejora de la calidad antidetonante de las gasolinas mediante la modificación de la estructura molecular), desintegración catalítica (descomposición de moléculas complejas y pesadas en moléculas simples y ligeras) e isomerización (formación de isómeros).

Para el queroseno, por ejemplo, el hidrotratamiento tiene como objetivo reducir el contenido de compuestos aromáticos; en el caso del diésel, su propósito es reducir el contenido de azufre y aromáticos, y con ello mejorar el índice de cetano y estabilidad térmica. Según sea el objetivo, el hidrotratamiento recibe distintos nombres: hidrogenación (HDN), hidrodemetalización (HDM), hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación (HID) e hidrocracking o hidrorompimiento (HCK).

## 2.4 Hidrodesulfuración (HDS)

### 2.4.1 El azufre

El azufre es el heteroátomo más abundante en el petróleo. Su composición másica varía desde 0.1% hasta 8% (o incluso ser mayor). Está relacionado directamente con la densidad del crudo por lo que se considera factor importante en la calidad de este.

En el petróleo, el azufre está presente en forma elemental S; como parte de algún compuesto inorgánico: sulfuro de hidrógeno H<sub>2</sub>S, sulfuro de carbonilo COS; o formando parte de moléculas orgánicas como: sulfuros intercalados en cadenas saturadas, disulfuros, tioles o mercaptanos, y los tiofenos y sus derivados en los que el azufre se inserta en ciclos aromáticos (figura 4) [9]. Estos compuestos son indeseables en las fracciones del petróleo por el envenenamiento de catalizadores en procesos subsecuentes a la destilación primaria; y en los productos terminados, por la producción de SO<sub>x</sub> durante la combustión y su participación directa en la corrosión de motores.

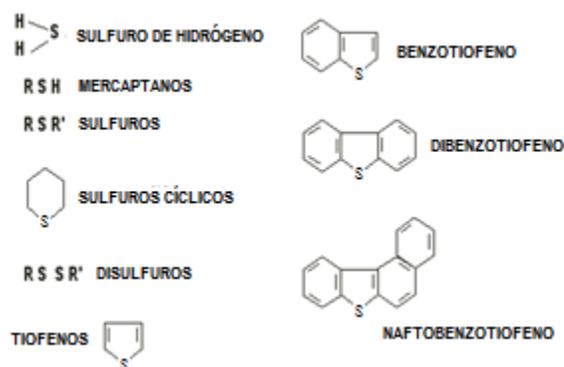


Figura 4. Compuestos de azufre presentes en el petróleo. Adaptado [2].

La mayor parte del azufre presente en el crudo, se encuentra en las fracciones pesadas y en los residuos de la destilación bajo forma de benzotiofenos, es decir, moléculas con uno o varios ciclos nafténicos y aromáticos que encierran frecuentemente un solo átomo de azufre (figura 5). Como se observa en la figura 5, la temperatura de ebullición de estos compuestos determina en qué fracción estarán contenidos en mayor proporción. En el diésel, el azufre está presente en forma de compuestos dibenzotiofénicos.

Nombre	Fórmula química	T. de ebullición (°C)	Corte
Tiofeno		84	Nafta
Dimetiltiofeno		141,6	Nafta y Queroseno
Benzotiofeno		219,9	Queroseno
Dibenzotiofeno		300	Gasóleo

Figura 5. Derivados tiofénicos presentes en el crudo [9].

## 2.4.2 Proceso de hidrodesulfuración

El proceso de hidrodesulfuración tiene como objetivo primario la eliminación del azufre presente en las fracciones de petróleo, mediante reacciones químicas que involucran  $H_2$  como reactivo. Comúnmente se emplea para la mejora de gasolinas y gasóleos aunque no es un proceso exclusivo para ellos.

Este proceso se lleva a cabo a presiones superiores a 30 atm y temperaturas entre 300 °C y 400 °C (figura 6). La corriente de alimentación (fracciones provenientes de destilación primaria) se mezcla con una corriente de hidrógeno y se lleva a un intercambiador de calor para incrementar su temperatura. Luego de alcanzar la temperatura deseada esta mezcla ingresa al reactor catalítico, cuyo lecho contiene catalizadores que por lo común están preparados con níquel, molibdeno y cobalto.

Después de la reacción, el efluente del reactor se enfría y se somete a un proceso de separación líquido-gas. La corriente de gas (rica en  $H_2S$ ) es llevada a una columna de absorción en la cual el sulfuro de hidrógeno se disuelve en un líquido (comúnmente una amina). La corriente líquida alimenta una torre agotadora que separa nuevamente el producto desulfurado del sulfuro de hidrógeno restante.

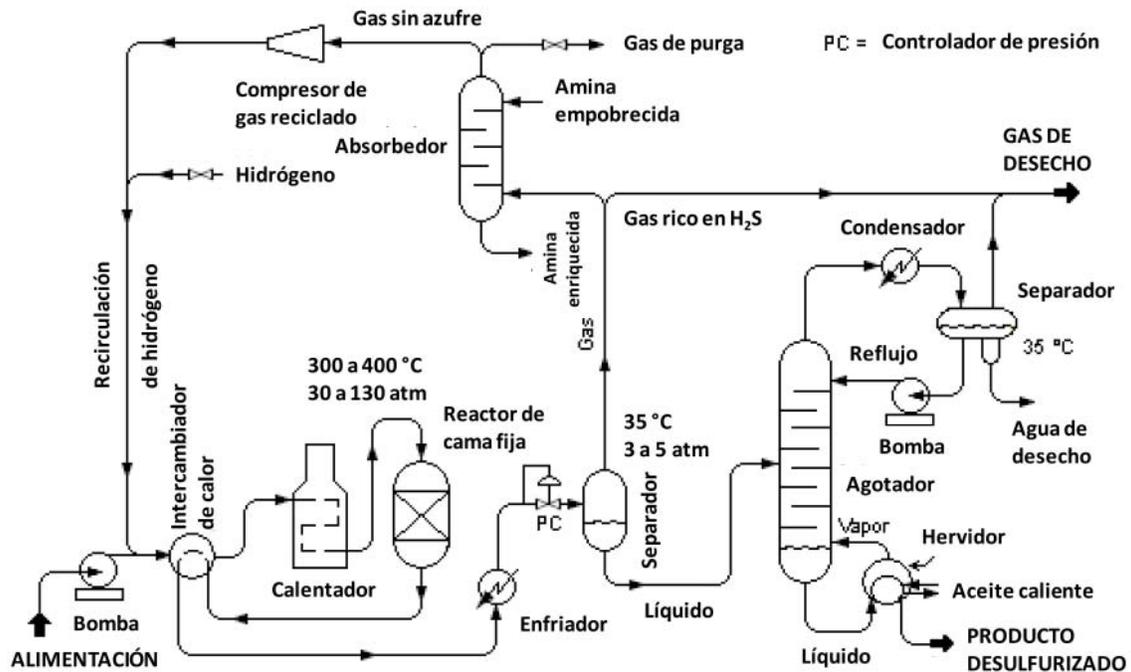


Figura 6. Diagrama general del proceso de HDS.

Mediante HDS convencional de diésel, se logra un contenido de azufre aproximado de 500 ppm. Como ya se mencionó anteriormente, los benzotiofenos y dibenzotiofenos son las moléculas con mayor presencia en querosenos y diésel. Los compuestos que permanecen en el diésel desulfurado por HDS convencional son en su mayoría dibenzotiofenos sustituidos.

La facilidad con la que se remueve el azufre de las diversas fracciones del petróleo está relacionada con la estructura de las moléculas que lo contienen. La reactividad de los compuestos azufrados es inversamente proporcional a su tamaño. En la figura 7 se observa que los dibenzotiofenos presentan una menor rapidez relativa de reacción respecto a benzotiofenos, tiofenos y mercaptanos; y que la dificultad de remoción es mayor en los dibenzotiofenos sustituidos.

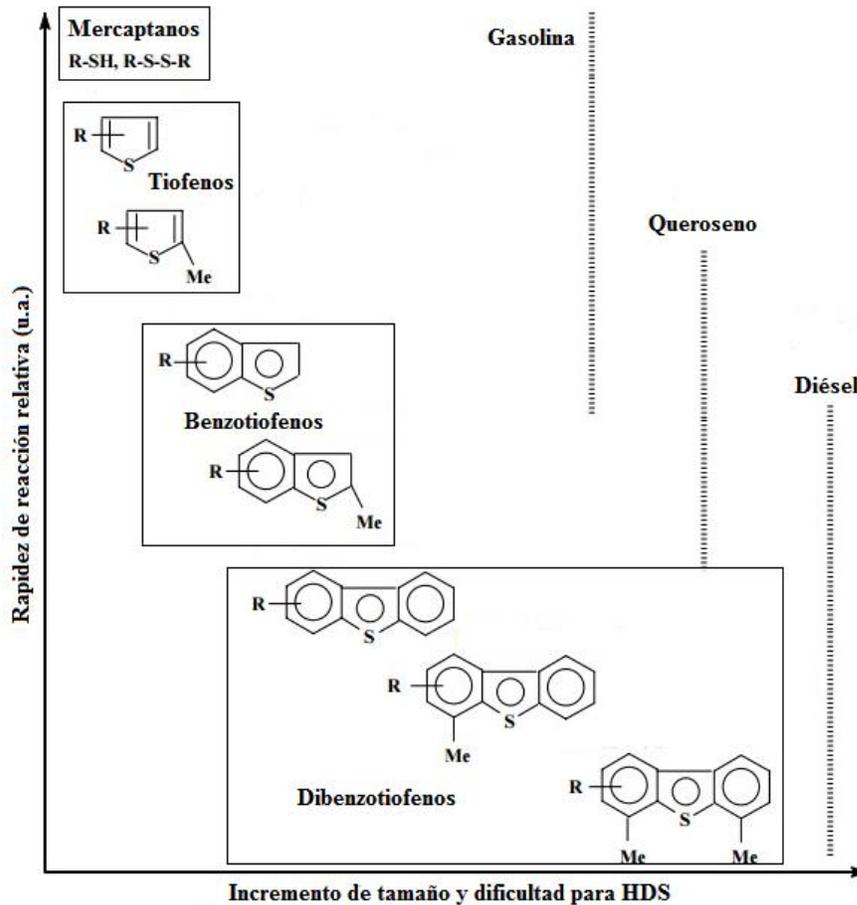


Figura 7. Reactividad de compuestos de azufre en HDS. Adaptado [10].

El contenido de azufre en diésel luego de HDS convencional es más alto que el necesario para cubrir los requerimientos de la legislación sobre contenido máximo permitido de azufre; con HDS profunda se logra un menor contenido de azufre que con HDS convencional. Cuando el contenido de azufre llega a ser 20 ppm, las moléculas azufradas aún presentes son dibenzotiofenos sustituidos con impedimento estérico, cuyos sustituyentes se encuentran en las posiciones 4 y 6, adyacentes al átomo de azufre [10].

En los últimos años se ha buscado mejorar los procesos de hidrodesulfuración convencional y profunda. Algunas de estas mejoras recaen en la modificación de las variables de proceso como presión y temperatura; en la mejora de la calidad del hidrógeno utilizado como reactivo; en evitar el envenenamiento de los catalizadores; y en incrementar la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores empleados.

#### 2.4.3 Mecanismo de reacción de HDS

La reacción de hidrodesulfuración consiste en el rompimiento de los enlaces de (C-S) y en la posterior formación de enlaces (C-H). En los sulfuros, disulfuros y tioles, la hidrodesulfuración ocurre mediante un proceso llamado hidrogenólisis; mientras que para los benzotiofenos y dibenzotiofenos, se distinguen dos rutas de reacción: la hidrogenación (HID) y la desulfuración directa (DSD) [10].

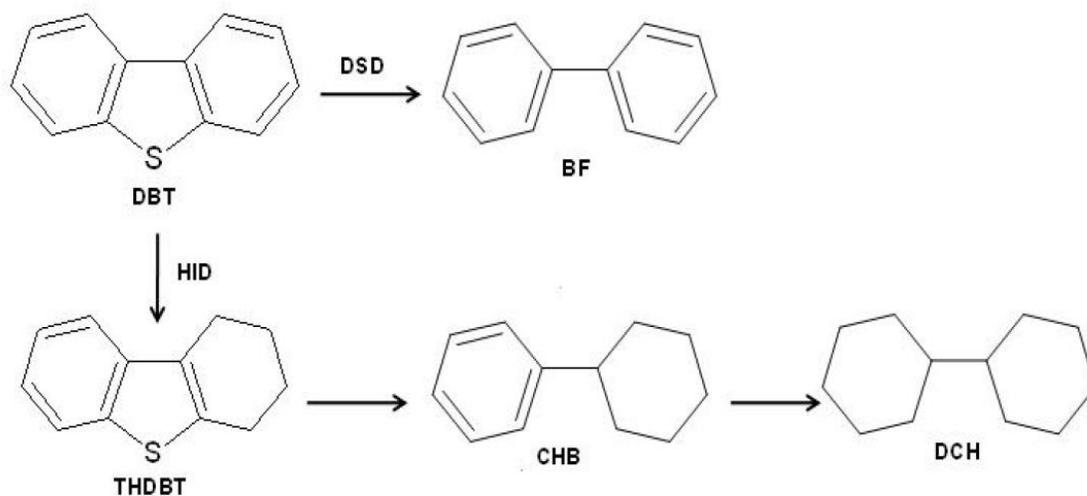


Figura 8. Rutas de reacción de HDS del compuesto DBT.

La ruta de reacción HID, consiste en la hidrogenación de los enlaces dobles de uno de los anillos aromáticos de la molécula azufrada, seguido del rompimiento del enlace (C-S). En la ruta DSD, se efectúa el rompimiento del enlace (C-S) sin previa hidrogenación. En las figuras 8 y 9, se muestran las dos rutas de reacción de HDS del dibenzotiofeno DBT y del 4,6-dimetildibenzotiofeno 4,6-DMDBT.

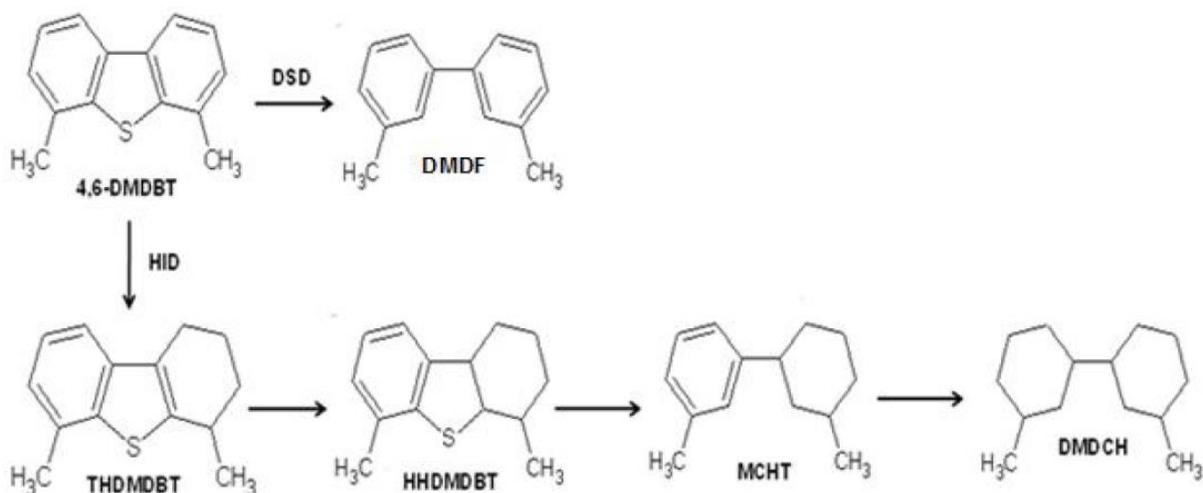


Figura 9. Rutas de reacción de HDS del compuesto 4,6-DMDBT.

En el caso del DBT (figura 8) el único producto obtenido mediante desulfuración directa (DSD) es el bifenilo (BF). En la ruta de hidrogenación (HID) se obtiene un producto intermediario: tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDBT), y dos productos desulfurados: ciclohexilbenceno (CHB) y dicitclohexilo (DCH).

En la reacción de 4,6-DMDBT (figura 9), se obtiene sólo un producto mediante la ruta de desulfuración directa, dimetilbifenilo (DMBF). En la ruta de hidrogenación HID se obtienen dos productos intermediarios pre-hidrogenados: tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT), hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT); y dos productos desulfurados: metilciclohexiltolueno (MCHT) y dimetildiciclohexilo (DMDCH).

## 2.5 Catalizadores de HDS

### 2.5.1 Catálisis heterogénea

Un catalizador es una sustancia que afecta la rapidez de una reacción química promoviendo un mecanismo de reacción distinto [11]. De esta manera, un catalizador afecta directamente el rendimiento y la selectividad de una reacción.

En un proceso catalítico homogéneo, el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos, mientras que en un proceso catalítico heterogéneo existe más de una fase. Por lo regular en catálisis heterogénea los catalizadores son sólidos, mientras que los reactivos se encuentran en fase líquida y/o gaseosa [11]. Las reacciones catalíticas heterogéneas ocurren en la interfase sólido-fluido, tal que en un catalizador sólido es favorable la existencia de un área de interfase extensa en la cual se pueda llevar a cabo la reacción. En muchos catalizadores, esta área se debe principalmente a su estructura porosa.

Existen catalizadores soportados, no soportados, porosos y monolíticos. Un catalizador soportado es aquel en el cual la fase activa, es decir, el componente con propiedades catalíticas (un metal puro, una aleación metálica, un óxido metálico o un sulfuro), se encuentra disperso en un material que funge como soporte. El soporte catalítico debe contar con resistencia a la compresión, área superficial alta y estabilidad térmica; y puede o no, poseer actividad catalítica. En un catalizador soportado, la buena dispersión de la fase activa es de suma importancia ya que las aglomeraciones traen consigo consecuencias negativas en la actividad catalítica.

En un catalizador sólido puede existir una especie química adicional conocida como promotor, cuya función es modificar algunas características del catalizador: aumentar su actividad catalítica, mejorar su selectividad (propiedad del catalizador de modificar la rapidez de reacción de una o ciertas reacciones sin modificar otras) o estabilizar la fase activa [12].

Generalmente en las reacciones heterogéneas en presencia de catalizadores sólidos, uno o más reactivos se adsorben químicamente (quimisorción) en la superficie del catalizador. Seguidamente se lleva a cabo la reacción superficial y finalmente los productos son desorbidos.

### 2.5.2 Fase activa y promotor

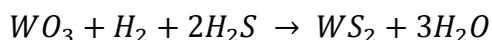
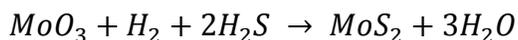
En las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, los metales más activos suelen ser Ni, Co, Mo, W, Rh, Ru, Os, Pd, Ir y Pt, puesto que en ellos la fuerza de los enlaces entre el hidrógeno y la superficie de los metales es favorable para la liberación de los productos [11].

Comúnmente, en los procesos de hidrotratamiento (como la hidrodesulfuración) se utilizan catalizadores soportados, cuya fase activa está compuesta por sulfuros de los metales de transición Mo o W ( $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ ), promovidos por Ni o Co [13].

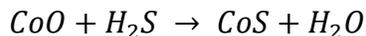
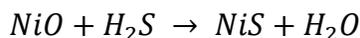
A pesar de que existen metales más activos en los procesos de hidrotratamiento (v.g. Pt y Rh), el Mo y W son ampliamente utilizados por su bajo costo y por su buena actividad catalítica. Ni y Co, actúan como buenos promotores debido a que proporcionan densidad electrónica a los metales como Mo y W [14].

La fase activa,  $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$ , se obtiene a partir de la sulfuración de los metales en estado oxidado. A continuación se muestran las reacciones de sulfuración de los metales Mo y W de la fase activa y de los promotores Ni y Co:

Fase activa



Promotores



Los cristales de sulfuro de Mo y W tienen estructuras de capas, en las que cada átomo metálico está rodeado por seis átomos de azufre, en los vértices de un prisma trigonal [15]. Se observa en la figura 10 que se forman hexágonos de una capa de átomos de molibdeno ubicada entre dos capas de átomos de azufre.

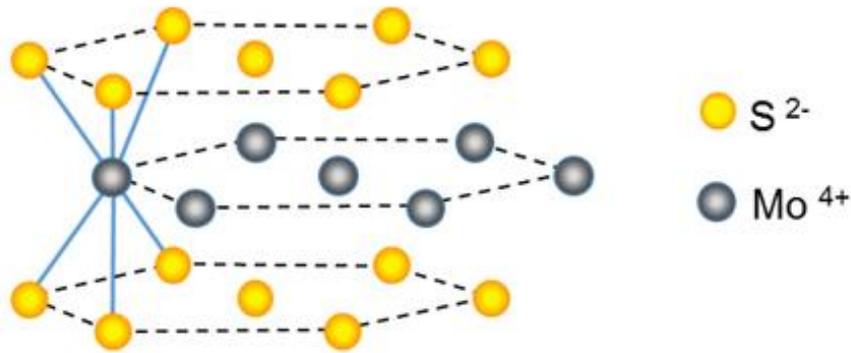


Figura 10. Estructura de MoS<sub>2</sub>. Adaptado [16].

Los sitios activos en donde se efectúa la reacción son vacancias de azufre en la superficie de las estructuras de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, es decir, en los cationes de Mo y W (figura 11). Los promotores Ni y Co disminuyen la fuerza del enlace Mo-S y W-S propiciando un incremento en el número de vacancias o sitios activos [17]; y tienden a orientar la reacción de HDS del DBT hacia la ruta de desulfuración directa.

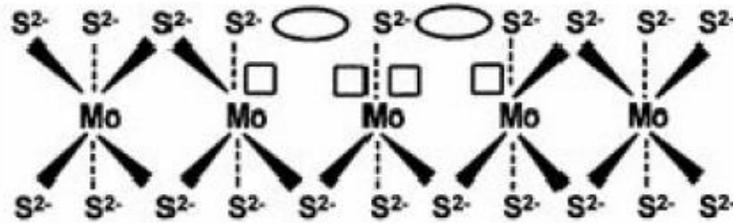


Figura 11. Representación de un sitio activo de la fase activa de MoS<sub>2</sub> [17].

Respecto a la actividad catalítica de los sulfuros MoS<sub>2</sub>, Daage y Chianelli [18] propusieron un modelo en el cual la fase activa de MoS<sub>2</sub> tiene una estructura hexagonal de longitud variable, conformada por n número de capas o pilas (figura 12). En esta estructura se distinguen: la base (o plano basal), las orillas (edge) y los bordes (rim); de los cuales solamente actúan como sitios activos las orillas de las pilas y los bordes. La ruta DSD, de acuerdo con este modelo, se lleva a cabo en los sitios activos de borde y orilla; la ruta HID solamente en los bordes.

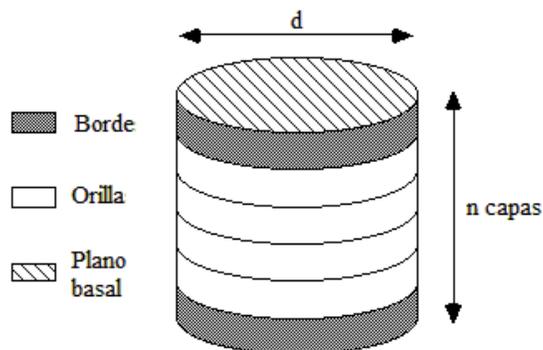


Figura 12. Representación del modelo Rim-Edge. Adaptado [18].

Para describir la estructura de la fase activa-promotor, se han desarrollado varios modelos en los que se consideró la formación de una monocapa de átomos de molibdeno o tungsteno en la superficie del soporte en dónde se encuentran también los átomos de Ni o Co en coordinación tetraédrica [19]. También se propuso un modelo en el que los átomos Ni o Co se encuentran intercalados en los bordes de la superficie de la red de  $\text{MoS}_2$  [20].

El modelo más aceptado de la estructura de la fase activa promovida es el propuesto por Topsøe [21] conocido como Co-MoS<sub>2</sub> o en su forma abreviada Co-Mo-S. En este modelo, el promotor se encuentra coordinado con las aristas del cristal de sulfuro de molibdeno; considera la existencia de dos tipos de sitios activos: los sitios de borde y los sitios de esquina (figura 13). Los primeros están relacionados con la hidrogenación, mientras que los segundos con la extracción directa del azufre (ruta DSD).

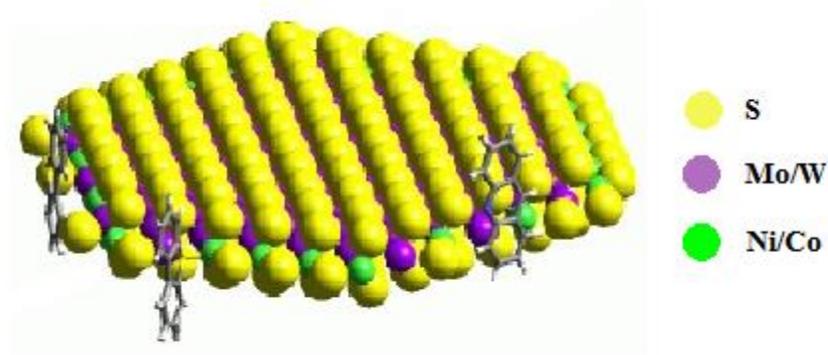


Figura 13. Representación de la estructura de Mo(W)S<sub>2</sub> con presencia de promotores Ni/Co. Adaptado [22].

### 2.5.3 Soporte

El soporte de  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es el soporte convencional en HDS. Recientemente se ha trabajado en el desarrollo de nuevos materiales para ser empleados como soportes; algunos de estos materiales son: titania anatasa, carbón activado, la familia de materiales M41S y la familia de materiales SBA-*n*.

La  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es un material ampliamente utilizado como soporte en HDS por su buen desempeño, producto de la fuerte interacción que presenta con la fase activa que permite la formación de especies de  $\text{MoS}_2$  bien dispersas. La  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  posee propiedades texturales convenientes pues su área superficial está en el intervalo de 50-300  $\text{m}^2/\text{g}$ , tamaño de poros entre 5 y 15 nm (denominados mesoporos, figura 14), y buena estabilidad térmica y mecánica. Los soportes de  $\gamma$ -alúmina están hechos a partir de la deshidratación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Bayerita) o  $\text{AlOOH}$  (Boehmita) [23].

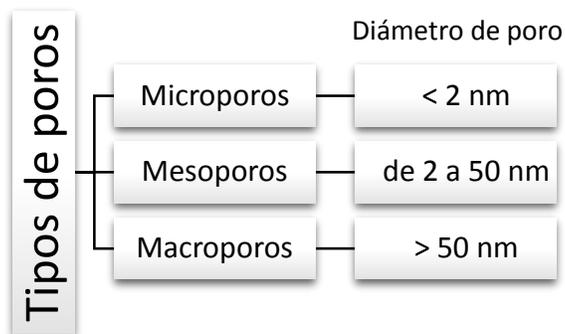


Figura 14. Clasificación de poros de acuerdo a la IUPAC.

La familia de M41S, está conformada por materiales con varios arreglos: MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbico) y MCM-50 (laminar). El MCM-41, al igual que el SBA-15 es un material mesoporoso, con arreglo de poros simétrico hexagonal y diámetro de poro definido que varía de acuerdo con las condiciones de síntesis (2-10 nm). Posee un área superficial igual o mayor a 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ . Este material no ha sido utilizado ampliamente en la industria debido a su baja estabilidad térmica y mecánica, y su acidez superficial [23].

Dentro de la familia de SBA-*n* destaca SBA-15. Es un material mesoporoso, con un tamaño de poro que varía en conformidad con las condiciones de síntesis (5-30 nm). Posee una extensa área superficial ( $\sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ ), un arreglo de poros hexagonal con diámetro de poro definido (figura 15), muy buenas cualidades adsorbentes, y estabilidad térmica y mecánica conferida por

su arreglo y tamaño de poros. El SBA-15 se sintetiza utilizando un copolímero de tres bloques (por ejemplo Pluronic P123) como director estructural, y tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de sílice. Las moléculas del copolímero forman micelas en forma de cilindros que actúan como agentes estructurales de las cadenas de silicato, polimerizadas en la forma (Si-O-Si-O-Si-O), dando lugar a la formación de la estructura hexagonal de la mesofase [24].

El SBA-15 y el MCM-41 poseen una estructura similar (arreglo de poros hexagonal). Sin embargo, el diámetro de poro y el espesor de pared son mayores en el SBA-15, confiriéndole a éste mejores propiedades mecánicas y aplicaciones en reacciones que impliquen moléculas de gran tamaño.

Se sabe que en HDS la naturaleza del soporte influye directamente en las características catalíticas y electrónicas de la fase activa a causa de la interacción de esta última con el soporte, y que una interacción fuerte soporte-fase activa puede facilitar la formación de MoS<sub>2</sub> disperso que permanece estable durante la reacción o inducir la formación de nuevas especies en la superficie difíciles de sulfurar, lo cual trae consigo una disminución de la actividad catalítica.

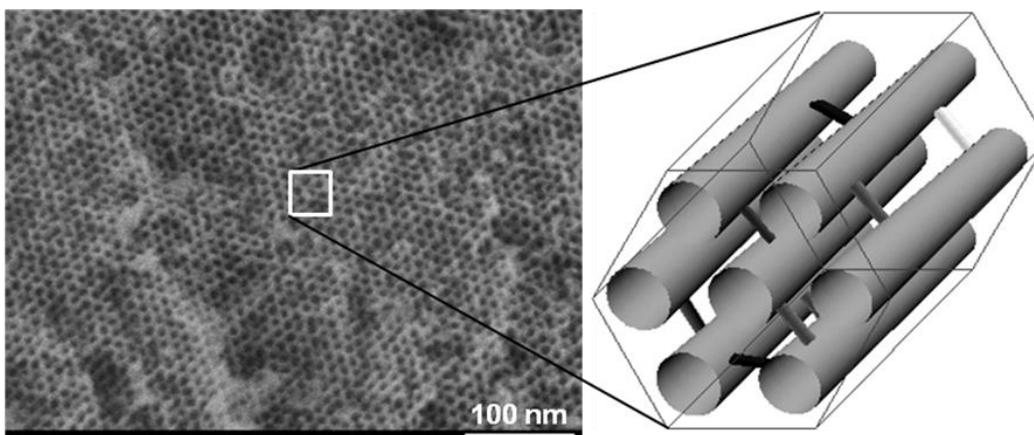


Figura 15. Imagen obtenida por MEBEC de la estructura porosa del SBA-15 y la representación del arreglo de poros [25].

La modificación de un soporte (mediante la incorporación de otro material) tiene como objetivo incrementar el área activa del catalizador, o bien, modificar la interacción que existe entre el soporte y la fase activa. Como se mencionó con anterioridad, recientemente se ha buscado mejorar las propiedades de los soportes y con ello la actividad catalítica de los catalizadores.

En cuanto al soporte convencional de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado en HDS, se sabe que tiene una interacción muy fuerte con las especies activas en HDS, por lo que uno de los objetivos es

disminuir la interacción soporte-fase activa en los catalizadores soportados. El SBA-15 ofrece una menor interacción soporte-fase activa, una mayor área superficial y mayor diámetro de poro que permite la reacción de moléculas grandes como el DBT y 4,6-DMDBT. Sin embargo, esta débil interacción soporte-fase activa favorece el apilamiento de varias capas de cristales de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ .

Aunque el SBA-15 ofrece una buena alternativa para su uso en HDS, en algunas investigaciones se ha observado que la modificación de éste con materiales como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , aumenta la interacción soporte-fase activa en comparación con la del SBA-15, estableciendo un nivel intermedio entre SBA-15 y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los soportes modificados proporcionan una buena dispersión de la fase activa y mejoran la remoción de moléculas con impedimento estérico, v.g. 4,6-DMDBT [26].

El óxido de zirconio,  $\text{ZrO}_2$ , ha sido utilizado ampliamente como soporte por su alta estabilidad mecánica y ha mostrado versatilidad en cuanto a su carácter bifuncional como ácido-base. A pesar de eso se caracteriza por poseer propiedades texturales limitadas que acotan su uso en catálisis ( $S_{\text{BET}} < 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Por ello, su combinación con un material con mejores propiedades texturales, como la sílica mesoporosa, le ofrece una mayor área superficial. Se han estudiado catalizadores para HDS soportados en Zr-SBA-15 (SBA-15 modificado con  $\text{ZrO}_2$ ) que presentan una mejora en la dispersión de la fase activa y en la actividad catalítica de los catalizadores de referencia soportados en SBA-15 [27].

El método de impregnación es el método de preparación de catalizadores heterogéneos más utilizado. Como su nombre lo indica, consiste en impregnar la fase activa en el soporte humedeciendo de manera homogénea y lenta al soporte con una disolución acuosa de impregnación, hasta que los poros de éste se llenan. En catalizadores para HDS usualmente se utilizan como precursores de los óxidos de los metales de la fase activa ( $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$ ), molibdatos y tungstatos como: heptamolibdato de amonio y metatungstato de amonio. Después de la impregnación, el catalizador se seca y se calcina a fin de sustraer el agua presente.

#### 2.5.4 Aditivos

La adición de sustancias químicas al catalizador durante su preparación tiene como objetivo mejorar las características de éste: la selectividad o la actividad catalítica en ciertas

reacciones. Recientemente, se han utilizado ligantes de coordinación como aditivos en la preparación de catalizadores de HDS.

Un ligante es la molécula o ion que se une mediante un enlace de coordinación con el ion central en un complejo o compuesto de coordinación [28]. La mayoría de los ligantes ocupan sólo un sitio de coordinación, por ejemplo: el ion cloruro. Existen también ligantes con dos, tres, cuatro, cinco o seis sitios de coordinación; en este caso, los ligantes también se conocen como agentes quelantes.

En catálisis, se ha trabajado con ligantes como aditivos de las soluciones de impregnación. Particularmente en HDS se han realizado estudios con algunos ácidos orgánicos como el ácido cítrico (figura 16), ácido nitriloacético, ácido fórmico y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y se ha

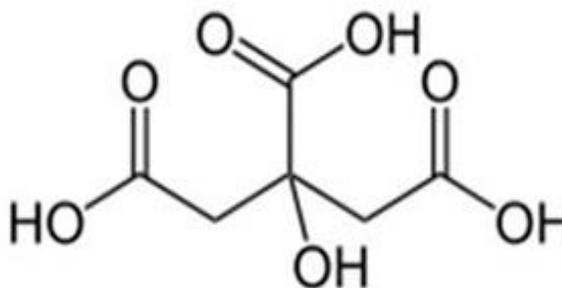


Figura 16. Estructura química del ácido cítrico.

observado que estos ácidos permiten una mejor solubilidad de las sales precursoras de W, Mo, Ni y Co, y una mayor estabilidad de la disolución acuosa de impregnación [29].

La naturaleza química del ligante determina la carga del complejo de coordinación del metal precursor de la fase activa y el intervalo de pH de la impregnación. Su tamaño contribuye a regular la interacción del metal con el soporte. Además, los ligantes quelantes brindan una menor movilidad a los iones metálicos en el soporte favoreciendo su dispersión.

En la última década, se han estudiado catalizadores Ni(Co)Mo(W) preparados a pH ácido y básico, soportados en materiales mesoporosos (como SBA-15) utilizando como aditivo ácido cítrico; los resultados indican que en condiciones ácidas, esta adición mejora la actividad catalítica para la remoción de moléculas DBT y 4,6-DMDBT [29]. Esto se debe a que la adición de ácido cítrico favorece la formación de sitios Co-Mo-S en los bordes de la fase activa de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, promueve la sulfuración de MoO<sub>3</sub> y WO<sub>3</sub> a menores temperaturas e incrementa la estabilidad de los iones de Ni, Co, Mo y W en disolución evitando la precipitación de sales de Mo, W, Co y Ni [30]. En lo que refiere a Mo, promueve la formación de MoO<sub>3</sub> y evita la formación de sales de Anderson v.g. (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Ni(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]·4H<sub>2</sub>O (precursora de NiMoO<sub>4</sub>, especie poco activa en HDS).

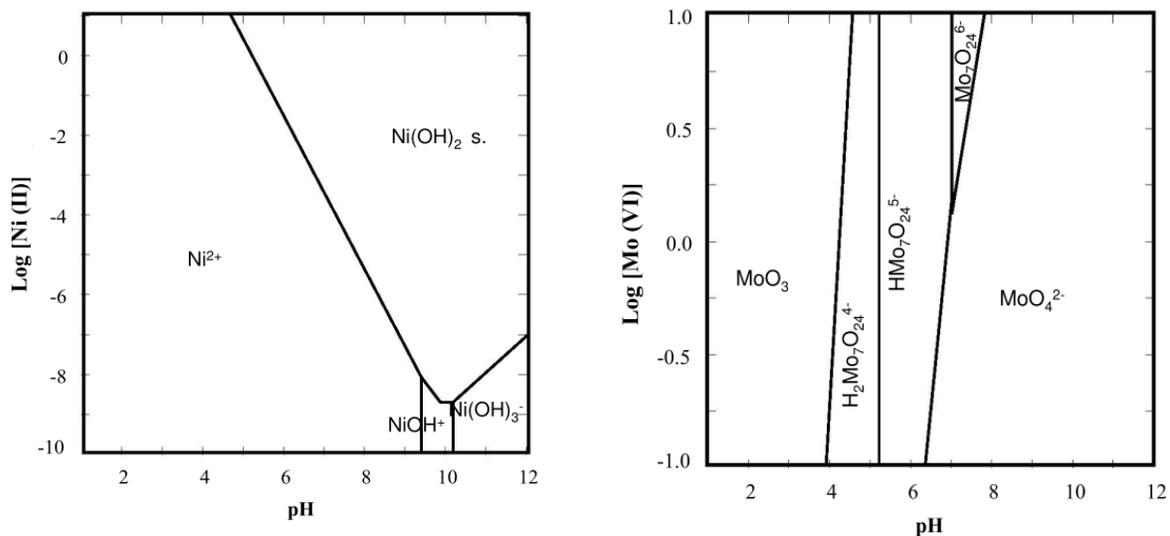


Figura 17. Diagramas de predominio de especies para Ni (izquierda) y Mo (derecha) [30].

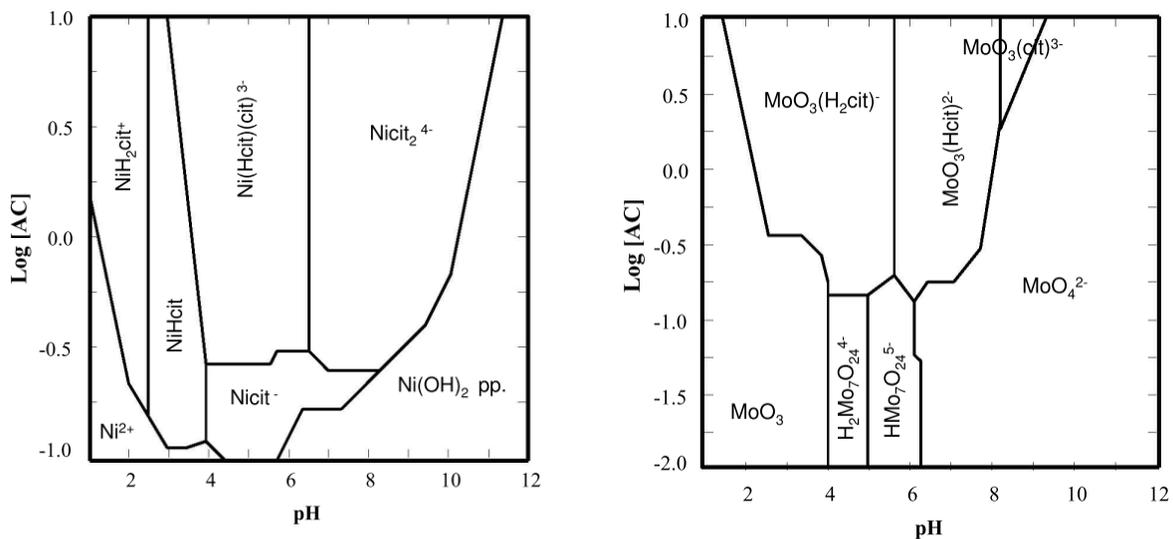


Figura 18. Diagramas de predominio de especies Ni (a) y Mo (b) en presencia de ácido cítrico [30].

El ácido cítrico modifica el pH de la disolución de impregnación, lo que determina el tipo de especies presentes en ella. En las figuras 17 y 18, se muestran los diagramas de predominio de especies de Ni y Mo en función del pH y la concentración de Ni(II), Mo(VI) y ácido cítrico; sin ácido cítrico y en presencia de este. Se observa que en presencia de ácido cítrico, disminuye el área de predominio de la especie  $\text{Ni(OH)}_2$ , especie poco favorable en la impregnación del promotor al catalizador puesto que precipita (figuras 17 y 18, izquierda). En cuanto a Mo, con la adición de ácido cítrico, el área de predominio de compuestos de coordinación estables de Mo(VI) en disolución aumenta (figuras 17 y 18, derecha).

Como se observó en los diagramas de predominio de especies, el pH determina el grado de disociación del ácido cítrico y con ello las especies presentes en la disolución que actúan como ligantes. En la tabla 4 se muestran los tres equilibrios químicos del ácido cítrico en disolución acuosa y el  $pK_a^\circ$  correspondiente a cada uno de ellos. Según el pH de la disolución se llevará a cabo cierto equilibrio químico y existirán en disolución las especies ligantes  $H_2cit^-$ ,  $Hcit^{2-}$  o  $cit^{3-}$

Tabla 4. Equilibrios químicos del ácido cítrico en disolución acuosa.

Equilibrio químico	$pK_a^\circ$
$H_3cit \leftrightarrow H^+ + H_2cit^-$	3.128
$H_2cit^- \leftrightarrow H^+ + Hcit^{2-}$	4.761
$Hcit^{2-} \leftrightarrow H^+ + cit^{3-}$	6.396

Finalmente, la presencia de ácido cítrico provoca un incremento en la viscosidad de la disolución puesto que se forman puentes de hidrógeno entre los grupos carboxilo del ácido cítrico y las moléculas de agua. Como consecuencia, el secado de los catalizadores se lleva a cabo de manera gradual y permite la dispersión de los óxidos de Mo, W, Ni y Co [29].

En los últimos años se han estudiado las características de catalizadores trimetálicos soportados preparados con adición de ácido cítrico. En una investigación reciente [29], se observó que la combinación de Mo y W en un catalizador promovido por Ni, soportado en SBA-15, mejora la actividad catalítica con respecto a sus homólogos bimetálicos NiMo y NiW, y aquellos catalizadores trimetálicos soportados en  $\gamma$ -alúmina; y brinda una mayor capacidad hidrogenante de los compuestos de DBT. Sin embargo, el soporte SBA-15, no permitió obtener partículas muy dispersas de la fase activa.

### **3. Objetivo**

El objetivo de este trabajo es la síntesis de catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW preparados a pH ácido con adición de ácido cítrico, soportados en dos materiales mesoporosos: SBA-15 y Zr-SBA-15; su caracterización y evaluación catalítica en HDS profunda, respecto a dos compuestos dibenzotiofénicos: DBT y 4,6-DMDBT; a fin de estudiar el efecto de la modificación del soporte SBA-15 con  $ZrO_2$  y el promotor, en la actividad catalítica y propiedades fisicoquímicas del catalizador, definiendo así el sistema catalítico más indicado para un estudio futuro profundo.

## 4. Desarrollo experimental

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales para la síntesis de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15; la síntesis de los catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW; la caracterización de los soportes y catalizadores mediante las técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Fisisorción de N<sub>2</sub>, Reducción a Temperatura Programada (RTP), Difracción de Rayos X (DRX) de polvos y ángulos bajos, Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR); la activación del catalizador y la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores (figura 19).



Figura 19. Diagrama de flujo general del desarrollo experimental.

### 4.1 Síntesis de SBA-15

En la síntesis de la sílica mesoporosa SBA-15 se siguió la metodología reportada por Zhao *et al.* [24]. Se emplearon como reactivos: copolímero de tres bloques Pluronic P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, Sigma-Aldrich), ácido clorhídrico (HCl, J.T.Baker, 37%) y tetraetilortosilicato (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Sigma Aldrich, 98%).

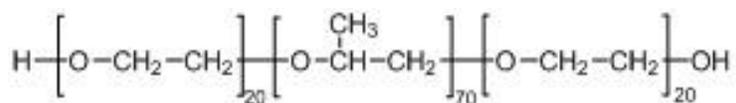


Figura 20. Estructura química de copolímero de tres bloques Pluronic P123.

El procedimiento experimental inició disolviendo 4 g de Pluronic P123 (figura 20) en 30 mL de H<sub>2</sub>O desionizada, luego se adicionaron 120 mL de una disolución acuosa de HCl con concentración 2M. Se mantuvo una agitación constante por 2 h a temperatura ambiente. Después, esta mezcla se colocó en un reactor por lotes a una temperatura de 35 °C y se agregaron 8.5 g de tetraetilortosilicato (figura 21).

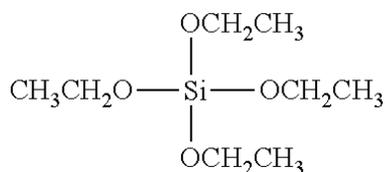


Figura 21. Estructura molecular de tetraetilortosilicato (TEOS).

Se mantuvo una agitación constante por 20 h. Al cabo de este lapso, se suspendió la agitación y se incrementó la temperatura a 80 °C. La mezcla permaneció en esas condiciones durante 48 h. El sólido resultante se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó a vacío. Finalmente el sólido seco se pulverizó y calcinó a 550 °C durante 6 h con una rampa de calentamiento de 0.8 °C/min. En la figura 22 se observa el mecanismo de formación del SBA-15.

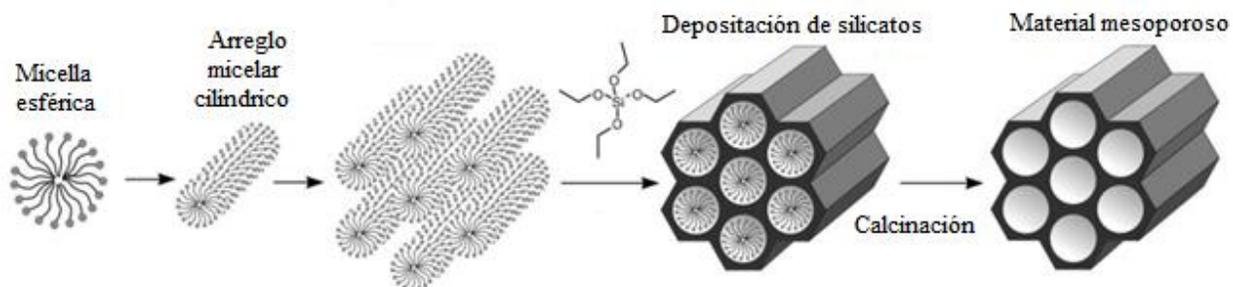


Figura 22. Mecanismo de formación de sílica mesoporosa SBA-15. Adaptado [31].

#### 4.2 Síntesis de Zr-SBA-15

La incorporación de ZrO<sub>2</sub> al soporte de referencia SBA-15 se realizó siguiendo la metodología reportada por Yongzhong y col. [32] mediante el injertado químico de un alcóxido

de  $Zr^{4+}$ . Como fuente de  $ZrO_2$  se empleó isopropóxido de zirconio (IV) ( $Zr(i-PrO)_4$ , solución al 70% en propanol, Fluka), y etanol ( $CH_3CH_2OH$ , 99.9%, J.T.Baker) como disolvente.

La composición másica deseada de  $ZrO_2$  en el soporte comprendía el intervalo de 20-23% puesto que a composiciones mayores a 23% se observa una modificación del arreglo de poros uniforme a causa del bloqueo de poros con aglomeraciones de  $ZrO_2$  [27]. El procedimiento experimental se describe a continuación:

El isopropóxido de zirconia se adicionó al EtOH; después de 20 minutos se agregó el soporte SBA-15. La mezcla se mantuvo en agitación constante durante 8 h. Al cabo de ese periodo, la mezcla se filtró y se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 8 h. Finalmente se secó a  $100^\circ C$  por 6 h y se calcinó en atmósfera de aire a  $550^\circ C$  durante 5 h con rampa de calentamiento de  $1^\circ C/min$ .

#### 4.3 Síntesis de catalizadores

En este trabajo se prepararon cuatro catalizadores trimetálicos en condiciones ácidas. Dos de ellos soportados en SBA-15 y los dos restantes soportados en Zr-SBA-15. Los sulfuros de los metales: molibdeno (Mo) y tungsteno (W) formaron la fase activa, mientras que el Ni y Co fungieron como promotores. En la tabla 5 se muestra la nomenclatura de los catalizadores preparados.

Tabla 5. Nomenclatura de los catalizadores trimetálicos soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15

Nombre del Catalizador	Promotor	Metales de fase activa	Soporte
NiMoW/SBA-15	Ni	Mo y W	SBA-15
CoMoW/SBA-15	Co	Mo y W	SBA-15
NiMoW/Zr-SBA-15	Ni	Mo y W	Zr-SBA-15
CoMoW/Zr-SBA-15	Co	Mo y W	Zr-SBA-15

La síntesis de los catalizadores se realizó mediante la técnica de co-impregnación incipiente, en la cual los tres metales (Ni, Mo y W; y Co, Mo y W) se impregnaron en el soporte al mismo tiempo. Para ello, se preparó una disolución acuosa de las sales precursoras de los metales con adición de ácido cítrico. Los reactivos utilizados fueron los siguientes:

- Nitrato níqueloso,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , J.T. Baker

- Nitrato cobaltoso,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 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,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Merck, 99%

La cantidad requerida de las sales precursoras y ácido cítrico anteriormente mencionados para la disolución de impregnación se calculó con base en la preparación de 1.0 g de catalizador (ver anexo 1) con la composición nominal que se indica en la tabla 6. El ácido cítrico se disolvió en  $\text{H}_2\text{O}$  y después las sales precursoras se adicionaron una a una bajo criterio de solubilidad: Mo, W, Ni o Co.

Tabla 6. Composición nominal de catalizadores trimetálicos.

Componente	% m/m
SBA-15/Zr-SBA-15	81.3
NiO/CoO	3.0
MoO <sub>3</sub>	6.0
WO <sub>3</sub>	9.7

Luego se determinó el volumen de impregnación de los soportes, es decir, el volumen de agua requerido para saturar los poros del soporte (tabla 7). Este valor se usó en la determinación del volumen de disolución acuosa de impregnación necesario para preparar 1.0 g de catalizador (ver Anexo 1).

Tabla 7. Volumen de impregnación de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15.

Soporte	Volumen de impregnación (mL/g)
SBA-15	2.8
Zr-SBA-15	2.1

Una vez preparada la disolución de impregnación, se adicionó gota a gota al soporte. Los catalizadores se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 h para evaporar el disolvente (agua) de los mesoporos. Se secaron a 100 °C durante 6 h con un rampa de calentamiento de 1 °C/min; y se calcinaron durante 4 h a 500 °C en una atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de

3 °C/min con el fin de eliminar en forma de  $\text{NH}_{3(g)}$  los iones de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) presentes en las sales HMA y MTA, óxidos de nitrógeno y el agua ocluida en los microporos.

#### 4.4 Caracterización de catalizadores y soportes

A continuación se describen las técnicas de caracterización de soportes y catalizadores (oxidados y sulfurados) empleadas en este proyecto.

##### 4.4.1 Fisisorción de $\text{N}_2$

La adsorción puede ser física (fisisorción) o química (quimisorción). La diferencia fundamental entre ambas es la fuerza de la interacción de la molécula (adsorbato) y la superficie (adsorbente), siendo de mayor fuerza las interacciones presentadas en la quimisorción.

En la fisisorción las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie por fuerzas de Van der Waals. La molécula fisisorbida mantiene su identidad en todo el proceso [33]. La fisisorción se realiza en multicapas, esto es, que sobre una capa de moléculas adsorbidas se puede adsorber otra; mientras que la quimisorción se modela como la formación de una monocapa.

La superficie de los sólidos generalmente se encuentra cubierta con especies adsorbidas provenientes de la atmósfera. Para realizar un estudio de área superficial a partir de la fisisorción gas-sólido se requiere que la superficie inicial del sólido esté limpia, es por ello que el sólido se somete a un procedimiento denominado desgasificación el cual consiste en calentar al sólido al alto vacío.

Posteriormente, se mide la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la P del gas en equilibrio con el sólido. Por lo general, se usa nitrógeno gaseoso  $\text{N}_2$  adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) de  $\text{N}_2$  líquido, en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm [34]. Es posible calcular la cantidad de moléculas (mol) adsorbidas, mediante el cambio de la presión del gas cuando entra en contacto con el sólido.

Empleando diferentes presiones iniciales, se obtiene una serie de valores de los moles de gas adsorbidos frente a la presión del gas en equilibrio para una temperatura fija del adsorbente. Estos valores suelen expresarse como volumen de gas adsorbido (corregido a 0 °C y 1 atm) por gramo de adsorbente, y al expresarse de forma gráfica constituyen lo que se conoce como isoterma de adsorción [33].

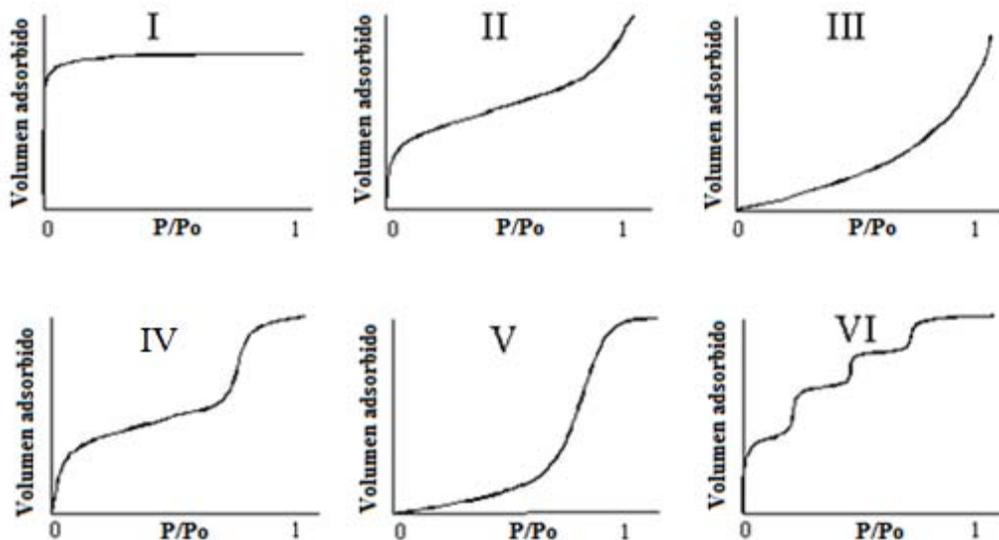


Figura 23. Tipos de isothermas de adsorción reconocidos por la IUPAC [35].

El método más utilizado para la medición de áreas superficiales es la adsorción de un gas en la superficie del catalizador. Este método fue desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller y es conocido como método BET (ver anexo 2). Este modelo considera la formación de multicapas, que las interacciones laterales entre las moléculas son despreciables, que cada molécula es adsorbida por cada sitio de adsorción y que la superficie del sólido es homogénea.

IUPAC clasifica a las isothermas de adsorción en seis tipos (figura 23) y se les asigna un número romano según sea el tipo. Las isothermas de adsorción Tipo I son características de la quimisorción y se interpretan como la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas.

Las isothermas de tipo II son típicas de la fisisorción; en estas se observa el llenado de una monocapa de moléculas adsorbidas, seguido de la acumulación de estas en multicapas. Esta acumulación está limitada por el fenómeno de condensación capilar en los poros del material [23].

Las isothermas del tipo III y V son típicas de casos donde las fuerzas de adsorción que dan lugar a la formación de una monocapa son débiles. Las isothermas tipo VI corresponden a materiales con ultramicroporos uniformes [12].

Las isothermas del tipo IV son las más comunes y corresponden a la adsorción en materiales porosos. En estas se observa un comportamiento similar al tipo II. En algunos materiales, la eliminación del gas de los poros muestra un efecto de histéresis, es decir, que el gas sale de los

poros a presiones de equilibrio más bajas que a las que entró, debido a las fuerzas capilares que deben ser abatidas (condensación capilar). Como resultado de esto se observa una disparidad en las ramas de adsorción y desorción de la isoterma [23]. Estas isotermas son características de materiales como la sílica mesoporosa y alúmina.

Las isotermas del tipo V difieren de las del tipo III en la misma forma que la II difiere de la IV. Entonces, se dice que las isotermas II y III corresponden a la adsorción en sólidos no porosos, mientras que las isotermas del tipo IV y V a materiales porosos.

El método BJH, llamado así por las iniciales de sus creadores (Barrett-Joyner-Halenda) es un método utilizado para determinar la distribución del tamaño de poro, se basa en la ecuación de Kelvin, la cual está vinculada al menisco líquido en la condensación capilar [36]. Según la geometría del poro puede ocurrir que la condensación capilar se produzca a una presión diferente a la que se produce la evaporación en el poro, ocasionando una histéresis. La determinación de la distribución de tamaño de poros mediante la ecuación de Kelvin, está relacionada directamente con la histéresis.

Se entiende que se presenta histéresis cuando en un sistema de coordenadas, al invertir la dirección de cambio de la variable independiente, la variable dependiente tiende a retrasar sus valores respecto al proceso original.

La mayoría de las isotermas de materiales mesoporosos con ciclos de histéresis se agrupan de acuerdo con la clasificación de IUPAC (figura 24). Las isotermas con histéresis del tipo H1 presentan un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí orientadas verticalmente. Este tipo de histéresis se asocia a las siguientes geometrías capilares: capilares cilíndricos abiertos en los dos extremos y capilares en forma de tintero con cuello corto y estrecho. Los materiales que presentan este tipo de histéresis característica son los materiales con distribuciones de poros aproximadamente uniformes como SBA-15 [37].

En el tipo H2, se presenta un ciclo de histéresis ancho con una meseta pronunciada. Está relacionada con geometrías capilares tubulares anchas con reducciones, o en forma de tintero.

El tipo H3, se caracteriza por poseer una rama de desorción con una pendiente pronunciada. Al igual que la histéresis del tipo H4 se asocia a geometrías capilares en forma de hendidura.

El tipo H4 es similar al tipo H1, ya que las ramas de adsorción y desorción, paralelas entre sí, presentan un ciclo angosto orientado horizontalmente. Se asocia a poros estrechos en forma de hendidura. Es característica de los carbones activados.

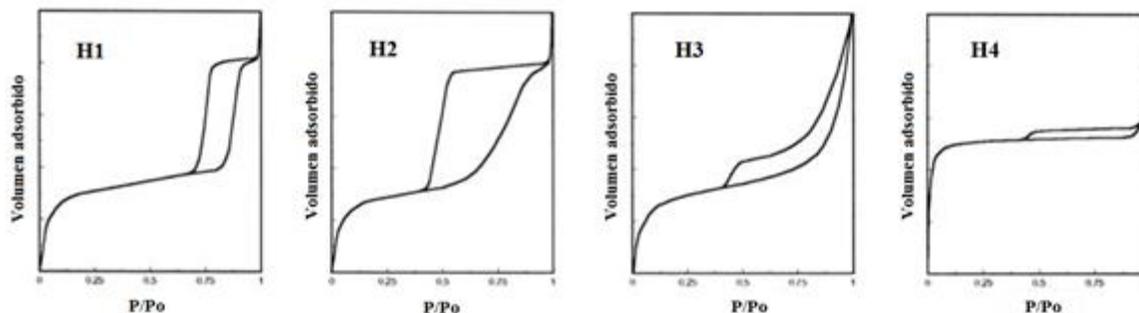


Figura 24. Tipos de histéresis [35].

La caracterización de los soportes y catalizadores mediante fisisorción de  $N_2$  se llevó a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las propiedades texturales obtenidas a partir de esta técnica fueron: área superficial ( $S_{BET}$ ), área de microporos ( $S_{\mu}$ ), volumen total de poros ( $V_p$ ), volumen de microporos ( $V_{\mu}$ ), diámetro de poro de adsorción ( $D_{ads}$ ) y de desorción ( $D_{des}$ ).

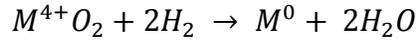
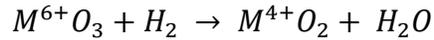
El procedimiento general para fisisorción consistió en la desgasificación de la muestra a condiciones de temperatura  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  y presión ( $<10\text{ }\mu\text{mHg}$ ) por 5 h. Seguidamente se llevó a cabo la adsorción de  $N_2$  a la temperatura del punto de ebullición del  $N_2$  ( $-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y presiones relativas ( $P/P_0$ ) menores a uno.

#### 4.4.2 Reducción a temperatura programada (RTP)

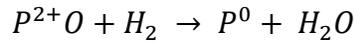
Las técnicas de temperatura programada son un conjunto de métodos de caracterización de catalizadores fundamentados en la quimisorción de una molécula, en los que una reacción química es monitoreada mientras la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo [24]. Algunos ejemplos de estas técnicas son: Reducción a Temperatura Programada (RTP) y Oxidación a Temperatura Programada (OTP).

La Reducción a Temperatura Programada provee información acerca de la naturaleza de los óxidos presentes en el catalizador y la temperatura de reducción de estos. Las etapas de reducción de las especies metálicas analizadas en este trabajo se muestran a continuación:

Para los metales de la fase activa, sea M correspondiente a Mo o W:



Para los promotores, sea P correspondiente a Ni o Co:



En un patrón de reducción o termograma de reducción obtenido mediante RTP, en donde se representa la intensidad de la señal en función de la temperatura, se obtienen los perfiles de reducción de las especies metálicas. Estas señales se relacionan directamente con las etapas de reducción de las especies, y el área debajo de la curva de estas representa el consumo de hidrógeno correspondiente. Comúnmente se expresa en moles de H<sub>2</sub> consumidos por mol de átomos de metal [24].

Al comparar el consumo de H<sub>2</sub> experimental con el consumo de H<sub>2</sub> teórico (ver anexo 3), se obtiene el grado de reducción  $\alpha$ , que proporciona información acerca de la fracción de especies oxidadas que fueron reducidas en presencia de hidrógeno.

$$\alpha = \frac{\text{Consumo } H_2 \text{ experimental}}{\text{Consumo de } H_2 \text{ teórico}} \quad (1)$$

En esta técnica, el catalizador previamente calcinado, es calentado linealmente con el tiempo (la rapidez de calentamiento típicamente se encuentra en el intervalo de 0.1 a 20 °C/min) en una corriente gaseosa, constituida por H<sub>2</sub> y un gas inerte como el argón. La composición de la corriente gaseosa es monitoreada a la salida del reactor, determinando así el consumo de H<sub>2</sub>.

Los experimentos de RTP se realizaron en un equipo Autochem II 2920 de Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica. La reducción de las especies se llevó a cabo por medio de una mezcla de Ar/H<sub>2</sub> (10% v/v H<sub>2</sub>), con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente a 1000 °C.

#### 4.4.3 Difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de materiales cristalinos. Un material cristalino es aquel que posee un arreglo regular de átomos en donde la unidad mínima, conocida como celda unitaria, se repite muchas veces.

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal, formando un ángulo entre este y la superficie, ángulo  $\theta$ , una porción de este haz atraviesa la superficie e interactúa con los átomos del material, donde es reflejada. El efecto acumulativo de esta difusión es la difracción.

W.L. Bragg, en 1912, estudió la difracción de rayos X en cristales. Producto de sus investigaciones, estableció una relación matemática entre la longitud de onda de la radiación, el ángulo de incidencia de esta y la distancia interplanar del cristal (figura 25). Esta relación es conocida como ecuación de Bragg y se expresa de la siguiente manera:

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

En donde:

$d_{hkl}$ : distancia interplanar del plano con índices de Miller ( $hkl$ )

$\theta$ : ángulo de incidencia

$n$ : número entero (generalmente es 1)

$\lambda$ : longitud de onda de la radiación incidente (en la mayoría de los equipos  $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ , que corresponde a la radiación  $\text{CuK}\alpha$ )

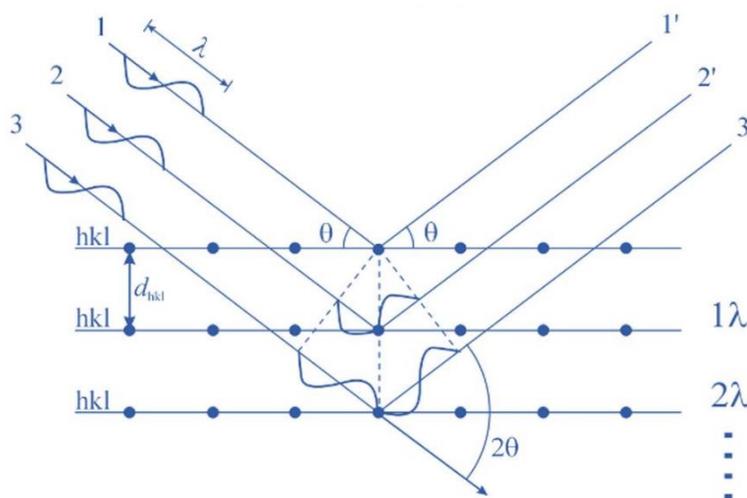


Figura 25. Ley de Bragg. Difracción de rayos X producida por un cristal.

Si se cumple con la condición de que  $\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d}$ , habrá señal en ese ángulo. La principal diferencia entre la difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos es el ángulo de barrido. Para polvos el intervalo es de  $3^\circ$  a  $80^\circ$ , mientras que en ángulos bajos es de  $0.5^\circ$  a  $10^\circ$ .

Cada cristal posee múltiples planos. En general, la posición de un plano se define mediante tres índices denominados índices de Miller. Estos índices se obtienen a partir del recíproco de las coordenadas de intersección del plano con los ejes (x,y,z) (figura 26). No hay índices fraccionarios y se caracterizan por las letras (hkl).

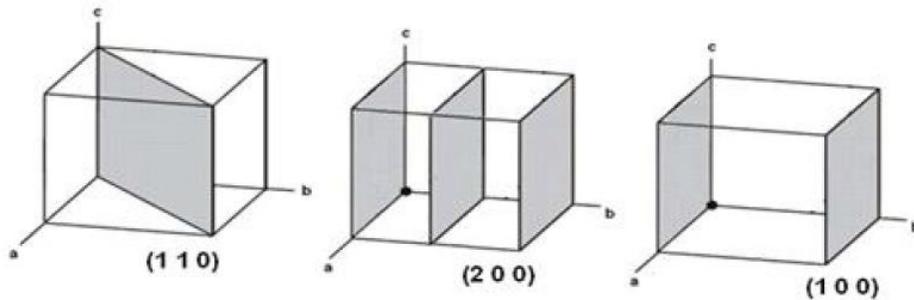


Figura 26. Planos correspondientes a los índices de Miller (110), (200) y (100).

La difracción de rayos X de ángulos bajos se empleó para conocer el ordenamiento de los materiales mesoporosos (SBA-15 y Zr-SBA-15), el parámetro de celda y el espesor de pared ( $\delta$ ); a partir de los datos de  $D_{\text{poro}}$  y la distancia interplanar  $d_{100}$  obtenidos por fisisorción de  $N_2$  y DRX de ángulos bajos, respectivamente.

Para una estructura hexagonal como la presentada por los materiales mesoporosos sintetizados en este trabajo, la magnitud del espacio entre los planos está representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

La cual queda simplificada al considerar el valor de los índices de Miller (100). Siendo  $a_0$  (Å) el parámetro de celda,  $d_{(100)}$  (Å) la distancia interplanar y  $\delta$  (Å) el espesor de pared (figura 27).

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

$$\delta = a_0 - D_p \quad (5)$$

En los análisis de difracción de rayos X, los planos con mayor frecuencia de aparición dan una señal de mayor intensidad. La posición de las señales y la relación de intensidades siempre se cumplen para un material. En difracción de rayos X de polvos, es posible conocer la fase cristalina sólo si su tamaño es mayor a 50Å.

Es bien sabido en cristalografía que no existen dos cristales iguales de diferentes componentes puesto que la distancia interplanar de estos depende directamente de la naturaleza del material. Cada material tiene un patrón de difracción característico.

Existe una base de datos que recopila los difractogramas característicos de muchos materiales, es conocido como JCPDS (Join Commite of Powder Diffraction Standards). Los datos experimentales de

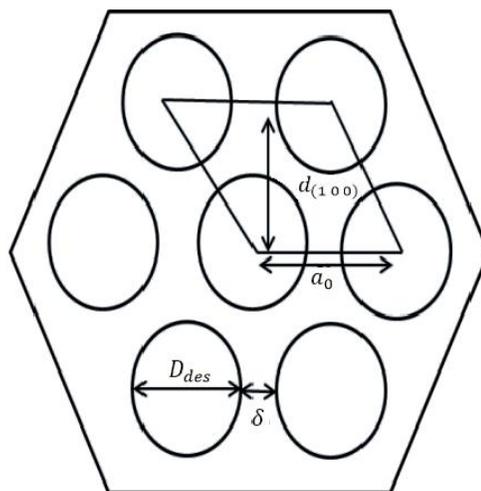


Figura 27. Arreglo de poros hexagonal del SBA-15.

intensidad y distancia interplanar se comparan con los reportados por esta base de datos y determinar los materiales presentes en un catalizador o soporte

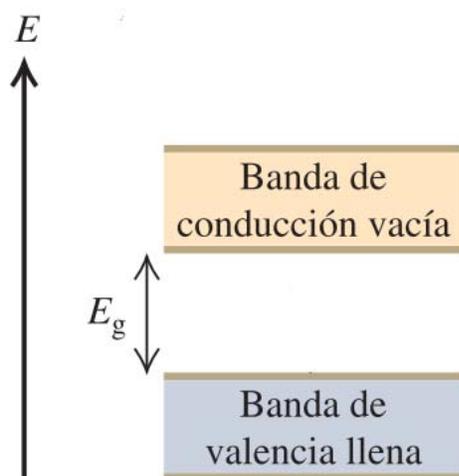
Los análisis por difracción de rayos X de polvos se realizaron en un equipo de análisis SIEMENS D 500, a 35 kV y 30 mA, en un intervalo de 3° a 80° en la escala de 2θ con una rapidez de barrido de 1 °/min. La longitud de onda de los rayos X empleada fue λ=1.5406 Å. Para los análisis de DRX de ángulos bajos se empleó un equipo Brucker D8 Advance a 40 kV y 30 mA, con una longitud de onda λ=1.5406 Å.

#### 4.4.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)

La técnica de Espectroscopia de Reflectancia Difusa, es una técnica de caracterización de sólidos en la que se obtiene información acerca de las propiedades electrónicas de la muestra. Estas propiedades se pueden relacionar con las especies metálicas presentes en la muestra y sus características.

Cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo es casi completamente difundido y únicamente una fracción regresa desde el interior de la muestra; se dice entonces que

esta fracción es el componente reflejado difusivamente. En esta interacción, de la radiación con la superficie del sólido, se promueve una transición electrónica [38].



La teoría de bandas establece que los electrones se mueven libremente a través de las bandas que se forman por el solapamiento de los orbitales moleculares. La energía de borde  $E_g$ , es el ancho de la banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción en un material sólido (figura 28). Entre más pequeña sea esta, mejor será la conductividad eléctrica del material.

Figura 28. Energía de borde,  $E_g$ .

En los espectros ERD UV-vis se representa  $F(R)$  (la función Kubelka-Munk), en función de la longitud de onda (200 – 800 nm). La energía de borde se obtiene a partir de estos espectros mediante el gráfico  $[F(R)hv]^2$  vs  $E$  (ver Anexo 4). Con base en su valor es posible conocer la estructura electrónica de las especies presentes en los materiales.

Para realizar el análisis de ERD, los catalizadores fueron secados y pulverizados finamente en un mortero de ágata. Posteriormente, se empaquetaron en la celda de ERD. El equipo empleado en esta técnica fue un espectrofotómetro VARIAN modelo CARY 100 conc. UV-Vis equipado con un accesorio de reflectancia difusa Harrick Praying Mantis usando politetrafluoretileno como referencia.

#### 4.4.5 Microscopia Electrónica de Barrido con análisis elemental (MEB) y Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR)

La mayor parte de la información de la naturaleza física de las superficies, de resolución superior, se obtiene al utilizar uno de los métodos de microscopia electrónica. Los dos más importantes son la Microscopia Electrónica de Barrido y la Microscopia Electrónica de Transmisión. Estos dos métodos tienen muchas similitudes entre sí, no obstante, el primero proporciona imágenes relativas a la superficie externa del material mientras que el segundo investiga la estructura interna del este y da información sobre detalles microestructurales [39].

La técnica de MEB fue usada para conocer la composición del soporte modificado y de los catalizadores. Las muestras fueron analizadas en un microscopio de barrido marca JEOL 5900 LV equipado con aditamento OXFORD ISIS para el análisis químico.

Además de permitir conocer la composición de materiales, esta técnica proporciona información acerca de su morfología. La MEB se basa en la utilización de un haz muy fino de electrones acelerados, cuya longitud de onda promedio es  $0.5\text{\AA}$ , que realiza un barrido de la morfología de la muestra emitiendo señales diversas de acuerdo a las variaciones registradas [40]. El barrido en estos microscopios se efectúa mediante los dos pares de bobinas electromagnéticas ubicadas dentro de la lente del objetivo, un par desvía el haz en la dirección x y el otro en la dirección y.

Algunas de las señales que se emiten se mencionan a continuación: electrones retrodispersados, secundarios y Auger, y fotones debidos a la fluorescencia de rayos X. Para la construcción de la imagen, se utilizan los electrones retrodispersados y secundarios; mientras que para análisis químico se emplean señales de fluorescencia de rayos X [39].

La Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR) es una técnica que emplea un microscopio electrónico de transmisión que permite la formación de imágenes estructurales de alta resolución, que dependiendo del equipo es posible llegar a una escala atómica ( $\sim 0.08\text{ nm}$ ). El fundamento de esta técnica es muy similar al de MEB con la diferencia de que los electrones empleados para producir la imagen son los que atraviesan la superficie del material (electrones transmitidos).

Esta técnica ha sido utilizada ampliamente en la caracterización de catalizadores para hidrodesulfuración, particularmente para conocer la morfología de las fases sulfuradas  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  (tamaño y apilamiento de los cristales) mediante el análisis de las micrografías. Igualmente es empleada para conocer la morfología de los soportes.

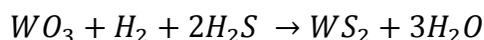
El equipo utilizado para la caracterización de los catalizadores sulfurados de este trabajo, fue un microscopio electrónico de transmisión JEOL2010, con voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de  $1.9\text{ \AA}$ .

#### 4.5 Activación del catalizador

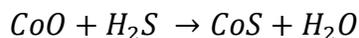
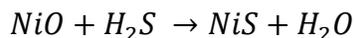
En el plato poroso de un reactor en U para sulfuración, se colocaron 0.18 g de catalizador. Se hizo pasar una corriente de N<sub>2</sub> (30 mL/min) a través del reactor mientras la temperatura se elevaba hasta 150 °C. Al alcanzar esa temperatura, la corriente de gases se cambió a la mezcla gaseosa de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (15%v/v H<sub>2</sub>S) con una rapidez de flujo de (20 mL/min). Continúo elevándose la temperatura de 150 a 400 °C. Una vez alcanzada esa temperatura, el sistema se mantuvo en estas condiciones de flujo de gas y temperatura por 4 h.

Las reacciones involucradas son las siguientes:

Fase activa



Promotor



#### 4.6 Evaluación de actividad catalítica

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores, se realizó la reacción química simultánea de DBT y 4,6-DMDBT (disueltos en hexadecano) con H<sub>2</sub>. Mediante cromatografía de gases se determinó la conversión de los reactivos y la cantidad de productos obtenidos.

Para la preparación de la disolución de reacción se utilizaron los siguientes reactivos: hexadecano (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, Aldrich 99%), dibenzotiofeno (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S, Aldrich 98%), 4,6-dimetildibenzotiofeno (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>S, Aldrich 97%). La composición de la disolución preparada fue: DBT (1300 ppm de S) y 4,6-DMDBT (500 ppm de S).

En un reactor por lotes de 300 mL se colocaron 0.15g de catalizador activado y 40 mL de la disolución de prueba. El reactor fue purgado tres veces para eliminar el aire dentro y luego se cargó con hidrógeno (H<sub>2</sub>, Aldrich 99.99%) a una presión de 50 atm; se elevó la temperatura a 300 °C alcanzando una presión de 75 atm; y se mantuvo en agitación y temperatura constantes durante

8 horas. Cada hora, se tomó una muestra de 0.5 mL que fue analizada mediante el cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC con inyección automática.

El porcentaje de conversión de reactivos (DBT y 4.6-DMDBT) en productos a cada hora se calculó mediante la ecuación:

$$x (\%) = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0} * 100\% \quad (6)$$

Donde:

x: conversión

$[C]_0$ : concentración inicial de DBT o 4,6-DMDBT

$[C]_t$ : concentración para el tiempo t de DBT o 4,6-DMDBT

t: tiempo de muestreo

En relación con los productos, se determinó la relación de productos y la relación de rutas:

$$\text{Relación de productos} = \frac{\% \text{producto principal por HID}}{\% \text{producto principal por DSD}} \quad (7)$$

$$\text{Relación de rutas} = \frac{\sum \% \text{productos formados por HID}}{\% \text{producto por DSD}} \quad (8)$$

## 5. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de la caracterización de los soportes y catalizadores oxidados, de la caracterización de los catalizadores sulfurados, y de la evaluación de su actividad catalítica en HDS profunda.

### 5.1 Caracterización de soportes y catalizadores

#### 5.1.1 Microscopia electrónica de barrido con análisis elemental

Esta técnica de caracterización se empleó con el objetivo de conocer la composición del soporte modificado con  $ZrO_2$  y de los catalizadores trimetálicos a través del análisis elemental. En primer lugar se conoció la composición másica del soporte Zr-SBA-15, cuya carga deseada comprendía el intervalo de 20-23% en masa de  $ZrO_2$ .

Los resultados de su caracterización (tabla 8) indicaron que presenta una composición experimental de 21.6% en masa de  $ZrO_2$ . Esta carga de  $ZrO_2$  se encuentra dentro del intervalo deseado, pues a cargas mayores se observa la aglomeración de cristales de  $ZrO_2$  en la boca de los poros de SBA-15.

Tabla 8. Composición de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15 en % en masa.

Material	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
SBA-15	100.0	0.0
Zr-SBA-15	78.4	21.6

Tabla 9. Composición másica de catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW en % en masa.

Catalizador	Soporte (SBA-15 o Zr-SBA-15)	Promotor (NiO o CoO)	MoO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
NiMoW/SBA-15	81.9	2.8	5.2	10.1
CoMoW/SBA-15	79.1	3.1	7.0	10.8
NiMoW/Zr-SBA-15	80.3	3.0	6.1	10.6
CoMoW/Zr-SBA-15	80.0	3.1	6.0	10.9

En la tabla 9 se muestran los resultados experimentales de la composición másica de los catalizadores soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15. Como se observa, la composición experimental se acerca a la composición teórica esperada (tabla 6), presentándose las mayores desviaciones en el valor de  $\text{WO}_3$ .

### 5.1.2 Fisisorción de $\text{N}_2$

Mediante la técnica de fisisorción de  $\text{N}_2$  se obtuvieron datos experimentales de las propiedades texturales de los soportes, y los catalizadores; tales como: área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ), área de microporos ( $S_{\mu}$ ), volumen total de poros ( $V_p$ ), volumen de microporos ( $V_{\mu}$ ), diámetro de poro de adsorción ( $D_{\text{ads}}$ ) y de desorción ( $D_{\text{des}}$ ).

Tabla 10. Propiedades texturales de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15; y los catalizadores NiMoW y CoMoW.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\mu}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\mu}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{ads}}$ ( $\text{\AA}$ )	$D_{\text{des}}$ ( $\text{\AA}$ )
<b>SBA-15</b>	<b>744</b>	<b>116</b>	<b>0.985</b>	<b>0.045</b>	<b>78</b>	<b>57</b>
NiMoW/SBA-15	444	45	0.678	0.016	77	53
CoMoW/SBA-15	555	72	0.745	0.027	77	55
<b>Zr-SBA-15</b>	<b>544</b>	<b>106</b>	<b>0.714</b>	<b>0.044</b>	<b>75</b>	<b>57</b>
NiMoW/Zr-SBA-15	446	63	0.586	0.025	64	54
CoMoW/Zr-SBA-15	404	50	0.543	0.019	64	54

Los resultados de la caracterización del soporte SBA-15 por fisisorción de  $\text{N}_2$  (tabla 10) muestran relación con las características texturales reportadas en la literatura. El área superficial BET ( $744 \text{ m}^2/\text{g}$ ), se aproxima al área reportada por Zhao, *et al.* [24], que es  $\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ . El tamaño de poro corresponde a la clasificación dada a materiales mesoporosos (2-50 nm). Puede distinguirse también la presencia de una diferencia entre el diámetro de poro de adsorción y de desorción.

En la tabla 10 se observa que la adición de  $\text{ZrO}_2$  al soporte SBA-15 ocasionó una disminución en el valor de algunas propiedades texturales: el área superficial y el volumen de poros. Este decremento es atribuido al cambio de la densidad del soporte como consecuencia de la adición del óxido de zirconio [26].

El diámetro de poro de adsorción de SBA-15 muestra una leve disminución tras la adición de  $ZrO_2$ , mientras que el diámetro de poro de desorción permanece sin cambio. Eso puede ser causado por la presencia de  $ZrO_2$  dentro de los poros, disminuyendo con ello el diámetro interno de estos.

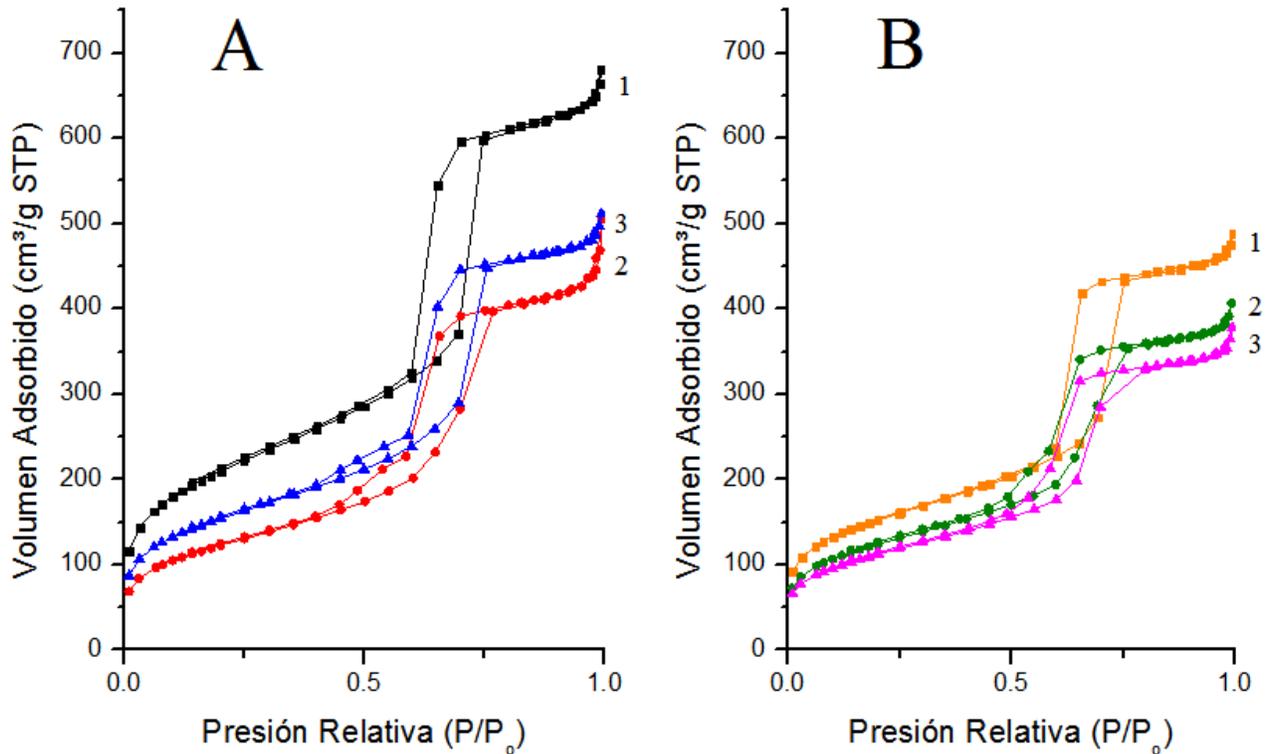


Figura 29. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ :

- | A               | B                  |
|-----------------|--------------------|
| 1. SBA-15       | 1. Zr-SBA-15       |
| 2. NiMoW/SBA-15 | 2. NiMoW/Zr-SBA-15 |
| 3. CoMoW/SBA-15 | 3. CoMoW/Zr-SBA-15 |

El soporte SBA-15 presenta una isoterma de adsorción-desorción del tipo IV con histéresis tipo H1 conforme a la clasificación de IUPAC (figura 29 A). Esta clasificación indica que se trata de un material mesoporoso con poros cilíndricos. El ciclo de histéresis, corresponde a una disparidad entre el  $D_{ads}$  y  $D_{des}$  o diámetro interior y de la entrada al poro, respectivamente.

La isoterma de adsorción-desorción del soporte modificado con  $ZrO_2$  (figura 29 B) muestra las mismas características que el SBA-15 en cuanto a tipo de isoterma e histéresis, esto indica que no hubo una modificación en la estructura cilíndrica de poros del soporte inicial. Sin embargo,

puede apreciarse que hay una disminución notable en el volumen adsorbido así como del área superficial, respecto al SBA-15, debido a la incorporación de  $ZrO_2$ .

En los catalizadores trimetálicos soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15, el tipo de isoterma prevalece después de la impregnación de la fase activa, con ello se sabe que en los catalizadores se mantiene el arreglo de poros característico de los soportes. Además, en los cuatro catalizadores se observa una modificación a la forma de la histéresis. Esta deformación indica que la distribución de poros se hace menos uniforme con la adición de los óxidos metálicos

[26]. En ambos soportes, tras la adición de la fase activa, se observó una disminución del volumen

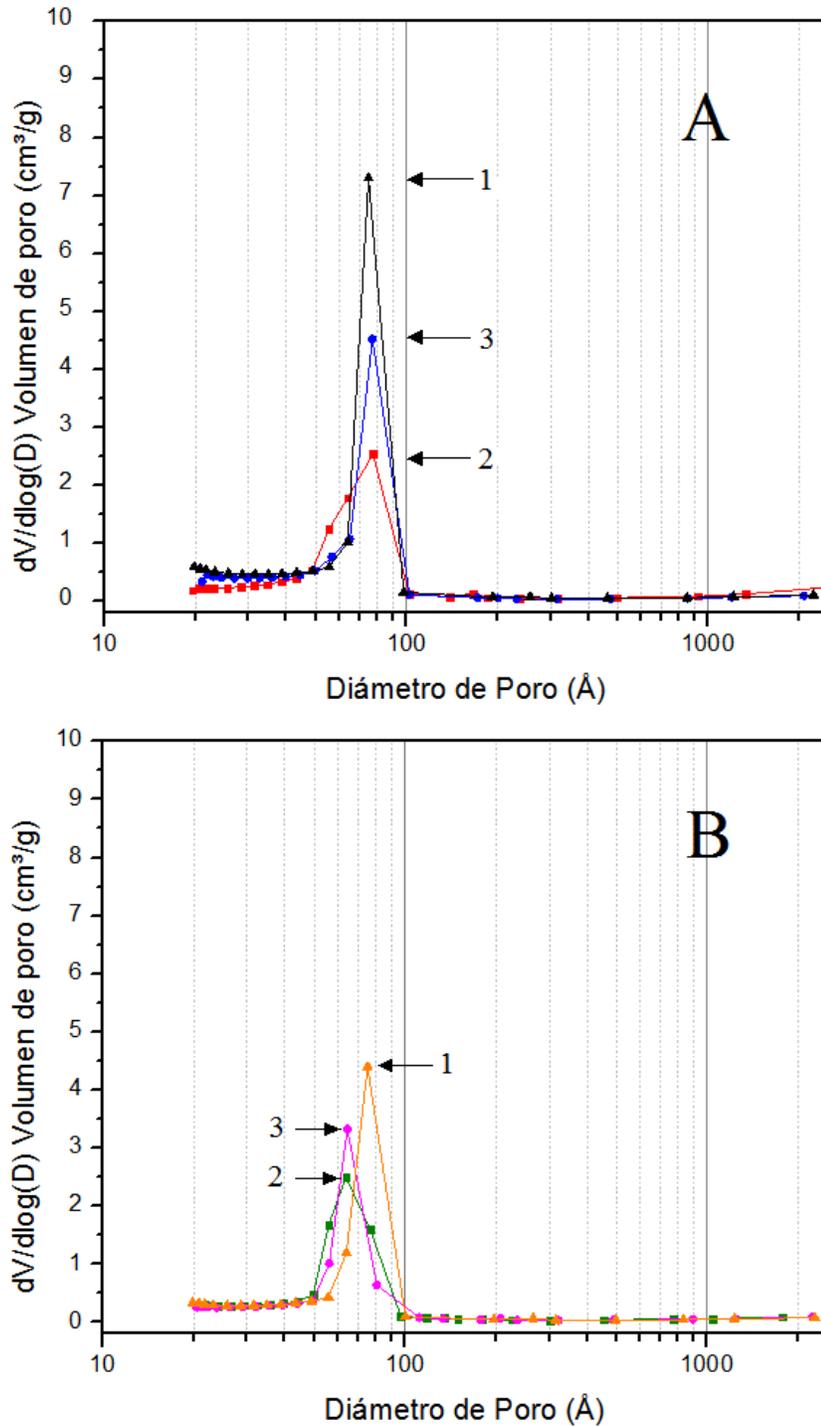


Figura 30. Distribución de tamaño de poro de adsorción:

- | A               | B                  |
|-----------------|--------------------|
| 1. SBA-15       | 1. Zr-SBA-15       |
| 2. NiMoW/SBA-15 | 2. NiMoW/Zr-SBA-15 |
| 3. CoMoW/SBA-15 | 3. CoMoW/Zr-SBA-15 |

adsorbido respecto al soporte original. Este comportamiento se atribuye principalmente al incremento en la densidad del material con la incorporación de  $ZrO_2$ .

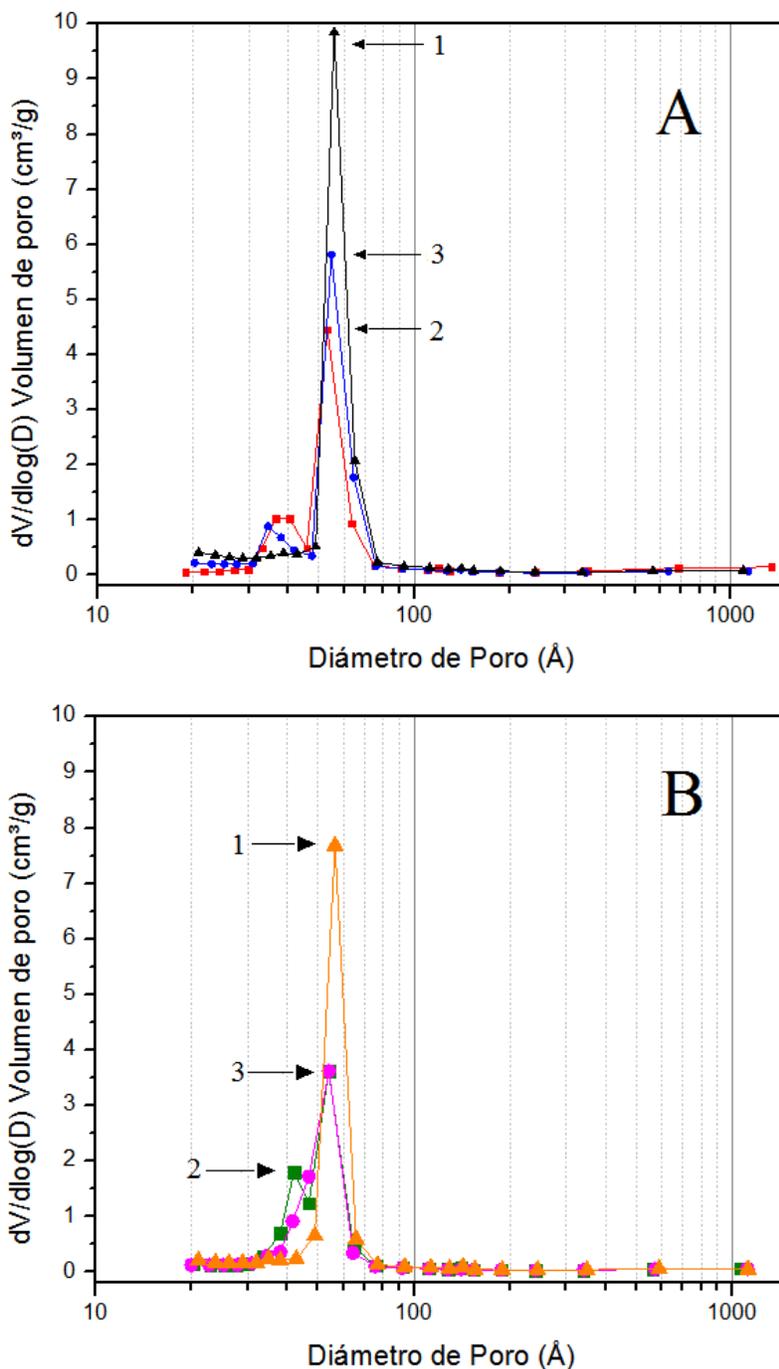


Figura 31. Distribución de tamaño de poro de desorción:

- | A               | B                  |
|-----------------|--------------------|
| 1. SBA-15       | 1. Zr-SBA-15       |
| 2. NiMoW/SBA-15 | 2. NiMoW/Zr-SBA-15 |
| 3. CoMoW/SBA-15 | 3. CoMoW/Zr-SBA-15 |

En la tabla 10 se observa que tanto el volumen de microporos ( $V_\mu$ ) como el área de microporos ( $S_\mu$ ) disminuyeron más del 40% en todos los catalizadores trimetálicos después de la impregnación de la fase activa en el soporte. Lo anterior se debe principalmente al bloqueo de los microporos por especies de  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $CoO$  o  $NiO$ .

La distribución de tamaño de poro de adsorción y desorción en los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15 es monomodal (figuras 30 y 31 A y B). El tamaño de poro de adsorción o diámetro interno de poro, presenta una distribución estrecha, que oscila entre 60  $\text{\AA}$  y 90  $\text{\AA}$ , y está centrada en  $\sim 75$   $\text{\AA}$  en ambos soportes (figura 30). Esta distribución no se ve afectada notablemente en la

mayoría de los catalizadores pues se observa una distribución monomodal de diámetro de poro de adsorción.

En la figura 31, se observa que algunos de los catalizadores presentan una distribución bimodal. Este comportamiento se debe a que el tamaño de poro no es uniforme a lo largo de este, presentándose poros del tipo cuello de botella.

### 5.1.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos

Esta técnica permite obtener información acerca de la estructura de los soportes y catalizadores, específicamente determinar si los materiales sintetizados poseen el arreglo de poros hexagonal característico del SBA-15 reportado en la literatura.

Los difractogramas de rayos X de ángulos bajos, muestran la presencia de tres señales características de SBA-15 (figura 32). La de mayor intensidad, ubicada en el lado izquierdo, corresponde al plano con índices de Miller (100), a la derecha se encuentran las señales características de los planos (110) y (200), respectivamente.

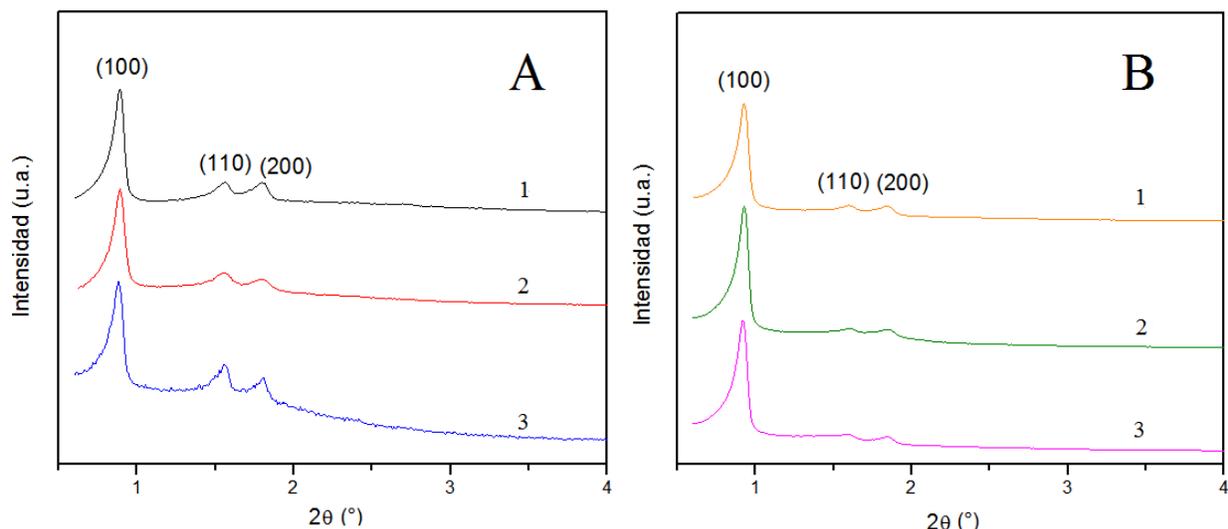


Figura 32. Difractogramas de DRX de ángulos bajos:

- | <b>A</b>        | <b>B</b>           |
|-----------------|--------------------|
| 1. SBA-15       | 1. Zr-SBA-15       |
| 2. NiMoW/SBA-15 | 2. NiMoW/Zr-SBA-15 |
| 3. CoMoW/SBA-15 | 3. CoMoW/Zr-SBA-15 |

Estas señales son características de la estructura de poros hexagonal del soporte SBA-15 [24]. Los difractogramas de SBA-15 y Zr-SBA-15 no difieren más que en la intensidad de las

señales (que tiene que ver con el nivel de ordenamiento de los poros a larga distancia), lo que implica que el injertado químico no modificó el arreglo hexagonal de poros del soporte precursor (SBA-15).

Además, mediante DRX a.b. se obtuvo el parámetro de celda ( $a_0$ ) y el espesor de pared ( $\delta$ ) (tabla 10). Para ello fue necesario conocer la distancia interplanar  $d_{(100)}$  a partir de la aplicación de la ley de Bragg (ecuación 2). Posteriormente se obtuvo el parámetro de celda utilizando la ecuación simplificada de la magnitud del espacio interplanar (ecuación 3). Finalmente, con el valor de diámetro de poro de adsorción (conocido por fisisorción de  $N_2$ ) y el parámetro de celda (ecuación 4) se calculó el valor de espesor de pared (ecuación 5).

Tabla 11. Características estructurales de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15, y catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW.

	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{(100)}$ ( $\text{Å}$ )	$a_0$ ( $\text{Å}$ )	$D_p$ ( $\text{Å}$ )	$\delta$ ( $\text{Å}$ )
<b>SBA-15</b>	<b>0.916</b>	<b>96</b>	<b>111</b>	<b>78</b>	<b>33</b>
NiMoW/SBA-15	0.916	96	111	77	34
CoMoW/SBA-15	0.909	97	112	77	35
<b>Zr-SBA-15</b>	<b>0.928</b>	<b>95</b>	<b>110</b>	<b>75</b>	<b>35</b>
NiMoW/Zr-SBA-15	0.928	95	110	64	46
CoMoW/Zr-SBA-15	0.919	96	111	64	47

El espesor de pared aumentó de 33 a 35  $\text{Å}$  con la incorporación de  $ZrO_2$  a la sílice mesoporosa SBA-15, lo cual es congruente con la disminución del diámetro de poro de adsorción. También, dicho incremento se observa en los catalizadores soportados (tabla 10), debido a la presencia de óxidos metálicos en la superficie interna de los poros, aumentando con ello el espesor de pared y disminuyendo el diámetro de adsorción.

En las figuras 33 y 34 se presentan las micrografías obtenidas mediante MET de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15. En estas se observa el arreglo uniforme y hexagonal de poros característico del soporte SBA-15 (figura 33 y 34 (A)) [24] y la prevalencia de estas características tras la modificación del soporte con  $ZrO_2$  (figuras 33 y 34 (B)). Ésta técnica complementa los resultados obtenidos en DRX de ángulos bajos.

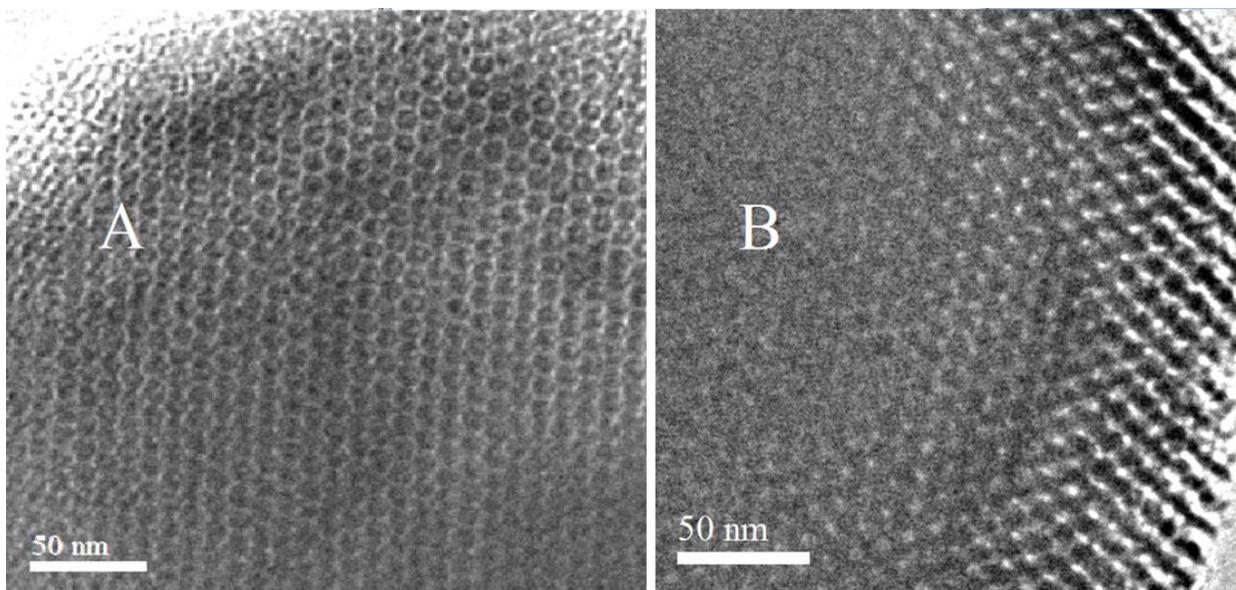


Figura 33. Micrografías MET, vista transversal de (A) SBA-15 y (B) Zr-SBA-15.

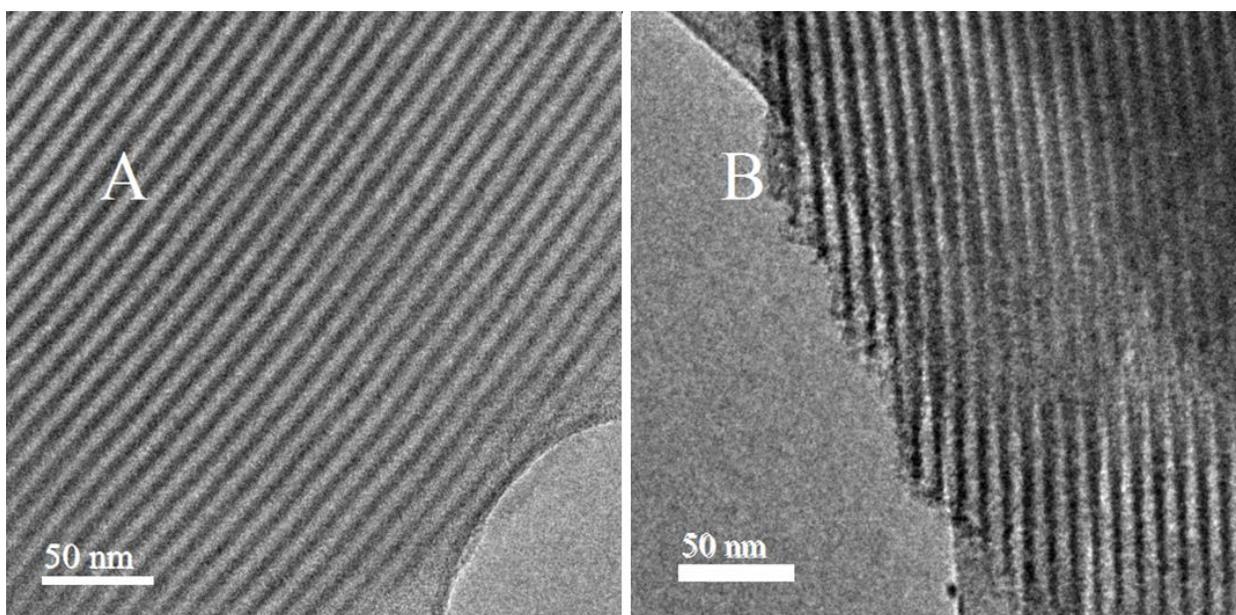


Figura 34. Micrografías MET, vista longitudinal de (A) SBA-15 y (B) Zr-SBA-15.

#### 5.1.4 Difracción de Rayos X de polvos

Mediante esta técnica es posible determinar las fases cristalinas con un tamaño mayor a  $50\text{\AA}$ , presentes en los soportes y catalizadores. Asimismo, es un criterio de dispersión de las especies metálicas en el soporte.

El difractograma de rayos X de polvos del SBA-15 (figura 35 A (4)) muestra una señal en el intervalo de  $15^\circ$  a  $40^\circ$  centrada en  $24^\circ$  (en la escala  $2\theta$ ). Esta amplia señal es característica de

materiales en donde hay presencia de sílice amorfa [24]. Se observa además, que esta señal no se ve modificada con la adición de  $ZrO_2$  al soporte (figura 35 B (1)). Asimismo, se aprecia que no hay presencia de señales correspondientes a estructuras cristalinas de  $ZrO_2$  mayores a  $50\text{\AA}$  en el soporte modificado.

En los catalizadores soportados en SBA-15, se observa que ambos siguen el mismo perfil que el soporte, no obstante se notan algunas señales leves en estos catalizadores. De acuerdo con las tarjetas JCPDS-ICDD: 33-0948 para  $NiMoO_4$ , 05-0508 para  $MoO_3$  y 75-2187 para  $WO_3$ , estas señales corresponden a  $NiMoO_4$  ( $\circ$ ),  $MoO_3$  (+) y/o  $WO_3$  (\*) cristalinos con tamaño mayor a  $50\text{\AA}$ .

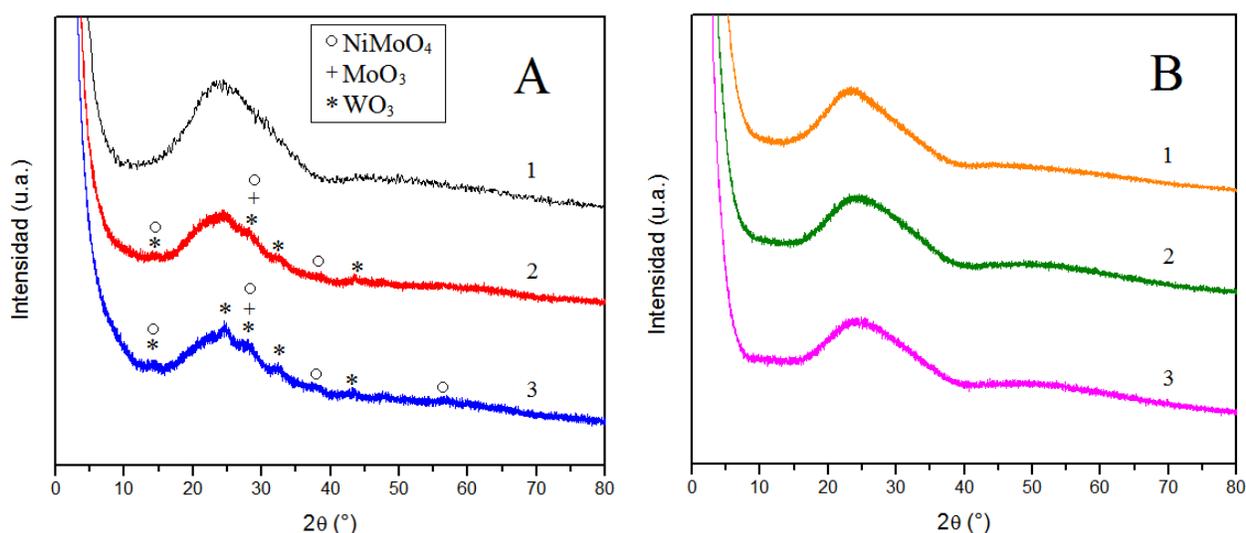


Figura 35. Difractogramas de rayos X de polvos de:

- | <b>A</b>        | <b>B</b>           |
|-----------------|--------------------|
| 1. SBA-15       | 1. Zr-SBA-15       |
| 2. NiMoW/SBA-15 | 2. NiMoW/Zr-SBA-15 |
| 3. CoMoW/SBA-15 | 3. CoMoW/Zr-SBA-15 |

Los difractogramas de los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 (figura 35 B (2) y (3)) no presentan señal alguna excepto la característica de sílice amorfa, es decir, el tamaño de los cristales de los óxidos metálicos no fue mayor a  $50\text{\AA}$ . Con ello se puede decir que la modificación del soporte precursor SBA-15 con  $ZrO_2$  contribuyó a la mejor dispersión de las fases activas.

### 5.1.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Esta técnica de caracterización permite obtener información acerca de la dispersión y coordinación de las especies metálicas en los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15. En la figura 36 se muestran los espectros ERD UV-Vis de los catalizadores trimetálicos y sus respectivos soportes.

El soporte SBA-15 no presenta señal en la región UV-Vis del espectro electromagnético mientras que el soporte modificado Zr-SBA-15 sí presenta una banda de absorción entre 220 nm y 350 nm (Figura 36 B (1)) que tiene un máximo en la longitud de onda 235 nm. Esta banda corresponde a la transferencia de carga de  $O^{2-}$  a  $Zr^{4+}$  (transferencia de carga del ligante al metal) en coordinación tetraédrica [41]. La zirconia pura ( $ZrO_2$ ) presenta una banda de absorción característica a 240 nm: en el soporte Zr-SBA-15 se observa el corrimiento de esta banda a una longitud de onda menor debido al menor tamaño de especies de  $ZrO_2$  en este material.

En los espectros ERD UV-Vis de los catalizadores, la posición del máximo y el borde

de absorción está relacionada con la dispersión de especies oxidadas de Mo y W y su coordinación. Al incrementarse la dispersión, el borde de absorción es desplazado a longitudes de onda menores.

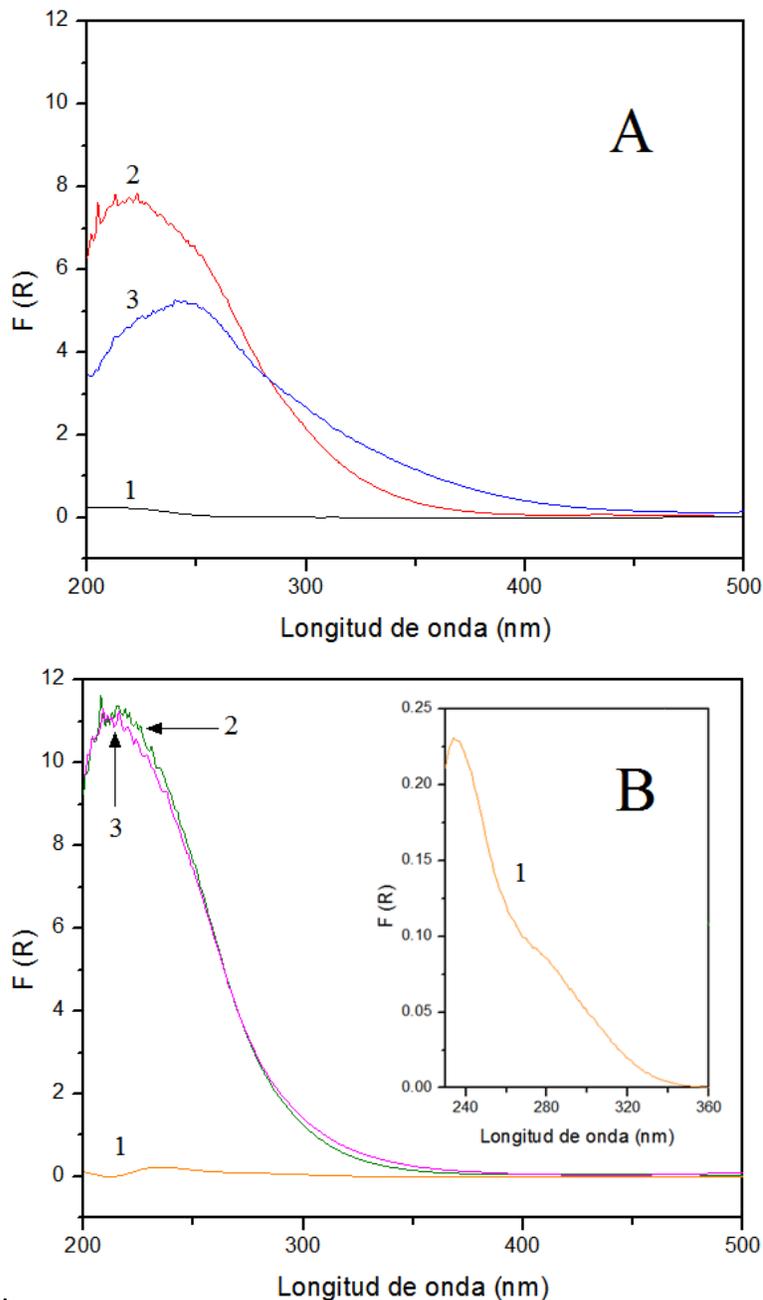


Figura 36. Espectros ERD UV-Vis:

- | A               | B                  |
|-----------------|--------------------|
| 1. SBA-15       | 1. Zr-SBA-15       |
| 2. NiMoW/SBA-15 | 2. NiMoW/Zr-SBA-15 |
| 3. CoMoW/SBA-15 | 3. CoMoW/Zr-SBA-15 |

Como se observa en la figura 36, los espectros de los catalizadores soportados en SBA-15 presentan bandas de absorción en la región de 200 a 400 nm. Para los catalizadores soportados en Zr-SBA-15, esta banda de absorción es un poco más estrecha, comprendiendo la región de 200 a 350 nm.

Las especies de molibdeno en coordinación tetraédrica presentan bandas de absorción características en las longitudes de onda 250-280 nm. En estas longitudes de onda, también es posible la existencia de especies octaédricas pues en éstas la banda de absorción se halla entre 260 y 330 nm [38]. Las bandas relacionadas con la absorción de especies de W en coordinación octaédrica corresponden a 200 nm y 350 nm. Las especies aisladas en coordinación tetraédrica de W muestran una banda alrededor de 250 nm [38].

Entonces, de acuerdo con los espectros de absorción, las bandas de absorción presentadas por los catalizadores soportados en SBA-15 y en Zr-SBA-15 pueden ser asociadas la presencia de óxidos de Mo y W en coordinación tetraédrica y octaédrica.

Tabla 12. Energía de borde de adsorción de catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW.

Catalizador	Energía de borde $E_g$ (eV)	
	SBA-15	Zr-SBA-15
NiMoW	4.29	4.59
CoMoW	4.17	4.55

Además, mediante ERD UV-Vis es posible conocer la energía de borde de absorción. Esta permite inferir la dispersión de los óxidos metálicos en los soportes: a mayores valores de  $E_g$ , mejor es la dispersión de las especies de Mo y W. Los resultados del cálculo de la energía de borde se presentan en la tabla 12.

Estos resultados apuntan a que los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 presentan una mayor energía de borde respecto a sus homólogos soportados en SBA-15; por ello, se asume que estos presentan una mejor dispersión de la fase activa. Lo anterior es congruente con el desplazamiento de las bandas de absorción a longitudes de onda menores que se observa en los espectros de los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 (figura 36 B (2) y (3)) respecto a los soportados en SBA-15 (figura 36 A (2) y (3)).

### 5.1.6 Reducción a Temperatura Programada

Con esta técnica fue posible conocer la temperatura de reducción de los óxidos metálicos presentes en los catalizadores, la cual se relaciona con la estructura y coordinación de los óxidos. Además, con RTP se obtuvieron datos de consumo de hidrógeno en dos intervalos de temperatura.

En los termogramas de RTP (figuras 37 y 38) se observan diferentes picos de reducción, los cuales se asocian a la reducción de algún óxido metálico. El intervalo de temperaturas en estos termogramas es de 200 °C a 1000 °C. Para la asociación de las etapas de reducción de cada especie en los catalizadores fue necesario comparar el perfil de reducción de éstos con los perfiles de

referencia de catalizadores monometálicos.

En la figura 37 se observan los distintos perfiles de reducción de las especies metálicas de la fase activa soportadas en SBA-15

El soporte SBA-15 (figura 37 (a)) no presenta señales de reducción en todo el intervalo de temperaturas, pues de acuerdo a su composición, no existen especies reducibles entre 200 °C y 1000 °C.

Para el catalizador NiMoW/SBA-15 (figura 37 (b)) se observan tres picos de reducción (428 °C, 521 °C y 772 °C); de acuerdo con el perfil de reducción de Ni/SBA-15 (figura 37, (g)), el primer pico puede asociarse a la presencia de NiO que se reduce a una temperatura aproximada de 420°C, así como a la

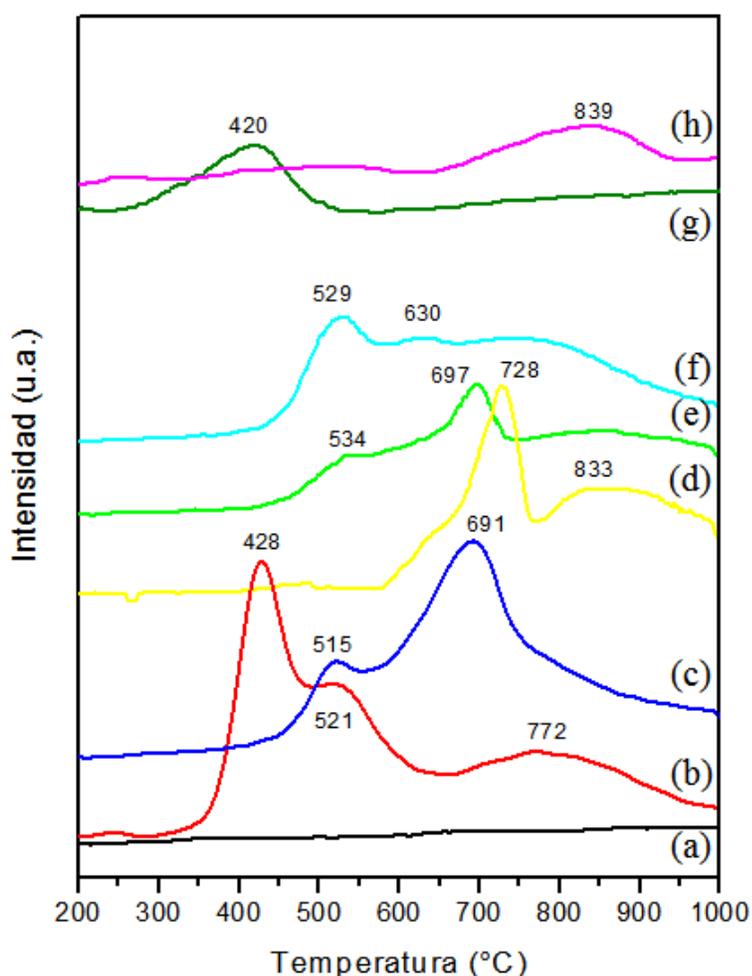


Figura 37. Termogramas de RTP de catalizadores soportados en SBA-15: (a) SBA-15, (b) NiMoW/SBA-15, (c) CoMoW/SBA-15, (d) W/SBA-15, (e) MoW/SBA-15, (f) Mo/SBA-15, (g) Ni/SBA-15 y (h) Co/SBA-15.

reducción de especies de  $\text{Mo}^{6+}$  dispersas. El segundo pico de reducción, está asociado a la primera etapa de reducción de especies de  $\text{Mo}^{6+}$  más aglomeradas en coordinación octaédrica, a  $\text{Mo}^{4+}$  (figura 37 (f)), mientras que el tercero, corresponde a la primera etapa de reducción de especies de  $\text{W}^{6+}$  octaédrico a  $\text{W}^{4+}$  (figura 37 (d)) y a la segunda etapa de reducción de  $\text{Mo}^{6+}$ .

En el catalizador CoMoW/SBA-15 (figura 37 (c)), el primer pico de reducción localizado en 515 °C se asocia a la primera etapa de reducción de especies de Mo (figura 37 (f)), al igual que en el catalizador promovido por Ni. El segundo (691 °C) corresponde a la reducción de especies de W en la primera etapa de reducción (figura 37 (d)) y a especies de Mo en la segunda etapa de reducción. Se observa que en ambos catalizadores, los picos asociados a la reducción de Mo y W presentan un desplazamiento hacia temperaturas menores respecto al catalizador bimetalico MoW de referencia (figura 37 (e)), esto es que la adición de un promotor (Ni o Co) provoca como efecto la disminución en la temperatura de reducción de las especies de Mo y W. Este efecto es más notorio en los catalizadores promovidos por Ni que en los promovidos por Co.

En la figura 38, se presentan los termogramas de reducción de las especies de la fase activa de los catalizadores soportados en Zr-SBA-15.

El soporte Zr-SBA-15 (figura 38 (a)), al igual que el soporte SBA-15, no presenta señal alguna de

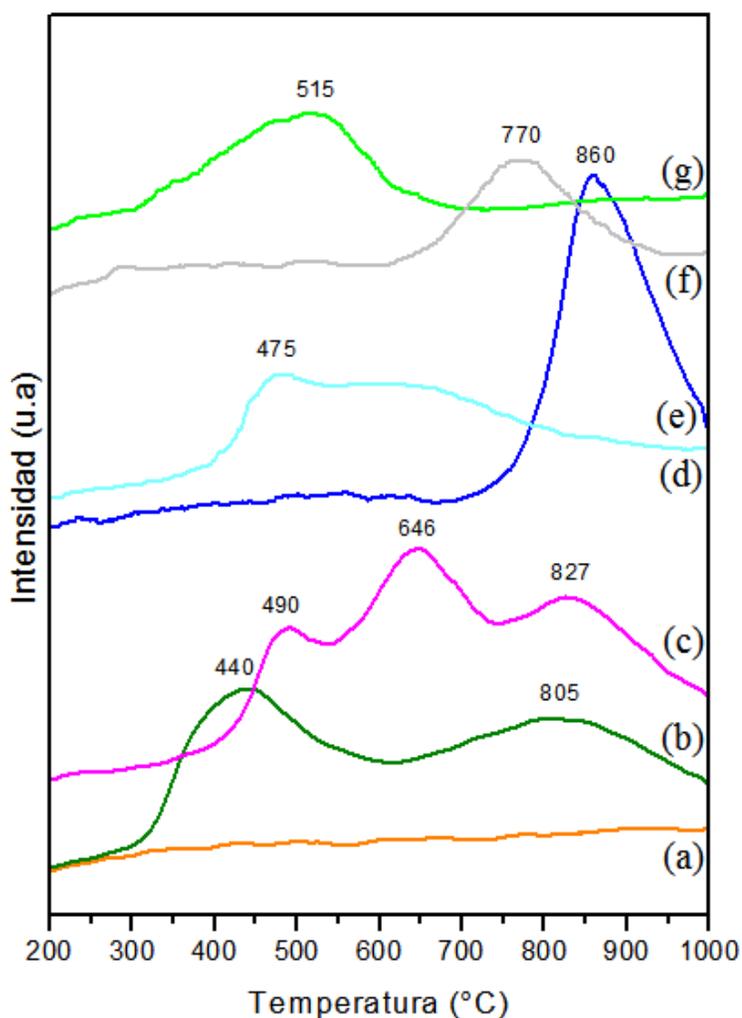


Figura 38. Termogramas de RTP de catalizadores soportados en Zr-SBA-15: (a) Zr-SBA-15, (b) NiMoW/Zr-SBA-15, (c) CoMoW/Zr-SBA-15, (d) Mo/Zr-SBA-15, (e) W/Zr-SBA-15, (f) Co/Zr-SBA-15 y (g) Ni/Zr-SBA-15.

reducción entre 200 °C y 1000 °C, esto indica que en su composición no existen especies reducibles en este intervalo.

El primer pico de reducción del catalizador NiMoW/Zr-SBA-15, (figura 38(b)) (440°C) puede asociarse a la reducción de Mo en coordinación octaédrica (figura 38 (d)). El segundo pico de reducción se encuentra en la temperatura de 805°C y se vincula con la reducción de óxidos de tungsteno (figura 38 (e)) y la segunda etapa de reducción de Mo. A diferencia de su equivalente soportado en SBA-15, este catalizador sólo presenta dos picos de reducción, comportamiento que se atribuye a que presenta mejores características respecto a la formación de la fase trimetálica.

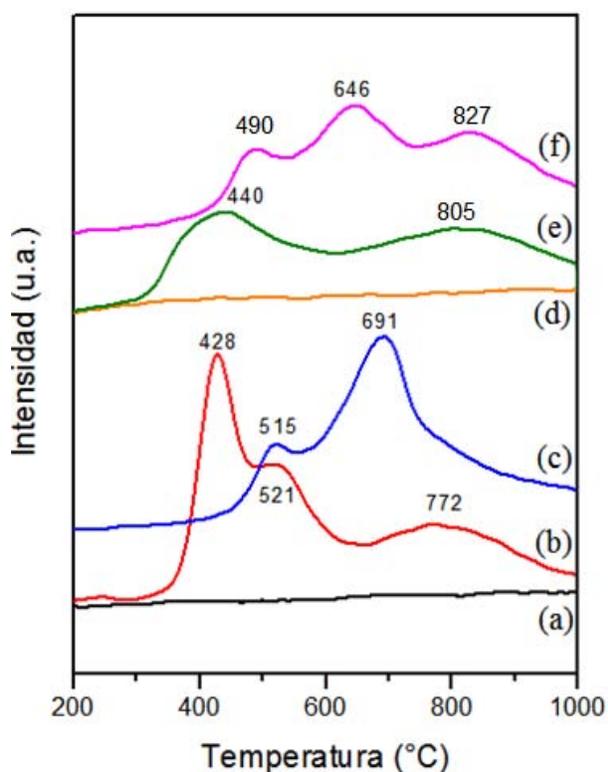


Figura 39. Termogramas de RTP de catalizadores trimetálicos: (a) SBA-15, (b) NiMoW/SBA-15, (c) CoMoW/SBA-15; (d) Zr-SBA-15, (e) NiMoW/Zr-SBA-15 y (f) CoMoW/Zr-SBA-15.

El catalizador CoMoW/Zr-SBA-15 presenta tres picos de reducción (figura 38 (c)): El primer pico (490°C), corresponde a la reducción de especies de molibdeno en coordinación octaédrica (figura 38 (d)); el segundo se vincula a la segunda etapa de reducción de especies de molibdeno (Figura 38 (d)); y finalmente el tercer pico de reducción es atribuible a la reducción de especies de W (figura 38 (e)) y Co (figura 38 (f)), y a la segunda etapa de reducción de especies de Mo (figura 38 (d)).

Al igual que con el soporte SBA-15, en estos catalizadores soportados en Zr-SBA-15 se observa un desplazamiento de los picos de reducción a temperaturas menores que en los perfiles monometálicos.

La importancia del análisis de los picos de reducción de los catalizadores, recae en la identificación de óxidos metálicos que pueden ser reducibles a las condiciones de activación del catalizador.

En la figura 39, se comparan los perfiles de reducción de los catalizadores trimetálicos soportados en SBA-15 y los soportados en Zr-SBA-15. Se observa que los dos catalizadores promovidos por níquel (figura 39 (b) y (e)), presentan el primer pico de reducción a menores temperaturas respecto a los correspondientes promovidos por cobalto (figura 39 (c) y (f)). Además, este primer pico resulta ser el de mayor intensidad en estos catalizadores, lo que representaría una mayor cantidad de óxidos metálicos reducibles en este intervalo de temperatura, es decir, que el Ni facilita la reducción de especies de molibdeno octaédrico.

En lo que concierne a los dos catalizadores promovidos por cobalto, el pico de reducción con mayor intensidad de ambos, se encuentra a las temperaturas de 691°C y 646 °C (soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15, respectivamente). Se infiere que en estos catalizadores existen menos óxidos metálicos reducibles a las condiciones de activación (400 °C) que en los promovidos por Ni.

Se sabe que la reducción de MoO<sub>3</sub> en coordinación octaédrica se lleva a cabo a temperaturas que van desde 300°C a 600°C. Las especies en coordinación tetraédrica presentan cierta dificultad para reducirse y requieren temperaturas mayores a 600°C. Esta dificultad puede ser causada por una mayor interacción entre el soporte y la fase activa o por una aglomeración de los óxidos metálicos. El WO<sub>3</sub> presenta una etapa de reducción a temperaturas inferiores a 750°C y otra que va de 750°C a 1000°C. Los óxidos metálicos en coordinación octaédrica proporcionan una mayor actividad en HDS.

Tabla 13. Consumo experimental de H<sub>2</sub>.

Catalizador	Consumo experimental de H <sub>2</sub>		Consumo total de H <sub>2</sub>	
	(mL/g <sub>cat</sub> STD)		(mL/g <sub>cat</sub> STD)	α
	200°C-600°C	600°C – 1000°C		
NiMoW/SBA-15	15.47	33.98	49.45	0.76
CoMoW/SBA-15	10.96	46.11	57.07	0.83
NiMoW/Zr-SBA-15	20.24	30.09	50.33	0.74
CoMoW/Zr-SBA-15	14.76	39.92	54.68	0.81

El consumo de hidrógeno durante la reducción sirve como complemento de las aseveraciones anteriores. Considerando dos intervalos de temperatura (200 °C-600 °C) y (600 °C-

1000 °C), en la tabla 13 se presenta el consumo experimental de hidrógeno correspondiente a cada intervalo de temperatura por cada catalizador. Adicionalmente se hace una comparación con el consumo de hidrógeno teórico (ver anexo 3) mediante el grado de reducción  $\alpha$  (ecuación 1).

Como se observa en la tabla 13, los catalizadores que presentan un mayor consumo experimental de  $H_2$ , en el primer intervalo de temperatura, son los promovidos por níquel. Esto implica que existe una mayor cantidad de especies de Mo y W en coordinación octaédrica en estos catalizadores. En los catalizadores promovidos por cobalto, en el primer intervalo de temperaturas, se observa que el soportado en Zr-SBA-15 posee un mayor consumo respecto al soportado en SBA-15, que se traduce en una mayor cantidad de especies reducibles.

Además, los catalizadores promovidos por Co presentan un mayor consumo de  $H_2$  en el segundo intervalo de temperaturas que los catalizadores promovidos por Ni, lo cual puede ser atribuido a la reducción de especies de Co, y de especies de Mo y W en coordinación tetraédrica, que son poco favorables en HDS.

La comparación de los resultados experimentales mostrados en la tabla 13 con el consumo teórico de  $H_2$ , muestra que los catalizadores promovidos por Co presentan un mayor coeficiente de reducción (0.83 y 0.81, soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15 respectivamente). Sin embargo, estos catalizadores presentan un alto consumo de hidrógeno en el segundo intervalo de temperatura debido a la presencia de un mayor número de especies reducibles en esas condiciones.

## 5.2 Caracterización de catalizadores sulfurados

La caracterización de los catalizadores en estado sulfurado se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR). A partir del análisis de las micrografías obtenidas mediante esta técnica, se obtuvo información

relacionada con la longitud y apilamiento de los cristales de  $MoS_2$  y  $WS_2$  (figura 40). Esta información sirvió como indicador del grado de dispersión de la fase activa en el catalizador.

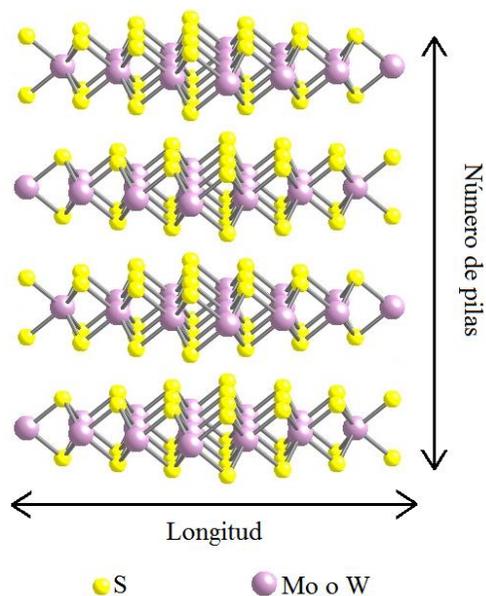


Figura 40. Estructura de  $MoS_2$  y  $WS_2$ . Adaptado [42].

En las figuras 41, 42, 43 y 44 se muestran algunos ejemplos de las micrografías correspondientes a los catalizadores NiMoW y CoMoW soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15. En ellas se observan los sulfuros MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> como franjas oscuras (correspondientes a los átomos de Mo y W en la estructura cristalina); la distancia entre una y otra es 6.15Å para los sulfuros de Mo y 6.18Å para los de W (figura 40).

En las figuras 41 y 42 se observan los cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> correspondientes a los catalizadores CoMoW. Mediante un análisis comparativo, usando como criterio el soporte, se aprecia un mayor apilamiento en los cristales de la fase activa en el catalizador soportado en SBA-15. Este comportamiento se observa también en los catalizadores promovidos por níquel (figuras 43 y 44).

En la figura 45 se muestra la distribución de número de pilas de los cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>; en esta se advierte la misma tendencia que se discutió en las micrografías de las figuras 41-44: los catalizadores soportados en SBA-15 presentan un mayor apilamiento.

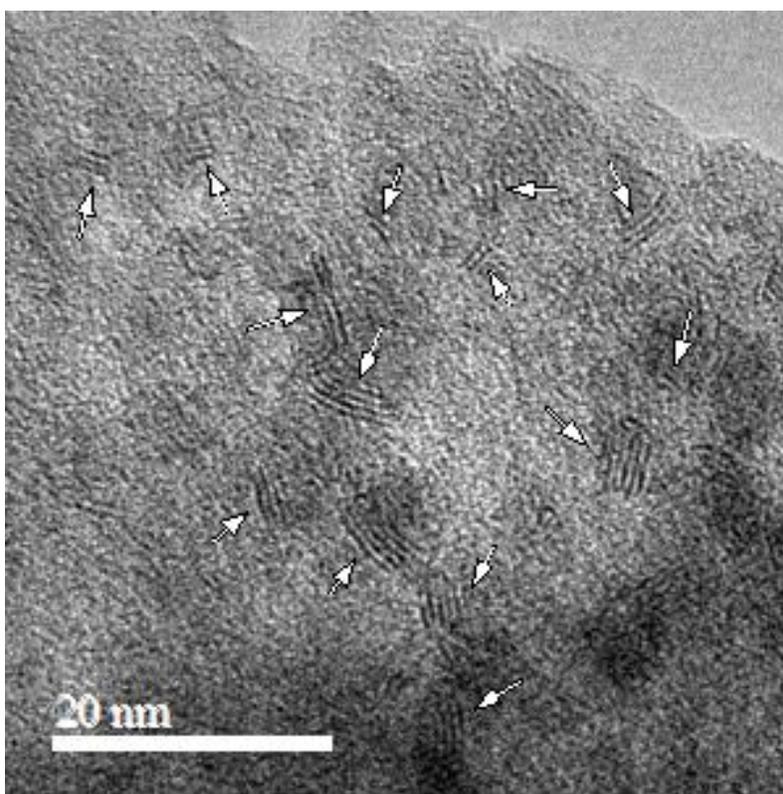


Figura 41. Micrografía METAR de CoMoW/SBA-15 sulfurado.

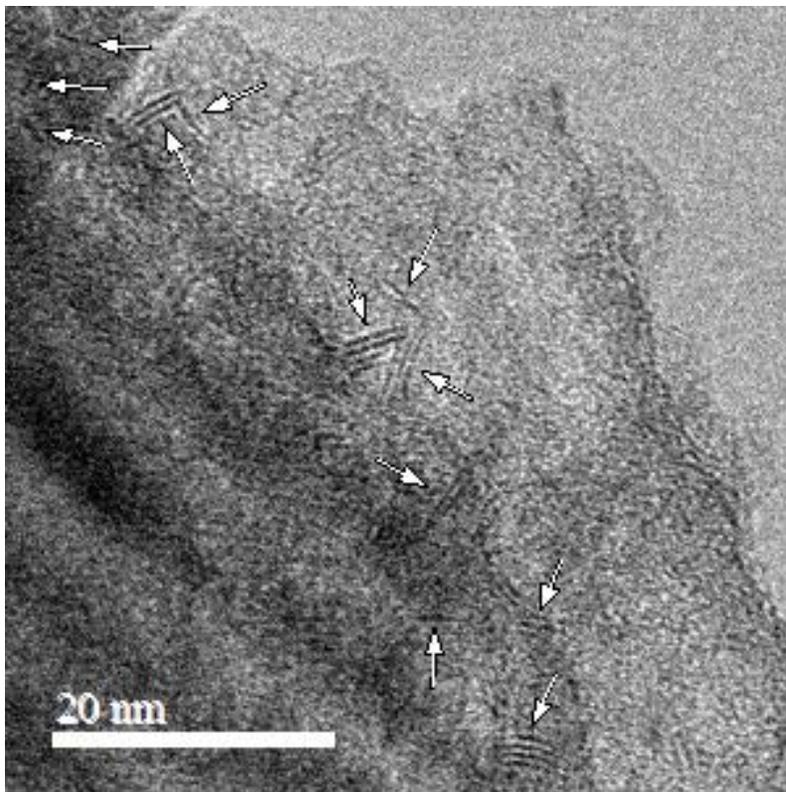


Figura 42. Micrografía METAR de CoMoW/Zr-SBA-15 sulfurado.

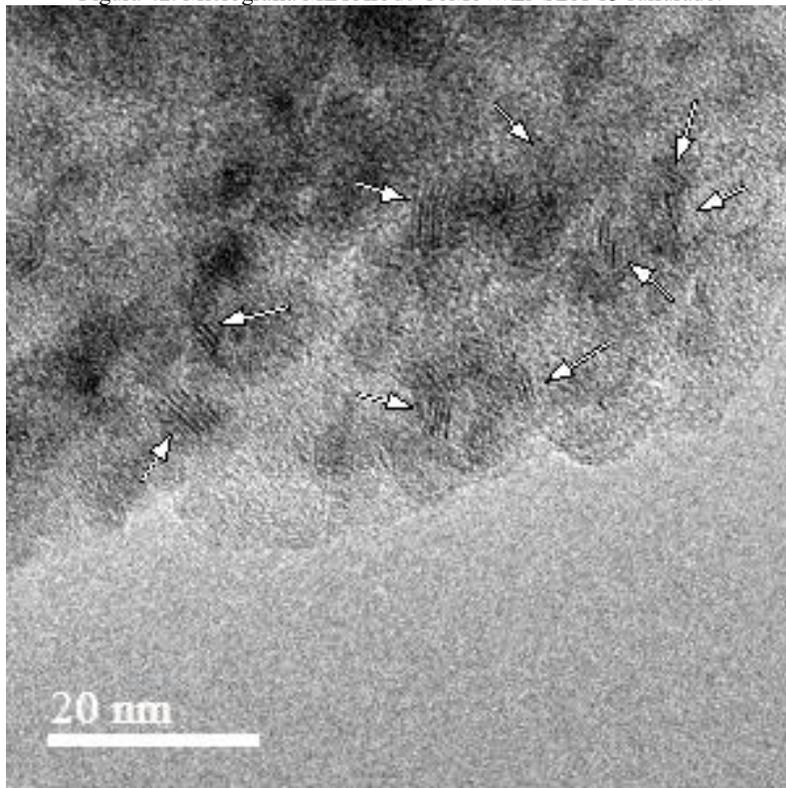


Figura 43. Micrografía METAR de NiMoW/SBA-15 sulfurado.

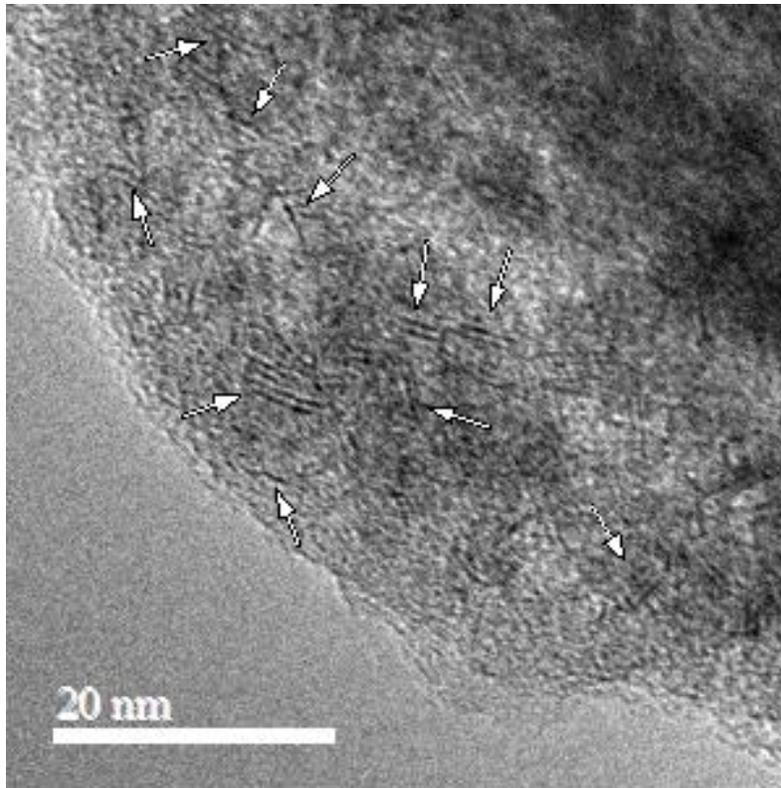


Figura 44. Micrografía METAR de NiMoW/Zr-SBA-15 sulfurado.

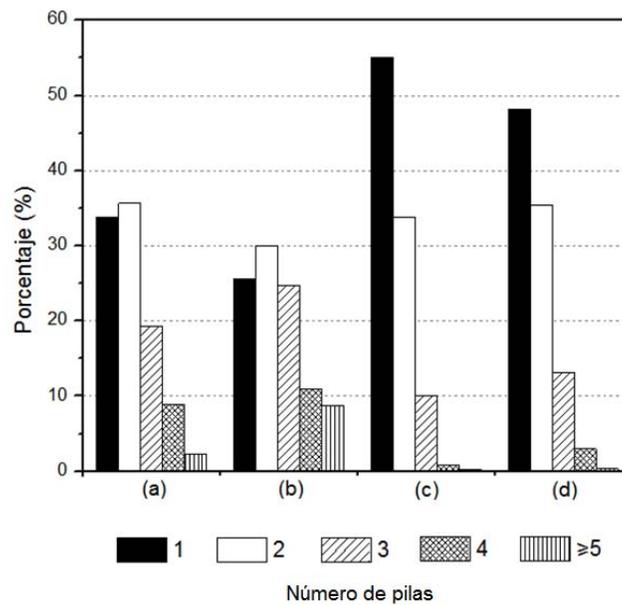


Figura 45. Distribución de número de pilas de cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>: (a) NiMoWSBA-15, (b) CoMoW/SBA-15, (c) NiMoW/Zr-SBA-5 y (d) CoMoW/Zr-SBA-15.

La distribución de apilamiento en los catalizadores soportados en SBA-15 es amplia con un máximo en 2 pilas y con notable presencia de cristales con 3, 4 o más pilas; a diferencia de los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 cuyo máximo se encuentra en 1 pila, con la escasa o nula presencia de cristales con 4, 5 o más pilas. Se observa que el catalizador CoMoW/SBA-15 presenta el mayor apilamiento, dada la presencia de un mayor número de cristales con más de 4 pilas. El catalizador NiMoW/Zr-SBA-15 presentó el menor apilamiento de los cuatro catalizadores mostrando un mayor porcentaje de cristales con 1 pila y poca presencia de cristales con más de 4 pilas.

En la figura 45 también se observa la tendencia de los catalizadores promovidos por níquel a presentar un mayor porcentaje de cristales de una pila y distribuciones de tamaño de pila más estrechas, respecto a los promovidos por cobalto con el mismo soporte. En la tabla 14 se muestra el apilamiento promedio de cada catalizador. Es notable que el catalizador CoMoW/SBA-15 tiene el mayor apilamiento promedio de todos los catalizadores y que los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 presentan los valores más bajos de apilamiento promedio.

Tabla 14. Promedio de longitud, número de pilas y fracción de metales ( $f_M$ ).

Catalizador	Longitud (Å)	Apilamiento	$f_M$
NiMoW/SBA-15	30	2.1	0.38
CoMoW/SBA-15	32	2.4	0.36
NiMoW/Zr-SBA-15	24	1.6	0.46
CoMoW/Zr-SBA-15	25	1.7	0.44

En cuanto a la distribución de longitudes, se observa en la figura 46 ((a) y (b)) que los catalizadores soportados en SBA-15 presentan cristales con mayor tamaño que los soportados en Zr-SBA-15. De la figura 46, también se nota que los catalizadores promovidos por Ni, muestran un mayor porcentaje de cristales con longitud menor a 20 Å, característica que es más favorable en HDS.

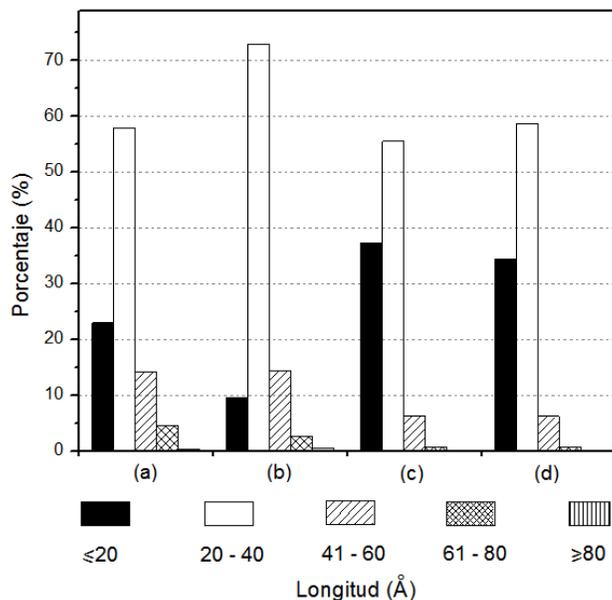


Figura 46. Distribución de longitud de cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>: (a) NiMoWSBA-15, (b) CoMoW/SBA-15, (c) NiMoW/Zr-SBA-5 y (d) CoMoW/Zr-SBA-15.

Con los datos de longitud (de la distribución de longitud de cristales) se calculó la longitud promedio de los cristales de la fase activa de cada catalizador (tabla 14). Se observa que no existe diferencia significativa entre la longitud promedio de los catalizadores promovidos por Ni y Co en el mismo soporte, no obstante, en ambos casos, la longitud promedio de los catalizadores promovidos por Co es mayor que la de sus homólogos de Ni.

En la tabla 14 se muestra el valor de la fracción de metales expuestos en la superficie activa de los cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, ( $f_M$ ), calculada a partir del apilamiento y longitud promedio de los cristales (ver anexo 6). Esta fracción sirve como una medida de la dispersión de la fase activa. Los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 presentan los valores más grandes de  $f_M$ , esto es, una mejor dispersión de la fase activa.

### 5.3 Evaluación catalítica de catalizadores sintetizados

#### 5.3.1 Actividad Catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15 fue evaluada mediante la reacción de hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT con H<sub>2</sub>. En la tabla 15 se muestran los resultados de conversión de estos reactivos a 2 h, 4 h, 6 h y 8 h. Debido a que a 6 y 8 h de reacción puede suceder el envenenamiento de los catalizadores, es mejor comparar la conversión de los reactivos a 4 h de iniciada la reacción.

Para el compuesto DBT, la mayor conversión obtenida a 4h de inicio de la reacción fue la del catalizador NiMoW/SBA-15 (64%), seguido por los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 (59% NiMoW y 51% CoMoW). El catalizador promovido por cobalto, soportado en SBA-15 mostró una menor conversión de este compuesto, en ese tiempo de reacción, respecto a los tres catalizadores ya mencionados (44%).

Tabla 15. Porcentajes de conversión de DBT y 4,6-DMDBT a 2 h, 4 h, 6 h y 8 h.

Catalizador		Conversión (%)			
		2 h	4 h	6 h	8 h
NiMoW/SBA-15	DBT	36	<b>64</b>	83	93
	4,6-DMDBT	22	<b>44</b>	65	80
CoMoW/SBA-15	DBT	24	<b>44</b>	64	82
	4,6-DMDBT	17	<b>34</b>	49	62
NiMoW/ZrSBA-15	DBT	31	<b>59</b>	82	91
	4,6-DMDBT	23	<b>48</b>	72	86
CoMoW/ZrSBA-15	DBT	28	<b>51</b>	75	90
	4,6-DMDBT	16	<b>32</b>	48	62

En lo referente al compuesto 4,6-DMDBT, a 4 horas de reacción, el catalizador NiMoW/Zr-SBA-15 presentó la mayor conversión de este (48%), seguido del catalizador NiMoW/SBA-15 (44%). Los catalizadores promovidos por cobalto tuvieron una conversión similar entre sí, siendo 34% la del catalizador soportado en SBA-15 y 32% la del soportado en Zr-SBA-15.

### 5.3.2 Constante de rapidez de reacción

Tomando en cuenta que uno de los reactivos (hidrógeno) se encontraba en exceso, se consideró que las reacciones siguieron una cinética de pseudo-primer orden. Las constantes de pseudo-primer orden (expresadas en unidades  $L/(g_{cat}\cdot s)$ ) se calcularon mediante el método de velocidades iniciales (ver anexo 5) y se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Constantes de rapidez de reacción de catalizadores trimetálicos.

Catalizador	k (L/(g <sub>cat</sub> ·s)) x 10 <sup>6</sup>	
	DBT	4,6-DMDBT
NiMoW/SBA-15	18.1	10.4
CoMoW/SBA-15	10.5	7.4
NiMoW/Zr-SBA-15	15.6	11.3
CoMoW/Zr-SBA-15	13.0	6.8

Para la reacción de DBT, se observa que el catalizador promovido por Ni soportado en SBA-15 posee el mayor valor de la constante de rapidez ( $18.1 \times 10^{-6} \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$ ). La tendencia subsecuente es la misma que se observó en la conversión, siendo el catalizador CoMoW/SBA-15 el que presentó el valor más pequeño ( $10.5 \times 10^{-6} \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$ ). En la tabla 16 se observa que los catalizadores promovidos por níquel presentan valores mayores de la constante de rapidez de reacción que sus homólogos promovidos por cobalto. En cuanto a 4,6-DMDBT, el valor más grande de la constante de rapidez de reacción se obtuvo en la reacción con el catalizador NiMoW/Zr-SBA-15 ( $11.3 \times 10^{-6} \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$ ).

Comparativamente, el valor de la constante de rapidez de reacción en todos los casos es mayor para la molécula DBT. Este resultado indica que reacción de hidrodesulfuración de compuestos dibenzotiofénicos no sustituidos se lleva a cabo con una rapidez de reacción mayor comparada con la de compuestos similares alquil-sustituidos, como el 4,6-DMDBT.

De acuerdo con los valores obtenidos para 4,6-DMDBT, los catalizadores promovidos por níquel presentan una mejor actividad catalítica en la remoción de compuestos dibenzotiofénicos sustituidos en comparación con los catalizadores equivalentes promovidos por cobalto.

Además, en la reacción de 4,6 DMDBT, se observó que entre los dos catalizadores promovidos por níquel, el soportado en Zr-SBA-15 presentó una mayor constante de rapidez de reacción (reflejada en una mayor conversión de 4,6-DMDBT); lo cual indica que este catalizador brinda mejores características para la remoción de compuestos dibenzotiofénicos sustituidos.

### 5.3.3 Selectividad

De acuerdo con las rutas de reacción de hidrodesulfuración (figuras 8 y 9), existe más de un producto posible en las reacciones de DBT y 4,6-DMDBT. Por esta razón, se determinó la relación de productos principales obtenidos por dos rutas de reacción (figura 47).

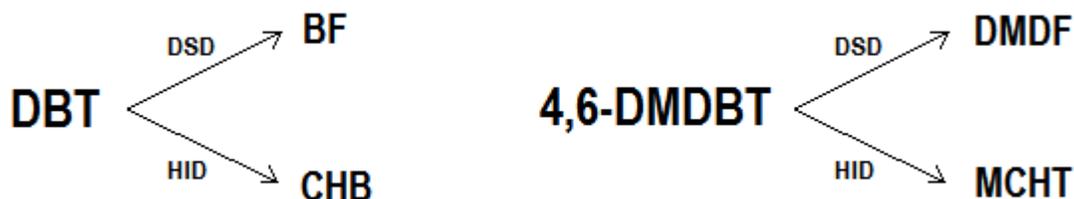


Figura 47. Productos principales de las rutas HID y DSD de la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

En la tabla 17 se muestra la relación de productos principales para ambos compuestos a un 50 % de conversión de DBT y 4,6-DMDBT. Para DBT, se observa que en los catalizadores promovidos por Ni la relación de productos es cercana a 1 mientras que para los promovidos por Co, esta relación de productos es mucho menor a uno, es decir, es mayor la formación del producto principal (BF) de la ruta DSD. Lo anterior no ocurre para 4,6-DMDBT pues la relación de productos principales para todos los catalizadores es mayor de 1, es decir, la ruta de reacción preferida fue HID.

Tabla 17. Relación de productos principales al 50% de conversión, en la reacción de HDS de los compuestos DBT y 4,6-DMDBT.

Catalizador	DBT	4,6-DMDBT
	CHB/BF	MCHT/DMBF
NiMoW/SBA-15	1.19	7.98
CoMoW/SBA-15	0.34	5.19
NiMoW/ZrSBA-15	0.97	5.19
CoMoW/ZrSBA-15	0.30	4.91

En las figuras 48 y 49, se muestra la composición de productos al 50% de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente. En la figura 48 se observa que en los catalizadores de cobalto, el mayor porcentaje de formación lo tiene el compuesto bifenilo (BF), producto de la ruta

DSD; mientras que en los promovidos por níquel, la relación entre este y el producto principal de la ruta de HID, ciclohexilbenceno (CHB) se acerca a 1.

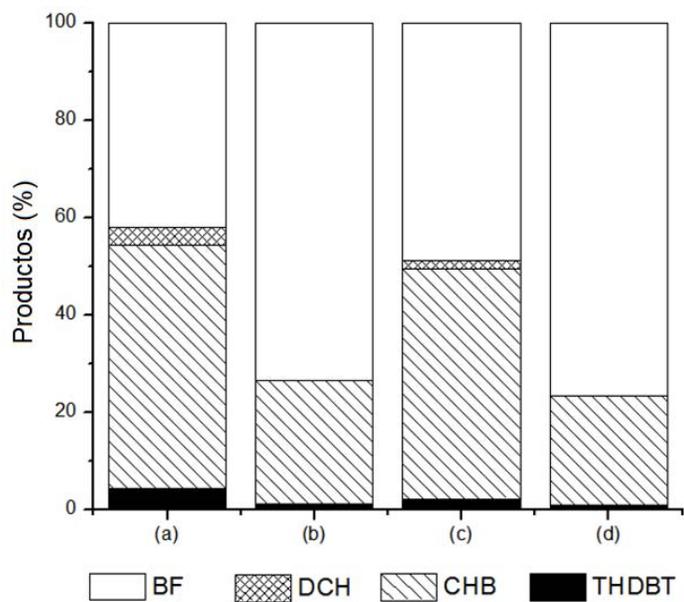


Figura 48. Composición de productos de la reacción de HDS de DBT al 50% de conversión: (a) NiMoWSBA-15, (b) CoMoW/SBA-15, (c) NiMoW/Zr-SBA-5 y (d) CoMoW/Zr-SBA-15.

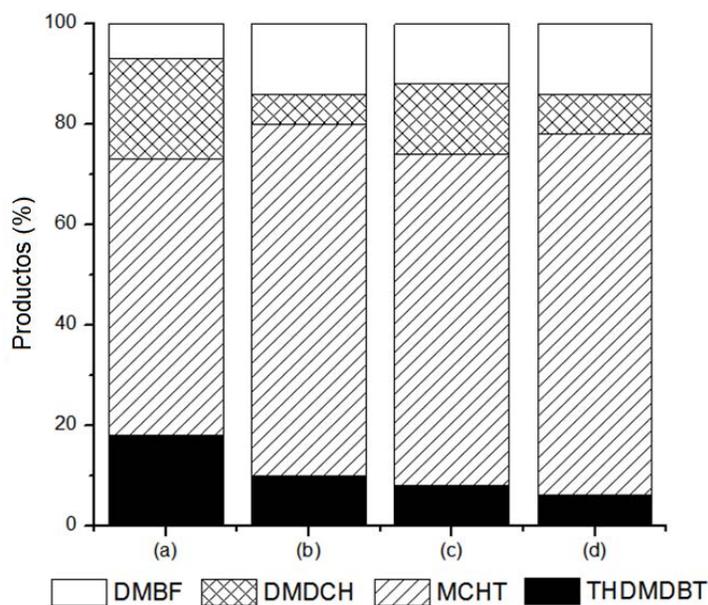


Figura 49. Composición de productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT al 50% de conversión: (a) NiMoWSBA-15, (b) CoMoW/SBA-15, (c) NiMoW/Zr-SBA-5 y (d) CoMoW/Zr-SBA-15.

En lo que refiere al compuesto 4,6-DMDBT (figura 49) todos los catalizadores muestran un mayor porcentaje de formación del compuesto principal de la ruta de HID (MCHT),

observándose que el producto principal de la ruta DSD (DMBF) se encuentra en un bajo porcentaje respecto a los otros productos.

En la tabla 18, se muestra la relación de rutas de reacción. Como se aprecia, para ambos reactivos (DBT y 4,6-DMDBT) los catalizadores promovidos por níquel presentan una mayor preferencia hacia la ruta de hidrogenación HID. La reacción de DBT en presencia de catalizadores promovidos por cobalto sigue la ruta de reacción de DSD.

Tabla 18. Relación de rutas de reacción al 50% de conversión.

Catalizador	DBT	4,6-DMDBT
	HID/DSD	HID/DSD
NiMoW/SBA-15	1.38	13.49
CoMoW/SBA-15	0.36	6.42
NiMoW/ZrSBA-15	1.05	6.94
CoMoW/ZrSBA-15	0.31	5.77

## 5.4 Discusión general de resultados

### 5.4.1 Efecto de la modificación del soporte con ZrO<sub>2</sub>

En un catalizador soportado, las características del soporte determinan en gran medida el comportamiento catalítico de las fases activas soportadas. Conforme a los resultados del desempeño de los catalizadores trimetálicos, el catalizador NiMoW/Zr-SBA-15 ofrece la mayor conversión para 4,6-DMDBT en HDS, al ser comparado con los otros catalizadores preparados.

Con base en la caracterización de los catalizadores por ERD UV-vis, los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 presentaron la mayor energía de borde ( $E_g$ ) (NiMoW (4.59 eV) y CoMoW (4.55 eV)), es decir, una mayor dispersión de la fase activa en la superficie del catalizador respecto a los soportados en SBA-15. En lo que se refiere a la dispersión, la técnica de DRX de polvos puso en evidencia que efectivamente estos catalizadores presentaban una buena dispersión de la fase activa al no observarse en sus difractogramas señales de fases cristalinas, a diferencia de los catalizadores soportados en SBA-15 en donde sí las hay.

En los termogramas de RTP, se definió que el soporte Zr-SBA-15 favoreció la formación de la fase mixta trimetálica de NiMoW al igual que el soporte SBA-15; modificó la temperatura

de reducción de los óxidos metálicos dando lugar a una mayor cantidad de especies reducibles (mayor consumo de hidrógeno) en el intervalo de (200°C-600°C).

La incorporación de  $ZrO_2$  al SBA-15 provocó un incremento en la densidad de este, lo cual (aunque no modificó su arreglo de poros) trajo consigo un cambio en el valor de algunas propiedades texturales como: área superficial, volumen de poros, diámetro de adsorción y diámetro de desorción. A pesar de que la disminución del área superficial podría representar una desventaja en cuanto la actividad catalítica de los catalizadores soportados en Zr-SBA-15, tal efecto no se observó puesto que la modificación del soporte incrementó la interacción soporte-fase activa en los catalizadores.

El incremento de la interacción soporte-fase activa, se vio reflejado en la disminución del apilamiento y longitud de los cristales de  $MoS_2$  y  $WS_2$  de los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 respecto a los soportados en SBA-15.

La modificación del soporte SBA-15 con  $ZrO_2$  mejoró significativamente la dispersión de la fase activa como se observó en el valor de la fracción de metales expuestos en la superficie activa de los cristales de sulfuros, en los difractogramas de rayos X de polvos y en el valor de la energía de borde ( $E_g$ ).

La conversión de DBT y 4,6-DMDBT no se vio modificada sustancialmente. El catalizador CoMoW/Zr-SBA-15 mejoró la conversión de DBT en un 16% (a 4 h de reacción) respecto al catalizador CoMoW/SBA-15; en la conversión de 4,6-DMDBT no se observó un cambio significativo.

Con el catalizador NiMoW/Zr-SBA-15, la conversión de 4,6-DMDBT (a 4 horas de reacción) aumentó un 9% respecto a la obtenida con el catalizador NiMoW/SBA-15. Para DBT, el catalizador NiMoW/Zr-SBA-15 presentó una menor conversión que el catalizador NiMoW/SBA-15.

En la literatura han sido reportados los resultados de conversión de DBT y 4,6-DMDBT obtenidos con catalizadores trimetálicos NiMoW soportados. Por ejemplo, el catalizador NiMoW/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  (soporte convencional en HDS) presentó una conversión de DBT de 65%, y de 22% para 4,6-DMDBT en 4 horas de reacción [43]. No hay mejora en la conversión de DBT por

parte de los catalizadores presentados en este trabajo comparados con el catalizador anterior; no obstante, el catalizador NiMoW/Zr-SBA-15 duplicó la conversión de 4,6-DMDBT.

#### 5.4.2 Efecto del promotor

En DRX de polvos se observó que en los catalizadores soportados en SBA-15, la intensidad de las señales de las fases cristalinas fue mayor en el catalizador promovido por cobalto. Además, mediante EDR UV-Vis, se observó que los catalizadores promovidos por Ni presentaron un valor levemente mayor de energía de borde que los promovidos por Co. Ambos resultados indican una mayor dispersión en los catalizadores promovidos por Ni.

Los catalizadores con Ni como promotor presentaron un mayor consumo de H<sub>2</sub> en el intervalo de temperaturas de 200-600 °C, esto indica una mayor cantidad de especies reducibles a temperaturas menores a 600 °C. Según los perfiles de reducción, los catalizadores promovidos por Co presentan picos más intensos (mayor cantidad de especies reducibles) en el intervalo de temperaturas altas (600–1000 °C). Estos resultados indican que los catalizadores promovidos por Ni poseen una mayor cantidad de especies reducibles a la temperatura de activación de los catalizadores (400°C).

Conforme a los resultados obtenidos del análisis de las micrografías de METAR, los catalizadores promovidos por níquel presentaron una mayor dispersión de la fase activa pues la fracción de metales que se encuentran en la superficie activa ( $f_M$ ) fue mayor que en los catalizadores promovidos por Co (soportados en el mismo material). De igual modo, la longitud promedio y apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> de los catalizadores promovidos por Ni fueron menores que los de sus homólogos promovidos por Co. En hidrotratamiento generalmente se prefieren cristales cortos y poco apilados pues de esta manera se incrementa la cantidad de sitios activos y se desperdicia la fase activa en menor proporción.

De acuerdo con los resultados de selectividad, en la reacción de DBT, el Ni promueve ambas rutas de reacción equilibradamente a razón aproximada de 1 en ambos catalizadores (tabla 18), mientras que el cobalto, incrementa la preferencia por la ruta de reacción de DSD. En la reacción de 4,6-DMDBT, tanto Ni como Co promueven la ruta de hidrogenación a una razón mucho mayor que 1, no obstante, el cociente es menor en los catalizadores promovidos por cobalto. La razón de esto proviene de la estructura de los cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, pues se sabe

que el cobalto se incorpora preferentemente en los bordes de estos cristales y que los sitios activos de los bordes son selectivos a la ruta DSD. El níquel, que se incorpora en sitios de esquina y bordes, razón por la que promueve ambas rutas [21].

La hidrodesulfuración de compuestos dibenzotiofénicos sustituidos (por ejemplo 4,6-DMDBT), se lleva a cabo preferentemente por la ruta de reacción de hidrogenación (HID). Según la relación de rutas de reacción, los catalizadores promovidos por Ni presentan una mayor proclividad hacia la ruta HID, y de acuerdo a los resultados de actividad catalítica presentan una mejor conversión del compuesto alquil-sustituido 4,6-DMDBT que los promovidos por cobalto (comparando catalizadores con el mismo soporte).

## 6. Conclusiones

En el presente trabajo se prepararon cuatro catalizadores trimetálicos (NiMoW y CoMoW) soportados utilizando disoluciones de impregnación con ácido cítrico ( $\text{pH} = 1$ ). Se trabajó con dos soportes mesoporosos: SBA-15 y Zr-SBA-15 (el último, sintetizado mediante injertado químico de  $\text{ZrO}_2$  en SBA-15); y con dos metales de transición como promotores: Ni y Co.

Los catalizadores se caracterizaron mediante Fisisorción de  $\text{N}_2$ , Difracción de Rayos X de polvos y ángulos bajos, Espectroscopia de Reflectancia Difusa, Reducción a Temperatura Programada, y Microscopia Electrónica de Barrido con análisis elemental. Los catalizadores sulfurados se caracterizaron por Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, y su actividad catalítica se evaluó en la reacción de HDS de los compuestos DBT y 4,6-DMDBT.

Se observó que la modificación del soporte mesoporoso SBA-15 con  $\text{ZrO}_2$  no alteró su arreglo característico de poros, pero sí ocasionó un decremento en el valor del área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ). Esta disminución no representó una desventaja en la actividad catalítica, pues con la adición de  $\text{ZrO}_2$  se incrementó la fuerza de la interacción soporte-fase activa en los catalizadores propiciando una mayor dispersión de la fase activa, es decir, la formación de cristales de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  más cortos y menos apilados.

La adición de Ni como promotor de la fase activa mostró favorecer la presencia de especies octaédricas de  $\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{W}^{6+}$  con menor temperatura de reducción y promover la formación de una fase mixta trimetálica. Además, los catalizadores promovidos por Ni presentaron mayores conversiones de 4,6-DMDBT que los promovidos por cobalto; y una mayor proclividad hacia la ruta de hidrogenación, ruta de interés primario en HDS profunda.

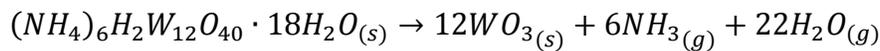
Con base en lo anterior, se concluye que el sistema catalítico que posee las características más atractivas para la remoción del compuesto dibenzotiofénico sustituido 4,6-DMDBT es el catalizador NiMoW/Zr-SBA-15; dado su notable desempeño catalítico en la remoción de este compuesto, su buena dispersión de la fase activa y su preferencia por la ruta de hidrogenación (HID). Con este catalizador se obtuvo una conversión de 48% de 4,6-DMDBT al cabo de 4 horas de reacción, más del doble de la obtenida con un catalizador de referencia soportado en  $\gamma$ -alúmina (NiMoW/  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

## 7. Anexos

### Anexo 1. Cálculo de la masa de sales precursoras para la preparación de 1 g de catalizador a partir de la composición nominal

En estudios anteriores, se determinó que la composición nominal (composición equimolar) con mejores características en cuanto a dispersión de la fase activa y actividad era la que se muestra en la tabla 5. Así mismo, se determinó que la relación óptima de ácido cítrico en la preparación de los catalizadores era 1.3 mol ácido cítrico por mol de óxidos metálicos de la fase activa [29].

Las reacciones de descomposición de las sales precursoras durante la calcinación son las siguientes:



A continuación se presentan los cálculos de la masa de sales precursoras requerida para la preparación de la disolución de impregnación.

#### Molibdeno

Heptamolibdato de amonio (HMA),  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , M: 1235g/mol)

$$\frac{0.06g MoO_3}{0.813g soporte} * 1g soporte = 0.0738g MoO_3$$

$$\frac{1235.86g HMA}{1mol HMA} * \frac{1mol HMA}{7mol MoO_3} * \frac{1mol MoO_3}{143.94g MoO_3} * 0.0738g MoO_3 = 0.0905g HMA$$

#### Tungsteno

Metatungstato de amonio (MTA),  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot 18H_2O$ , M: 2956.1g/mol)

$$\frac{0.097g WO_3}{0.813g soporte} * 1g soporte = 0.1193g WO_3$$

$$\frac{2956.1g MTA}{1mol MTA} * \frac{1mol MTA}{12mol WO_3} * \frac{1mol WO_3}{231.84g WO_3} * 0.1193g WO_3 = 0.1268g MTA$$

## Níquel

(Nitrato níqueloso,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , M: 290.81 g/mol)

$$\frac{0.03g \text{ WO}_3}{0.813g \text{ soporte}} * 1g \text{ soporte} = 0.0369g \text{ NiO}$$

$$\frac{290.81g \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2}{1mol \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2} * \frac{1mol \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2}{1mol \text{ NiO}} * \frac{1mol \text{ NiO}}{74.69g \text{ NiO}} * 0.0369g \text{ NiO} = 0.1437g \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2$$

## Cobalto

(Nitrato cobaltoso,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , M: 291.03g/mol)

$$\frac{0.03g \text{ WO}_3}{0.813g \text{ soporte}} * 1g \text{ soporte} = 0.0369g \text{ CoO}$$

$$\frac{291,03g \text{ Co}(\text{NO}_3)_2}{1mol \text{ Co}(\text{NO}_3)_2} * \frac{1mol \text{ Co}(\text{NO}_3)_2}{1mol \text{ CoO}} * \frac{1mol \text{ CoO}}{74.933g \text{ CoO}} * 0.0369g \text{ CoO} = 0.1433g \text{ Co}(\text{NO}_3)_2$$

**Ácido cítrico** ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , M: 210g/mol)

$$mol \text{ ox} * \frac{1.3 \text{ mol Ac. Cit.}}{1 \text{ mol ox.}} * \frac{210g \text{ Ac. Cit}}{1 \text{ mol Ac. Cit}} = g \text{ Ac. cit.}$$

Utilizando los volúmenes de impregnación de ambos soportes (2.8 mL/g<sub>cat</sub> SBA-15 y 2.1 mL/g<sub>cat</sub> Zr-SBA-15) se calculó la cantidad de reactivo necesario para la preparación de 10 mL de disolución de impregnación.

### SBA-15

Molibdeno  $\frac{0.0905g \text{ HMA}}{2.8 \text{ mL}} * 10\text{mL} = 0.3232g \text{ HMA}$

Tungsteno  $\frac{0.1268g \text{ MTA}}{2.8 \text{ mL}} * 10\text{mL} = 0.4529g \text{ HMA}$

$$\text{Níquel} \quad \frac{0.1437g \text{ Ni(NO}_3)_2}{2.8mL} * 10mL = 0.5132 g \text{ Ni(NO}_3)_2$$

$$\text{Cobalto} \quad \frac{0.1433g \text{ Co(NO}_3)_2}{2.8mL} * 10mL = 0.5118 g \text{ Co(NO}_3)_2$$

$$\begin{array}{l} \text{Ácido} \\ \text{Cítrico} \end{array} \quad 3.67 \times 10^{-3} \text{ mol ox} * \frac{1.3 \text{ mol Ac. Cit.}}{1 \text{ mol ox.}} * \frac{210g \text{ Ac. Cit}}{1 \text{ mol Ac. Cit}} = 1.0017g \text{ Ac. cit.}$$

### Zr-SBA-15

$$\text{Molibdeno} \quad \frac{0.0905g \text{ HMA}}{2.1 \text{ mL}} * 10mL = 0.431g \text{ HMA}$$

$$\text{Tungsteno} \quad \frac{0.1268g \text{ MTA}}{2.1 \text{ mL}} * 10mL = 0.604g \text{ HMA}$$

$$\text{Níquel} \quad \frac{0.1437g \text{ Ni(NO}_3)_2}{2.1mL} * 10mL = 0.6843 g \text{ Ni(NO}_3)_2$$

$$\text{Cobalto} \quad \frac{0.1433g \text{ Co(NO}_3)_2}{2.1mL} * 10mL = 0.6824 g \text{ Co(NO}_3)_2$$

$$\text{Ácido Cítrico} \quad 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol ox} * \frac{1.3 \text{ mol Ac. Cit.}}{1 \text{ mol ox.}} * \frac{210g \text{ Ac. Cit}}{1 \text{ mol Ac. Cit}} = 1.338g \text{ Ac. cit.}$$

Finalmente, se calculó el volumen de solución de impregnación necesario para la preparación de 1 g de catalizador

$$0.813g \text{ SBA15} * \frac{2.8mL}{1g\text{SBA15}} = 2.28mL \quad 0.813g \text{ ZrSBA15} * \frac{2.1mL}{1g\text{ZrSBA15}} = 1.71mL$$

## Anexo 2. Método BET

El modelo BET de adsorción física, se basa en la siguiente ecuación:

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

Generalmente se emplea la forma lineal de esta ecuación:

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

En donde:

$$V = \text{Volumen adsorbido} \left( \frac{\text{cm}^3 \text{ STP}}{\text{g}} \right)$$

$$V_m = \text{Volumen de la monocapa} \left( \frac{\text{cm}^3 \text{ STP}}{\text{g}} \right)$$

$P$  = Presión del gas que está en equilibrio con capas adsorbidas (mmHg)

$P^0$  = Presión de saturación del gas (mmHg)

$$C = \text{Constante de la ecuación BET} = \frac{K_1}{K}$$

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

$$K = \text{Constante de equilibrio de licuefacción del gas} = \frac{1}{P^0}$$

Para el cálculo del área superficial se empleó el  $V_m$  obtenido a partir de la ordenada al origen y la pendiente de la gráfica de la función  $\frac{P}{V(P^0 - P)}$  vs  $\frac{P}{P^0}$ , y la siguiente ecuación:

$$S_g \left( \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = \frac{V_m \left( \frac{\text{cm}^3 \text{ STP}}{\text{g}} \right) * N_A \left( \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right) * \alpha \left( \frac{\text{m}^2}{\text{molécula}} \right)}{22400 \left( \frac{\text{cm}^3 \text{ STP}}{\text{mol}} \right)}$$

En donde:

$$S_g : \text{Superficie específica del sólido} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right)$$

$N_A$ : Número de Avogadro  $6.022 \times 10^{23} \left( \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right)$

$\alpha$ : área ocupada por una molécula adsorbida en la superficie  $\left( \frac{\text{m}^2}{\text{molécula}} \right)$

Para  $N_2$ ,  $\alpha = 16.2 \times 10^{-20} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{molécula}} \right)$

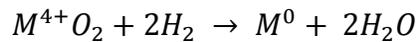
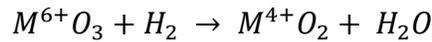
### Anexo 3. Cálculo del consumo de hidrógeno teórico

Considerando la composición nominal de los catalizadores y el número de moles de cada especie metálica por gramo de catalizador con los que se prepararon:

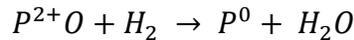
Tabla 19. Cantidad de sustancia de óxidos presentes en catalizadores.

Óxido metálico	Mol/g <sub>cat</sub>
MoO <sub>3</sub>	4.15x10 <sup>-4</sup>
WO <sub>3</sub>	4.15x10 <sup>-4</sup>
NiO	4.15x10 <sup>-4</sup>
CoO	4.15x10 <sup>-4</sup>

Para calcular el consumo esperado de H<sub>2</sub>, se debe tener en cuenta la estequiometría de la reacción. Para los metales de la fase activa, sea M correspondiente a Mo o W:



Para los promotores, sea P correspondiente a Ni o Co:



Por lo tanto:

$$\begin{aligned}
 4.15 \times 10^{-4} \text{ mol MoO}_3 \left( \frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) &= 1.245 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 & 4.15 \times 10^{-4} \text{ mol NiO} \left( \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol NiO}} \right) &= 4.15 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2 \\
 4.15 \times 10^{-4} \text{ mol WO}_3 \left( \frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol WO}_3} \right) &= 1.245 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 & 4.15 \times 10^{-4} \text{ mol CoO} \left( \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Co}} \right) &= 4.15 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2
 \end{aligned}$$

Por cada gramo de catalizador trimetálico NiMoW y CoMoW (con la composición nominal), se espera un consumo de 2.905x10<sup>-3</sup> mol H<sub>2</sub>, que equivale a **65.1 mL** (considerando un volumen de 22.4 L/mol H<sub>2</sub>). Para cada catalizador se debe tomar en cuenta la composición experimental obtenida mediante caracterización para calcular el consumo de hidrógeno.

#### Anexo 4. Cálculo de la energía de borde

La energía de borde se obtiene a partir de la gráfica  $[F(R)*E]^2$  vs E. Se ajusta una línea recta en la zona de baja energía, su intercepción con el eje de energía, corresponde al valor de la energía de borde. El valor de E se obtiene usando la ecuación:

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

En donde:

$h$  = constante de Planck =  $4.135732 \times 10^{-15}$  (eV s)

$c$  = velocidad de la luz en el vacío =  $2.99792 \times 10^8$   $\left(\frac{m}{s}\right)$

$\lambda$  = longitud de onda (m)

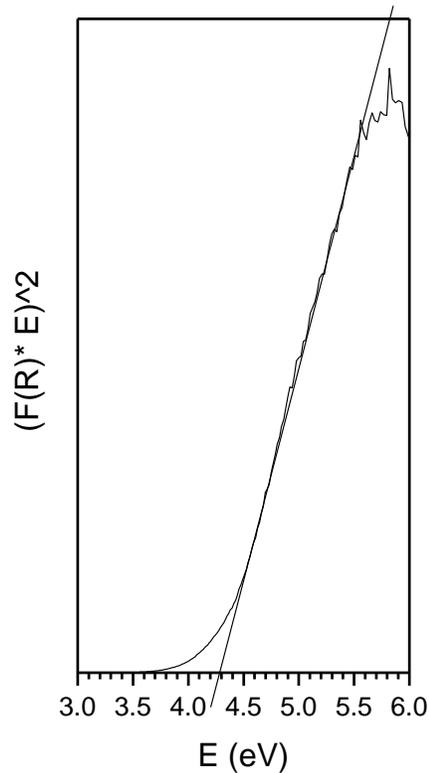


Figura 50. Ejemplo de gráfico para la determinación de la energía de borde

## Anexo 5. Cálculo de la constante de rapidez de reacción

Debido a que uno de los reactivos de la reacción se encuentra en exceso ( $H_2$ ), se considera que la reacción es de pseudo-primer orden respecto a los compuestos azufrados (DBT y 4,6-DMDBT); en donde la ecuación cinética queda expresada de la siguiente forma:

$$-\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right) = -\ln\left(\frac{[C]_0(1-x)}{[C]_0}\right) = -\ln(1-x) = kt$$

Donde:

[C]: Concentración

[C]<sub>0</sub>: Concentración inicial

k: constante de rapidez de reacción

t: Tiempo

El valor de la constante de rapidez de reacción se (k) se calculó por el método de velocidades iniciales. Con los valores de conversión (x) de las primeras 4 horas de reacción se construyó el gráfico  $-\ln(1-x)$  vs t y se realizó una regresión lineal con ordenada al origen cero, cuya pendiente correspondió a la constante de rapidez de reacción. Finalmente, este valor fue normalizado a 1L de disolución y 1g de catalizador con los datos de volumen de reacción y masa del catalizador empleada en la reacción (40 mL de disolución de reacción y 0.15 g de catalizador).

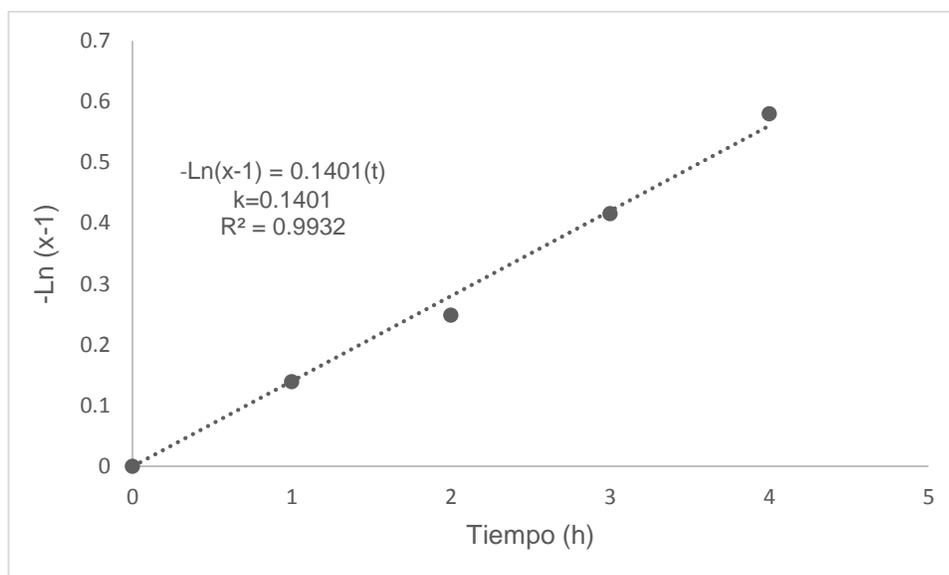


Figura 51. Ejemplo de linealización de datos experimentales para el cálculo de k

## Anexo 6. Cálculo de $f_M$

Para el cálculo de la fracción de metales (Mo y W) expuestos en la superficie activa del cristal de  $\text{MoS}_2$  se utilizaron los datos de apilamiento y longitud promedio obtenidos a partir del análisis de las micrografías de METAR. Las ecuaciones utilizadas se muestran a continuación:

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5$$

$$M_e = (6n_i - 12) * N$$

$$M_c = 6 * N$$

$$M_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1) * N$$

$$f_M = \frac{M_e + M_c}{M_T}$$

$n_i$ : metales en una arista de la estructura cristalina

$L$ : longitud promedio de cristales (Å)

$N$ : Apilamiento promedio de los cristales

$M_e$ : metales en las orillas de los cristales

$M_c$ : metales en las esquinas de los cristales

$M_T$ : metales totales

$f_M$ : fracción de  $M$  (metales) expuestos en la superficie activa de los cristales  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WoS}_2$

## 8. Referencias

- [1] PEMEX (2015) “Indicadores petroleros” *Informe mensual sobre producción y comercialización de hidrocarburos*, [En línea], Vol. XXVII, Núm. 12, Diciembre 2015. Disponible en: <http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/indicador.pdf> [Fecha de Acceso: Enero 2016].
- [2] Instituto Mexicano del Petróleo (2014) “*El Petróleo*” *Acerca del Petróleo* [En línea], Gerencia de Comunicación Social y Relaciones Públicas, Julio 2014. Disponible en: <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=comp> [Fecha de acceso: Noviembre 2015].
- [3] Primo, E. (1996), *Química Orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*, Tomo I, Barcelona, Universidad Politécnica de Valencia - Reverté.
- [4] Totten, G. editor (2003), *Fuels and lubricants handbook: Technology, properties, performance and testing*, USA, ASTM International.
- [5] PEMEX (1988). *El petróleo*, México, Edición conmemorativa, Petróleos Mexicanos.
- [6] Exxon Mobil (2015), *A simple guide to oil refining*, [En línea]. Disponible en: [http://www.exxonmobil.com/europe-english/files/simple\\_guide\\_to\\_oil\\_refining.pdf](http://www.exxonmobil.com/europe-english/files/simple_guide_to_oil_refining.pdf) [Fecha de acceso: Febrero 2016].
- [7] Zamora, J. (2013) *El petróleo, La refinación del petróleo* [En línea] Biblioteca Digital, Chile. Disponible en: <http://mediateca.cl/500/540/quimica/petroleo/refinacion%20del%20petroleo.htm> [Fecha de acceso: Febrero 2016].
- [8] SENER, (2016) *Conoce sobre el proceso de refinación del petróleo: Refinación* [En línea] Última actualización: Febrero 2016. Secretaría de Energía. Disponible en: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/6977/Refinacion\\_Web.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/6977/Refinacion_Web.pdf) [Fecha de acceso: febrero 2016].
- [9] Wauquier, J. (2004), *El refino del petróleo*, Traducción al español de R. Serrano, Madrid, Díaz de Santos.
- [10] Song, C., Ma. X, (2003), “New design approaches to ultra clean diesel fuels by deep hydrodesulfurization and deep dearomatization”, *Appl. Catal.*, vol. 41, pp 207-238

- [11] Fogler, S. (2008) *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*, 4ta edición, Traducción al español por M. Aguilar, México, Pearson Education -Prentice Hall.
- [12] Alonso, F., J. Gimeno, (1996) *Catálisis heterogénea*, Madrid, Universidad de Murcia.
- [13] Lecrenay, E., Sakanishi, Mochida I., (1997), “Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme”, *Catalysis Today*, Vol. 39, pp. 13-20
- [14] Raybaud, P., Kaztelan, S., Kresse, G. y Hafner, J. (1999) “Transition metals to sulfur binding energies relationship to catalytic activities in HDS: back with Sabatier with first principle calculations”, *Catalysis Today*, Vol. 50, pp. 629-636
- [15] Douglas B., McDaniel D.H., y Alexander J.J. (1994) *Conceptos y modelos de Química Inorgánica*, 2da edición, Barcelona, Reverté.
- [16] Ye, M., Winslow, D., Zhang, D., Pandey, R., y Khin Yap, Y. (2015) “Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>) Thin Films”, *Photonics*, vol. 2, pp. 288-307.
- [17] Bataille, F., Lemberon, J. L., Michaud, P., Perto, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, M., y Kastelan, S. (2000) “Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism” *J. Catal.*, Vol 191, pp. 409–22
- [18] Daage, M. y R. Chianelli (1994) “Structure function relations in molybdenum sulfide catalyst: the rim-edge model”, *J. Catal.*, vol 149, pp. 414-427.
- [19] Schuit, G. C., Gates B. C. (1973),” Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization”, *AIChE Journal*, vol. 19, pp. 417.
- [20] Voorhoeve R. J. H. (1971) “Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts” *J. Catal.*, vol. 23, 228-236
- [21] Topsøe, H, Candia, R., Clausen, B.S., y Topsøe, N. Y. (1983), “Role of promotor atoms in C-Mo and Ni-Mo catalyst”, *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 28, 1252-2

- [22] Skyum, L. (2005) *Next Generation*, Hydrocarbon Engineering, Junio 2005, [En línea] Disponible en: [http://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe\\_next\\_generation.ashx\\_.pdf](http://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_next_generation.ashx_.pdf) [Fecha de acceso: Febrero 2016].
- [23] Chorkendorff I. y J.W. Niemantsverdriet (2007), *Concepts of modern catalysis and kinetics*, 2nd, Alemania, Wiley-Vch.
- [24] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G, Chmelka, B, y Stucky, G. (1998), “Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom pores”, *Science*, Vol. 279, pp. 548-552
- [25] Kleitz, F. (2007), *Ordered Nanoporous Materials: Synthesis, Characterization and Functionalization Methods*, [En línea] The Nanoscience programme at the University of Bergen. Disponible en: <http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html> [Fecha de acceso: Febrero 2016]
- [26] Gutiérrez, O., Romero, K., Leocadio, E., Fuentes, G., Klimova, T. (2006) “Soportes SBA-15 modificados con Ti y Zr por injertado químico para catalizadores NiMo de HDS profunda”, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 5, No. 3, pp. 179-187.
- [27] Gutiérrez, O., (2009), *Efecto del soporte en las características y actividad del catalizador (Ni)Mo/ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 en HDS profunda*, Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México
- [28] Rayner, G., (2000), *Química Inorgánica Descriptiva*, 2da Edición, México, Pearson Education.
- [29] Mendoza, A. (2015), *Desarrollo de nuevos catalizadores bi- y trimetálicos NiMoW soportados en SBA-15 para HDS profunda*. Tesis de doctorado, México, UNAM.
- [30] Valencia, D. (2012), *Síntesis, caracterización y evaluación en hidrosulfuración profunda de catalizadores heterogéneos NiMo/SBA-15 modificados con ácido cítrico*, Tesis de doctorado, México, UNAM.
- [31] Vikas, N. (2013) *Self-assembled polymer nanocomposites and their networks*, Tesis de doctorado, Mumbai, India, University Institute of Chemical Technology.

- [32] Yongzhong, Z. Jaenicke, S. y Chuan, G. (2003). “Supported zirconium propoxide – A versátil heterogeneous catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction”. *J. Catal.*, Vol. 218, pp. 396-404.
- [33] Levine, I. (2004) *Fisicoquímica*, 5ta ed., Vol.1, Madrid, McGraw Hill
- [34] Smith, J. (1986), *Ingeniería de la cinética química*, Traducción al español por Eroles A., México, Compañía Editorial Continental.
- [35] García, J. (2003). *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*, Alicante, Publicaciones Universidad de Alicante.
- [36] Carballo, L. (2002) *Introducción a la catálisis heterogénea*, Bogotá, Universidad Nacional de Colombia.
- [37] Martín, J., (1990), *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, [En línea] Alicante, Universidad de Alicante. Disponible en web:  
[http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/4291/6/adsorcion\\_fisica\\_4.pdf](http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/4291/6/adsorcion_fisica_4.pdf) [Fecha de acceso: Febrero 2016]
- [38] Weber, R.S (1995), “Effect of local structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxides”, *Journal of Catalysis*, Vol. 151, pp. 470-474.
- [39] Skoog, D., F. James y S.R. Crouch. (2008) *Principios de análisis instrumental*, 6ta edición, Traducción al español por: M. Anzures, México, Cengage.
- [40] Centro de microscopia-Universidad de los Andes, (2012) “Microscopio Electrónico de Barrido”, [En línea] Colombia, Universidad de los Andes. Disponible en web:  
<https://investigaciones.uniandes.edu.co/index.php/en/centro-de-microscopia/microscopio-electronico-de-barrido-meb>, [Fecha de acceso: Febrero 2016]
- [41] Chen, S.Y., Lee, J.F y Cheng Soofin (2010) “Pinacol-type rearrangement catalyzed by Zr-incorporated SBA-15”, *Journal of Catal.*, vol. 270, pp 196-205.
- [42] Perry S. (2009) *Layered state solid lubricants. Surface, science and nanotribology* [En línea] Disponible en: <http://nanotribology.mse.ufl.edu/index.html> [Fecha de acceso: Marzo 2016]

[43] Mendoza, J. A., Robles, F. y Klimova, T. (2015) “ Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalyst prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes”, *Catal. Today*, vol. 250, pp 47-59.