



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**“Efecto del soporte en catalizadores NiMoW y CoMoW
para hidrosulfuración profunda”**

Tesis

**Que para obtener el título de
Ingeniero Químico**

Presenta

Uriel Amador Márquez López



Ciudad Universitaria, Cd.Mx.,

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

VOCAL: Profesor: Ma. Guadalupe Lemus Barajas

SECRETARIO: Profesor: Juvenal Flores de la Rosa

1er. SUPLENTE: Profesor: Milton Thadeu Garcia Medeiros de Oliveira

2do. SUPLENTE: Profesor: Anna Kozina

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 222, edificio de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

SUSTENTANTE:

Uriel Amador Márquez López

Índice

Tabla de abreviaturas	1
1. Introducción.....	4
2. Antecedentes.....	8
2.1 Petróleo y compuestos azufrados.....	8
2.2 Hidrotratamiento.....	9
2.3 Hidrodesulfuración.....	10
2.4 Reacciones de HDS de compuestos azufrados	11
2.5 Catalizadores de HDS.....	15
2.6 Soporte de SBA-15.....	18
2.7 Fase activa y promotor	20
2.8 Nuevos materiales para HDS: catalizadores trimetálicos	24
3. Objetivo.....	27
3.1 Objetivos particulares.....	27
4. Desarrollo experimental	28
4.1 Síntesis de soporte SBA-15	28
4.2 Modificación de soporte SBA-15 con Zr.....	29
4.3 Síntesis de catalizadores.....	29
4.4 Caracterización de soportes y catalizadores.....	31
4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	32
4.5.2 Fisisorción de nitrógeno	33
4.5.3 Difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos	38
4.5.4 Reducción a temperatura programada (TPR).....	42
4.5.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)	43
4.5.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	45
4.5.7 Evaluación de la actividad de los catalizadores	46
5. Resultados	49
5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	49
5.2 Fisisorción de nitrógeno.....	49
5.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)	54
5.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX de polvos).....	56

5.5 Reducción a temperatura programada (TPR).....	58
5.6 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).....	64
5.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	66
5.8 Actividad catalítica	70
5.8.1 Constante de rapidez.....	72
5.8.2 Selectividad	73
6. Análisis de resultados	76
6.1 Efecto del soporte.....	76
6.2 Efecto del promotor	78
6.3 Esquema general sobre el desempeño de los catalizadores comparados	79
7. Conclusiones	81
Bibliografía.....	83
ANEXO A. Cálculo para la preparación de catalizadores.....	90
ANEXO B. Cálculo de consumo de H ₂ por los catalizadores	93
ANEXO C Determinación de la energía de borde de absorción.....	95
ANEXO D Cálculo de la constante de rapidez	96

Tabla de abreviaturas

4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
α	Grado de reducción de especies oxidadas
δ	Espesor de la pared de SBA-15 [Å]
a_0	Parámetro de celda de SBA-15 [Å]
AC	Ácido cítrico
API	Instituto Estadounidense del Petróleo
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
CMWS	Catalizador de Mo y W promovido por Co y soportado en SBA-15
CMWZ	Catalizador de Mo y W promovido por Co y soportado en Zr-SBA-15
d_{100}	Distancia interplanar del plano (1 0 0) de SBA-15 [Å]
D_{ads}	Diámetro de poro de adsorción
DBT	Dimetildibenzotiofeno
DCH	Diciclohexilo
D_{des}	Diámetro de poro de desorción
DMBF	Dimetilbifenilo
DMDCH	Dimetildiciclohexilo
DRS UV-Vis	Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (Diffuse Reflectance Spectroscopy Ultraviolet-Visible).
DRX	Difracción de rayos X
DRX a.b.	Difracción de rayos X de ángulos bajos
DSD	Desulfuración directa
E_g	Energía de borde de absorción [eV]
HDM	Hidrodeshmetalización
HDN	Hidrodeshnitrogenización
HDO	Hidrodeshoxigenación
HDS	Hidrodeshsulfuración

HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
HID	Hidrogenación
HMA	Heptamolibdato de amonio
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
HXA	Hidróxido de amonio
IEA	Agencia Internacional de Energía (por sus siglas en inglés de: International Energy Agency)
IUPAC	Por sus siglas en inglés de International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Por sus siglas en inglés de Joint Committee on Powder Diffraction Standards
k	Coefficiente de rapidez de reacción [$L \cdot g \cdot cat^{-1} \cdot s^{-1}$]
MCHT	Metilciclohexiltolueno
MCM-41	Siglas en inglés de Mobil Composition of Matter
MTA	Metatungstato de amonio
NCo	Nitrato de cobalto
NEBULA	Por sus siglas en inglés de New Bulk Activity
NMWS	Catalizador de Mo y W promovido por Ni y soportado en SBA-15
NMWZ	Catalizador de Mo y W promovido por Ni y soportado en Zr-SBA-15
NNi	Nitrato níqueloso
OPEP	Países Exportadores de Petróleo
P123	Copolímero Pluronic P123
S_μ	Área superficial de microporo
SBA-15	Siglas en inglés de Santa Barbara Amorphous No. 15
S_{BET}	Área superficial específica [$m^2 \cdot g^{-1}$]
SEDEMA	Secretaría del Medio Ambiente
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SMART	Por sus siglas en inglés de Sulfur Minimization by ART
STARS	Por sus siglas en inglés de Super Type II Active Reaction Sites

TEOS	Tetraetilortosilicato
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
TPR	Reducción a Temperatura Programada (Temperature Programmed Reduction)
TRC	Tubo de rayos catódicos
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
V_μ	Volumen de microporos [cm ³ /g]
V_p	Volumen de poro [cm ³ /g]
ZMCM	Zona Metropolitana de la Ciudad de México
Zr-SBA-15	Soporte de sílice SBA-15, modificado con Zr

1. Introducción

El petróleo, como el carbón o el gas natural, es un combustible fósil, cuyas características y composición varían en función de su origen geológico y geográfico. En general, está conformado por una mezcla de hidrocarburos (compuestos formados por carbono e hidrógeno) y pequeñas cantidades de compuestos con distintos elementos dentro de su estructura [1].

Actualmente, el petróleo es la fuente de energía más utilizada en el mundo. Según la Agencia Internacional de Energía (IEA), más del 30% de la energía primaria en el mundo se basa en el aprovechamiento de este recurso, seguida por el uso de carbón y gas natural, siendo el sector de transporte el principal demandante de estos recursos energéticos [2]. De acuerdo con la Organización de Países Exportadores de Petróleo – OPEP, la demanda global del petróleo durante el año 2014 se incrementó en 1.38%, es decir, se requirieron 92.7 millones de barriles de petróleo para satisfacer las necesidades energéticas diarias [3].

En México, cerca del 88% de la energía que se consume proviene del petróleo. Los principales productos de este recurso no renovable son la gasolina y el diésel. Los sectores que utilizan combustibles provenientes del petróleo en mayor cantidad son el sector de transporte y el industrial (58.8 % y 25.2 % de la producción total, respectivamente) [4]. A pesar de que la demanda nacional de petróleo ha aumentado casi 2.3% en los últimos años, la producción del crudo ha disminuido gradualmente; del año 2014 al 2015 presentó una baja del 6.7 %, hasta ser de 2 177 mb/d durante el mes de abril del 2016 [5].

El petróleo mexicano se divide en tres tipos, según los grados API que posee (clasificación desarrollada por el Instituto Americano del Petróleo para el comercio de crudos): Olmeca – crudo superligero (39.3 grados API); Itsmo - ligero (33.6 grados API); y Maya - pesado (22 grados API). Esta clasificación se complementa con la adición del contenido de azufre que poseen los crudos: el crudo tipo Maya posee la mayor concentración, 3.3% en peso; seguido por el Itsmo, 1.3% en peso, y por último el Olmeca, con 0.8% en peso de S [6].

De los tres tipos de petróleo mexicano, la producción del crudo tipo Maya es mayor que la de los demás crudos, lo cual representa un gran problema por el alto contenido de compuestos azufrados. Durante el mes de abril de 2016 la producción de este tipo de petróleo fue de 1 086 mb/d, de un total de 2 177 mb/d (50% de la producción total nacional) [7].

La presencia de compuestos azufrados dentro de los productos petrolíferos es perjudicial para la salud y el medio ambiente. Adicionalmente, en los vehículos automotrices, la existencia de compuestos azufrados en los combustibles provoca corrosión en partes del motor. Asimismo, sus emisiones, junto con las provenientes de industrias y otros comercios, contienen óxidos de azufre.

Existe un interés particular en disminuir las emisiones de óxidos de azufre (SO_2 y SO_3) a la atmósfera. El dióxido de azufre, al oxidarse en esta capa gaseosa, forma el trióxido de azufre, el cual promueve la formación de ácido sulfúrico. Este ácido, junto con otros ácidos como el nítrico (originado por óxidos de nitrógeno, también producidos en la combustión de la gasolina), reaccionan con la humedad atmosférica y producen la lluvia ácida. El daño que causan SO_x y NO_x sobre el hombre se concentra en el aparato respiratorio, favoreciendo enfermedades como asma, enfisema, bronquitis crónica, etc.; en el medio ambiente, la lluvia ácida dificulta la síntesis de la clorofila en la vegetación, interfiriendo en el proceso de fotosíntesis, afectando el crecimiento de sus tejidos, etc. [1, 8].

Uno de los puntos urbanos donde se concentra el mayor problema ambiental, causado por el consumo de petrolíferos, es La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). El aumento demográfico: más de 19 millones de personas; las condiciones geográficas: rodeada por montañas superiores a 3000 m de altura (con excepción del norte, desde donde fluyen las corrientes moderadas de viento durante la mayor parte del año); y climáticas: templado, temperatura promedio; son factores que han agravado la contaminación atmosférica en esta parte del país [8].

La creciente inquietud de la sociedad por el estado del medio ambiente y la competencia por la exportación de productos derivados del petróleo de mejor calidad entre los distintos países, ha exigido al gobierno mexicano, tomar medidas para que las actividades relacionadas al petróleo se realicen buscando el mínimo deterioro al entorno y con una mejor calidad de sus productos, a fin de conseguir un mejor nivel de vida de la población.

En el informe acerca de la calidad del aire en la Ciudad de México del año 2014, elaborado por la SEDEMA, se señala que a pesar de que los niveles de SO_2 se han reducido por el uso de combustibles con menor contenido de azufre, la ZMCM aún excede los valores de los estándares de este compuesto expresados en la U.S. EPA y en la guía de la OMS [11]. Para minimizar el impacto ambiental negativo de los altos niveles de contaminantes en los crudos, se han generado instrumentos legales [8].

Por ejemplo, en la norma oficial mexicana NOM-022-SSA1-2010 se establecen los criterios para evaluar la calidad del aire con respecto al SO_2 . En ésta se estipula que la concentración de SO_2 para la protección de salud de la población no debe rebasar el límite de 0.110 ppm promedio en 24 horas una vez al año, o 0.025 ppm en su promedio anual [9]. De la misma forma, en la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 se especifican las concentraciones máximas de azufre que deben contener los combustibles fósiles. Por ejemplo, el nivel de azufre total en el diésel no debe sobrepasar las 15 ppm, en el gas licuado de petróleo (gas LP) las 140 ppm, y en la gasolina las 80 ppm para la gasolina tipo Premium y Magna [10].

Con el fin de separar del petróleo los componentes útiles y obtener productos adecuados se realiza la refinación. El hidrotratamiento forma parte de la refinación y es la actividad destinada a limpiar las fracciones del petróleo de impurezas como: azufre, nitrógeno, compuestos oxigenados, clorados y aromáticos, ceras y metales pesados; utilizando hidrógeno a distintas temperaturas y presiones, en presencia de diversos catalizadores. Generalmente, el tipo de catalizador se

selecciona dependiendo del grado de hidrotratamiento y del tipo de impureza que se desea eliminar [12].

La eliminación de los compuestos de azufre ha constituido durante largo tiempo una parte importante de la práctica de refinería. Los compuestos azufrados pueden presentarse en forma inorgánica como: sulfuro de hidrógeno, H_2S ; sulfuro de carbonilo, COS ; o también formando parte de moléculas orgánicas como: sulfuros, intercalándose en una cadena saturada; disulfuros, presentes en fracciones ligeras; tioles o mercaptanos (en fracciones de bajo punto de ebullición); tiofeno y compuestos tiofénicos de mayor peso molecular (en fracciones más pesadas) [1].

El proceso de hidrodesulfuración (HDS), constituye una primera alternativa para la reducción de contenido de azufre en el crudo. En HDS se emplean catalizadores con base en metales de transición como molibdeno, tungsteno, cobalto y níquel, los cuales son capaces de soportar temperaturas y presiones altas [12]. En general, el proceso de HDS convencional tiene buenos rendimientos en la remoción de tioles, sulfuros y sulfuros cíclicos, pero presenta rendimientos bajos en la eliminación de algunos tiofenos y sus derivados, como los dibenzotiofenos. Debido a ello, uno de los principales retos de la HDS profunda es lograr una mayor remoción de compuestos dibenzotiofénicos altamente refractarios, en especial de los alquil-sustituidos como el 4,6-dimetilbenzotiofeno.

El presente trabajo de tesis fue realizado con el fin de desarrollar nuevos catalizadores que sean capaces de cumplir con las regulaciones ambientales actuales, y cuya actividad y selectividad en la reacción de HDS sean mejores en comparación con los catalizadores convencionales soportados en alúmina. Se sintetizaron cuatro catalizadores trimetálicos, con W y Mo como la fase activa y Ni o Co como promotor, en condiciones de pH básico; los cuales fueron evaluados en el proceso de hidrodesulfuración simultánea de dibenzotiofenos. La fase activa se depositó en los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15 (SBA-15 modificada ZrO_2), para poder estudiar el efecto que tiene el soporte en el proceso de HDS, comparándolo con otros catalizadores similares creados recientemente.

2. Antecedentes

2.1 Petr6leo y compuestos azufrados

El petr6leo es una mezcla de hidrocarburos (compuestos formados por 6tomos de hidr6geno y carbono en diferente relaci6n) que se diferencian entre s3 por sus caracter3sticas f3sicas y qu3micas como masas moleculares y puntos de ebullici6n. Seg6n el tipo de enlaces que existen entre los 6tomos de carbono, los hidrocarburos pueden clasificarse en: 1) hidrocarburos saturados: mol3culas que est6n formadas por enlaces sencillos entre carbonos, que pueden ser parafinas o naftenos, 2) hidrocarburos insaturados: compuestos con menor cantidad de H que los compuestos anteriores y que contienen enlaces m6ltiples (dobles y/o triples), 3) hidrocarburos arom6ticos: son compuestos c3clicos formados principalmente por los anillos benc3nicos [12].

A pesar de que los principales componentes del crudo son hidrocarburos, tambi6n existen, en menor proporci6n, compuestos org6nicos que contienen 6tomos de azufre, ox3geno, nitr6geno o, en cantidades a6n menores, metales como vanadio, n3quel, hierro y cobre [12, 13].

La cantidad de azufre en el petr6leo var3a de 0.04 % a 5 % peso. Este hetero6tomo puede encontrarse en su forma elemental S; como sulfuro de hidr6geno H₂S; sulfuro de carbonilo, COS; o formando parte de mol3culas org6nicas tales como: tioles (mercaptanos), formados por un grupo alquilo y un grupo –SH al final (R-SH); sulfuros, disulfuros o sulfuros c3clicos, donde el 6tomo de S se posiciona en la mol3cula en lugar de uno o m6s 6tomos de C; y mol3culas m6s complejas como: tiofenos, benzotiofenos o dinaftotiofenos, etc., en los que el azufre sustituye los 6tomos de carbono del anillo arom6tico [12,14].

La presencia de los compuestos con azufre en los productos petroleros, como en la gasolina y el di3sel resulta perjudicial para los veh3culos. Estos compuestos son corrosivos en los motores, disminuyen el 3ndice de octano y cetano, y envenenan el convertidor catal3tico. Adem6s, la combusti6n de combustibles que contienen

azufre origina la formación de SO_2 y SO_3 que, al reaccionar con el agua, producen ácido sulfúrico y sulfuroso diluido, dando lugar a la lluvia ácida [13,14].

2.2 Hidrotratamiento

Para separar los componentes útiles del crudo en fracciones y ajustar las características de éstas a las necesidades del producto esperado, se realiza un conjunto de procesos llamado: refinación.

La refinación inicia con la destilación atmosférica. Los productos provenientes de esta actividad, según su composición y el producto que se desee obtener, continúan con alguno de los siguientes procesos: destilación de vacío, reformación catalítica, desintegración catalítica, alquilación, pirolisis, hidrotratamiento, concentración de gas, entre otros [12,15].

El proceso de hidrotratamiento se realiza en presencia de un catalizador y consiste en adicionar hidrógeno ($\text{H}_{2(g)}$) a las fracciones del petróleo para inducir reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, es decir, saturar los compuestos aromáticos y eliminar los heteroátomos no deseados. Las reacciones que se desarrollan en este tratamiento consisten en: 1) eliminar heteroátomos (como S, N, etc.) y metales; 2) saturar mono y diolefinas, y producir parafinas y naftenos; 3) hidrogenar compuestos no aromáticos y generar también naftenos; 4) hidrogenar compuestos aromáticos policíclicos para originar naftenos y así saturar los anillos aromáticos o sólo reducirlos a un anillo aromático en la molécula.

Según el elemento que elimina, el tratamiento puede ser: hidrodeshulfuración, HDS, que consiste en eliminar azufre de los compuestos azufrados para formar H_2S ; hidrodeshnitrogenización, HDN, cuando se elimina nitrógeno de los compuestos nitrogenados en forma de amoníaco (NH_3); hidrodeshoxigenación, cuando se trata de erradicar al átomo de oxígeno e hidrodeshmetalización (HDM) cuando eliminan metales como Ni, V, etc.

En la figura 1 se muestra un esquema sencillo de la mayoría de los procesos de hidrotratamiento, el cual contiene calentador y equipo de intercambio de calor; un

reactor de lecho fijo; una sección separadora de gas y líquido; un sistema de reciclaje de H₂ y un separador o estabilizador del producto líquido.

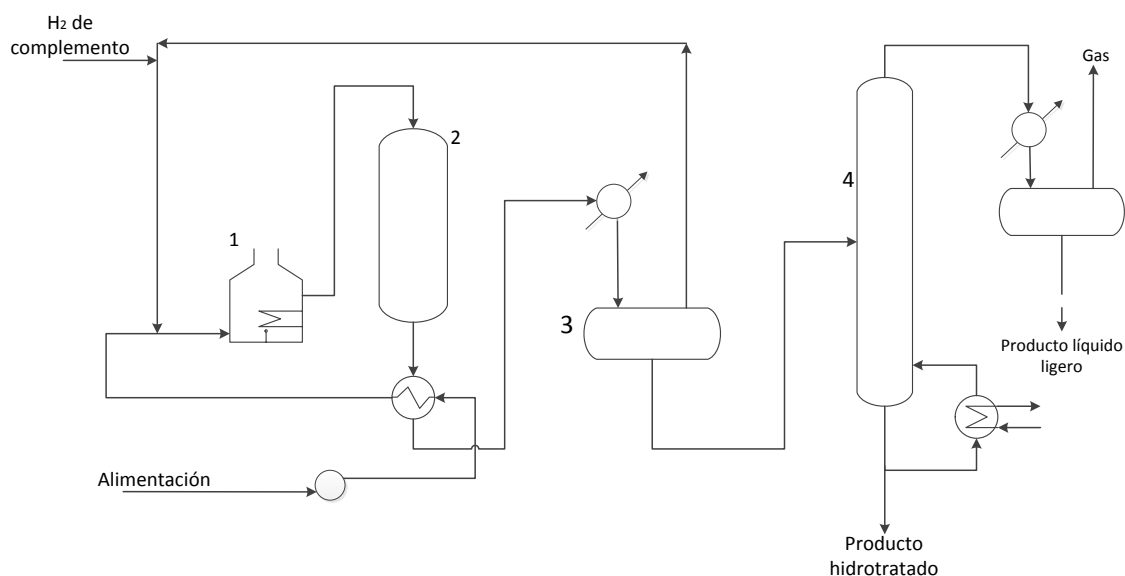


Figura 1. Esquema típico de una planta de hidrotratamiento: 1. calentador, 2. reactor, 3. separador, 4. agotador.

Los compuestos azufrados más relevantes para su remoción y que representan un punto de enfoque para el proceso de hidrodesulfuración profunda, son los compuestos de azufre refractarios. Este tipo de compuestos son más resistentes para reaccionar y se caracterizan por tener un alto punto de ebullición y peso molecular.

2.3 Hidrodesulfuración

El proceso de hidrodesulfuración consiste en la reacción entre H₂ y los compuestos azufrados, en presencia de un catalizador, para producir sulfuro de hidrógeno (H₂S) y un hidrocarburo desulfurado, a presiones y temperaturas elevadas, 10-210 kg/cm² y 290-450 °C.

El proceso común de HDS, figura 2, inicia mezclando las fracciones del petróleo a desulfurar con una corriente de H₂ de recirculación. La corriente resultante se precalienta antes de entrar a un reactor de lecho empacado. El flujo de salida del reactor está compuesto por dos fases, las cuales son separadas en condiciones

de P y T menores a las del reactor. La fase líquida contiene los hidrocarburos líquidos desulfurados. La fase gaseosa se depura y/o purga para separar sus componentes: gas de reciclaje, hidrocarburos gaseosos ligeros y H₂S. La corriente de gas de reciclaje se mezcla con una corriente de H₂ nuevo de repuesto, que se comprime a presiones mayores a la del reactor y se une a la corriente de alimentación del crudo del petróleo.

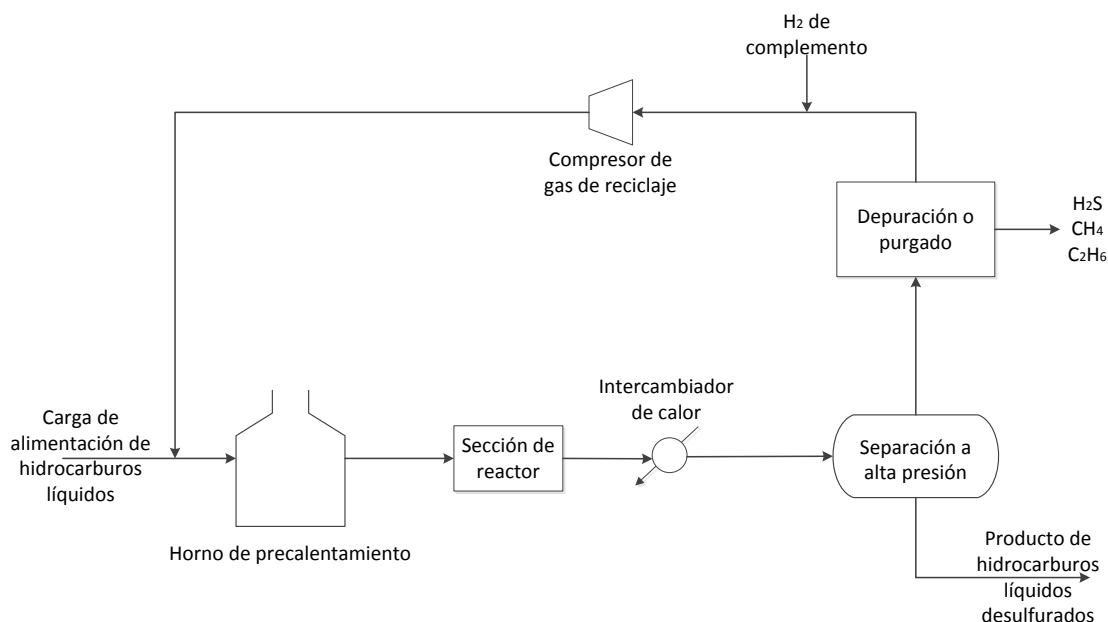


Figura 2. Diagrama del proceso convencional de hidrodesulfuración.

Con el fin de conseguir velocidades altas de reacción de desulfuración, el hidrógeno gaseoso ingresa al reactor con una presión parcial elevada, la cual es conseguida al ingresar la corriente de H₂ con una velocidad mayor que los demás componentes (más rápida que la de su consumo). El flujo de reciclaje, se compone del H₂ que no reaccionó y que fue enfriado para extraer hidrocarburos (recuperado en el separador); y de una corriente de H₂ “nuevo” que complementa la corriente [15].

2.4 Reacciones de HDS de compuestos azufrados

En el proceso de HDS, los compuestos de azufre reaccionan a distintas velocidades para formar H₂S e hidrocarburos sin azufre. Adicionalmente, en el proceso de hidrodesulfuración también pueden reaccionar algunas moléculas que

contienen oxígeno y nitrógeno en su estructura (con mayor y menor velocidad que los compuestos azufrados, respectivamente).

En la figura 3 se observan los principales compuestos azufrados presentes en el petróleo, sus reacciones con H_2 y su nivel de reactividad. Los compuestos en los que es más fácil la remoción del azufre, son los mercaptanos, la facilidad disminuye en los sulfuros y disulfuros; y finalmente los tiofenos presentan una dificultad de remoción de S. La reactividad de las especies que integran este grupo disminuye aún más al aumentar la cantidad de los anillos aromáticos que presentan (los menos reactivos son los alquil-dibenzotiofenos y los más reactivos son los tiofenos y benzotiofenos). En moléculas refractarias con S (como los alquil-dibenzotiofenos), resulta más difícil la remoción del azufre porque los enlaces C-S son más estables, lo que provoca que se necesiten condiciones más severas para realizar una desulfuración [16].

REACTIVIDAD

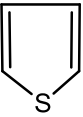
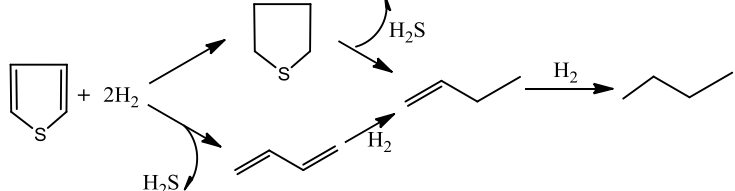
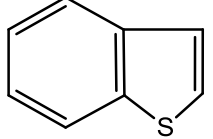
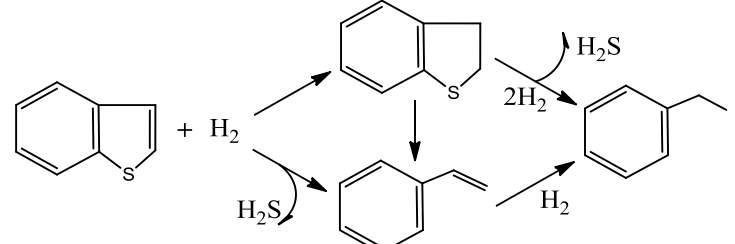
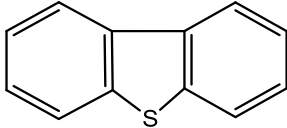
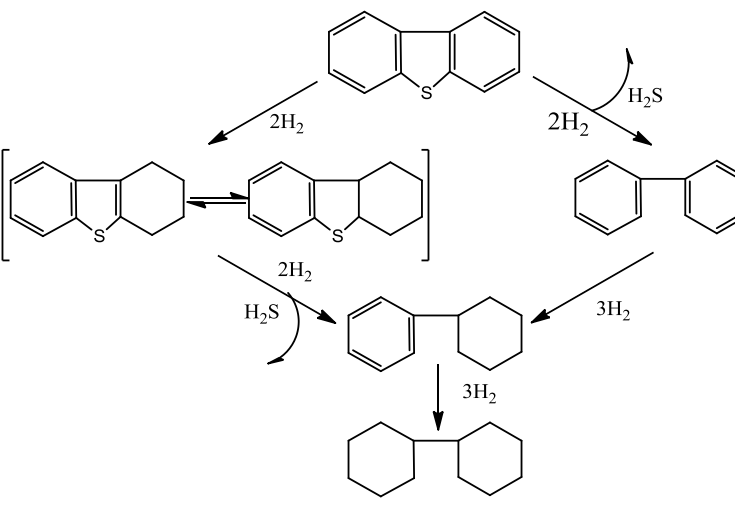
Estructura química	Reacción característica
$R-SH$ Tioles	$R-SH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$
$R-S-S-R'$ Disulfuros	$R-S-S-R' + 3H_2 \rightarrow RH + R'H + 2H_2S$
$R-S-R'$ Sulfuros	$R-S-R' + 2H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$
 Tiofenos	
 Benzotiofenos	
 Dibenzotiofenos	

Figura 3. Reacciones y grado de reactividad de compuestos orgánicos que contienen azufre [16].

El presente trabajo de investigación se enfocó en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT) y del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), los cuales

fueron elegidos por el grado de complejidad para eliminar de su molécula al átomo de azufre.

Las rutas de reacción de hidrodesulfuración, de los compuestos azufrados seleccionados son: la desulfuración directa (DSD) y la hidrogenación (HID). La primera de ellas consiste en la eliminación directa del azufre de la molécula, rompiendo los enlaces C-S y sustituyéndolos por enlaces C-H. En la ruta HID, se saturan los dobles enlaces con H antes de remover el azufre de la molécula. En las figuras 4 y 5, se presentan las rutas de reacción de las moléculas de DBT y del 4,6-DMDBT, respectivamente.

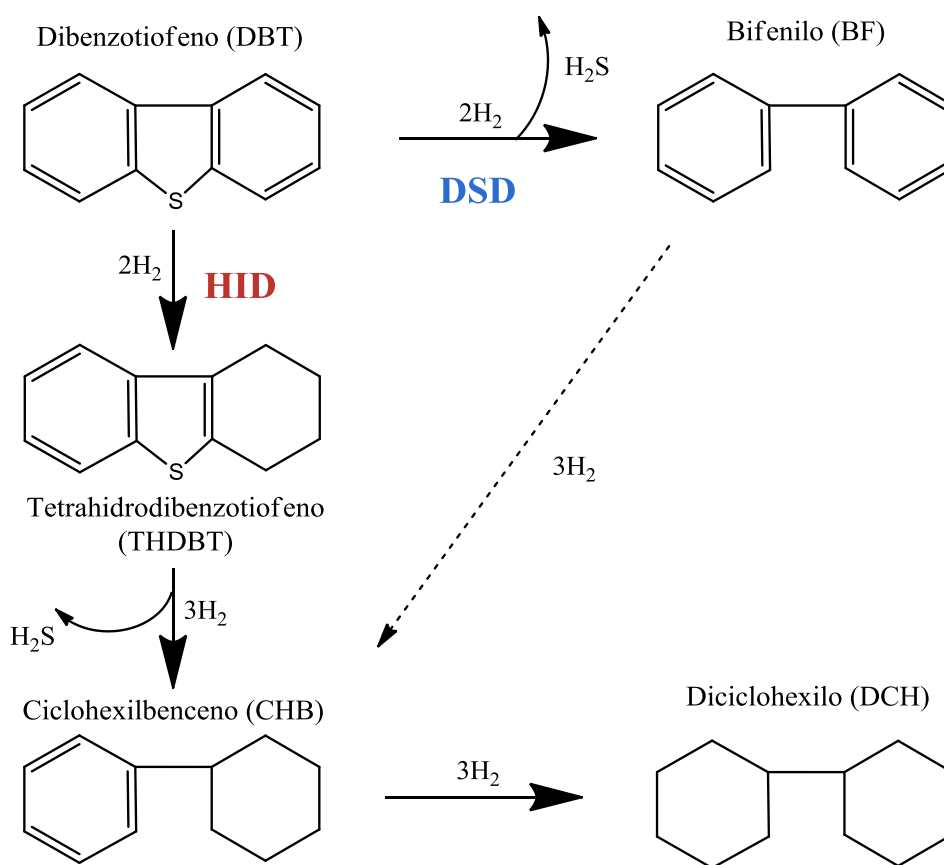


Figura 4. Esquema de reacción de HDS del compuesto DBT.

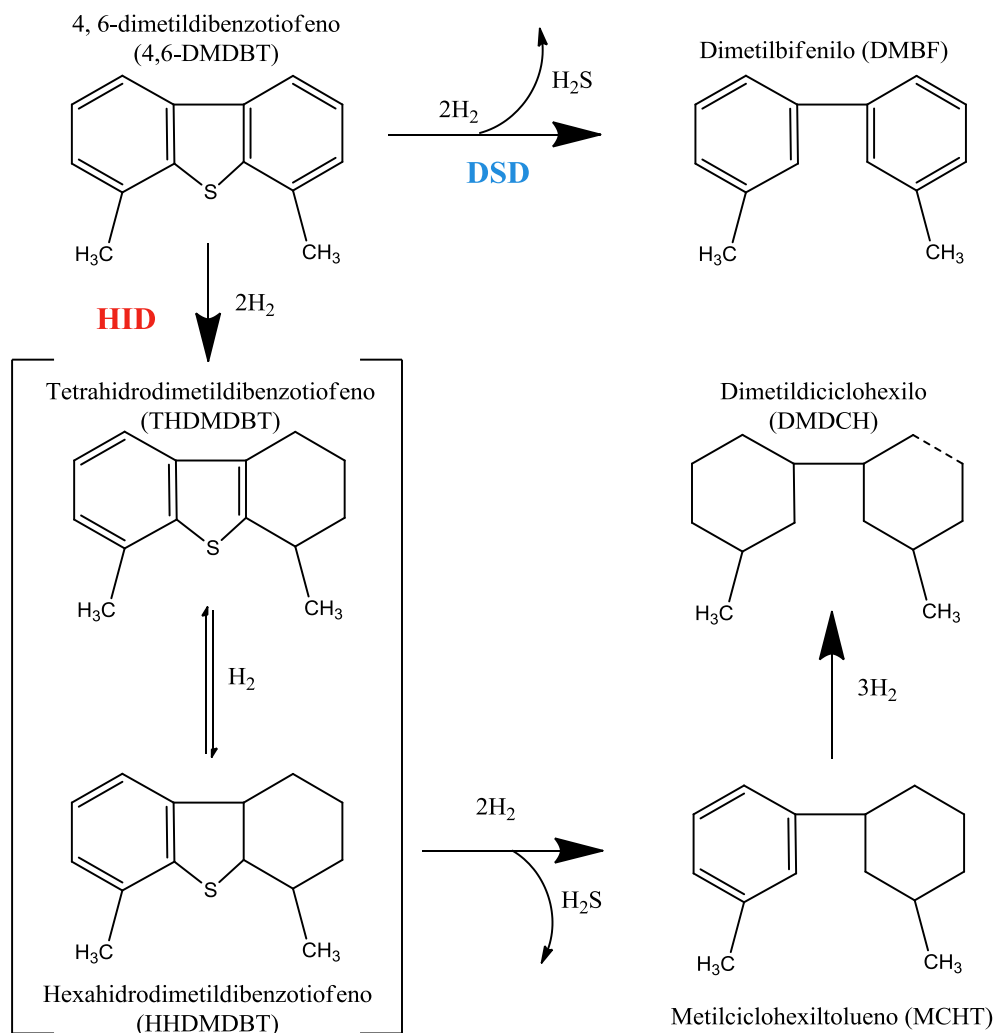


Figura 5. Representación de las rutas de reacción DSD e HID del 4,6-DMDBT.

Las características del catalizador que se usa en la hidrodeshulfuración determinan la ruta principal de reacción. Según el catalizador que se utilice será el producto principal que se obtenga: para la reacción de DBT puede ser BF o DCH (por la ruta DSD e HID, respectivamente). Con respecto al 4,6-DMDBT, el producto principal puede ser MCHT o DMDCH, ya que la ruta de reacción que se prefiere es HID.

2.5 Catalizadores de HDS

El uso de los catalizadores, en HDS o en otros procesos, provee un mecanismo de reacción alternativo que es energéticamente favorable. Los catalizadores son

capaces de modificar la rapidez de una reacción sin afectar su equilibrio termodinámico, debido a que promueven un camino o ruta de reacción adicional al que se tenía sin su utilización. Los catalizadores, además, influyen en la selectividad de las reacciones químicas, lo cual permite la obtención de productos deseados [17,18].

En el proceso de HDS, los catalizadores más comunes son sólidos. La elección del catalizador depende de las propiedades que presenta: actividad, selectividad y estabilidad.

- **Actividad:** corresponde a la rapidez con la que se lleva a cabo la reacción en presencia del catalizador. Este parámetro se puede considerar en términos cinéticos, dependientes de la concentración y de las condiciones a las que se desarrolla la reacción (condiciones del reactor, P y T).
- **Selectividad:** se refiere a la cantidad obtenida del producto deseado, en relación a la cantidad de reactivos que reaccionaron para lograrlo y de los demás productos que se obtienen de la reacción. Dicha medida también ofrece información sobre la ruta de reacción favorecida con el uso de algún catalizador.
- **Estabilidad:** el tiempo de vida de los catalizadores en un reactor industrial, determinada por factores del entorno y por sus mismos componentes. Esto depende de la facilidad con la que pueden descomponerse o envenenarse, así como qué tan factible es regenerarlo antes de ser reemplazado [19].

Los catalizadores de HDS pueden ser mono-, bi-, o trimetálicos, soportados o másicos. La diferencia para preferir uno de otro recae en la selectividad, actividad y estabilidad en las condiciones a las que se maneja. Además, debido a que la reacción para remover el azufre ocurre en la interfase fluido-sólido, un objetivo en la síntesis de los catalizadores es desarrollar un área de interfase extensa, de tal manera que sea posible alcanzar una rapidez de reacción significativa.

Los catalizadores soportados se usan ampliamente en el proceso de HDS. Una de las ventajas más importantes de los catalizadores soportados, frente a los

catalizadores másicos (formados solamente por una fase activa), es que en ellos se utilizan solamente pequeñas cantidades de metales activos depositadas sobre la superficie (lugar donde se llevan a cabo los fenómenos de difusión, adsorción y reacción de las partículas azufradas y desorción de los compuestos orgánicos libres de S), lo cual provoca que el precio de los catalizadores másicos sea superior que el de los soportados. Básicamente, los catalizadores soportados de HDS están formados por tres componentes: fase activa, promotor y soporte.

La fase activa es el principal componente de un catalizador, ya que influye directamente en la actividad catalítica. Los elementos que la constituyen interactúan con los compuestos que se quieren eliminar, en este caso el azufre. En los catalizadores de HDS, la fase activa está constituida por metales de transición, que se encuentran presentes en forma de sulfuros, nitruros y carburos; y en mayor proporción que los promotores. Los metales más utilizados como fase activa, para realizar el hidrotratamiento, son Mo y W en su estado sulfurado (MoS_2 y WS_2) [20].

Promotor: si bien este componente de manera individual no interviene directamente en la reacción, en pequeñas cantidades es capaz de mejorar el desempeño del catalizador. En el caso de HDS, su adición sí produce un efecto positivo en la actividad catalítica. Se desea que estas sustancias sean capaces de aportar dos tipos de características a la fase activa: texturales (dispersión de los cristales en la superficie para evitar pérdida de superficie activa) y estructurales (modificación de la composición química del catalizador e inhibición de reacciones no deseadas) [21]. Los promotores más utilizados en catalizadores de HDS son Ni y Co, por su buen desempeño en ambas propiedades.

Los soportes son los materiales sobre los cuales se depositan los dos componentes anteriores. Estos materiales son capaces de influir en la actividad y selectividad catalítica. Cada soporte, según su composición química, presenta una débil o fuerte interacción con la fase activa, la cual determina el grado de dispersión y la morfología de las especies que componen al catalizador, de aquí el interés por obtener materiales que favorezcan una buena relación entre la fase

activa y los promotores; y que posean características texturales que se ajusten a las propiedades de las sustancias azufradas que se deseen eliminar [18].

Algunos soportes comunes para HDS son los óxidos de aluminio, gel de sílice, MCM-41, MgO, TiO₂, ZrO₂, aluminosilicatos, zeolitas, carbón activado o cerámicos [19]. En el proceso de HDS se han utilizado con mayor frecuencia catalizadores con soporte de γ -alúmina y de sílice, como el SBA-15 (con área superficial de 160-300 y 700-1000 m²/g, respectivamente). Estos materiales han sido modificados con ciertos metales de transición para mejorar su comportamiento catalítico, manteniendo su estabilidad mecánica [13].

2.6 Soporte de SBA-15

Los materiales SBA son materiales mesoporosos ordenados, compuestos por SiO₂. Sus características estructurales y su buena estabilidad térmica los hacen atractivos para la reacción de HDS. De la familia de estos materiales, los soportes SBA-15 se caracterizan por poseer un arreglo de poros hexagonal uniforme, una elevada área superficial, 700-1000 m²/g; poros de tamaño grande (46-89 Å de diámetro) y un espesor de pared de 31-64 Å [22].

Las características físicas del SBA-15 (área superficial y diámetro de poro), dependen de la metodología con la que se sintetizan. En el presente trabajo de investigación se trabajó según la metodología descrita previamente por Zhao y col. [23]. Este procedimiento, figura 6, inicia con la formación de micelas esféricas de un tensoactivo copolimérico de tres bloques. A medida que se incrementa la concentración de tensoactivo, estas micelas esféricas dan lugar a micelas cilíndricas que al agruparse construyen la estructura hexagonal característica [24]. Una vez formada esta organización, se añade el precursor de sílice TEOS (tetraetilortosilicato, el cual se adhiere a la estructura hexagonal anterior, formando cadenas Si-O-Si-O. Por último, se calcina al producto con el fin de eliminar el tensoactivo almacenado en el interior de los poros y, de este modo, se obtiene un material con estructura uniforme de poros cilíndricos en arreglo hexagonal.

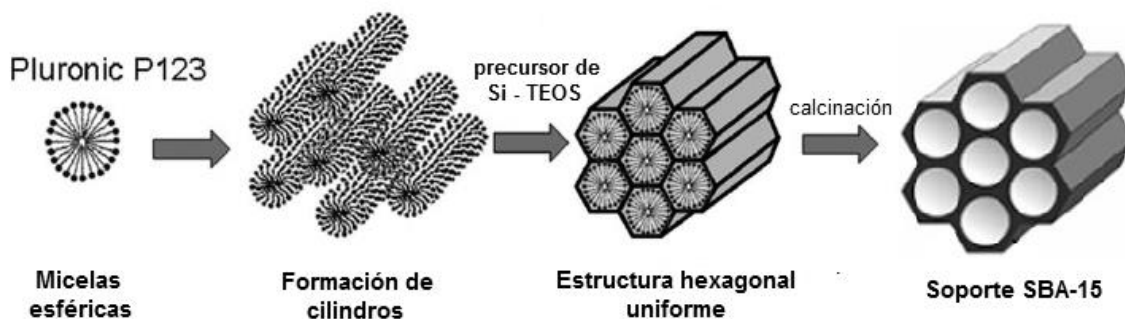


Figura 6. Síntesis de soporte SBA-15.

A pesar de que existen otros materiales porosos con una estructura hexagonal uniforme, como el MCM-41 (soporte mesoporoso con base en sílice cuyo diámetro de poro mide entre 1.5 y 10 nm [25]), el SBA-15 brinda mejores opciones para su aplicación. La estabilidad a temperaturas elevadas, menor costo y viabilidad de dispersar los metales que soporta son propiedades que hacen de éste, un soporte adecuado para la reacción de HDS profunda.

Recientemente, con el fin de conseguir soportes con mejores características, se han realizado modificaciones a los materiales SBA-15 con algunos metales, como Al, Zr y Ti, que también sirven como soportes de catalizadores de HDS. Si bien, estas modificaciones no generan cambios en el arreglo de poros del soporte, mejoran la dispersión de las especies depositadas y favorecen la presencia de cierto tipo de especies metálicas de la fase activa, lo cual mejora su rendimiento para remover azufre de los compuestos azufrados [26].

Específicamente, se ha demostrado que al injertar zirconia al soporte de sílice, el óxido de Zr se incorpora a la superficie del soporte formando una monocapa. Las especies de Zr^{4+} , depositadas en el soporte, favorecen la interacción con ellos y las especies de la fase activa de carácter ácido, como el Mo, debido a que el heteroátomo añadido a la superficie produce un incremento en la basicidad del soporte [27].

2.7 Fase activa y promotor

La fase activa resulta de gran importancia para el desarrollo de un catalizador, ya que las especies elegidas para emplearse en la hidrodeshidrosulfuración delimitan el avance de reacción y la ruta principal de reacción. Los sulfuros de Mo y W (MoS_2 y WS_2) han sido las especies de mayor preferencia para hidrodeshidrosulfuración. La combinación de MoS_2 o WS_2 con promotores como Ni o Co han demostrado buena actividad en esta reacción, incluso la combinación de Ni con W, cuando se pretende favorecer la ruta de hidrogenación [22]. Los sulfuros de Mo y W generan un buen desempeño en la remoción de azufre y, de manera adicional, representan bajo costo para su incorporación en los catalizadores, a diferencia de algunos otros metales de transición (Ru, Os, Ir, Rh, Re, etc.) que tienen un mejor desempeño catalítico, pero no ofrecen ventajas económicas ni ambientales en su aplicación [28].

A pesar de que trabajar con sulfuros como fase activa conlleva a actividades de reacción menores que las obtenidas con otros metales activos, los cristales del metal sulfurado (dispersos en los poros del soporte) son utilizados en HDS debido a que los catalizadores con esa fase activa no pueden ser envenenados por los compuestos orgánicos azufrados [22].

Generalmente, los catalizadores para HDS se preparan añadiendo el promotor y las sales precursoras de la fase activa simultáneamente por medio de impregnación acuosa en el soporte (siendo el material de γ -alúmina el soporte convencional).

Antes de ser utilizados en la reacción, los catalizadores son activados haciendo reaccionar los óxidos metálicos depositados con una corriente de H_2 y H_2S , con el fin de formar las especies sulfuradas. La estructura más aceptada de los sulfuros de W y Mo es aquella que la describe como un conjunto de hexágonos apilados. Cada pila se compone de una capa de átomos de Mo(W) entre dos capas de átomos de azufre. Es decir, en cada capa que forma parte del cristal, los átomos

de Mo(W) se encuentran coordinados en forma de prisma trigonal con seis iones de azufre (S^{2-}), figura 7 [22,28, 29].

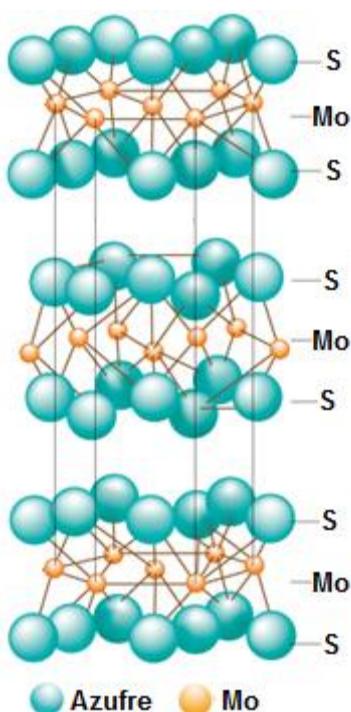


Figura 7. Representación de la morfología de los cristales de MoS₂.

Los sitios activos en los cristales WS₂ y MoS₂ están descritos por el modelo Rim-Edge [30]. Este modelo señala que las bases de los sulfuros (cara de los hexágonos) son inertes, y que existen dos tipos de sitios activos en el apilamiento de hexágonos: en las orillas y bordes, donde pueden desarrollarse las reacciones por medio de la ruta de DSD y de HID, aunque en los bordes sólo es posible que se lleve a cabo la HID, figura 8A. Se sabe que los bordes de los cristales, donde los iones Mo tienen mayor exposición, son las zonas más reactivas de los catalizadores. Adicionalmente se debe considerar que las especies sulfuradas también resultan afectadas según las interacciones que la fase activa tiene con el soporte y el impedimento estérico que existe entre los sitios activos, figura 8B. Por lo tanto, para obtener un adecuado desempeño de los catalizadores es importante saber que la morfología de los sulfuros (apilamiento y longitud) será determinante para la actividad de estos materiales y la ruta de reacción que se desarrollará [31].

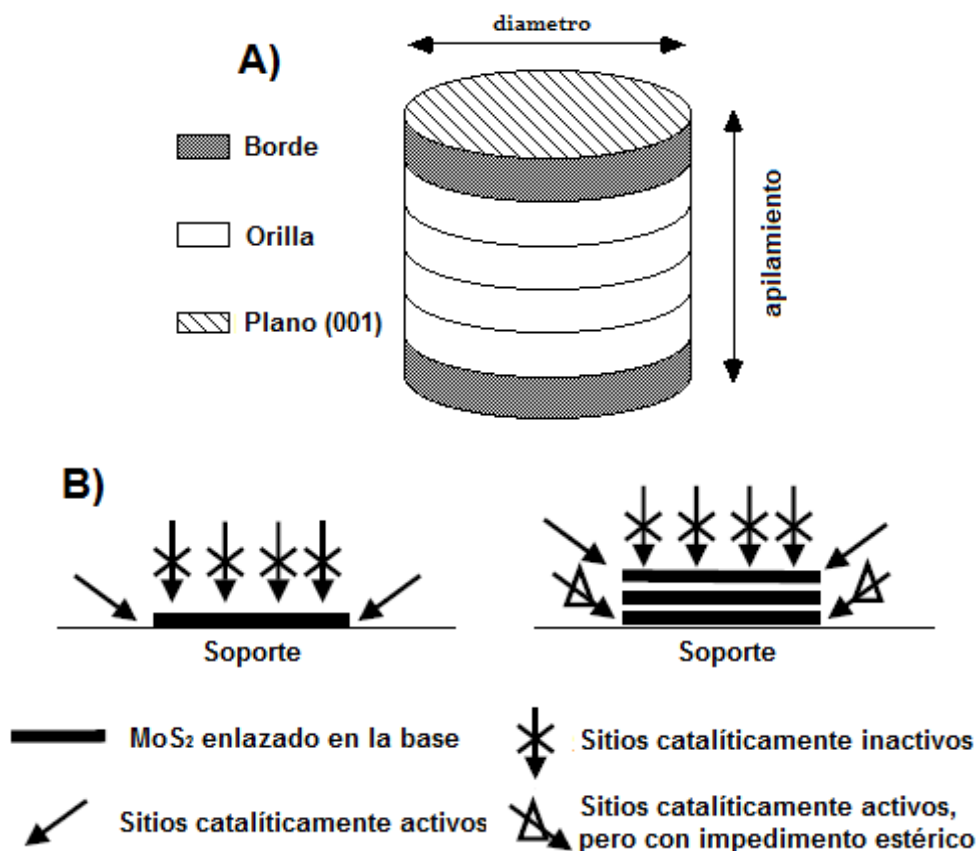


Figura 8. A) Esquema del modelo Rim-Edge [30] y B) representación de los sitios activos a partir del modelo de Shimada [31].

La fase activa es la responsable de la actividad catalítica, esta actividad resulta favorecida cuando se utiliza un promotor. Los promotores se acoplan al cuerpo del catalizador de HDS en forma de iones, de modo que puedan ocupar un sitio en las especies tetraédricas y octaédricas de la fase activa, figura 9 [22]. Los sitios más activos son resultado de las especies producidas por los nuevos enlaces entre el promotor (Ni o Co) con las esquinas de la superficie de pequeños cristales de MoS₂ y WS₂. Este nuevo enlace disminuye la energía que se tenía en el enlace entre el metal de la fase activa y el S, en las aristas, lo cual genera un aumento de la cantidad de sitios activos en los catalizadores [32, 33].

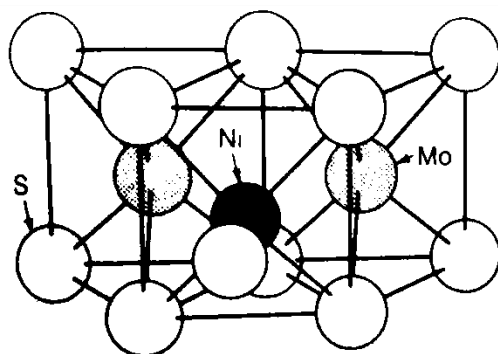


Figura 9. Esquema que representa la inclusión del promotor en los cristales de MoS_2 [17].

Otro modelo que describe el efecto que tiene el promotor en los sulfuros de los metales de la fase activa es el propuesto por Topsøe. Este modelo Ni(Co)-Mo(W)-S establece que el promotor se encuentra coordinado con las esquinas de los cristales de Mo(W)S_2 , figura 10. En este modelo también se estipulan dos tipos de sitios activos, correspondientes a las dos rutas de la reacción de HDS: los sitios I son monocapas de MoS_2 con Ni o Co en el interior e interacciones mayores con el soporte; y de tipo II, que son multicapas con Ni o Co (excepto en las capas superiores), el cual ofrece mejores ventajas para los compuestos que tienen problemas de impedimento estérico [34,35].

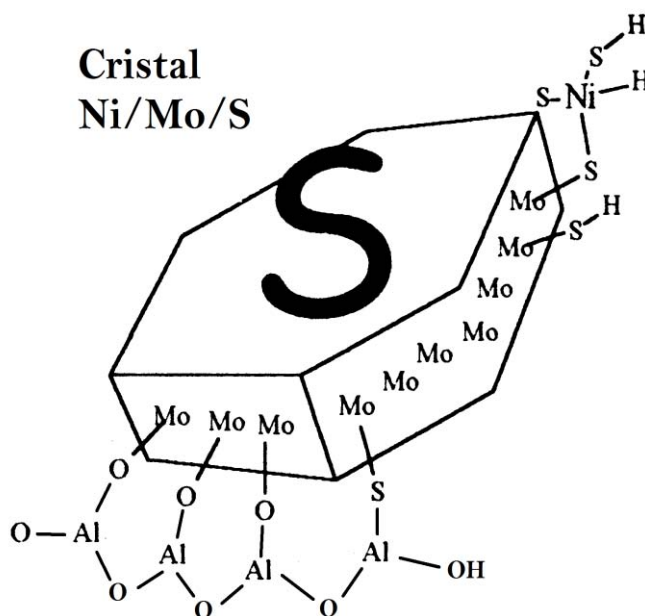


Figura 10. Cristal de MoS_2 , promovido por Ni, en un soporte de alúmina [35].

2.8 Nuevos materiales para HDS: catalizadores trimetálicos

En los últimos años, la necesidad de cumplir con las regulaciones ambientales ha impulsado a la industria del petróleo a desarrollar catalizadores más eficientes, capaces de ofrecer una mayor remoción de azufre en el proceso de hidrodesulfuración. Algunos de los catalizadores más relevantes son: STARS, SMART y NEBULA [16].

Los catalizadores NiMo o CoMo STARS (llamados así por sus siglas en inglés: Super Type II Active Reaction Sites), han sido desarrollados para generar sitios activos capaces de orientar la reacción de HDS hacia la vía de hidrogenación, la cual resulta más efectiva para remover azufre de compuestos estéricamente impedidos. Los catalizadores CoMo STARS son utilizados en combustibles con niveles elevados de azufre (100-500 ppm) y presiones bajas; a diferencia de los NiMo STARS, empleados en los combustibles con bajos niveles de S (debajo de 100 ppm) y presiones altas [16]. De la misma manera, los catalizadores SMART - Sulfur Minimization by ART- son materiales que han mostrado buen desempeño en HDS profunda para diésel. Estos catalizadores están hechos combinando dos catalizadores: Co-Mo y Ni-Mo, para fomentar la ruta de hidrogenación de moléculas aromáticas impedidas estéricamente, como el 4,6-DMDBT. Por otra parte, el catalizador NEBULA (por sus siglas en inglés: New Bulk Activity) ha logrado alcanzar mejores avances de reacción que los otros dos catalizadores comerciales (STARS y SMART), e incluso tres veces mayor que los catalizadores convencionales soportados en γ -alúmina. NEBULA es un catalizador trimetálico másico, con una gran cantidad de sitios activos (debido a que sus componentes no se encuentran soportados). Este producto específicamente favorece la ruta de hidrogenación, lo cual permite que no sea necesario aumentar la presión de operación ni que se gaste más en procesos adicionales para producir hidrocarburos con los niveles adecuados de S [16, 33, 36-38].

A diferencia de los catalizadores convencionales bimetálicos (integrados por un elemento como fase activa y otro como promotor), una nueva gama de catalizadores compuestos por tres componentes, como el catalizador NEBULA, ha

provocado un mayor interés en la síntesis de nuevos catalizadores que ofrezcan altos rendimientos en la reacción de desulfuración.

Los catalizadores trimetálicos soportados, permiten aprovechar las propiedades de cada uno de sus componentes sin utilizar una gran cantidad de estos, debido a que son depositados en un soporte poroso. Catalizadores como CoNiMo, NiMoW, CoMoW, etc., han sido estudiados para conocer la influencia de la formación de una fase trimetálica en la superficie del soporte y en la conversión de compuestos azufrados; así como el uso de nuevos materiales o modificaciones a los soportes típicos.

El catalizador trimetálico, conformado por dos promotores y un elemento en la fase activa, CoNiMo/Al₂O₃ fue sintetizado por T. Homma y colaboradores por medio del método de impregnación sucesiva de los metales. En dicha investigación se demostró que el uso de dos promotores no afecta el mecanismo de sulfuración del catalizador, solo modifica en pequeña proporción el tamaño de los sulfuros de molibdeno. Además, se concluyó que la actividad catalítica de los catalizadores con dos promotores fue menor que los catalizadores donde solo se tenía un promotor Co(Ni)Mo [39].

Catalizadores trimetálicos promovidos por Ni y cuya fase activa fue conformada por Mo y W han sido estudiados en distintos trabajos. Por ejemplo, Y. Gochi y colaboradores [40] sintetizaron un material trimetálico sin utilizar ninguna clase de soporte (con el fin de lograr una conversión similar a los catalizadores tipo NEBULA) y, aunque la conversión que logró fue alta, todavía presentaba el problema de trabajar con una gran cantidad de especies metálicas.

Por otra parte, el catalizador soportado en una zeolita mexicana (clinoptilolita), desarrollado por R. Huirache y col. [41] mostró que al utilizar zeolitas como soporte provoca conversiones menores que los materiales catalíticos tradicionales soportados en γ -alúmina (36% de DBT, a 350 °C y 3.1 MPa, durante 5 h).

A. Mendoza [28] desarrolló un material trimetálico NiMoW sobre un soporte de γ -alúmina. El catalizador consiguió una elevada conversión del DBT y la evidencia

de formación de una fase trimetálica. Sin embargo, la conversión alcanzada para moléculas altamente refractarias, como el 4,6-dimetidibenzotiofeno, fue menor incluso a la obtenida con el catalizador tradicional NiMo, sobre el mismo soporte.

R. Huirache y col. [42] sintetizaron catalizadores trimetálicos formados por CoMoW y soportados en SBA-15 y SBA-16, a fin de conocer qué soporte de sílice favorece la actividad catalítica en la reacción de HDS y el efecto que tiene el uso de cobalto como promotor. Los resultados de esta investigación mostraron que la conversión de DBT con el catalizador soportado en SBA-16 fue menor que la obtenida con el catalizador soportado en SBA-15.

En el presente trabajo de tesis se propuso trabajar con catalizadores trimetálicos, con fase activa de Mo y W; y Ni o Co como promotor. Además, se propuso evaluar el efecto de modificación del soporte SBA-15 con zirconio. Lo anterior para obtener catalizadores más activos que los catalizadores bimetálicos tradicionales y con menor costo que los catalizadores innovadores como NEBULA en la remoción de compuestos altamente refractarios en la reacción de HDS.

3. Objetivo

Debido a los efectos negativos que ocasionan los altos contenidos de azufre, en los productos derivados del petróleo (como el diésel y la gasolina); y a la dificultad de eliminar compuestos altamente refractarios de estos productos, el objetivo principal de esta tesis es sintetizar catalizadores trimetálicos, compuestos por dos metales en su fase activa (Mo y W) y un promotor (Ni o Co), y soportados en SBA-15 y en SBA-15 modificado con ZrO_2 , que sean capaces de alcanzar una mejor actividad catalítica respecto a los catalizadores convencionales (NiW y NiMo soportados en γ -alúmina) en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

3.1 Objetivos particulares

- Sintetizar el soporte de sílice SBA-15 y modificarlo con ZrO_2 , por medio de la técnica de injertado químico.
- Desarrollar catalizadores trimetálicos mediante la técnica de co-impregnación incipiente.
- Caracterizar a los soportes y a los catalizadores sintetizados, mediante las técnicas de: microscopía electrónica de barrido (SEM); fisisorción de N_2 ; difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos (a.b.), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) de UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).
- Determinar la actividad y selectividad de los catalizadores en estado sulfurado en la reacción de HDS profunda y comparar el efecto que produce el cambio del promotor y de la modificación del soporte con ZrO_2 .
- Comparar los resultados de la conversión de DBT y 4,6-DMDBT obtenidos con los cuatro catalizadores sintetizados, con dos catalizadores convencionales soportados en γ -alúmina: NiMo, NiW; y con catalizadores trimetálicos soportados en γ -alúmina y Ti-SBA-15, preparados y evaluados anteriormente

4. Desarrollo experimental

A lo largo de este capítulo se describe la metodología utilizada para la síntesis del soporte SBA-15 y su modificación con ZrO_2 ; y para la preparación de los cuatro catalizadores trimetálicos Ni(Co)MoW soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15. De la misma manera, se presenta una descripción de las distintas técnicas usadas para la caracterización de los materiales, además del proceso de activación y evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores Ni(Co)MoW.

4.1 Síntesis de soporte SBA-15

Los reactivos empleados en la síntesis del soporte SBA-15 de sílice se presentan en la tabla 1. La metodología empleada fue la establecida por Zhao y col. [23].

Tabla 1. Especificaciones de reactivos utilizados en la síntesis del soporte SBA-15.

Copolímero Pluronic P123	$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, Aldrich
Tetraetilortosilicato TEOS	$Si(OC_2H_5)_4$, Aldrich
Ácido clorhídrico	HCl, Baker

El procedimiento para la síntesis del soporte se describe a continuación: se disolvieron 4.0 g de Pluronic P123 en 30 mL de agua destilada, con agitación constante durante 30 minutos. Posteriormente, se agregaron a la disolución anterior 120 mL de HCl (2M) manteniendo la agitación constante hasta lograr una solución homogénea. Luego, la disolución anterior se colocó en un autoclave, se calentó hasta 35 °C (durante el calentamiento se mantuvo la agitación constante) y se adicionaron a la disolución 8.5 g de TEOS. Tras esta adición se disminuyó la agitación y se mantuvo la temperatura en 35 °C durante 20 h. Transcurrido ese tiempo se suspendió la agitación y se incrementó la temperatura del autoclave a 80°C, manteniéndolo así por 48 h. El producto resultante, un sólido blanco, fue filtrado, lavado con agua destilada y secado al vacío durante 4 h.

Finalmente, el sólido blanco obtenido se pulverizó y se calcinó, a 550 °C por 6 h, en una mufla de calentamiento que trabajó con una rampa de calentamiento de 0.8 °C/min, bajo una atmósfera de aire.

4.2 Modificación de soporte SBA-15 con Zr

El procedimiento implementado, conocido como Injertado químico, se basó en la metodología de Zhu. y col. [27]. Como fuente de zirconio, en la incorporación de Zr^{4+} al soporte sintetizado de sílice, se utilizó isopropóxido de zirconio IV ($Zr(i\text{-}PrO)_4$, solución al 70% en propanol) y como disolvente etanol (EtOH, 99.9%, J.T. Baker).

Inicialmente se disolvieron 3.8 mL de $Zr(i\text{-}PrO)_4$ en 200 mL de etanol (EtOH, Aldrich, 99.99%). Después, se añadieron a la solución 2 g del soporte SBA-15 y se mantuvo una agitación constante durante 3 h. Al finalizar este periodo, el producto se filtró al vacío, se lavó con etanol y se secó a temperatura ambiente por 24 h. Por último, se calcinó el producto obtenido (Zr-SBA-15) a 550 °C, durante 5 h, bajo un atmósfera de aire, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

4.3 Síntesis de catalizadores

Se elaboraron cuatro catalizadores trimetálicos con dos metales de la fase activa (Mo y W) y uno como promotor de la fase activa (Ni o Co). Las mezclas trimetálicas se depositaron en los dos soportes sintetizados (SBA-15 y Zr-SBA-15), utilizando sales como precursores, por medio de la técnica de coimpregnación incipiente (adición simultánea de los óxidos).

Para cada uno de los soportes se determinó el volumen de impregnación, que es la cantidad de disolución de impregnación necesaria para saturar totalmente los poros del soporte. El volumen de impregnación del SBA-15 fue 3.2 mL/g y del Zr-SBA-15, 2.1 mL/g.

Las disoluciones de impregnación se prepararon con una relación molar 2:1 entre los componentes de la fase activa y el promotor. La composición nominal para sintetizar los catalizadores trimetálicos, se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Composición nominal (% en peso) de los catalizadores trimetálicos sintetizados

Óxido metálico	Catalizador NiMoW	Catalizador CoMoW
MoO ₃	6.0	6.0
WO ₃	9.7	9.7
NiO	3.0	-
CoO	-	3.0

A partir del volumen de impregnación y de la relación molar 2:1 entre (Mo+W) y Ni(Co), se calculó la cantidad necesaria de cada reactivo, para depositar las sales precursoras en 1 g de soporte. El algoritmo del cálculo para la preparación de catalizadores se presenta en el Anexo A. Los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Reactivos utilizados en la síntesis de catalizadores.

Nombre del compuesto	Fórmula química
Nitrato níqueloso (NNi)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Aldrich
Nitrato de cobalto (NCo)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Aldrich
Heptamolibdato de amonio (HMA)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O, Merck
Metatungstato de amonio (MTA)	(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ ·18H ₂ O, Merck
Hidróxido de amonio (HXA)	NH ₄ OH, Aldrich
Ácido cítrico (AC)	C ₆ H ₈ O ₇

Para preparar las disoluciones de impregnación, se disolvieron las sales precursoras de los óxidos metálicos en una disolución acuosa de AC, con el fin de evitar que se produzcan precipitados en las disoluciones de impregnación. El orden que se siguió para añadir a la disolución las sales precursoras fue: 1.- HMA; 2.- MTA; y 3.- NNi o NCo, según el catalizador que se sintetizó. Una vez disueltas todas las sales, se agregó HXA a cada solución hasta conseguir un pH=9.

Posteriormente, se impregnaron los soportes (SBA-15 y Zr-SBA-15) con la disolución de impregnación. Después, los catalizadores fueron secados a

temperatura ambiente por 12 h, con el fin de evaporar el disolvente. Finalmente, los catalizadores se calcinaron, en una atmósfera de aire a 500 °C, durante 4 h, con una rampa de calentamiento de 3 °C/min, para obtener catalizadores en estado oxidado.

La nomenclatura de los catalizadores trimetálicos, utilizada a lo largo del presente trabajo de tesis, se presenta en la Tabla 4:

Tabla 4. Nomenclatura de los catalizadores trimetálicos preparados.

Catalizador	Abreviatura
NiMoW/SBA-15	NMWS
NiMoW/Zr-SBA-15	NMWZ
CoMoW/SBA-15	CMWS
CoMoW/Zr-SBA-15	CMWZ

4.4 Caracterización de soportes y catalizadores

Las técnicas de caracterización utilizadas para los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15, y los catalizadores trimetálicos son las siguientes:

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Fisisorción de nitrógeno
- Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)
- Difracción de rayos X de polvos (DRX polvos)
- Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) de UV-Vis
- Reducción a temperatura programada (TPR)
- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos se evaluó en la reacción de hidrodesulfuración simultánea de DBT y 4,6-DMDBT.

4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica SEM (por sus siglas en inglés) permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos en escalas nanométricas (nm) y micrométricas (μm).

Los microscopios electrónicos de barrido son capaces de reproducir imágenes de superficies aumentadas debido a su gran profundidad de campo, la cual le permite enfocar a la vez un gran segmento del material. Asimismo, por medio de esta técnica se puede realizar un microanálisis de la muestra, para determinar la presencia cualitativa y/o cuantitativa de los elementos que la componen [44].

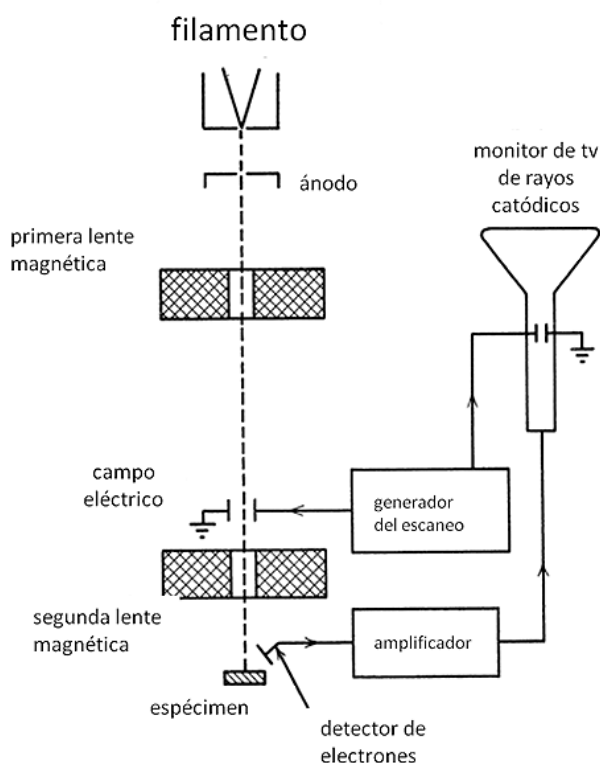


Figura 11. Esquema de un equipo del SEM.

En general, la superficie de la muestra se barre con un haz de electrones de energía elevada. Las señales producidas por la interacción entre el haz incidente y la muestra, incluyen electrones secundarios, retrodispersados, de tipo Auger, etc. Todas estas señales son captadas y presentadas, con la misma velocidad de barrido, en detectores que las traducen y las transforman en corrientes eléctricas,

las cuales se emplean para modular la intensidad del haz que incide en la pantalla del tubo de rayos catódicos, TRC. El resultado de la transformación de la señal que recibe el TRC son las imágenes de la superficie de la muestra y la información acerca de la composición de la misma [44,45].

La caracterización de los soportes y catalizadores mediante esta técnica se realizó en la USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación), de la Facultad de Química, UNAM, por medio de un microscopio de barrido, marca JEOL 5900 LV, equipado con un aditamento Oxford Instruments ISIS EDX de rayos X, para el análisis químico.

4.5.2 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de N_2 es una de las técnicas más utilizadas para conocer el área superficial, la distribución de poros y otras características texturales de los materiales. Dicha técnica se basa en la adsorción física del gas de N_2 en la superficie del sólido, por fuerzas de Van der Waals.

Las características texturales de los catalizadores son obtenidas a partir del método BET (desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller), el cual se basa en la medición de volúmenes sucesivos de un gas, adsorbidos sobre la superficie un material sólido [47].

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) ha clasificado a los materiales porosos de acuerdo al tamaño de sus poros de la siguiente manera [48]:

1. Macroporos: Poros con diámetros mayores de 50 nm.
2. Mesoporos: Poros cuyo diámetro se encuentre entre 2-50 nm.
3. Microporos: Poros con diámetro no mayor que 2 nm.

El procedimiento experimental se llevó a cabo en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Inicialmente se desgasificaron las muestras a 270 °C y una presión de vacío (menor a 5 μ mHg) durante 5 h, con el fin de eliminar la mayor cantidad de

elementos que pudiesen estar adsorbidos en la superficie, como agua y otros gases.

El siguiente paso consistió en obtener la isoterma de adsorción-desorción de N_2 . Primero, para crear el perfil de adsorción, se añadió una cantidad conocida de N_2 al sistema a 77 K y p/p_0 cercana a 0.01. Una vez que la adsorción llegó al equilibrio, se determinó la cantidad de N_2 adsorbido en la superficie del material. El resto de la isoterma de adsorción se construyó aumentando la presión en el sistema hasta llegar a una presión relativa cercana a 1, dejando entre cada inyección de N_2 , el tiempo suficiente para llegar al equilibrio en el sistema. Finalmente el equipo de caracterización redujo la presión en el sistema y registró los puntos restantes de la isoterma, correspondientes a la línea de desorción.

Las isotermas de adsorción-desorción muestran gráficamente: la cantidad de gas adsorbido (V_a); contra la presión relativa de equilibrio, p/p_0 a una temperatura constante. En general, la formación de la isoterma de adsorción se describe de la siguiente manera [47]:

A bajas presiones, ocurre la adsorción de la monocapa en la superficie de los poros, de acuerdo a la ecuación de Langmuir (ecuación 1). Esto ocurre cuando las moléculas adsorbidas están en contacto con la superficie del adsorbente.

$$\frac{V}{V_M} = \frac{K \left(\frac{p}{p_0} \right)}{\left[1 + K \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]} \quad (1)$$

Dónde:

V = Volumen de gas adsorbido.

V_M = Volumen de la monocapa.

K = Constante de equilibrio que relaciona las constantes de adsorción y desorción, $K = \left(\frac{k_{adsorción}}{k_{desorción}} \right)$.

Cuando la presión relativa es superior a 0.1, se desarrolla la adsorción de multicapas en la superficie, figura 12. En estas condiciones, el espacio de adsorción de las moléculas se encuentra en más de una capa de gas ya

adsorbida. La adsorción en multicapas se describe por el modelo BET, ecuación 2. Este modelo supone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción [47].

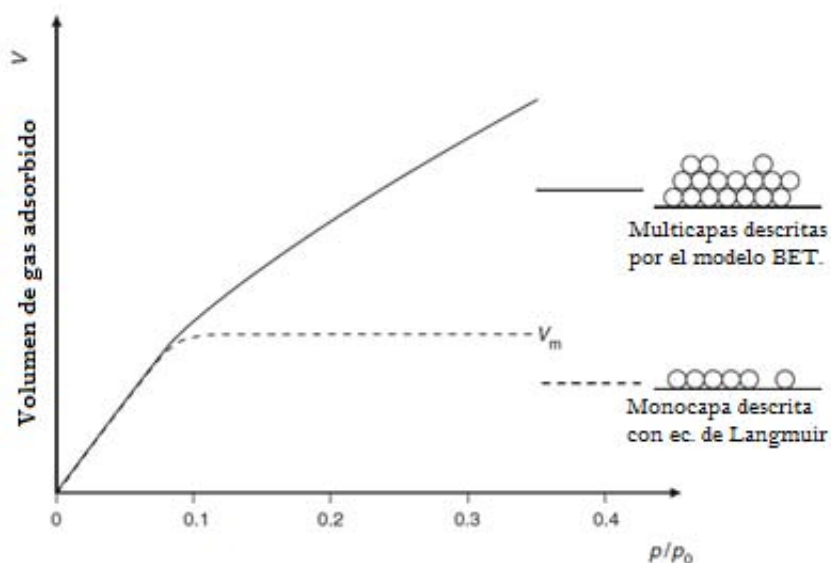


Figura 12. Isotherma de adsorción, obtenida por fisisorción [47].

Otras consideraciones que tiene el modelo BET son: 1) no hay sitios preferenciales de adsorción en la superficie (todos los sitios tienen la misma energía superficial); y 2) no existen interacciones laterales entre las moléculas de gas adsorbidas en los sólidos.

$$\frac{V}{V_M} = \frac{C \cdot p}{[p_0 - p] \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (2)$$

Dónde:

C = constante que relaciona la constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida (K_1) y la constante de equilibrio de licuefacción (K).

$$C = \frac{K_1}{K}$$

p_0 = presión de saturación del gas adsorbato.

p = presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas.

V = volumen de gas adsorbido.

V_M = volumen de gas requerido para formar la monocapa.

La ecuación 2 es aplicable a valores de p/p_0 mayores de 0.3, presión a la cual comienza la condensación capilar, primero en los mesoporos y posteriormente en los macroporos, cuando dicha relación de presiones es cercana a 1.

No obstante, para conocer el volumen de N_2 de la monocapa, resulta conveniente realizar un ajuste lineal a la ecuación 2. De esta manera, el volumen del gas puede obtenerse con la ecuación 3, por medio del valor de la pendiente y la intersección con el eje y [47].

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_M \cdot c} + \frac{(c-1)}{V_M \cdot c} * \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (3)$$

El área superficial (S_{BET}), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa, se obtiene a partir de la ecuación 4.

$$S_{BET} = \frac{V_M A S_N}{V} \quad (4)$$

Dónde:

A = Número de Avogadro (6.022×10^{23})

V_M = Volumen molar del gas (N_2).

S_N = Área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm^2).

En la figura 13 se muestran las seis categorías en que la IUPAC ha clasificado a las isotermas de adsorción-desorción [48, 49].

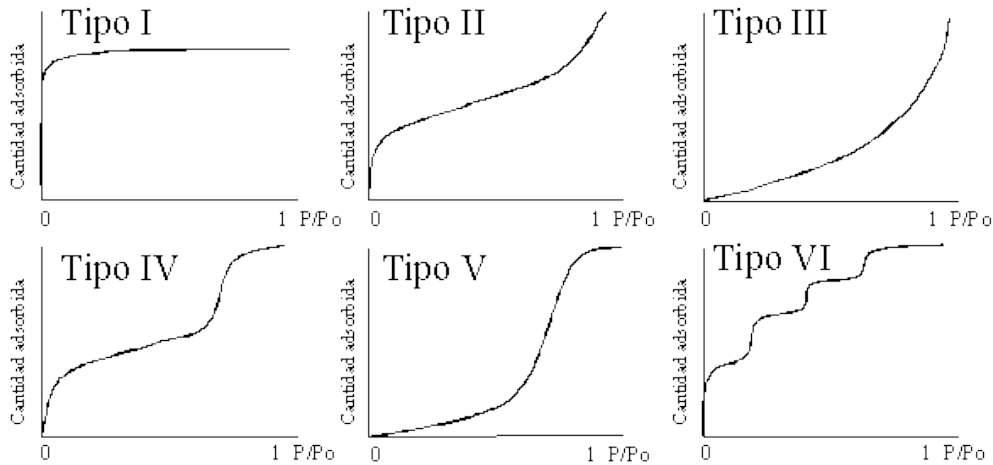


Figura 13. Clasificación de isothermas de adsorción-desorción.

- La isoterma **tipo I** es común en sólidos microporosos. Su límite es definido por el volumen de gas que puede acceder a los microporos, pues una vez que estos se llenan, sólo una pequeña cantidad de la superficie externa puede continuar con la adsorción.
- La isoterma **tipo II** es obtenida en materiales macroporosos o no porosos. Esta isoterma exhibe una adsorción de monocapas y multicapas, carentes de restricciones. El punto de inflexión, muestra el inicio de la adsorción de la multicapa (después de que la monocapa ha sido completada).
- La isoterma **tipo III** es poco común. Este perfil se presenta cuando existe una baja interacción entre el adsorbato y el adsorbente, y una alta interacción entre la mono y multicapa (por eso no presenta un punto de inflexión como en la Tipo II).
- La isoterma **tipo IV** presenta un ciclo de histéresis y limita en altas presiones relativas. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción de la mono-multicapa en la superficie (similar al perfil tipo II).
- La isoterma **tipo V** es, como la III, poco común. Sin embargo, esta isoterma es atribuida a la existencia de mesoporos en el material.
- La isoterma **tipo VI** se atribuye a la formación gradual de monocapas, antes de la formación de capas superiores. Es decir, cada uno de los escalones corresponde a una capa adsorbida.

Los ciclos de histéresis son asociados, comúnmente, a la condensación capilar que ocurre en el espacio residual de los poros, después de la adsorción de las multicapas en los catalizadores. Es posible identificar al fenómeno de histéresis en las isothermas, cuando la ruta de adsorción no coincide con la de desorción. La IUPAC ha clasificado [48], a la histéresis en cuatro tipos, figura 14.

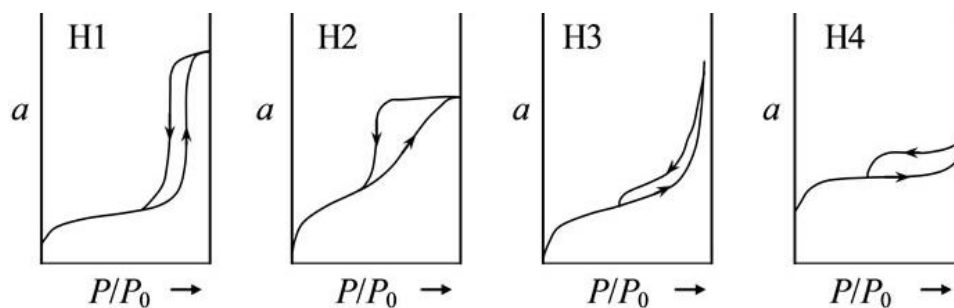


Figura 14. Clasificación de la IUPAC de las histéresis.

El primer tipo de histéresis, **H1**, es caracterizado por exhibir una distribución uniforme del tamaño de los poros cilíndricos. La forma de la histéresis **H2** es característica de poros no uniformes o con tamaños y formas no definidos.

Por otra parte, la clasificación **H3** se atribuye a los materiales compuestos por partículas con forma de rendijas uniformes. De la misma manera, la histéresis **H4** representa poros tipo rendija, sin embargo, su distribución es de manera desordenada.

4.5.3 Difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos

Otra técnica para caracterizar las propiedades estructurales de los materiales, es la difracción de los rayos X. Normalmente esta técnica es utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier material, por medio de sus parámetros estructurales: tamaño y arreglo de átomos; y de las longitudes y ángulos de enlace que existen entre las moléculas de la muestra [50,51].

En general, los cristales son una forma de empaquetamiento regular formados por un grupo de átomos (de la misma o distinta naturaleza), ordenados a través de tres direcciones no coplanares. Su estructura cristalina es el resultado de la repetición de una celda unitaria (unidad simétrica más pequeña de toda la

estructura). Cada celda unitaria está conformada por planos paralelos, cuya posición se define, mediante los índices de Miller: h , k y l , figura 15 [50, 52].

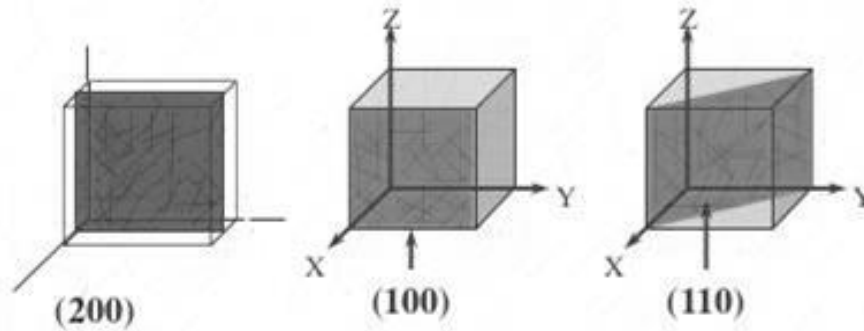


Figura 15. Representación de los planos de red con los índices de Miller, correspondientes al soporte SBA-15.

Los difractogramas obtenidos con esta técnica resultan de irradiar con haces de rayos X paralelos (radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda λ se encuentra en el intervalo: $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$) la superficie de una muestra preparada. Posteriormente, se mide la intensidad de los rayos X que son dispersados por los centros espaciados del cristal, a una longitud de onda λ de rayos X definida, figura 16 [50].

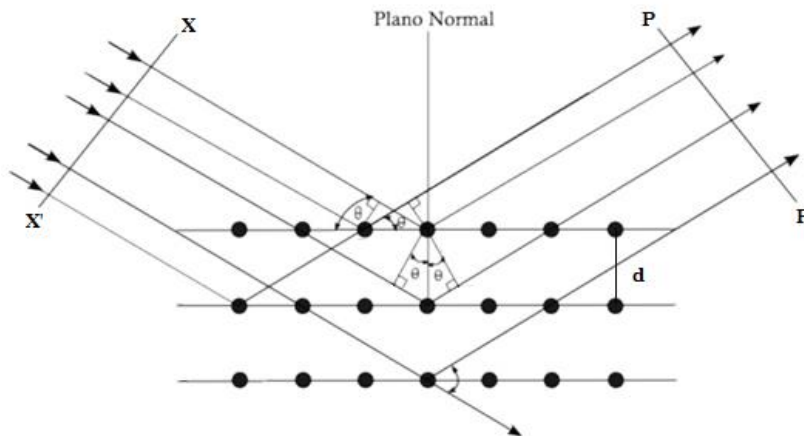


Figura 16. Difracción de rayos X.

El ángulo de difracción 2θ (ángulo entre el haz de rayos X difractado y la dirección original del haz que incide sobre el cristal), se relaciona con el espaciamiento interplanar (d), la longitud de onda de la radiación X (λ), y el orden de reflexión (n , generalmente igual a 1), por medio de la ley de Bragg (ecuación 5) [46]. En esta

ley se considera a los cristales como una serie de planos superpuestos que interactúan con los rayos X. Además, se considera que la dispersión de estos rayos es elástica, pues la longitud de onda no se modifica con la reflexión. Una parte de los rayos del haz que choca con la muestra cristalina, es difractada y absorbida por un primer plano; la parte restante es transmitida, y reflejada de la misma manera, hacia planos siguientes (figura 16).

$$n\lambda = 2d \text{ Sen}\theta \quad (5)$$

El patrón de difracción de rayos X de una muestra es medido con una fuente estacionaria de rayos X (Cu $K\alpha$, la más común, cuya energía y longitud de onda es 8.04 keV y 0.154 nm, respectivamente) y un detector móvil, que explora la intensidad de la radiación difractada como función del ángulo 2θ , formado entre el haz de incidencia y el difractado. La amplitud y forma de los picos de difracción, obtenidos con esta técnica, proporciona información acerca de las dimensiones de los planos refractantes [51].

La información que se puede obtener a partir de un difractograma es: a) espaciado interplanar; b) dimensiones de la celda; c) identificación cualitativa de compuestos cristalinos específicos; d) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas; y e) tamaño de cristal, a partir de la anchura de los picos de difracción. Generalmente, para identificar las diferentes fases cristalinas, se comparan los datos obtenidos del difractograma con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), la cual ofrece los patrones de difracción de una amplia gama de materiales de referencia.

Las técnicas de difracción de rayos X de polvos, y de ángulos bajos trabajan bajo los mismos fundamentos. La diferencia entre una y otra, radica en el ángulo con el que incide la radiación: 3° - 80° para DRX de polvos; y 0.5° - 10° para DRX de ángulos bajos, en la escala de 2θ .

El SBA-15, aunque no es un sólido cristalino, presenta un arreglo regular de poros que produce señales observables con la técnica de DRX de a. b. Algunos parámetros de los materiales mesoporosos (figura 17), como distancia interplanar

d_{100} , espesor de pared δ , y parámetro de celda a_0 , se pueden calcular utilizando los resultados de DRX de a.b., junto con los valores obtenidos de la fisisorción de N_2 . La distancia interplanar se puede conocer por medio de la ley de Bragg, ecuación 6.

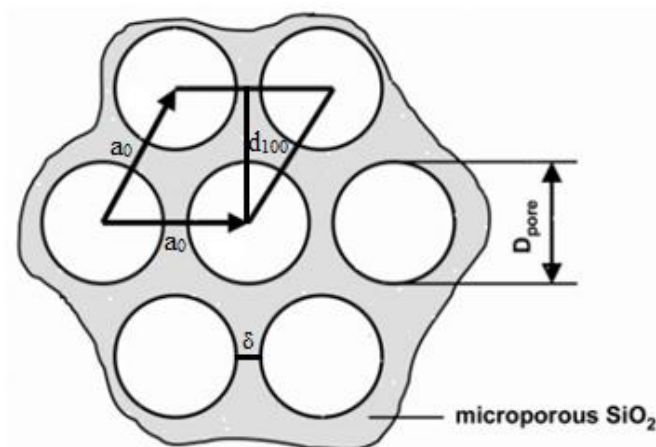


Figura 17. Modelo geométrico del arreglo de los mesoporos en el soporte de SBA-15 [53].

$$d_{100} = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta} \quad (6)$$

Por último, con la ecuación 7 y 8 se calcula el parámetro de celda y el espesor de la pared que separa los poros (resultado de la diferencia del parámetro de celda y el diámetro de poro D_p , obtenido de la técnica de fisisorción de N_2).

$$a_0 = d_{100} \frac{2}{\sqrt{3}} \quad (7) \quad \delta = a_0 - D_p \quad (8)$$

La caracterización de los materiales por la difracción de rayos X de ángulos bajos, se realizó en el Instituto de Física, UNAM, con un difractómetro BRUCKER D8 Advance, a 40 kV y 30 mA. Por otra parte, la caracterización de los materiales por la técnica de DRX de polvos se llevó a cabo en la USAI, Facultad de Química, UNAM, con un equipo SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. La longitud de onda, λ , empleada en ambos análisis fue 1.5406 Å.

4.5.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

Con la técnica de TPR se estudia el proceso de reducción de especies oxidadas utilizando hidrógeno. Dicha reducción se realiza haciendo pasar una corriente de gas (compuesta por un gas inerte y por un gas reductor (H_2)) a través de la muestra mientras se incrementa la temperatura, a una velocidad de calentamiento predeterminada [51].

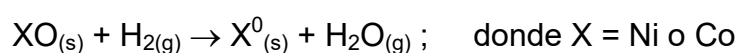
Por medio de esta prueba es posible conocer las propiedades de reductibilidad del precursor catalizador, es decir, obtener información acerca del grado de reducción de los óxidos metálicos dispersos en un soporte. A partir de los perfiles de reducción se puede intuir el comportamiento catalítico de los catalizadores haciendo un análisis de las especies reducibles a la temperatura de activación de los catalizadores.

Para la caracterización por TPR se utilizó un equipo Autochem II 2920 de Micromeritics, equipado con un detector de conductividad térmica. En este dispositivo, las muestras fueron reducidas por una corriente de H_2/Ar (10 % vol. de H_2), en un reactor de cuarzo. La rampa de calentamiento empleada durante la reducción fue de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde la temperatura ambiente hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$. La concentración del agente reductor (H_2) fue monitoreada en el efluente del reactor y graficada como una función de la temperatura de la muestra.

La información más importante que proporciona la caracterización por TPR es la temperatura a la que ocurre la reducción de las especies oxidadas presentes en un catalizador. Cuando el equipo llega a la temperatura necesaria para comenzar a reducir alguna especie en la superficie del material, se observa una señal en el perfil de reducción. A medida que se incrementa la temperatura en el sistema se construye el perfil de reducción, en el cual el área bajo la curva corresponde al consumo de hidrógeno durante la reducción de las especies. El consumo de hidrógeno es reportado en un termograma, donde se presenta este gasto en función de la temperatura [51,54].

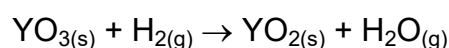
En el análisis de catalizadores trimetálicos, la técnica de TPR puede advertir si los metales componen una fase mixta o solamente se encuentran como fases aisladas. Las posibles interacciones entre los componentes de los catalizadores, son observables en el termograma del catalizador cuando se comparan los intervalos de reducción de catalizadores monometálicos con los obtenidos en catalizadores trimetálicos. Las reacciones de reducción que se pueden llevar a cabo en los catalizadores de Ni(Co)MoW son:

1. Reducción de Ni^{2+} y Co^{2+} a Ni^0 y Co^0

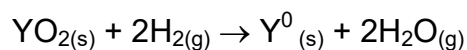


2. Etapas de reducción para las especies Mo y W.

- Reducción de Y^{6+} a Y^{4+} (donde Y = Mo o W)



- Reducción de Y^{4+} a Y^0 (donde Y = Mo o W)



Con base en la cantidad de hidrógeno consumido en las reacciones de reducción, se puede conocer la cantidad de especies oxidadas que se reducen en la superficie del catalizador. El grado de reducción (α) de los catalizadores, ecuación 9, relaciona el consumo teórico y el experimental de H_2 de cada muestra.

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

La aplicación de la ecuación anterior se presenta en el Anexo B.

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

La técnica de DRS UV-Vis, en el análisis de catalizadores soportados, permite obtener información acerca del grado de dispersión de especies oxidadas y de los arreglos estructurales que presentan los metales que lo conforman.

El fundamento de esta técnica reside en la absorción electrónica de la radiación electromagnética (cuya longitud de onda se encuentra en el intervalo de espectro UV-visible, 200-800 nm). El funcionamiento del DRS se basa en la emisión de un haz de luz que se emite sobre una muestra, el cual no se refleja de forma especular, es decir, que no se refleja con el mismo ángulo del haz de incidencia, sino que se dispersa la luz en muchas direcciones debido a la penetración del haz en la muestra por el fenómeno de absorción/reflejo múltiple, figura 18.

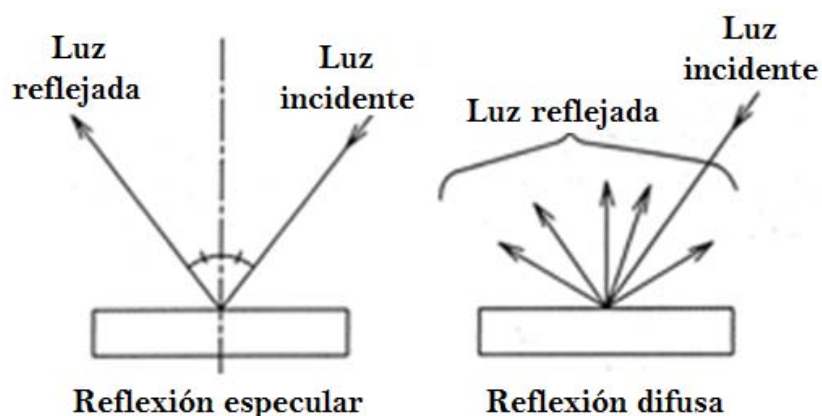


Figura 18. Reflexión especular (izquierda) y difusa (derecha) en un sólido opaco.

Experimentalmente, esta técnica se lleva a cabo al colocar una muestra frente a la ventana de luz incidente de un espectrofotómetro. El haz de luz que incide sobre la muestra, sufre un proceso de absorción y dispersión, y es monitoreado por un detector. La banda de absorción resulta de la comparación de la reflectancia relativa del objeto con la reflectancia de referencia de un patrón estándar.

Con las bandas de absorción obtenidas es posible conocer la energía de borde de adsorción de los catalizadores (parámetro relacionado con la dispersión de los óxidos metálicos en la superficie). Uno de los métodos para determinar el valor de la energía de borde está basado en el modelo gráfico propuesto por Kubelka-Munk, el cual funciona por medio de la función $[F(R)E]^2$ vs E , que relaciona el espectro de reflectancia difusa ($F(R)$) con la energía del haz incidente (E). En el Anexo C se presenta un ejemplo de la determinación de la energía de borde de los catalizadores trimetálicos sintetizados.

El valor de la energía del haz de luz incidente se calcula con la ecuación 10. Dónde: h es la constante de Planck (4.135732×10^{-15} eVs⁻¹); c es la velocidad de la luz en el vacío (2.99792×10^8 ms⁻¹); y λ es la longitud de onda (m), obtenida de los resultados provenientes de la prueba de DRS.

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (10)$$

El equipo utilizado en esta caracterización fue un espectrofotómetro UV-Vis Cary 100, marca Varian, con aditamento Harrick Praying Mantis. Se utilizó politetrafluoroetileno como referencia

4.5.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución resulta eficaz para la investigación de estructuras sólidas a escala atómica. Esta técnica fue empleada para conocer la morfología de la fase activa en los catalizadores, así como de los soportes sintetizados.

La HRTEM funciona bajo el principio de la técnica TEM (microscopía electrónica de transmisión), la cual, para conseguir los detalles de la microestructura interna de un material, emite una serie de haces de electrones sobre alguna de las caras de una muestra de material delgada. El espesor de la muestra es preparada así para que la transmisión de dicho haz ocurra a través de ella [44].

La imagen de la microestructura se produce por la detección del haz de electrones sobre una pantalla fluorescente. Los contrastes observados en la imagen son formados a partir de la dispersión de los electrones por varios elementos o defectos en la muestra, figura 19.

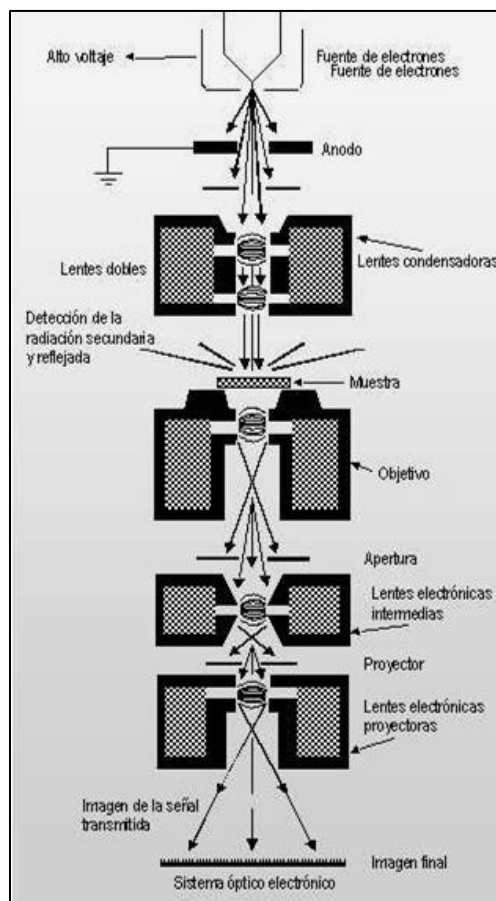


Figura 19. Microscopía electrónica de transmisión.

La técnica de HRTEM se usó para caracterizar a los catalizadores en estado sulfurado (dispersados en heptano, 99% de pureza, Aldrich) por medio de un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, cuyo voltaje de aceleración y resolución de punto a punto fue 200 kV y 1.9 Å, respectivamente. La caracterización se realizó en la USAI, de la Facultad de Química, UNAM.

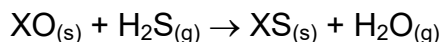
4.5.7 Evaluación de la actividad de los catalizadores

4.5.7.1 Activación

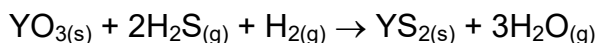
La activación de los catalizadores consistió en la transformación de los precursores oxidados (Ni(Co), Mo y W) a sulfuros. La sulfuración se llevó a cabo en un sistema de agotamiento, con flujo continuo de H₂S a través de un plato poroso que contenía al catalizador, dentro de un reactor en forma de "U", situado en un horno de cerámica provisto de un termopar.

Las reacciones que se llevaron a cabo en esta etapa de activación son:

- Promotores, donde X = Ni o Co:



- Fase activa, Y = Mo o W:



El procedimiento experimental inició depositando 0.15 g del catalizador trimetálico en el plato poroso del reactor. Luego, el reactor se conectó al sistema de gases continuo, se colocó el termopar cerca del reactor y se cerró el horno dentro del cual yacía el reactor conectado.

El proceso de activación se llevó a cabo en tres etapas continuas:

1. Calentamiento del sistema (I) (desde temperatura ambiente hasta 150 °C, con un flujo de N₂ de 20 mL/min): con el objetivo de eliminar el oxígeno presente en los catalizadores y evitar la oxidación de la fase sulfurada formada.
2. Calentamiento del sistema (II): al llegar a 150 °C se cambió el flujo de N₂ por una corriente de 20 mL/min de H₂S/H₂ (15 % v/v de H₂S). Después, se continuó con el calentamiento hasta llegar a 400 °C.
3. Temperatura constante: el sistema se mantuvo a 400 °C durante 4 horas, en el flujo de 20 mL/min de H₂S/H₂. Al finalizar este periodo el reactor se enfrió hasta 150 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se cambió nuevamente el flujo a N₂ y se continuó con el enfriamiento hasta llegar a la temperatura ambiente.

4.5.7.2 Reacción de hidrodesulfuración

La evaluación catalítica de los catalizadores se realizó mediante la reacción simultánea de HDS de dos moléculas seleccionadas: DBT y 4,6-DMDBT, en un reactor por lotes de alta presión, marca Parr de 300 mL.

Se preparó una disolución prueba empleando los siguientes reactivos: hexadecano (C₁₆H₃₄, Aldrich, 99%); una disolución de dibenzotiofeno, DBT (C₁₂H₈S, Aldrich,

98%) con 1300 ppm de S; y otra de 4,6-dimetildibenzotiofeno, 4,6-DMDBT ($C_{14}H_{12}S$, Aldrich, 97%) con 500 ppm de azufre.

El catalizador activado se colocó en el reactor por lotes junto con 40 mL de una disolución de prueba. Posteriormente el reactor se cerró y se cargó con H_2 hasta una presión de 50 atm.

Luego de soportar el reactor y conectarlo al sistema de calentamiento y agitación, se inició el calentamiento con agitación constante hasta llegar a las siguientes condiciones: 300 °C y 75 atm. Una vez alcanzadas estas condiciones, se comenzó a medir el tiempo de la reacción. Se colectaron muestras cada hora para monitorear el avance de reacción. La reacción duró 8 horas.

Las muestras obtenidas fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC, con inyección automática. Con los resultados de este análisis se cuantificó la concentración de reactivos y productos a cada hora de la reacción. Para determinar el porcentaje de conversión de cada muestra colectada se utilizó la ecuación 1.11.

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0} \times 100\% \quad (1.11)$$

Donde C es la concentración de DBT y 4,6-DMDBT; y t, el tiempo de muestreo ($0 \leq t \leq 8$).

5. Resultados

A continuación, se presentan los resultados de caracterización de los soportes y los catalizadores trimetálicos. Además, se muestran los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS profunda.

5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó un microanálisis de los soportes y los catalizadores por la técnica de SEM-EDX con el fin de determinar la presencia cuantitativa de los compuestos químicos que los conforman. La composición experimental (en % peso) de los materiales analizados, se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Composición química de los soportes y catalizadores sintetizados (% peso) .

Muestra	SiO ₂	NiO	CoO	ZrO ₂	MoO ₃	WO ₃
SBA-15	100	-	-	-	-	-
Zr-SBA-15	79.06	-	-	20.94	-	-
NMWS	80.18	3.22	-	-	5.63	10.98
NMWZ	63.41	2.98	-	15.86	6.37	11.38
CMWS	79.69	-	3.29	-	6.25	10.77
CMWZ	64.19	-	3.22	15.64	6.50	10.45

En la tabla 5 se observa que el porcentaje de los metales depositados en el soporte de SBA-15 es similar a lo planteado en la composición nominal de cada catalizador (tabla 2 del capítulo 4). La composición anterior demuestra que el método utilizado en su síntesis (coimpregnación incipiente), es efectivo para depositar la cantidad deseada de Ni/Co, Mo y W sobre el soporte.

5.2 Fisorción de nitrógeno

La fisorción de N₂ se utilizó para determinar las características texturales más representativas de los materiales sintetizados: área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro.

En la figura 20 se observa que el soporte SBA-15 presenta una isoterma de adsorción de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, que corresponde a materiales mesoporosos caracterizados por presentar un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar en los poros. La histéresis que exhibe es de tipo H1, correspondiente a la existencia de mesoporos uniformes, con forma de cilindros albergados en los mesoporos [48].

Las diferentes etapas de adsorción: primero, en el material comienza la adsorción de gas en los microporos a presiones muy pequeñas. Posteriormente, inicia la formación de una monocapa adsorbida en los mesoporos cuyo espesor incrementa progresivamente hasta formar multicapas de gas. En el siguiente paso ocurre la condensación capilar, fase final del proceso de adsorción de un gas en un sólido poroso. Una vez que la presión relativa es cercana a 1, la presión en el sistema se reduce para que el gas condensado en los mesoporos comience a evaporarse y con ello se produzca la desorción del gas, desde los mesoporos hasta llegar a los microporos.

La diferencia de rutas que toma cada una de las etapas anteriores (condensación y evaporación) origina el fenómeno de histéresis. Una vez completado el ciclo de histéresis ($P/P_0 \sim 0.6$), se produce la desorción del N_2 de la superficie del material hasta que la presión relativa en el sistema vuelve a ser cercana a cero.

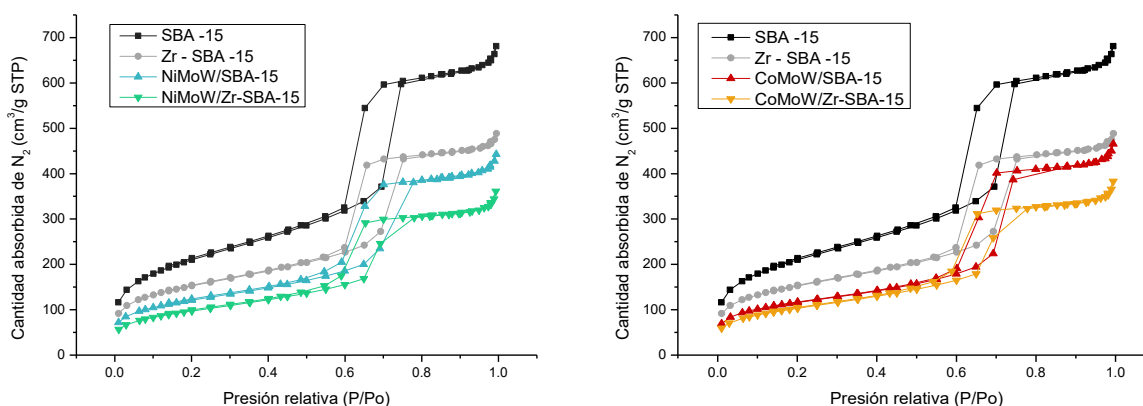


Figura 20. Isothermas de adsorción-desorción de los soportes y catalizadores trimetálicos.

En general, la forma de las isothermas (isothermas tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H1) no resultó afectada con el depósito de las especies metálicas en la

superficie del soporte, primero con ZrO_2 y luego con la impregnación de los óxidos de Ni/Co, Mo y W, (figura 20). Esto demuestra que la estructura mesoporosa con microporos uniformes del soporte SBA-15 se conservó en el Zr-SBA-15 y en los catalizadores trimetálicos. Sin embargo, la cantidad adsorbida de N_2 disminuyó en los materiales en los que se colocó una mayor cantidad de óxidos metálicos. Es por ello que los catalizadores trimetálicos soportados en Zr-SBA-15, presentaron el cambio más significativo de la cantidad de N_2 adsorbido, respecto a los catalizadores en SBA-15, debido al aumento de su densidad.

Tabla 6. Características texturales de los materiales sintetizados.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	$D_{P,ads}$ (Å)	$D_{P,des}$ (Å)
SBA-15	759	85	0.997	0.030	75	56
Zr-SBA-15	544	106	0.714	0.044	75	57
NMWS	434	76	0.635	0.031	78	55
NMWZ	350	38	0.506	0.014	64	54
CMWS	413	90	0.670	0.038	74	55
CMWZ	372	39	0.539	0.014	64	54

En la tabla 6 se observa que las características texturales como: área superficial (S_{BET}), área del microporo (S_{μ}), volumen de poro y microporo (V_p y V_{μ}), y los diámetros de adsorción y desorción (D_{p-ads} y D_{p-des}) son mayores en el soporte SBA-15 que en los demás materiales sintetizados. Los cambios más representativos de los parámetros anteriores, entre el soporte SBA-15 y Zr-SBA-15, se lograron en los catalizadores trimetálicos cuyo soporte fue modificado con ZrO_2 , puesto que en ellos se depositó una mayor cantidad de especies metálicas en el soporte.

El valor del área superficial del soporte SBA-15 mostró una disminución al inyectar circonio al soporte, desde $759 m^2/g$ en SBA-15 hasta $544 m^2/g$ para el Zr-SBA-15 (casi 30% menos con la adición de circonio).

Al establecer, como referencial, el valor del área superficial de los dos soportes sintetizados: SBA-15 y Zr-SBA-15, se observa que la magnitud de este parámetro se redujo en mayor proporción al depositar los óxidos metálicos en el SBA-15, que

con la impregnación de estos óxidos en el otro soporte. Por ejemplo, en el catalizador NMWS el SBET disminuyó 45 % del valor del SBA-15, en comparación con el NMWZ que solamente redujo el área superficial del Zr-SBA-15 36 %.

En el caso del volumen de poro, después de depositar ZrO_2 en el soporte, se produjo una disminución similar a la que ocurrió con el área superficial. Los valores de V_p de los catalizadores trimetálicos soportados en SBA-15 disminuyeron alrededor de 35 %, mientras que en los soportados en Zr-SBA-15 el volumen de poro inicial se redujo cerca de 29% y 24% en los catalizadores NMWZ y CMWZ, respectivamente.

Se podría decir que la menor reducción del área superficial y volumen de poro en los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 ocurrió debido a que este material favorece una mejor dispersión de los óxidos metálicos en toda la superficie. Al contrario a lo que sucede en los catalizadores soportados en SBA-15 en donde los resultados se pueden atribuir a una posible aglomeración de las especies agregadas, lo cual provoca taponamiento de los poros del soporte.

El área de los microporos se incrementó un 25% después de incorporar ZrO_2 al soporte. Éste incremento puede atribuirse al favorecimiento de la formación de nuevos microporos tras la adición de zirconia a las paredes de los poros de SBA-15. Sin embargo, el aumento de microporosidad no afectó el arreglo de poros de los catalizadores trimetálicos.

En general, cuando se cambió un promotor por otro, ya sea níquel o cobalto en un mismo soporte, no se generó alguna alteración significativa en las características texturales. No obstante, cuando se cambió de soporte, estas características sí cambiaron significativamente su magnitud.

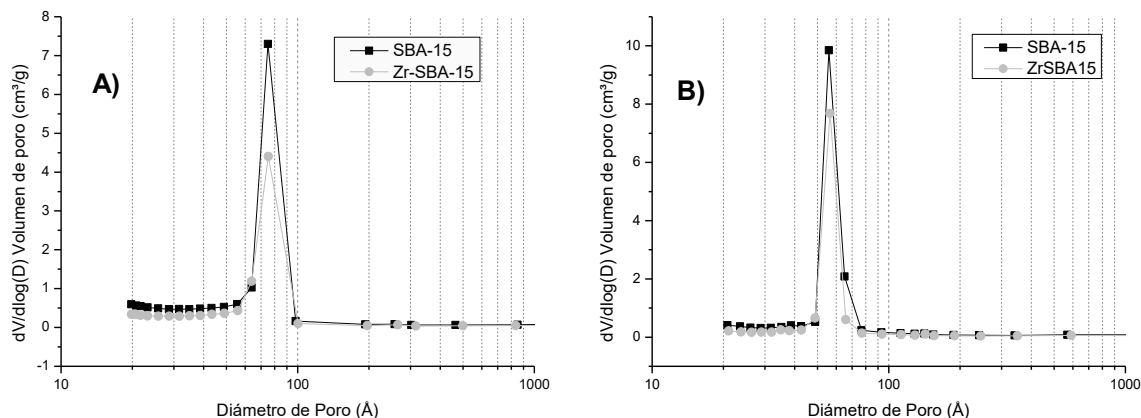


Figura 21. Distribución de diámetro de poro adsorción (A) y de desorción (B) de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15.

Los soportes de SBA-15 y Zr-SBA-15 (figura 21) presentaron una distribución monomodal de diámetro de poro de adsorción y desorción. Los valores de diámetro de poro demostraron que los poros en el SBA-15 tienen una forma de cilindro que se reduce conforme se progresa de un extremo al otro. La adición de zirconio en el soporte no alteró la distribución de poro que presentó el SBA-15 que, según los diámetros exhibidos, y de acuerdo a la clasificación presentada por la IUPAC se consideran ambos soportes como materiales mesoporosos (diámetro de poros entre 2-50 nm) [48].

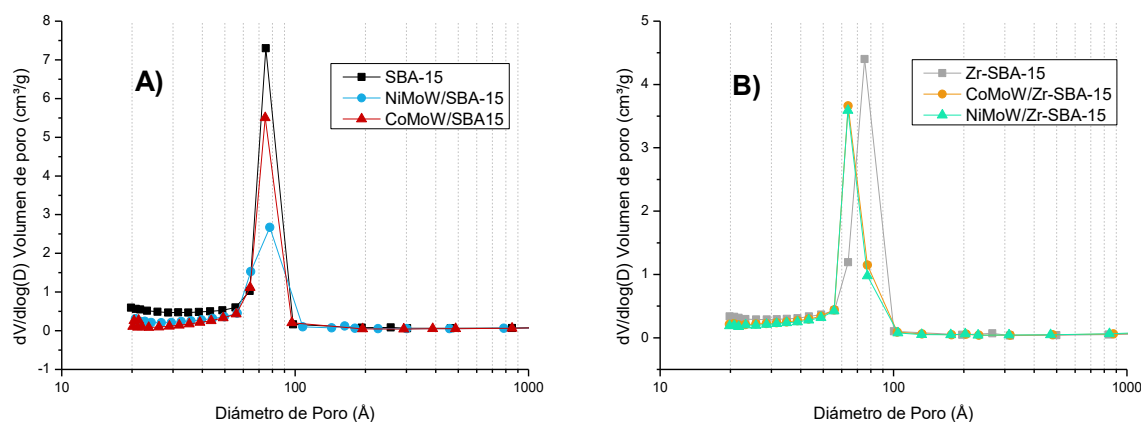


Figura 22. Distribución de diámetro de poro adsorción de soportes y catalizadores en SBA-15 (A) y Zr-SBA-15 (B).

En la figura 22 se presentan las distribuciones de diámetro de poro de adsorción de los catalizadores trimetálicos; en la figura 22A se muestran los soportados en SBA-15, y en la figura 22B los soportados en Zr-SBA-15. La distribución de

tamaño de poro de todos los catalizadores permaneció monomodal, independientemente del promotor utilizado. Asimismo, en la tabla 6, se observa que el diámetro de poro de adsorción de los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 se redujo de 75 Å a 64 Å (cerca de 15 % de diferencia). Esto puede deberse al depósito de los óxidos metálicos dentro de los poros del soporte.

En la figura 23 se muestran las distribuciones de diámetro de poro de desorción. La distribución monomodal del soporte inicial no se alteró al añadir ZrO_2 a la superficie, ni en alguno de los catalizadores trimetálicos.

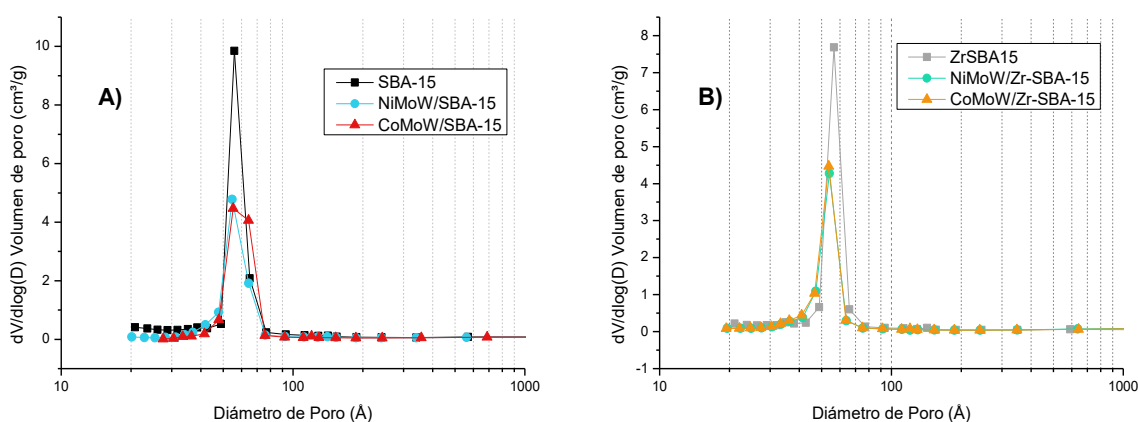


Figura 23. Distribución de diámetro de desorción de catalizadores soportados en SBA-15 (A) y Zr-SBA-15 (23).

En todos los catalizadores trimetálicos disminuyó el valor de las propiedades texturales de los soportes iniciales (SBA-15 y Zr-SBA-15). No obstante, la estructura inicial del SBA-15 y Zr-SBA-15 (el arreglo de poros hexagonal) se mantuvo en cada uno de estos materiales. Los resultados anteriores demuestran que los métodos utilizados para modificar el soporte SBA-15 con Zr (injertado químico) y para sintetizar los catalizadores trimetálicos (coimpregnación incipiente) son adecuados para depositar las especies en la superficie del SBA-15.

5.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)

La caracterización DRX de a.b. se realizó con el objetivo de conocer el arreglo de poros de los materiales sintetizados: soportes y catalizadores trimetálicos. Los

difractogramas de ángulos bajos, correspondientes a cada material, se presentan en la figura 24.

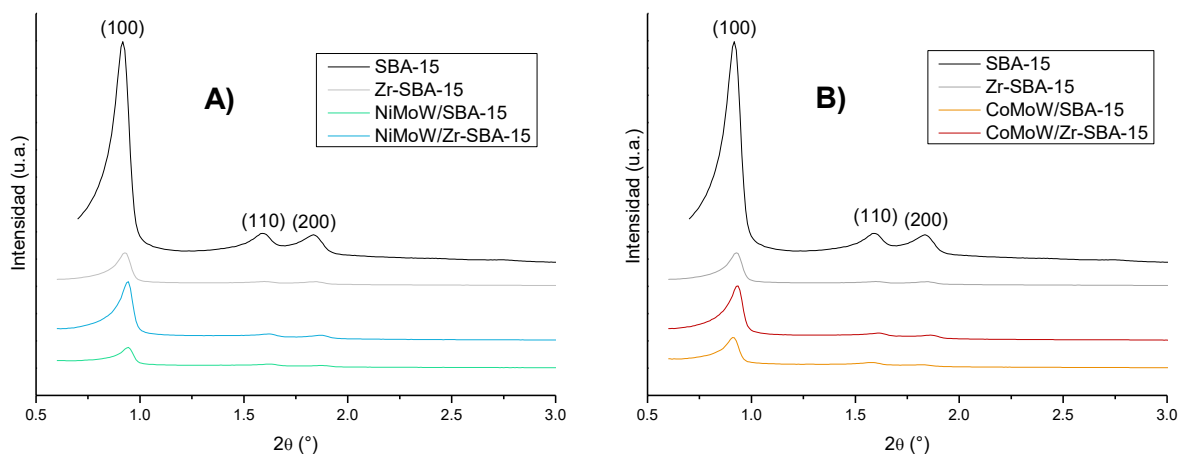


Figura 24. Difractogramas de los catalizadores trimetálicos promovidos por níquel (A) y cobalto (B).

En la figura 24, el difractograma del soporte SBA-15 muestra tres señales, de las cuales, la primera de ellas es más intensa que las otras dos. La ubicación aproximada en la escala 2θ de cada una de las señales es 0.92° , 1.59° y 1.83° . Cada una de estas señales corresponde a los planos típicos del SBA-15: (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), los cuales caracterizan el arreglo de poros hexagonal $p6mm$ [23].

La adición de zirconia al soporte inicial provocó la disminución de la intensidad de las señales en el difractograma. Sin embargo, dichas señales se ubican en la misma posición que las del soporte SBA-15, lo cual indica que el ordenamiento de los poros no fue alterado, es decir, se conservó el arreglo hexagonal de poros del soporte de sílice.

Los cuatro difractogramas de la figura 24, correspondientes a los catalizadores trimetálicos, muestran las tres señales características del soporte SBA-15: (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0). El arreglo de poros del soporte original se mantuvo en cada uno de los catalizadores sintetizados. La intensidad de los picos disminuyó en todos los materiales, en especial en los catalizadores soportados en Zr-SBA-15, debido probablemente a una disminución del ordenamiento de los poros a larga escala.

A partir de la posición de la primera señal (plano (1 0 0)) en cada difractograma, y del diámetro de poro de adsorción (obtenido con la técnica de fisorción de N₂), se determinaron las siguientes características texturales: distancia interplanar (d_{100}), parámetro de celda (a_0) y espesor de la pared (δ) (tabla 7).

Tabla 7. Parámetros estructurales: d_{100} , a_0 y δ de los soportes y catalizadores trimetálicos.

Muestra	D_p (Å)	2θ (°)	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	δ (Å)
SBA-15	75	0.92	96	111	36
Zr-SBA-15	75	0.92	95	110	35
NMWS	78	0.94	94	108	30
NMWZ	64	0.94	94	108	45
CMWS	74	0.92	97	112	37
CMWZ	64	0.94	95	109	45

Los parámetros d_{100} y a_0 de ambos soportes son similares entre sí. Los valores d_{100} y a_0 de los catalizadores promovidos por Ni y Co no cambian significativamente.

Respecto al espesor de pared de poro de cada material, los catalizadores soportados en Zr-SBA-15, presentaron el mayor valor de este parámetro, aumentando en casi 10 Å el valor del soporte. En los catalizadores soportados en SBA-15 el espesor casi no cambió.

A pesar de que, en los catalizadores trimetálicos disminuyó la intensidad de las señales en los difractogramas, y que aumentó el espesor de los poros, el arreglo de poros hexagonal uniforme que presenta el soporte SBA-15 se mantuvo constante en cada uno de estos materiales.

5.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX de polvos)

Por medio de la técnica de DRX de polvos, se analizaron los soportes y catalizadores trimetálicos a fin de detectar fases cristalinas en su superficie, atribuidas a la aglomeración de las especies metálicas depositadas. Los patrones

de difracción de los soportes y de los catalizadores trimetálicos se presentan en la figura 25 (A y B).

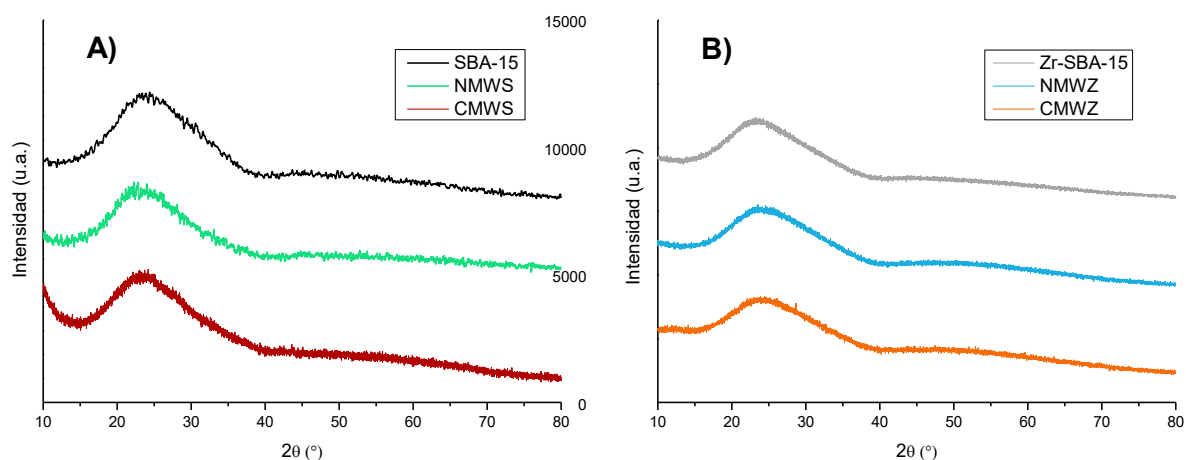


Figura 25. Difractogramas de catalizadores trimetálicos y soportes Zr-SBA-15 y SBA-15.

En el difractograma del soporte de SBA-15 (figura 25A) se observa una banda ancha ubicada en el intervalo 15-40°, con un máximo en ~24° (en la escala 2θ) característico de la sílice amorfa. La formación de esta banda distribuida en un amplio rango de la escala 2θ, ocurre debido a que los rayos X se dispersan en distintas direcciones en los materiales amorfos, a diferencia de los compuestos cristalinos que son capaces de generar en los difractogramas picos más estrechos e intensos [55].

El soporte modificado con zirconia presenta una banda ancha, cuya forma y localización, es similar a la del SBA-15; lo que significa en el Zr-SBA-15 no existe la presencia de fases cristalinas de gran tamaño, debido a que se logró una buena dispersión de ZrO₂ sobre la superficie del soporte de sílice.

Los catalizadores trimetálicos reflejan perfiles similares a los de los soportes, esto es, la banda ancha característica del soporte amorfo (ubicación y perfil). Sin importar el promotor o soporte utilizado, no se observó la formación de fases cristalinas con tamaños mayores a 50 Å en los catalizadores, lo cual puede atribuirse a una buena dispersión de los óxidos metálicos en los soportes.

5.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Por medio de la técnica de TPR se identificaron los tipos de especies metálicas presentes en la superficie del catalizador de acuerdo a sus temperaturas de reducción.

El conocimiento de la temperatura de reducción de las especies oxidadas en los catalizadores trimetálicos es importante dadas las condiciones a las que se lleva a cabo la activación y reacción de HDS [21]. Debido a que la temperatura de activación de los catalizadores es de 400°C, se busca que a esta temperatura, o a temperaturas cercanas, se reduzca una mayor cantidad de especies.

Los óxidos de molibdeno y tungsteno (VI) presentan dos tipos de coordinación: octaédrica o tetraédrica. La diferencia entre ambas coordinaciones es que las especies tetraédricas son más difíciles de activar que las octaédricas, a pesar de que estos últimos presentan una buena interacción con el soporte [31].

Uno de los objetivos de formar una fase trimetálica, es conseguir una mayor cantidad de especies reducibles a temperaturas menores a las de sus componentes individuales. En cuanto al uso de Ni o Co, se busca que éstos promuevan la presencia de especies octaédricas de W y Mo, con niveles mínimos de aglomeración.

En investigaciones anteriores, han sido reportadas distintas etapas de reducción para cada uno de los óxidos metálicos en un soporte de sílice: el níquel presenta una etapa de reducción, de Ni^{2+} a Ni^0 , entre 400 y 500 °C [56]. En el otro promotor (Co) la reducción de la especie Co^{2+} a Co^0 se lleva a cabo entre 700 y 850 °C [57].

La primera etapa de reducción del molibdeno (VI), de Mo^{6+} a Mo^{4+} , en coordinación octaédrica ocurre en el intervalo de 300-550 °C [58]. La primera etapa corresponde a la reducción de MoO_3 cristalino se encuentra entre 550-630 °C. Entre 500-900 °C ocurren: la segunda etapa de reducción de la especie octaédrica (Mo^{4+} a Mo^0), y la primera etapa de reducción de Mo tetraédrico, $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ [59].

El tungsteno (VI) puede presentar tres señales de reducción: la primera, en el intervalo de 300-650 °C, corresponde a la reducción de WO₃ octaédrico en subóxidos WO_{3-x}, (0<x<1) (como W₂₀O₅₈, W₁₈O₄₉, W₂₄O₆₈, etc.) [60]; la segunda señal ocurre por la reducción de subóxidos WO_{3-x}, (0<x<1) a WO₂, a temperaturas cercanas a 750 °C; y la última etapa, a 900 °C, corresponde a la reducción de WO₂ a W⁰ [61]. Asimismo, una señal localizada entre 600-900 °C también puede representar la primera etapa de reducción de W⁶⁺ a W⁴⁺ en coordinación tetraédrica [61,62].

Para asignar las señales de reducción de los catalizadores trimetálicos se sintetizaron catalizadores monometálicos de referencia de cada una de las cuatro especies que los conformaban: Ni, Co, Mo y W (figura 26).

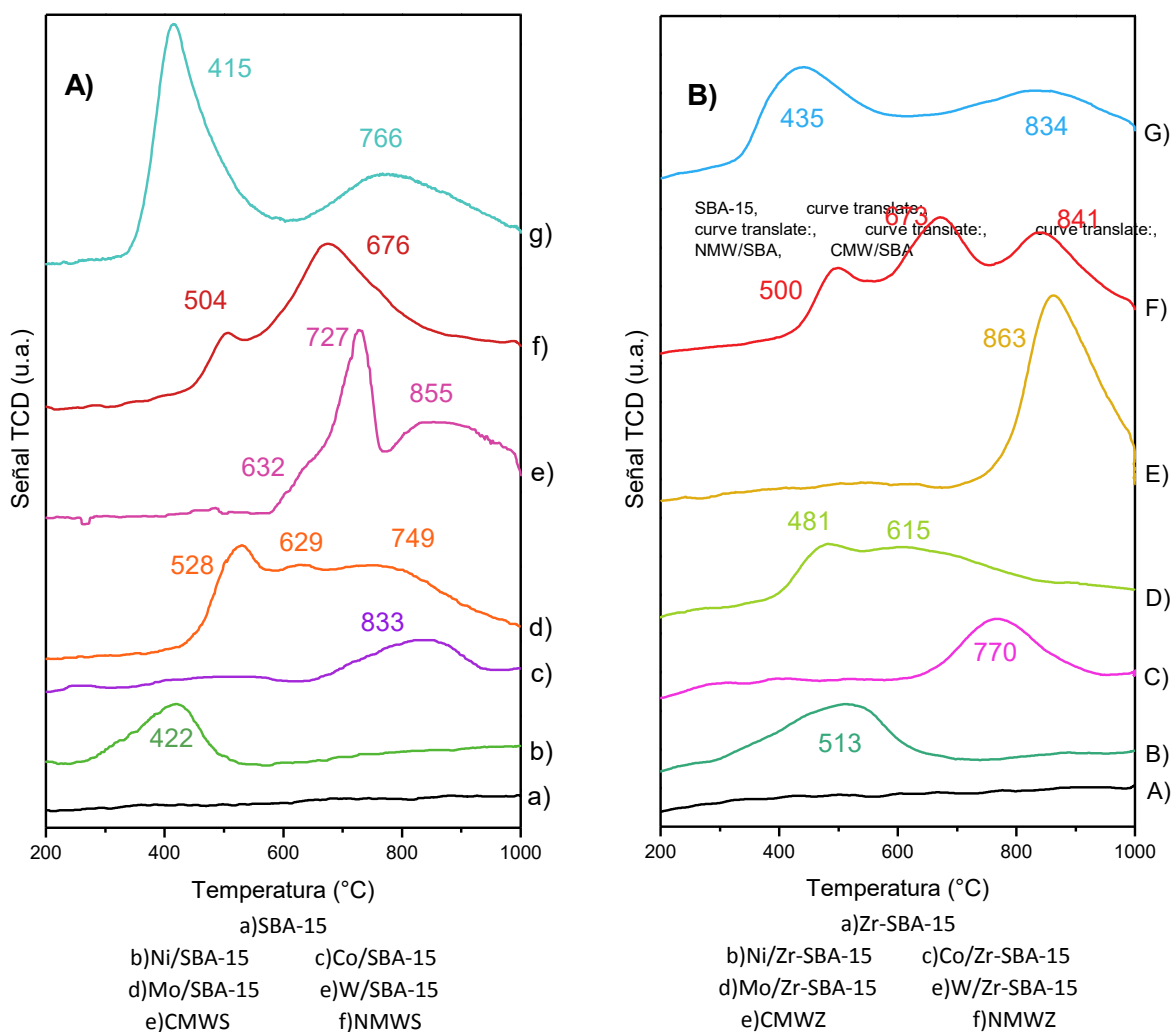


Figura 26. Perfiles de reducción de catalizadores monometálicos y trimetálicos soportados en SBA-15 (A) y Zr-SBA-15 (B).

El soporte de sílice (figura 26A) no presentó picos de reducción en el intervalo de temperaturas ocupado para la técnica de TPR. El catalizador de Ni (figura 26A) exhibió solamente un pico en su perfil a 422 °C, correspondiente a la reducción de Ni^{2+} a su forma metálica, a diferencia del Co, cuya reducción a Co^0 ocurrió a una temperatura de 833 °C, casi dos veces mayor que la del Ni (figura 26B).

El termograma del Mo (figura 26A) se conformó por tres picos de reducción diferentes: la primera señal, atribuida a la reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} octaédrico, y cuyo máximo se ubicó en 528°C, fue la de mayor intensidad de las tres, lo cual representó una mayor cantidad de especies reducidas; el segundo pico de reducción se localizó en 629 °C, y ocurrió por la reducción de MoO_3 cristalino localizado en la superficie externa del soporte; la última región, entre 680-930 °C, se atribuyó a la segunda etapa de reducción de la especie octaédrica, Mo^{4+} a Mo^0 , y la reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} , en coordinación tetraédrica. El tungsteno presentó dos picos definidos y un pequeño hombro en su perfil de reducción. La región más pequeña, localizada entre 580 y 670°C, se puede atribuir a la primera reducción de las especies octaédricas W^{6+} en subóxidos WO_{3-x} , ($0 < x < 1$); el primer pico de reducción, con máximo en 727°C, representó la reducción de los subóxidos de tungsteno a WO_2 ; por último, el segundo pico puede corresponder a la primera etapa de reducción de W tetraédrico, $6+$ a $4+$, o a la última etapa de reducción de WO_2 .

En la figura 26B se muestran los catalizadores trimetálicos y monometálicos soportados en Zr-SBA-15 (material que tampoco presentó ninguna señal de reducción en el intervalo de 200-1000 °C). Una vez hecho un análisis comparativo entre los catalizadores monometálicos soportados en SBA-15 y los soportados en Zr-SBA-15, el soporte Zr-SBA-15 mostró favorecer la interacción de Ni con el soporte, pues su perfil de reducción se ubicó en un intervalo de temperaturas mayor al de su análogo en SBA-15, 330-620°C. Por otra parte, el pico de reducción del material Co/Zr-SBA-15 se obtiene a una temperatura menor que la del soporte sin modificar, 770°C, además, este perfil resultó mejor definido y con mayor intensidad.

El catalizador de Mo soportado en Zr-SBA-15 (figura 26B) presentó, a temperaturas menores que su análogo en SBA-15, solamente dos regiones visibles en su perfil de reducción: la primera región, situada entre 390 y 540 °C, correspondió a la primera etapa de reducción de las especies octaédricas; la segunda región perteneció a la segunda etapa de reducción de Mo octaédrico. En general, el soporte Zr-SBA-15 incrementó la formación de especies de Mo octaédricas y mejoró su dispersión sobre la superficie. El termograma de reducción del W, expuso solamente un pico de reducción, altamente definido e intenso, con máximo en 863°C, correspondiente a la primera etapa de reducción de especies octaédricas de W. En la literatura se ha reportado que la reducción de especies en coordinación tetraédrica de W en ZrO₂ ocurre a 1000°C, o a temperaturas mayores [63], lo cual significa que a pesar de que presentaron solamente una señal de reducción, en ella también se presenta la primera reducción de W tetraédrico.

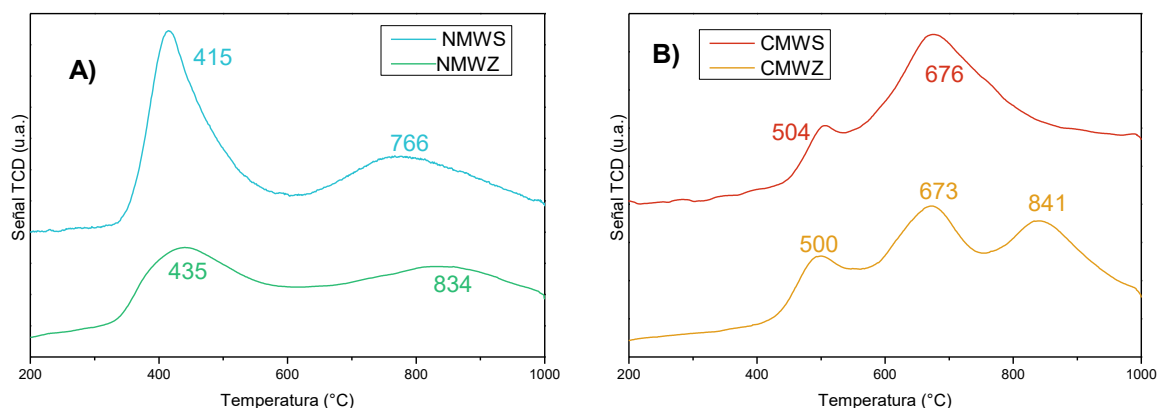


Figura 27. Termogramas de reducción de catalizadores trimetálicos, promovidos por Ni, (A) y Co (B).

Los termogramas de los catalizadores trimetálicos, mostrados en la figura 27, han sido divididos por el tipo de promotor utilizado. El catalizador NMW/SBA-15 (figura 27A) exhibió dos picos de reducción. El primero de ellos se ubica en 415 °C a temperaturas menores que los termogramas de sus especies individuales y representa la reducción de especies Mo y W en coordinación octaédrica. El segundo, localizado entre 605 y 1000°C, representa la segunda etapa de reducción de Mo(W)⁴⁺ a Mo(W)⁰ octaédrico, y la primera etapa de reducción de las

especies tetraédricas con interacción mayor con el soporte. La existencia de dos picos de reducción solamente y la ausencia de las señales atribuibles a la red de especies de W^{6+} , pueden indicar la existencia de una fase trimetálica en la superficie del soporte.

En la imagen 27A se muestra también al catalizador trimetálico promovido por Ni y soportado en Zr-SBA-15. Al igual que su análogo, este material presentó dos señales de reducción: la primera de ellas se podría asociar a la reducción de especies altamente dispersas de Mo(W), $6+$ a $4+$, en coordinación octaédrica. El segundo pico de reducción, más pequeño que el anterior, corresponde a la segunda reducción de las especies Mo(W) en coordinación octaédrica y a la primera de las especies tetraédricas. Las señales de reducción en este caso se ubicaron a temperaturas ligeramente mayores que las observadas en el catalizador soportado en SBA-15. Esto indica un aumento en la fuerza de interacción entre las especies metálicas y el soporte.

El catalizador CMWS figura 27B, presentó dos señales de reducción a temperaturas relativamente menores que las de sus componentes por separado. La primera señal localizada entre 440 y 550 °C, con un máximo en 504 °C, muestra la reducción de la especie octaédrica de Mo ($6+$ a $4+$). La segunda señal de reducción, más amplia e intensa, puede representar la segunda etapa reducción de Mo^{4+} a Mo^0 en coordinación octaédrica y las dos etapas de reducción de W octaédrico. Se puede inducir que con Co no se consiguió una fase mixta entre los óxidos de Mo-W, sin embargo, se logró conseguir una interacción menor con el soporte, observado en la disminución de las temperaturas de reducción de los catalizadores.

El catalizador CMWZ presentó un perfil de reducción con una región adicional a la del perfil del CMWS. La primera región, ubicada entre 430 y 560 °C, representó la reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} en coordinación octaédrica, sin embargo, el intervalo de temperaturas de esta región es mayor a la que presentó la especie individual en la figura 26B. La segunda región, ubicada en el intervalo de 560-750°C, puede relacionarse con la segunda etapa de reducción de Mo octaédrico y con la primera

de la especie en coordinación tetraédrica; así como con la primera reducción de W en coordinación octaédrica. Por último, la tercera región visible podría corresponder a la reducción de W en coordinación octaédrica con una mayor interacción con el soporte. En el catalizador CMWZ se observó que al añadir zirconia al SBA-15 y utilizando Co como promotor se fomenta una mayor interacción entre las especies metálicas con el soporte.

Se determinó el consumo de H₂ experimental durante la reducción de cada catalizador, tabla 8. Asimismo, se muestra el consumo en dos rangos de temperatura (200-600 °C y 600-1000 °C). En el primer intervalo de temperatura, el catalizador NMWS gastó la mayor cantidad de H₂, seguido de NMWZ, CMWZ y CMWS. El consumo elevado de H₂ en el rango de temperaturas bajas puede significar que los catalizadores en el proceso de sulfuración van a formar un mayor número de especies activas, de acuerdo con la interpretación de los termogramas obtenidos con esta técnica.

Por otro lado, el catalizador CMWS logró el mayor consumo de H₂ en el intervalo de temperaturas altas (600-1000 °C), a diferencia de los catalizadores promovidos por níquel. Este resultado puede ser un indicador de una activación menor de los catalizadores durante la sulfuración, debido a que la temperatura de sulfuración es menor a la del intervalo analizado (600-1000 °C).

Tabla 8. Consumo de H₂ teórico y experimental, de los cuatro catalizadores trimetálicos.

Catalizador	Consumo de H ₂ (mL/g _{cat}) 200-600 °C	Consumo de H ₂ (mL/g _{cat}) 600-1000 °C	Consumo de H ₂ (mL/g _{cat}) experimental	Consumo de H ₂ (mL/g _{cat}) Teórico	α*
NMWS	29.54	24.72	54.25	67.81	0.80
NMWZ	19.95	30.91	50.86	71.70	0.71
CMWS	10.96	46.11	57.07	70.27	0.81
CMWZ	11.10	38.31	49.41	70.30	0.70

* α – grado de reducción.

5.6 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

La técnica de DRS fue utilizada para conocer la distribución y la coordinación de las especies metálicas depositadas en los soportes sintetizados. Los espectros DRS de UV-Vis de los soportes y catalizadores trimetálicos se presentan en la figura 28.

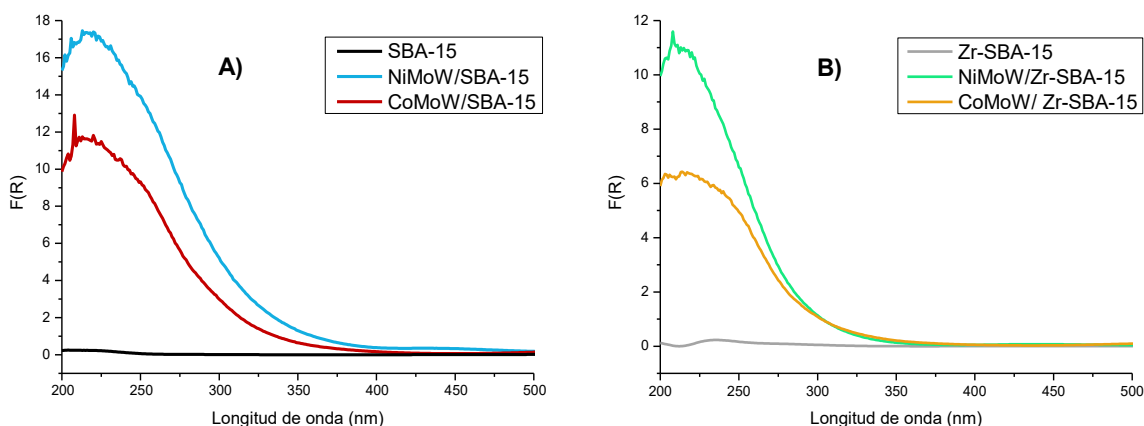


Figura 28. Espectros de reflectancia difusa de los soportes y catalizadores soportados: SBA-15 (A) y Zr-SBA-15 (B).

El perfil del soporte SBA-15 (figura 28A) no presentó alguna señal en la región de UV-Vis. Sin embargo, en la figura 28B, se observó un borde de absorción en el Zr-SBA-15, el cual se situó en longitudes de onda (230-235 nm), asociados a las transferencias de carga entre el ligando y el metal (desde O^{2-} hacia Zr^{4+}). En general, el borde de absorción de zirconia se localizó en 240 nm, correspondiente a las especies de Zr^{4+} en coordinación tetraédrica, octaédrica y octaédrica cristalina aglomerada [32]. El corrimiento del espectro de DRS del Zr-SBA-15 hacia valores menores de longitud de onda con respecto al de la ZrO_2 se atribuyó a la disminución de la proporción de zirconia aglomerada, debido a la presencia de zirconia altamente dispersa en la superficie del SBA-15.

En los catalizadores, la ubicación de la banda de absorción dependió de la coordinación del Mo^{6+} y W^{6+} en el soporte y del grado de dispersión que estas especies poseían. Las señales que presentaron los componentes de los catalizadores correspondieron a la transferencia de la carga del ligante al metal (LMCT) $O^{2-} \rightarrow M^{6+}$.

La banda de absorción de la especie Mo^{6+} , en coordinación tetraédrica, se encuentra en 250 nm. El Mo^{6+} en coordinación octaédrica puede localizarse entre 250-280 y 330 nm como polimolibdatos o MoO_3 en el bulto. En el intervalo de 220 y 230 nm, ambas especies de Mo^{6+} , pueden mostrar también una banda de absorción. La segunda especie de la fase activa, W^{6+} , presenta bandas de absorción entre 250 y 340 nm, correspondientes a las especies en coordinación octaédrica y de 275 nm para las especies tetraédricas [64, 65]. El corrimiento de los perfiles de los catalizadores trimetálicos hacia longitudes de onda menores que los perfiles expuestos por las especies de Mo y W, indicaron una mejor dispersión de las especies en la superficie, contrario al aumento de la posición del máximo y el borde de absorción, provocado por posibles aglomeraciones de los metales depositados en el soporte.

Los catalizadores soportados en SBA-15 mostraron bandas de absorción ubicadas entre 200 y 400 nm (figura 28A) a diferencia de los soportados en Zr-SBA-15, cuyas señales de absorción se localizan entre 200 y 350 nm (figura 28B). La ubicación de las señales en los cuatro catalizadores indicó una mezcla entre polimolibdatos en coordinación octaédrica y de especies tetraédricas de Mo^{6+} . Asimismo, estas señales demostraron la presencia de especies octaédricas y tetraédricas de W^{6+} en todos los materiales.

En general, en los catalizadores trimetálicos soportados en Zr-SBA-15 las bandas de absorción están ubicadas a longitudes de onda menores que en los catalizadores con soporte de SBA-15, lo cual indica una mejor dispersión de las especies metálicas en el soporte modificado con ZrO_2 .

Con la técnica de DRS en UV-visible también se obtuvo la energía de borde de absorción (E_g), con el fin de conocer el grado de dispersión que presentaron los catalizadores trimetálicos. Los valores obtenidos para los cuatro materiales se presentan en la tabla 9. El procedimiento para conocer los valores presentados se exponen en el anexo C.

Tabla 9. Energía de borde de los catalizadores trimetálicos.

Catalizador	Energía de borde (eV)
NMWS	4.28
NMWZ	4.71
CMWS	4.31
CMWZ	4.49

Se ha reportado en la literatura, que la energía de borde de las especies individuales de MoO_3 y WO_3 es ~ 2.97 eV [66] y 2.59 eV [67], respectivamente. A partir de estos valores, se puede decir que todos los catalizadores sintetizados presentaron valores mayores de E_g , una buena dispersión y que el tamaño de sus partículas agregadas, es pequeño. Sin embargo, el efecto es más evidente en los materiales soportados en Zr-SBA-15, particularmente en el catalizador NMWZ.

Con los perfiles de absorción y la energía borde de absorción, se observó que los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 tienen una mejor dispersión de especies en la superficie. De la misma manera, los materiales cuyo promotor era Ni reflejaron una mejor dispersión, en comparación con los promovidos por cobalto.

5.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Por medio de la caracterización HRTEM se obtuvieron imágenes de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15. En la figura 29 se muestran las micrografías de una partícula del soporte SBA-15 a través de su eje transversal y longitudinal. Con estos esquemas fue posible comprobar lo obtenido en la técnica de DRX de a.b.: El SBA-15 tiene un arreglo de poros cilíndricos es hexagonal y uniforme. De la misma manera, en la figura 30, se presentan dos micrografías del soporte Zr-SBA-15, con vistas semejantes a las del soporte anterior. La imagen del soporte modificado con ZrO_2 demostró que el injertado del heteroátomo no afectó la estructura del soporte original.

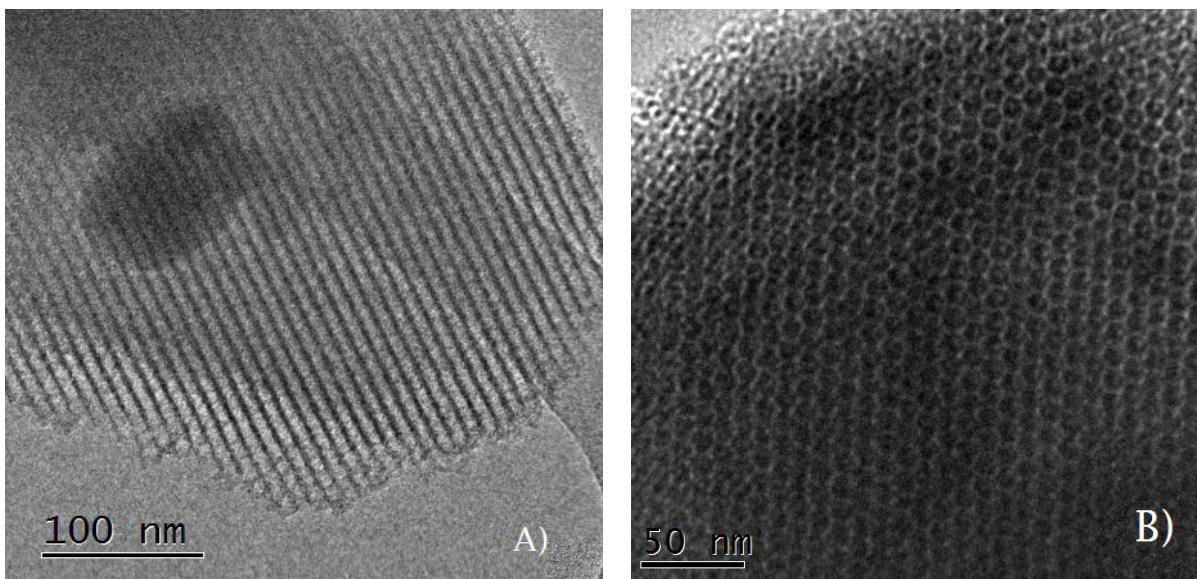


Figura 29. Micrografía con vista longitudinal (A) y transversal (B) del SBA-15.

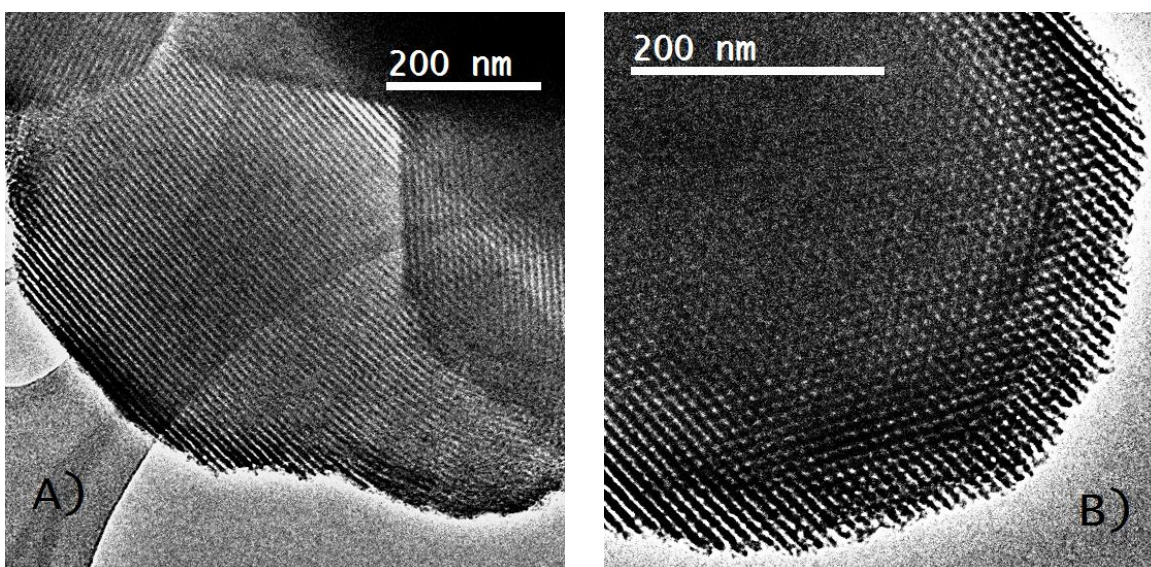


Figura 30. Micrografía soporte Zr-SBA-15. Vista longitudinal (A) y transversal (B).

Los catalizadores en estado sulfurado (catalizadores activados) se caracterizaron por HRTEM, con el fin de estudiar la morfología de la fase activa, es decir, conocer el tamaño y apilamiento de los cristales de MS_2 ($M = Mo, W$); y observar su dispersión en la superficie de los catalizadores trimetálicos.

En las figuras 31 y 32 se presentan las micrográficas representativas de los catalizadores NiMoW y CoMoW soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15, respectivamente. Para su interpretación se consideraron como cristales de WS_2 y

MoS₂ a las líneas oscuras, señaladas por medio de flechas en las figuras mencionadas. Dichas franjas se encuentran de manera individual o apiladas unas sobre otras, cuya distancia interplanar es aproximadamente 0.61 nm, que corresponde a los bordes de los cristales de MoS₂ y WS₂.

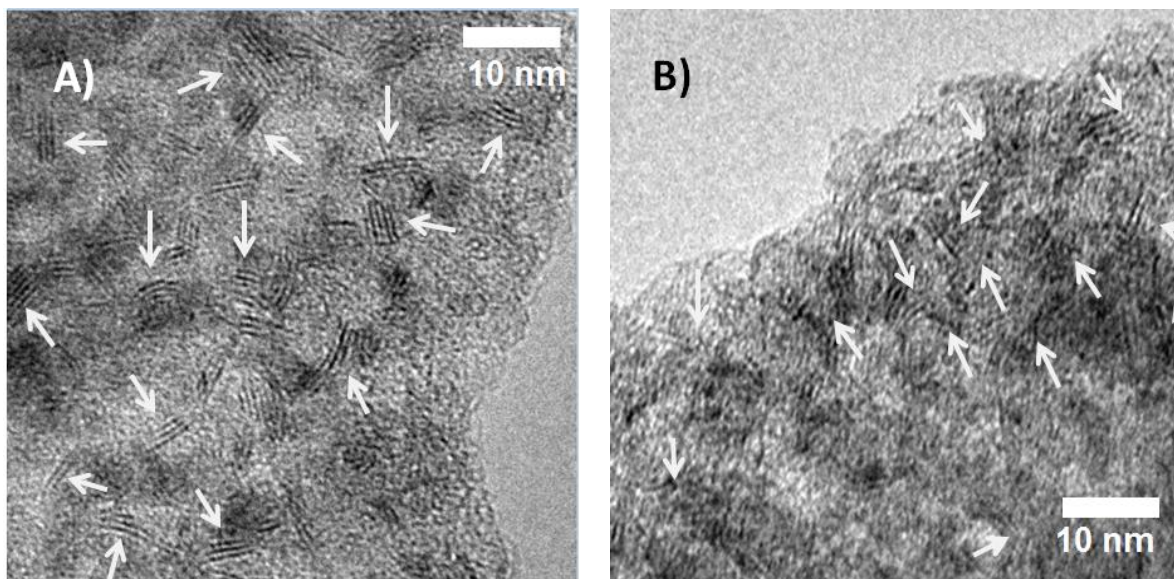


Figura 31. Micrográficas representativas de los catalizadores NMWS (A) y CMWS (B).

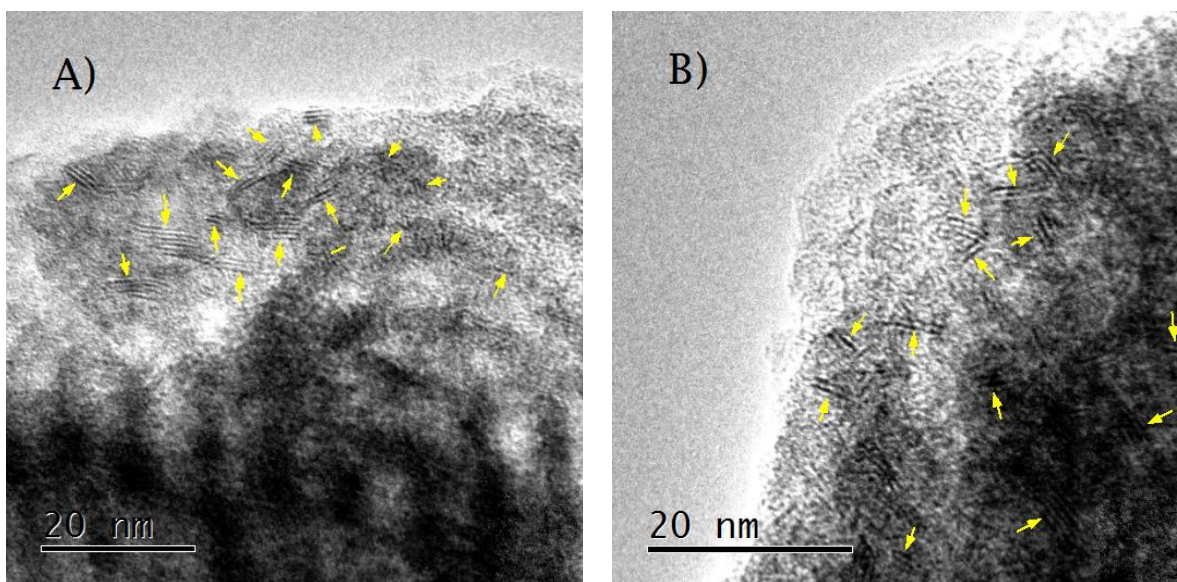


Figura 32. Micrográficas de los catalizadores NMWZ (A) y CMWZ (B).

A partir de las micrográficas obtenidas de diversas zonas de la superficie de los catalizadores, se realizó un análisis cuantitativo (conteo estadístico) de la morfología de la fase activa que componía a cada material. Para ello se midió la

longitud y el número de pilas que presentaban los cristales en cada catalizador (al menos 500 sulfuros en cada uno). Con el registro de esta información se construyeron diagramas de distribución de longitud y apilamiento de los cristales (figura 33).

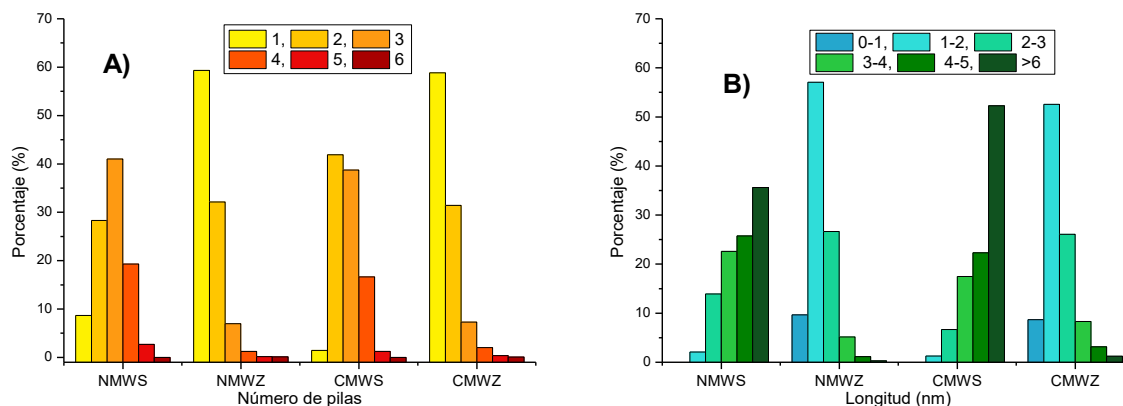


Figura 33. Distribución de apilamiento A) y longitud B) de los sulfuros de Mo(W) en los catalizadores trimetálicos.

Los catalizadores soportados en SBA-15 no presentaron una homogeneidad en la distribución de apilamiento, lo que significa que en estos materiales fue posible localizar sulfuros de 2 a 4 pilas en la misma proporción. La adición de ZrO_2 al soporte produjo homogeneidad y una disminución, de la distribución del número de pilas de los sulfuros, ya que en ambos catalizadores se formó un mayor número de cristales con 1 y 2 pilas.

De igual forma, la distribución de la longitud de los cristales en la superficie del soporte SBA-15, fue bastante amplia en ambos catalizadores. Esto muestra que se pudieron encontrar sin dificultad desde sulfuros de 1 nm hasta cristales de 6 nm de longitud en la superficie.

Con respecto al soporte Zr-SBA-15, su distribución de longitud fue más homogénea que la del SBA-15, similar al comportamiento mostrado por su apilamiento (más del 50% de los cristales presenta una longitud entre 1 y 2 nm). Esto significa que el injertado de ZrO_2 en el material SBA-15 provocó una disminución en el tamaño de los sulfuros.

En general, en los catalizadores NMWZ y CMWZ, la modificación del soporte SBA-15 con ZrO_2 mostró una mayor homogeneidad en la distribución del número de pilas y de la longitud de los cristales. Asimismo, esta modificación redujo la longitud de los sulfuros y el apilamiento de la fase activa presente en la superficie de los catalizadores, lo cual señala una mejor dispersión de las especies metálicas sulfuradas en la superficie del Zr-SBA-15.

5.8 Actividad catalítica

Para conocer el comportamiento catalítico de los catalizadores sintetizados, se llevó a cabo la reacción simultánea de HDS de DBT y 4,6-DMDBT. En la tabla 10 se presentan los valores de conversión obtenidos a 4 y 8 h de iniciada la reacción de HDS; y el tiempo de reacción (t_{50}) cuando se alcanzó el 50% de conversión de cada reactivo. Además, en la figura 34 se exhibe gráficamente la conversión de los dos compuestos refractarios durante las 8 horas de reacción.

Tabla 10. Conversión de DBT y 4,6-DMDBT en la reacción de HDS a 4 h y 8 h; y el tiempo al que se llegó al 50% de conversión.

Catalizador	Conversión [%]				t_{50} [h]	
	DBT		4,6-DMDBT		DBT	4,6-DMDBT
	4h	8h	4h	8h		
NMWS	51	88	35	77	3.9	5.8
CMWS	44	81	30	63	4.6	5.9
NMWZ	52	91	41	86	3.9	4.6
CMWZ	50	85	36	65	4.0	5.6

La cantidad de DBT que reaccionó durante las ocho horas de reacción fue mayor en los catalizadores soportados en Zr-SBA-15. Sin embargo, el material NMWZ resultó en la mayor conversión de DBT, 91%, a 8 h de reacción. A diferencia de éste, el catalizador promovido por Co en SBA-15 fue el catalizador con la menor conversión final, 81%.

El efecto que tuvo el soporte, en la reacción de DBT, es menor que el obtenido al comparar los dos promotores. Los valores más altos de conversión para ambas

moléculas, se obtuvieron al trabajar con níquel, NMWS y NMWZ. Las conversiones de DBT alcanzadas por los catalizadores NMWS (88 %) y NMWZ (91 %) fueron mayores en comparación a la conseguida con los catalizadores CMWS (81 %) y CMWZ (85 %).

Con respecto al tiempo necesario para llegar a 50% de conversión, en la reacción de DBT no existió una diferencia significativa entre los cuatro catalizadores, ya que este valor se ubicó entre 3.9 y 4 horas, con excepción del catalizador CMWS, en el que fue de 4.6 h.

En la reacción de 4,6-DMDBT, el desempeño de los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 fue mejor que de los catalizadores en SBA-15, al compararlos con su respectivo promotor, 10.4% de diferencia entre los promovidos por níquel y 3.1% con los de Co. Al igual que en la reacción de DBT, el catalizador NMWZ fue el material con la mayor conversión final, 86%. El menor avance de reacción resultó al utilizar CMWS, 63%.

El promotor con el que se obtuvieron mejores resultados en la conversión de 4,6-DMDBT fue Ni, en comparación con el avance de reacción de los catalizadores promovidos por Co. La diferencia entre las conversiones alcanzadas con los catalizadores NMW y CMW fue de casi 20% entre los catalizadores soportados por SBA-15 y 24.4% entre los soportados por Zr-SBA-15.

El efecto que el soporte y el promotor tuvieron en la conversión fue más notorio para el 4,6-DMDBT que para DBT.

El tiempo necesario para lograr el 50% de la conversión de 4,6-DMDBT fue mayor de 5.5 h para los catalizadores NMW y CMW soportados en SBA-15 y para el catalizador CMWZ, no obstante, el tiempo que le tomó al catalizador NMWZ para llegar hasta el 50 % de conversión de 4,6-DMDBT fue el menor de todos: 4.6h.

En general, en la reacción de HDS todos los valores reportados son mejores en el compuesto DBT que en el alquil-sustituido, lo cual se atribuye al impedimento

estérico, que los grupos metilos tienen sobre la molécula del 4,6-DMDBT, haciéndola menos reactiva.

El catalizador NMWZ produjo los mejores resultados de conversión del DBT y 4,6-DMDBT. Asimismo, fue el catalizador que alcanzó primero el 50% de conversión, en la reacción de ambos compuestos. El efecto que el impedimento estérico tuvo sobre la conversión de los reactivos, provocó que los valores alcanzados con el DBT fuesen mayores que en el otro compuesto.

5.8.1 Constante de rapidez

A partir de los resultados de conversión se calcularon las constantes de rapidez de reacción, como se muestra en el Anexo D. Este parámetro permite una mejor descripción de la actividad en los catalizadores, ya que mientras mayor sea la magnitud de este parámetro, mayor será la actividad catalítica.

Para calcular las constantes de rapidez se consideró a la reacción de HDS como de pseudo-primer orden para los cuatro catalizadores, ya que la concentración de H₂ se encontraba en gran exceso (por lo menos 80 veces más que los demás reactivos) con respecto a la de los compuestos azufrados. Las constantes cinéticas fueron normalizadas por gramo de catalizador utilizado y están reportadas en la tabla 11.

Tabla 11. Constantes de rapidez de reacción de los catalizadores trimetálicos.

Catalizador	$K_{DBT} \times 10^{-6}$ $\left(\frac{L}{g_{cat}S}\right)$	$K_{4,6-DMDBT} \times 10^{-6}$ $\left(\frac{L}{g_{cat}S}\right)$
NMWS	12.3	7.8
NMWZ	12.7	8.6
CMWS	11.0	6.7
CMWZ	12.6	8.2

Los catalizadores soportados por Zr-SBA-15 poseen constantes cinéticas de mayor magnitud que los catalizadores con soporte SBA-15 de sílice. Esto ocurre en ambos compuestos, especialmente en el 4,6-DMDBT.

Al comparar las constantes de rapidez de reacción entre los catalizadores de Ni y los de Co en un mismo soporte, se observó que la diferencia entre las constantes fue pequeña; por el contrario, al comparar las constantes en los catalizadores soportados en SBA-15 y en Zr-SBA-15 utilizando un mismo promotor, la discrepancia entre la constante fue amplia. Por otra parte, los valores de las constantes cinéticas obtenidas con cualquier catalizador fueron mayores en la reacción de DBT que en la del compuesto alquilsustituido.

Con relación a las constantes de rapidez de la tabla 11 y a los valores de conversión de la tabla 10, existió una mayor facilidad para remover moléculas de azufre del DBT que del compuesto 4,6-DMDBT, ya que las constantes de rapidez de la reacción de HDS, de esta última molécula, fueron menores que las de DBT.

Las constantes de rapidez con mayor magnitud pertenecieron a los catalizadores soportados en Zr-SBA-15. Específicamente, el catalizador NMWZ mostró la mayor rapidez de reacción entre los cuatro catalizadores. Esto concordó con el reporte de conversión de la tabla 10, en la cual dicho material presentó la actividad más alta de los cuatro catalizadores en las reacciones de HDS DBT y 4,6-DMDBT.

5.8.2 Selectividad

Como se mencionó en el capítulo 2, la reacción de HDS puede desarrollarse por dos rutas distintas: hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD). Para conocer la ruta de reacción favorecida por los catalizadores, se determinó la relación de los productos libres de azufre, obtenidos de la reacción de los compuestos DBT y 4,6-DMDBT.

En la tabla 12 se reportan los porcentajes de formación de los productos de la reacción de HDS de DBT: ciclohexilbenceno (CHB), bifenilo (BF), dicitclohexilo (DCH) y tetrahidrodibenzotefno (THDBT), además, se muestra la relación que

existía entre ciclohexilbenceno y bifenilo, CHB/BF, al 50 % de la conversión de DBT. De la misma manera, en la tabla 13 se presentan los porcentajes de formación de las moléculas: tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT), hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDDBT), metilciclohexitolueno (MCHT), dimetilciclohexilo (DMDCH) y dimetilbifenilo (DMBF) y la relación MCHT/DMBF cuando la conversión de HDS del 4,6-DMDDBT era de 50 %. La razón de seleccionar dichos productos para el parámetro de selectividad, es que el CHB es el primer producto desulfurado de la ruta de hidrogenación en la reacción de HDS de DBT; mientras que el BF es el compuesto obtenido por la ruta de DSD. Asimismo, de la reacción de HDS del 4,6-DMDDBT, el compuesto MCHT es el primer producto desulfurado de la ruta de HID y el DMBF el compuesto resultante de la ruta de la DSD.

Tabla 12. Relación de productos de la reacción de DBT a 50% de la conversión.

Formación de productos (%)					
Catalizadores	THDBT	CHB	DCH	BF	CHB/BF
NMWZ	2.41	50.0	1.68	45.91	1.09
NMWS	3.58	50.17	4.04	42.22	1.19
CMWZ	1.12	22.24	0.0	76.64	0.29
CMWS	1.35	26.99	0.0	71.65	0.38

La relación CHB/BF, que resultó para los catalizadores promovidos por níquel, fue mayor a la unidad, es decir, este material favoreció la ruta de HID, ya que el CHB se formó en mayor proporción que el BF. Por el contrario, el uso de Co como promotor favoreció la ruta de desulfuración directa de la reacción de HDS de DBT.

La selectividad hacia las rutas de reacción en los catalizadores promovidos por Ni y Co no se ve afectada por el soporte (Zr-SBA-15 o SBA-15). Por ejemplo, la ruta que prefiere el catalizador CMWS es DSD. La relación entre productos de la reacción del DBT no cambia al modificar el soporte SBA-15 con ZrO₂, lo mismo ocurre en los catalizadores promovidos por níquel.

La diferencia en la magnitud de los valores de formación de productos obtenida entre ambos soportes, no fue significativa. La relación de productos resultó distinta al cambiar de un promotor a otro, ya que de esta forma se modificó la ruta de reacción del DBT.

Tabla 13. Porcentaje de formación de productos en la reacción de 4,6-DMDBT (a 50% de conversión).

Formación de productos (%)						
Catalizadores	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMBCH	DMBF	$\frac{MCHT}{DMBF}$
NMWZ	9.49	0.00	62.89	14.97	12.64	4.98
NMWS	11.27	3.19	59.38	18.67	7.48	7.94
CMWZ	6.47	0.00	64.16	10.47	18.90	3.40
CMWS	7.87	0.00	71.18	8.71	12.25	5.81

En la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, se comprobó que la ruta de reacción que prefiere la molécula alquilsustituida es la de hidrogenación.

El valor de la relación MCHT/DMBF fue mayor en los materiales soportados en SBA-15 que en los catalizadores cuyo soporte fue modificado con Zr. Lo cual representa que en los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 aumentó la formación de DMBF (ruta de DSD), aunque no de manera significativa.

La magnitud de la relación de metilciclohexiltolueno y dimetilbifenilo, disminuyó al cambiar Ni por Co en los catalizadores con un mismo soporte, es decir, la producción de DMBF aumentó cuando se utilizaban catalizadores promovidos por Co, no obstante, la concentración del MCHT continuaba presentándose en mayor proporción.

En general, en los tres parámetros estudiados, de la reacción de HDS (conversión, selectividad y constante de rapidez), los mejores resultados se obtuvieron al utilizar Ni como promotor en un catalizador soportado en Zr-SBA-15.

6. Análisis de resultados

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron cuatro catalizadores trimetálicos con el fin de estudiar el efecto que produce el uso de Co o Ni como promotor, así como el efecto que origina modificar la superficie del soporte SBA-15 con zirconia.

6.1 Efecto del soporte

Los valores de conversión de la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT alcanzados por los catalizadores NMW y CMW soportados en Zr-SBA-15 fueron mayores que los obtenidos con el soporte de sílice, SBA-15.

La incorporación de Zr en la superficie del SBA-15 no alteró significativamente sus propiedades estructurales. Las técnicas de fisorción de N₂ y DRX de a. b., mostraron que en el soporte Zr-SBA-15 se redujeron las propiedades texturales como: área superficial y volumen de poro debido al depósito del heteroátomo (Zr) en la superficie lo que provocó un aumento en la densidad del soporte. Sin embargo, la característica básica del soporte SBA-15, la cual es una estructura formada por mesoporos con diámetros uniformes (distribución monomodal), se mantuvo inalterada después del injertado de zirconia. Otras características, como área y volumen de microporos, aumentaron con el depósito de ZrO₂, lo cual se atribuyó a la formación de nuevos microporos originados entre las moléculas del ZrO₂ incorporadas.

Las técnicas DRS, DRX de polvos y a. b., reflejaron que el arreglo hexagonal del soporte original se conservó al depositarle zirconia. Además, en la síntesis de los catalizadores (depósito de los metales en la superficie del SBA-15), se demostró que los métodos de preparación, injertado de ZrO₂ e impregnación de los precursores de Ni(Co), Mo y W, fueron adecuados para lograr una buena dispersión de los componentes en la superficie y evitar así, aglomeraciones en el soporte (fases cristalinas mayores a 50Å). Al mismo tiempo se cumplió con la composición nominal, lo que se comprobó con la técnica SEM-EDX.

Por otra parte, la técnica de reducción a temperatura programada reveló que los catalizadores trimetálicos soportados en Zr-SBA-15 poseían una mayor cantidad de especies octaédricas de Mo^{6+} y W^{6+} en su composición, respecto a los catalizadores soportados en SBA-15. Tales especies fueron favorables para una activación adecuada de los catalizadores (formación de cristales WS_2 y MoS_2), a diferencia de las especies en coordinación tetraédrica que presentan una mayor interacción entre ellas y el soporte, lo cual ocasiona un aumento de la temperatura de reducción de los óxidos metálicos y, como consecuencia, una mayor dificultad en la activación de dichas especies.

Con los perfiles derivados de TPR y con la energía de borde de absorción obtenida a partir de los resultados de DRS, se observó que la adición de Zr en el soporte inicial aumentó la dispersión de las especies octaédricas sobre la superficie. De la misma manera, esta modificación en el soporte influyó en el aumento de la temperatura de reducción en los catalizadores soportados en Zr-SBA15. Sin embargo, dicha temperatura permaneció en el rango deseado para conseguir una buena activación de los catalizadores trimetálicos. La interpretación de los termogramas y el consumo de H_2 demostró que en los catalizadores promovidos por níquel resultó en una mayor cantidad de especies octaédricas observadas y reducibles a un rango de temperatura cercano al de activación.

Por medio del análisis de las micrografías de HRTEM se observó que las fases activas de los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 estaban más dispersos y sus cristales eran más pequeños en número de pilas y longitud, lo cual favoreció la actividad en la reacción de HDS. Los catalizadores soportados en el material modificado con zirconia presentaron la mejor conversión y la mayor constante de rapidez respecto al catalizador de la misma composición en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT. No obstante, los valores de conversión y de la constante cinética obtenidos en la reacción del compuesto alquilsustituido, fueron menores que los de DBT en cualquiera de los catalizadores, debido al impedimento estérico que dicha molécula presenta. Respecto a la selectividad, el uso indistinto de un

soporte no alteró la relación de productos, es decir, los catalizadores en Zr-SBA-15 mantuvieron la ruta de reacción que preferían los catalizadores en SBA-15.

6.2 Efecto del promotor

En general, la adición de Ni o Co no modificó significativamente los valores estructurales del soporte (como arreglo de poros, espesor de pared o formación de fases cristalinas). La composición de ambos promotores y de las demás especies de la fase activa (Mo y W) en todos los catalizadores trimetálicos, se aproximó a la nominal.

Al comparar las propiedades estructurales entre los catalizadores de NMW y CMW sobre un mismo soporte, se observó que cambiar Ni por Co no modificó considerablemente los valores de $D_{\text{pads-des}}$, S_{BET} y S_{μ} . En cada uno, se mantuvo la estructura mesoporosa del SBA-15 (isoterma tipo IV con histéresis H1), con distribución de diámetro de poro monomodal, en un arreglo de poros hexagonal.

Ningún promotor trajo consigo la formación de aglomeraciones en el soporte. La técnica de TPR demostró que al utilizar Ni como promotor favoreció la formación de una fase trimetálica, ya que los termogramas de los catalizadores con níquel mostraron dos picos de reducción, correspondientes a la reducción de la fase de óxidos mixtos, Mo-W. A diferencia de estos catalizadores, el CMWZ presentó tres picos en su perfil de reducción, correspondientes a la suma de las señales individuales de sus componentes. A pesar de que en el termograma del CMWS se formaron dos picos de reducción, estos no se atribuyeron a la formación de una fase trimetálica, sino solamente a la suma de las señales de las especies individuales (con una menor interacción con el soporte).

El catalizador NMWZ presentó la mayor energía de borde, y con ello, el mayor grado de dispersión de las especies metálicas oxidadas en la superficie. El análogo de NMWZ soportado en SBA-15, a pesar de estar promovido por níquel, fue el catalizador con la menor dispersión entre todos.

Las conversiones de la reacción de DBT y 4,6-DMDBT, logradas con los catalizadores promovidos por Ni fueron mayores que utilizando cobalto, ya que en los materiales con níquel se presentaron especies activas más dispersas y pequeñas que en los catalizadores con Co, en especial, con el soporte Zr-SBA-15, comprobado con la técnica de HRTEM.

En la selectividad de la ruta de reacción, el uso de un promotor u otro no afectó la reacción de 4,6-DMDBT, únicamente la del DBT, ya que el Ni favoreció la ruta de la reacción por hidrogenación.

6.3 Esquema general sobre el desempeño de los catalizadores comparados

Con el fin de obtener un panorama más amplio del análisis del desempeño de los catalizadores sintetizados, en la tabla 13 se realiza una comparación con dos catalizadores convencionales (NiW/ γ -Al₂O₃ [28] y NiMo/ γ -Al₂O₃, 68]) y de tres catalizadores trimetálicos con dos soportes distintos (γ -Al₂O₃ [28] y Ti-SBA-15 [69]).

Tabla 14. Conversión de DBT y 4,6-DMDBT (a 8 h de reacción) en la reacción de HDS, obtenida con catalizadores bimetálicos convencionales, NiW/ γ -Al₂O₃ [68] y NiMo/ γ -Al₂O₃ [28]; y trimetálicos soportados en γ -Al₂O₃[28] y Ti-SBA-15 [69].

Catalizador	DBT (%)	4,6-DMDBT (%)
NiW/ γ -Al ₂ O ₃ [68]	65	27
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ [28]	92	56
NiMoW/ γ -Al ₂ O ₃ [28]	92	46
NMWS	88	77
CMWS	81	63
NMWZ	91	86
CMWZ	85	65
NiMoW/Ti-SBA-15[69]	99	97
CoMoW/Ti-SBA-15[69]	86	68

El efecto que presenta el uso de distintos soportes o promotores, influye directamente en la conversión de los compuestos refractarios. Para la reacción de HDS un soporte debe poseer propiedades texturales adecuadas para transformar moléculas azufradas de distintos tamaños; y permitir una buena interacción entre éste, la fase activa y el promotor. Adicionalmente, una fase trimetálica también ayuda a mejorar el desempeño de los catalizadores en la reacción de HDS, aunque en el caso del catalizador soportado en gamma alúmina no sucedió así [28].

A pesar de que la mayoría de los catalizadores resultaron en una buena conversión de DBT (a excepción del catalizador NiW/ γ -Al₂O₃); no con todos los catalizadores se lograron buenos resultados en la reacción del 4,6-DMDBT.

Las actividades de los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ fueron menores en la reacción del compuesto 4,6-DMDBT, debido a una activación parcial de la fase activa, lo cual se atribuyó a la fuerte interacción entre los metales que componen al catalizador y el soporte de alúmina, en comparación con los catalizadores soportados en SBA-15 [28, 68]. El material NiMoW/ γ -Al₂O₃ presentó menores conversiones, incluso que los catalizadores convencionales, ya que en la síntesis de este catalizador no se consiguió una fase trimetálica, por las fuertes interacciones del soporte con algún metal que conformó al catalizador [28].

En general, los catalizadores soportados en Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15, aumentaron la interacción que existía entre el soporte SBA-15 y sus componentes. Los soportes modificados incrementaron la actividad catalítica debido a una mejor dispersión de los sulfuros MoS₂ y WS₂ sobre la superficie del material [69].

Los catalizadores cuyo soporte de SBA-15, fue modificado por Ti o Zr, mostraron los mejores desempeños en comparación con el resto de los catalizadores. De manera concreta, el catalizador soportado por Ti-SBA-15 y con Ni como promotor, es el catalizador con el mayor avance de reacción en ambos compuestos refractarios. No obstante, el catalizador NMWZ presentó la actividad ligeramente más baja para ambos compuestos, DBT y 4,6-DMDBT.

7. Conclusiones

El objetivo principal de esta tesis fue el desarrollo de nuevos materiales aptos para disminuir la concentración de azufre en los productos del petróleo, para ello se sintetizaron catalizadores trimetálicos, sobre dos soportes: SBA-15 y Zr-SBA-15.

La modificación de SBA-15 con ZrO_2 no afectó las propiedades estructurales del soporte original. En las pruebas de SEM, HRTEM, DRX de polvos y a.b., se pudo comprobar que la estructura original del soporte se mantuvo inalterada. Sin embargo, con la técnica de fisisorción de N_2 se observó que las propiedades texturales disminuyeron con la modificación de la superficie. A pesar de ello, el soporte Zr-SBA-15 exhibió mejores características que el SBA-15, como una buena dispersión de los óxidos metálicos y una buena interacción entre éstos y la superficie del soporte.

Ambos soportes presentaron características texturales (como área, volumen y diámetro de poro) favorables para el depósito de los óxidos metálicos por medio de la técnica de impregnación incipiente. En todos los catalizadores se consiguió una composición cercana a la nominal esperada, la cual establecía una relación molar 2:1 entre la fase activa y el promotor.

Al utilizar Ni como promotor fue posible obtener una fase mixta entre los catalizadores de la fase activa (W y Mo). Este comportamiento fue observado con la técnica de TPR, ya que en sus perfiles de reducción se apreció la presencia de especies de W-Mo en coordinación octaédrica, reducidas a temperaturas menores a la que presentaron sus componentes de forma individual. A diferencia del níquel, el Co demostró no ser apto para formar una fase trimetálica, debido a interacciones fuertes entre el Co y la superficie. A pesar de ello, las temperaturas de reducción de los catalizadores CMW (en Zr-SBA-15 y SBA-15) fueron adecuadas para una buena activación de los mismos.

En la caracterización de catalizadores sulfurados por HRTEM, se observó que los materiales soportados en Zr-SBA-15 presentaron sulfuros mejor dispersos

(cristales de 1 a 2 nm de longitud y de 1 a 2 pilas), en comparación con los observados en el SBA-15.

Con Zr-SBA-15 como soporte se obtuvieron los mejores resultados en la reacción de HDS de ambas moléculas. La diferencia más significativa entre el desempeño de los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 o SBA-15 se encontró al comparar los resultados de la reacción del 4,6-DMDBT, ya que las mejores actividades catalíticas fueron obtenidas utilizando los catalizadores soportados en Zr-SBA-15 y en especial utilizando Ni como promotor. Además, el Ni como promotor favoreció la ruta de hidrogenación en la reacción de ambos compuestos (DBT y 4,6-DMDBT).

Particularmente, el catalizador NMWZ presentó la mayor remoción de azufre, sulfuros más homogéneos y pequeños y una buena dispersión de especies metálicas en el soporte (en especial especies octaédricas reducibles a menores temperaturas que los demás catalizadores), lo cual le permitió obtener el mejor desempeño catalítico.

Bibliografía

1. Colegio Nacional de Ciencia y Tecnología. (1979). El petróleo en México y en el mundo. México: Ciencia y Desarrollo: CONACYT.
2. International Energy Agency. (2015). World Energy Outlook 2015. Recuperado el 15 de noviembre de 2015 de <http://www.worldenergyoutlook.org/weo2015/>
3. Organization of the petroleum exporting countries (2015). Monthly Oil Market Report, August. Recuperado el día 22 de noviembre de 2015 de la base de datos OPEC
http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/MOMR_August_2015.pdf
4. Secretaría del medio ambiente. (s.f.). Consumo energético en la ZMVM Recuperado el día 22 de noviembre de 2015 de <http://www.aire.df.gob.mx/default.php?opc=%27ZKBhnmM=%27>
5. Petróleos Mexicanos (2016). Indicadores petroleros. Producción de Hidrocarburos Líquidos. 2010-2016. Recuperado el 08 de mayo de 2016, de la base de datos Institucional de PEMEX
<http://ebdi.pemex.com/bdi/bdiController.do>.
6. Petróleos Mexicanos. (s.f.). Tipos de Petróleo. Recuperado 20 mayo de 2015, del sitio web del Instituto Mexicano del petróleo.
<http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>
7. Petróleos Mexicanos. (2015). Exploración y Producción: Producción de petróleo crudo por tipo y región. Base de Datos Institucional. Recuperado el 4 de noviembre de 2015 de la Base de Datos Institucional de PEMEX.
<http://ebdi.pemex.com/bdi/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=ECRURE>
T
8. Instituto de Investigaciones Jurídicas. (1995). Pemex: Ambiente y Energía. Los Retos del Futuro. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
9. Secretaría de Salud. (2010) Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre (SO₂). Valor normado para la concentración

- de dióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. NOM-022-SSAI-2010.
10. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.
 11. Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal. (2015) Informe de calidad del aire en la ciudad de México 2014. Recuperado el 25 de noviembre de 2015 de la base de datos de Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire.
 12. Fahim M. A., Alsahhaf T. A., Elkilani A. (2010). Fundamental of Petroleum Refining. Oxford. Elsevier B.V.
 13. Barbosa A. L., Vega A. F., De-Río Amador E., (2014). Hidrodesulfuración de crudos de Petróleo: Base para el mejoramiento de combustibles. Una Revisión. Av. Cien. Ing., 5(3), 37-60.
 14. Institute of Petroleum. (1963) Moderna Tecnología del Petróleo. Barcelona. Editorial Reverté, S.A.
 15. Energy Technology Handbook. (1988). Español. Tecnología del Petróleo. México. Marcombo.
 16. Babich I.V., Moulijn J. A., (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. Fuel, 82, 607-631.
 17. Fogler, H. (2001). Cap. 3 Catalysis and catalytic reactors. En: Elements of Chemical Reaction Engineering. (pp. 581 -686) Nueva Jersey, Estados Unidos: Prentice-Hall PTR.
 18. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today, 41, 207-219.
 19. Hagen J. (1999). Industrial Catalysis: A Practical Approach. New York. Wiley-VCH.
 20. Bej S. K., Maity S. K., Turaga U. T. (2004). Search for an efficient 4, 6-DMDBT hydrodesulfurization catalyst: a review of recent studies. Energy & Fuels, 18 (5), 1227-1237

21. Valencia D. G. (2012). Síntesis, caracterización y evaluación en hidrodesulfuración profunda de catalizadores heterogéneos NiMo/SBA-15 modificados con ácido cítrico. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México.
22. Gates B. C. (1991). Catalytic chemistry. New York. John Wiley & Sons, Inc.
23. Zhao D., Hou Q., Feng J. Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, 279, 548-552.
24. Flodström K., Alfredsson V. (2003). Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Micropore. and Mesopore. Materials*, 59 (2-3), 167-176.
25. Damyanova S., Dimitrov L., Mariscal R., Fierro J. L. G., Petrov L., Sobrados I. (2003). Immobilization of 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphoric acids on metal-substituted hexagonal mesoporous silica. *Applied Catalysis A: General*, 256, 183-197.
26. Gutiérrez-Tinoco O., Romero-Moreno K., Leocadio-Cerón E., Fuentes-Zurita G., Klimova-Berestneva T. (2006). Soportes SBA-15 modificados con Ti y Zr por injertado químico para catalizadores NiMo de HDS profunda. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3), 179-187.
27. Zhu Y., Jaenicke S., Chuah G. K. (2003). Supported zirconium propoxide-a versatile heterogeneous catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction. *J. Catal.*, 218, 396-404
28. Mendoza-Nieto J. A. (2015). Desarrollo de nuevos catalizadores bi- y trimetálicos NiMo(W) soportados en SBA-15 para HDS profunda. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México.
29. Grimblot J. (1998). Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)-MoS₂ supported hydroprocessing catalysts. *Catal. Today*, 41(1-3): 111-128.
30. Daage M., Chianelli R. R. (1994). Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the "Rim-Edge" model. *J. Catal*, 149: 414-427.
31. Shimada H. (2003). Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance. *Catalysis Today*, 86, 17-29.

32. Gutiérrez-Tinoco O. Y. (2009). Efecto del soporte en las características y actividad del catalizador (Ni)Mo/ZrO₂-SBA-15 en HDS profunda. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México.
33. Song C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86, 211-263.
34. Topsøe H., Topsøe N., Sorensen O., Candia R., Clause B. S, Kalesoe S., Pedersen E. (1983). *Amer. Chem Soc., Div. Petrol. Chem Prepr.*, 28, 1525
35. Whitehurst D. D., Isoda T., Mochida I. (1998). Present State of the Art and Future challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. *Adv. Catal*, 42, 345-471
36. Kerby M. C., Degnan Jr T. F., Marler D. O., Beck J. S. (2005). Advanced catalyst technology and applications for high quality fuels and lubricants. *Catal. Today*, 104, 55-63
37. Elijsbouts S., Plantenga F., Leliveld B., Inoue Y., Fujita K. (2003), STARS and NEBULA – New Generations of Hydroprocessing Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel. *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 48(2), 494-495.
38. Beck J. S., Degnan T. F., Kerby M. C., Marler D. O. (2004). Advanced Catalyst Technology and applications for Higher Quality Fuels and Lubes. *Prepr. Pap.–Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 49(2), 507-508.
39. Homma T., Echard M., Leglise J. (2005). Investigation of CoNiMo/Al₂O₃ catalysts: Relationship between H₂S adsorption and HDS activity. *Catal. Today*, 106, 238-242.
40. Gochi Y., Ornelas C., Paraguay F., Fuentes S., Alvarez L., Rico J. L., Alonso-Núñez G. (2005). Effect of sulfidation on Mo-W-Ni trimetallic catalysts in the HDS of DBT. *Catalysis Today*, 107-108, 531-536
41. Huirache-Acuña R., Rivera-Muñoz E. M., Pawelec B., Ostrooumov M., Maya-Yescas R., (2014). The use of a natural Mexican Zeolite as support of NiMoW sulphide hydrotreating catalysts. *Catal. Today*, 220-222, 301-309.
42. Huirache-Acuña R., Pawelec B., Rivera-Muñoz E., Nava R., Espino J. Fierro J. L. (2009). Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-

- W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. *Appl. Catal. B: Env.*, 92 (1-2), 168-184.
43. Goldstein J., Newbury D., Joy D., (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Tercera Edición. Nueva York. Springer Science Business Media, LLC.
 44. Callister W. D. Jr, (2007). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 1*. Madrid. Editorial Reverté, S. A.,
 45. Hernández-Albañil H., Espejo-Mora E., (2002) *Mecánica de fractura y análisis de falla*. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá.
 46. Carballo Suárez L. M., (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.
 47. Chorkendorff I, Niemantsverdriet J. W., (2006). *Concepts of Modern catalysis and Kinetics*. Nueva York. Segunda Edición. Wiley-VCH.
 48. Sing K. S. W. "et al". (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.*, 57, 603–619.
 49. Balbuena P. B., Gubbins K. E. (1993) *Theoretical Interpretation of Adsorption Behavior of Simple Fluids in Slit Pores*. *Langmuir*, 9, 1801-1814.
 50. Bosch Giral, P. Domínguez J. M., Zénith Rivera J., De Rouffignac E., Guzmán O. (1986). *Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores*, Series Científicas IMP 2.
 51. Niemantsverdriet J. W., (2007). *Spectroscopy in Catalysis, an Introduction*. Segunda Edición. Alemania. Wiley – VCH.
 52. Wormald J., (1979). *Métodos de difracción*. Barcelona. Reverté S. A.
 53. Friedrich H., Sietsma J. R. A., de Jongh P. E., Verkleij A. J. (2007). *Measuring Location, Size, Distribution, and Loading of NiO Crystallites in Individual SBA-15 Pores by Electron Tomography*. *J. AM. CHEM. SOC.*, 129, 10249-10254.
 54. Ertl G., Knözinger H., Schüth F. (2008). *Handbook of heterogeneous catalysis*, 8 volumes. Wiley-VCH.
 55. Cullity B.D. (1956) *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

56. Park Y., Kang T., Lee J., Kim P., Kim H., Yi J. (2004). Single-step preparation of Ni catalysts supported on mesoporous silicas (SBA-15 and SBA-16). *Cat. Today*, 97, 195-203.
57. Martínez A., López C., Márquez F., Díaz I. (2003). Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursors and promoters. *J. Catal.* 220, 486-499.
58. Arnoldy P., de Jonge J. C. M., Moulijn J. A. (1985). Temperature-Programmed Reduction of MoO₃ and MoO₂. *J. Phys. Chem.* 89(21), 4517-4526.
59. López Cordero R., Gil Llambias F. J., López Agudo A. (1991). Temperature-Programmed reduction and zeta potential studies of the structure of MoO₃/Al₂O₃ and MoO/SiO₂ catalysts. *Appl. Catal.*, 74, 125-136.
60. Colque S., Payen E., Grange P. (1994). Novel preparation of highly dispersed tungsten oxide on Silica. *J. Mater. Chem.*, 4(8), 1343-1348.
61. Vermaire D.C., Van Berge P. C. (1989). The preparation of WO₃/TiO₂ and WO₃/Al₂O₃ and characterization by Temperature-Programmed Reduction. *J. Catal.*, 116, 309-317.
62. Yang X.L., Dai W.L., Gao R., Fan K. (2007) Characterization and catalytic behavior of highly active tungsten-doped SBA-15 catalyst in the synthesis of glutaraldehyde using an anhydrous approach. *J. catal.*, 249, 278-288.
63. Barton D. G., Soled S. L., Meitzner G. D., Fuentes G. A., Iglesia E. (1999). Structural and Catalytic Characterization of Solid Acids Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide. *J. Catal.*, 181, 57-72.
64. Klimova T., Gutierrez O., Lizama L., Amezcua J. (2010). Advantages of ZrO₂ and TiO₂-SBA-15 Mesostructured Supports for Hydrodesulfurization Catalysts over pure TiO₂, ZrO₂ and SBA-15. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 133, 91-99.
65. Lizama L., Klimova T. (2008). Highly active Deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15. *Appl. Catal. B: Env.*, 82, 139-150
66. Weber R. S. (1995). Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides. *J. Catal.* 151, 470-474.

67. Barton D.G., Shtein M., Wilson R.D., Soled S.L., Iglesia E. (1999). Selective Isomerization of alkanes on supported tungsten oxide acids. *J. Phys. Chem. B*, 103, 630-640.
68. Soriano A., Roquero P., Klimova T. (2010). Behavior of NiMo(W)/Zr-SBA-15 deep hydrodesulfurization catalysts in presence of aromatic and nitrogen-containing compounds. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 175, 525-528.
69. Montes de Oca A. V., (2015). Catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW soportados en Ti-SBA-15 para hidrodesulfuración. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.

ANEXO A.

Cálculo para la preparación de catalizadores

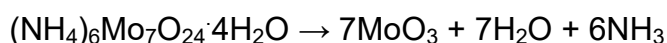
Para preparar los catalizadores trimetálicos se consideró que la relación molar entre la fase activa (W y Mo) y el promotor (Ni o Co) fuese 2:1. La composición de cada uno de los catalizadores sintetizados, se presenta en la siguiente tabla

Tabla 15. Sales precursoras de las especies de la fase activa y composición nominal de los catalizadores trimetálicos.

Elemento	% peso	Precursor
MoO ₃	6.0	Heptamolibdato de amonio (HMA) (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O
WO ₃	9.7	Metatungstato de amonio (MTA) (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ ·18H ₂ O
NiO (CoO)	3.0	Nitrato níqueloso (NNi) Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Nitrato de cobalto (NCo) Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O

La metodología de cálculo que se siguió para sintetizar el catalizador utilizando 1 g de soporte fue la misma en todos los catalizadores. A continuación se presentan los cálculos para preparar los catalizadores, a partir de sus respectivos precursores en el soporte de SBA-15.

HMA necesario para obtener MoO₃, si:



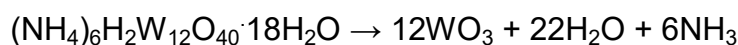
$$\frac{0.06 \text{ g MoO}_3}{0.813 \text{ g SBA-15}} \times 1 \text{ g soporte} = 0.0738 \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g soporte}}$$

$$0.0738 \text{ g MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{1235.9 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) = 0.0905 \frac{\text{g HMA}}{\text{g soporte}}$$

Si se desea que la solución sea de 25 mL se debe realizar el siguiente ajuste, ya que el resultado anterior corresponde solamente a 2.1 mL de disolución (volumen de impregnación del SBA-15):

$$\frac{0.0905 \text{ g HMA}}{2.1 \text{ mL impregnación}} \cdot 25 \text{ mL solución} = 1.0774 \text{ g HMA}$$

MTA



$$\frac{0.097 \text{ g WO}_3}{0.813 \text{ g SBA-15}} \times 1 \text{ g soporte} = 0.1193 \text{ g WO}_3$$

$$0.1193 \text{ g WO}_3 \cdot \left(\frac{1 \text{ mol WO}_3}{231.84 \text{ g WO}_3} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol WO}_3} \right) \cdot \left(\frac{2956.1 \text{ g MTA}}{1 \text{ mol MTA}} \right) = 0.1268 \text{ g MTA}$$

$$\frac{0.1268 \text{ g MTA}}{2.1 \text{ mL impregnación}} \cdot 25 \text{ mL solución} = 1.5095 \text{ g MTA}$$

NNi



$$\frac{0.03 \text{ g NiO}}{0.813 \text{ g SBA-15}} \times 1 \text{ g soporte} = 0.0369 \text{ g NiO}$$

$$0.0369 \text{ g NiO} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.69 \text{ g NiO}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol NNi}}{1 \text{ mol NiO}} \right) \cdot \left(\frac{290.81 \text{ g NNi}}{1 \text{ mol NNi}} \right) = 0.1437 \text{ g NNi}$$

$$\frac{0.1437 \text{ g NNi}}{2.1 \text{ mL impregnación}} \cdot 25 \text{ mL solución} = 1.7107 \text{ g NNi}$$

NCo



$$\frac{0.03 \text{ g CoO}}{0.813 \text{ g SBA-15}} \times 1 \text{ g soporte} = 0.0369 \text{ g CoO}$$

$$0.0369 \text{ g CoO} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol CoO}}{74.933 \text{ g CoO}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol NCo}}{1 \text{ mol CoO}} \right) \cdot \left(\frac{291.03 \text{ g NCo}}{1 \text{ mol NCo}} \right) = 0.1433 \text{ g NCo}$$

$$\frac{0.1433 \text{ g NCo}}{2.1 \text{ mL impregnación}} \cdot 25 \text{ mL solución} = 1.706 \text{ g NCo}$$

La cantidad de ácido cítrico utilizada para disolver las sales precursoras se determinó a partir de una relación molar 1.3:1.0 entre el número de moles de la fase activa (W y Mo) y el ácido cítrico, respectivamente. A. Mendoza [28] demostró que el uso de AC, en tal proporción, promueve estabilidad de la disolución de impregnación, dispersión en estado oxidado y sulfurado de la fase activa en el soporte, y mejora la actividad catalítica en HDS.

$$1.0774 \text{ g HMA} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{1235.86 \text{ g HMA}} \right) \cdot \left(\frac{7 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol HMA}} \right) = 6.1025 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$1.5095 \text{ g MTA} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol MTA}}{2956.1 \text{ g MTA}} \right) \cdot \left(\frac{12 \text{ mol WO}_3}{1 \text{ mol MTA}} \right) = 6.1277 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

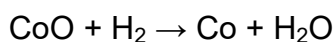
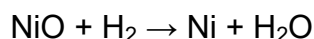
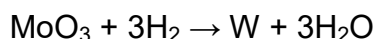
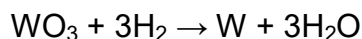
$$6.1025 \times 10^{-3} \text{ mol} + 6.1277 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.01223 \text{ mol (W + Mo)}$$

$$0.01223 \text{ mol (W + Mo)} \cdot \left(\frac{1.3 \text{ mol AC}}{1 \text{ mol (W + Mo)}} \right) \cdot \left(\frac{210.14 \text{ g AC}}{1 \text{ mol AC}} \right) = 3.4182 \text{ g AC}$$

ANEXO B.

Cálculo de consumo de H₂ por los catalizadores

Las reacciones de reducción total de los óxidos metálicos durante la reducción a temperatura programada son las siguientes:



Por medio de los resultados obtenidos en la técnica SEM, se calculó la cantidad de óxidos metálicos, que se esperaba reducir en cada una de las reacciones anteriores.

A continuación se muestra un ejemplo de cálculo del consumo de H₂ teórico para la reducción de las especies presentes en el catalizador de NMWS. El gasto teórico fue comparado con el resultado experimental (obtenido de integrar el área bajo la curva de los termogramas correspondientes) y, a partir de esta contrastación, se calculó el grado de reducción de cada catalizador. (α).

Óxido metálico	% peso
NiO	3.22
MoO ₃	5.63
WO ₃	10.98

$$0.0322 \text{ g NiO} \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.6928 \text{ g NiO}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol NiO}} \right) \cdot \left(\frac{22.414 \text{ L}}{1 \text{ mol H}_2} \right) \cdot \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) = 9.663 \text{ mL H}_2$$

$$0.0563 \text{ g MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.96 \text{ g MoO}_3} \right) \left(\frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{22.414 \text{ L}}{1 \text{ mol H}_2} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) = 26.297 \text{ mL H}_2$$

$$0.1098 \text{ g WO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol WO}_3}{231.84 \text{ g WO}_3} \right) \left(\frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol WO}_3} \right) \left(\frac{22.414 \text{ L}}{1 \text{ mol H}_2} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) = 31.846 \text{ mL H}_2$$

Consumo total $H_2=9.663\text{mL}+26.297 \text{ mL}+ 31.846 \text{ mL} = 67.806 \text{ mL } H_2$

Con el resultado del consumo teórico y utilizando el valor experimental del catalizador, $54.25 \text{ mL/g}_{\text{cat}}$, se calculó el grado de reducción de NMWS:

$$\alpha_{NMWS} = \frac{54.25}{67.81} = 0.80$$

ANEXO C

Determinación de la energía de borde de absorción

Los valores de energía de borde se obtuvieron por medio de un método gráfico, para ello, se utilizaron los resultados obtenidos con la técnica de DRS de UV-vis, con el fin de generar gráficos que relacionaron la energía con los valores experimentales de esta caracterización: $[F(R) \cdot E]^2$ vs E (eV).

La energía proviene de la ecuación $E = h \cdot \nu$, donde h corresponde a la constante de Plank (4.1357×10^{-15} eV·s) y $\nu = \frac{c}{\lambda}$, donde c equivale a la velocidad de la luz (3×10^{17} nm/s) y λ a la longitud de onda (nm).

En la figura 35 se muestra el caso del catalizador NMWZ, en el cual se trazó una recta tangente a la curva del perfil del material trimetálico. La intersección que presentó esta tangente con las abscisas se consideró como el valor de energía de borde E_g .

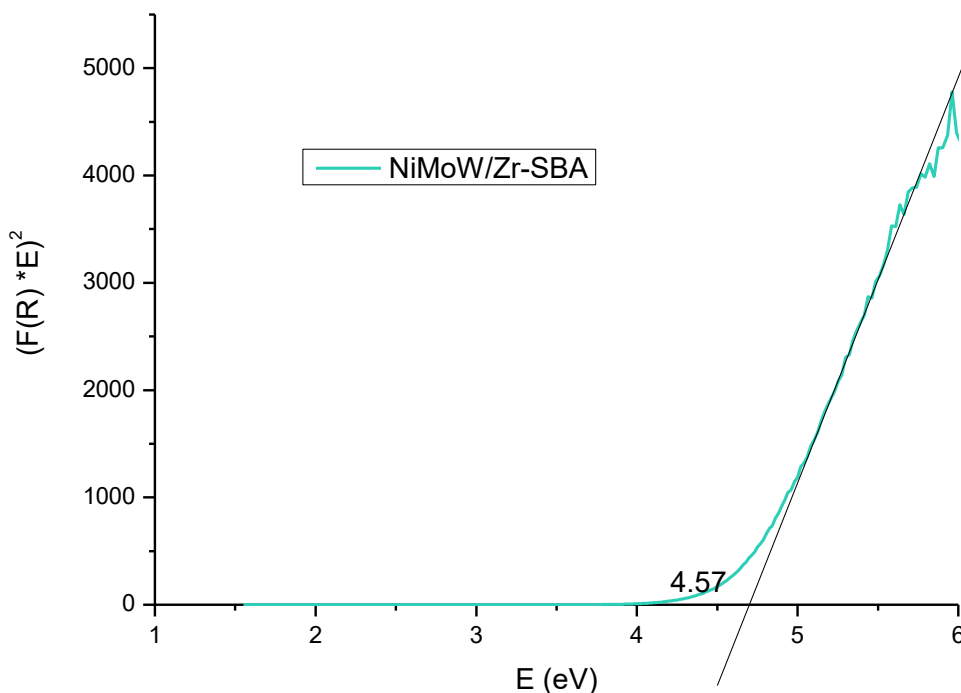


Figura 34. Gráfica $[F(R) \cdot E]^2$ vs. E , para obtener energía de borde, E_g .

ANEXO D

Cálculo de la constante de rapidez

Debido a que en la reacción de HDS uno de los reactantes se encontró en gran exceso, las constantes de rapidez de la reacción del DBT y 4,6-DMDBT fueron calculadas a partir de la forma integral de la ecuación de rapidez de una reacción irreversible de primer orden:

$$-\ln(1-x) = kt$$

Donde k es el valor de la constante de rapidez de reacción y x es la conversión de DBT o 4,6-DMDBT en el tiempo t .

Como ejemplo del uso de la expresión anterior, se muestran las figuras 36 y 37, obtenidas de la reacción del DBT y 4,6-DMDBT respectivamente, utilizando como catalizador NMWZ. Para construir la gráfica $-\ln(1-x)$ vs. t , se utilizaron los datos cinéticos de cada una de las reacciones de los compuestos azufrados (tabla 16 y 17). Una vez graficados los puntos, se realizó una regresión lineal con ordenada al origen, y se le calculó el valor de la pendiente, correspondiente a la constante de rapidez de reacción con unidades de h^{-1} .

Tabla 16. Datos cinéticos de la reacción de HDS de DBT, utilizando el catalizador NMWZ.

t (h)	x	(1-x)	ln(1-x)
0.0	0.000	1.000	0.000
0.5	0.080	0.920	0.083
1.0	0.150	0.850	0.163
1.5	0.225	0.775	0.255
2.0	0.252	0.748	0.291
2.5	0.346	0.654	0.424
3.0	0.396	0.604	0.504

3.5	0.446	0.554	0.590
4.0	0.516	0.484	0.726

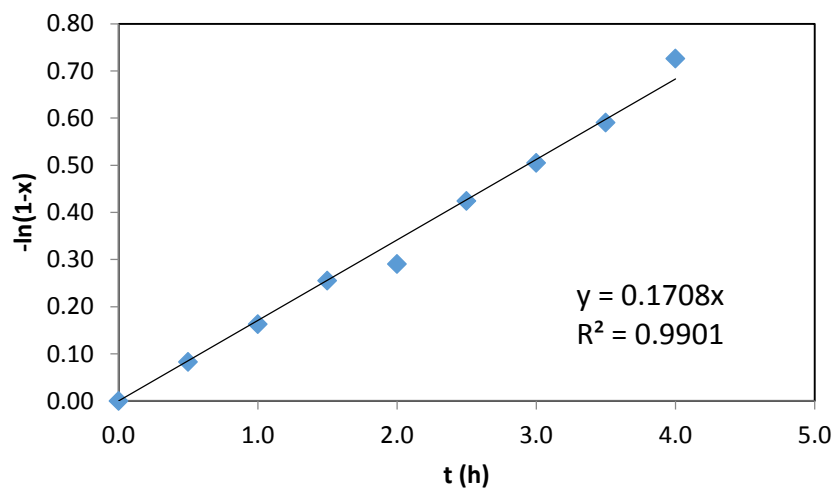


Figura 35. Linealización de la reacción de HDS para DBT del catalizador NMWZ.

Tabla 17. Datos cinéticos de la reacción del compuesto 4,6-DMDBT, utilizando NMWZ.

t (h)	x	(1-x)	ln(1-x)
0.0	0.000	1.000	0.000
0.5	0.057	0.943	0.059
1.0	0.081	0.919	0.084
1.5	0.157	0.843	0.171
2.0	0.149	0.851	0.161
2.5	0.250	0.750	0.288
3.0	0.268	0.732	0.313
3.5	0.334	0.666	0.407
4.0	0.415	0.585	0.536

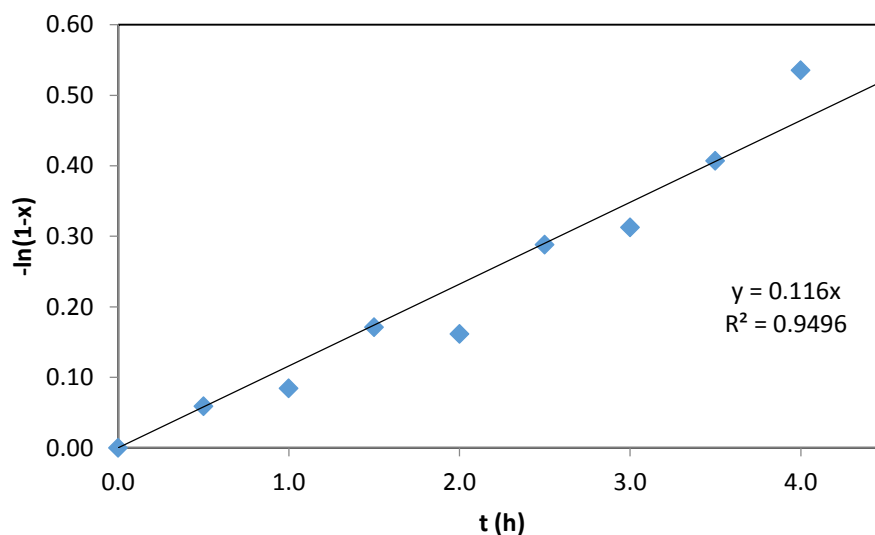


Figura 36. Linealización de la reacción de HDS para 4,6-DMDBT, utilizando NMWZ como catalizador.

Finalmente, los resultados obtenidos fueron normalizados, considerando las condiciones de la reacción de HDS: 40 mL del diésel sintético y 0.15 g de catalizador.