



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

NANOCATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE
Co-Mo-W SOPORTADOS SOBRE UNA RED TRIDIMENSIONAL DE
NANOALAMBRES DE SÍLICE MESOPOROSA PARA REACCIONES DE
HDS DE DBT

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

ING. OMAR FONSECA MAYA

TUTOR PRINCIPAL:

DR. ERIC MAURICIO RIVERA MUÑOZ

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, U.N.A.M.

COMITÉ TUTOR:

DRA. BEATRIZ MARCELA MILLÁN MALO

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, U.N.A.M.

DR. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA, U. M. S. N. H.



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.

RESUMEN

Actualmente, la industria petrolera enfrenta múltiples problemas relacionados con la necesidad de suministrar la cantidad y calidad apropiada de combustibles para satisfacer las necesidades humanas sin afectar al medio ambiente; por ello, es de vital importancia producir combustibles de ultra bajo contenido de azufre. Debido a lo anterior, diferentes grupos de investigación científica se encuentran desarrollando nuevos catalizadores más eficientes que permitan remover la mayor cantidad de compuestos de azufre por medio del proceso de hidrodesulfuración (HDS).

En el presente trabajo se ha desarrollado un grupo de nanocatalizadores a base de sulfuros de metales de transición (Co-Mo-W) soportados sobre redes tridimensionales de nanoalambres de sílice mesoporosa ($mSiO_2nw$) para reacciones de HDS. Los soportes fueron sintetizados por el método Sol-Gel; sobre ellos se depositaron nanopartículas metálicas por el método de impregnación vía mojado incipiente y fueron sulfuradas para generar las especies activas para la reacción. Los materiales fueron caracterizados por varias técnicas fisicoquímicas (FRX, SA-XRD, WA-XRD, FTIR, FESEM, Micro Raman) y se estudió su desempeño catalítico empleando dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo.

Con los resultados obtenidos se ha concluido que utilizar $mSiO_2nw$ como soportes para la preparación de nanocatalizadores trimetálicos sulfurados presenta ventajas respecto a otros soportes al ser empleados en reacciones de HDS de moléculas complejas como el DBT, ya que son materiales altamente porosos que presentan dos tipos de porosidad, estructural y textural, que facilita los efectos de difusión y transferencia de masa. Además, su alta área superficial permitió depositar las especies activas con un alto grado de dispersión y homogeneidad sobre la red del soporte, lo cual se reflejó en un aumento en el desempeño catalítico de los materiales. Por otra parte, se demostró que usar Co como promotor mejora la actividad catalítica e influye en la selectividad de la reacción y que dicho efecto es directamente proporcional a la cantidad utilizada de este elemento.

PALABRAS CLAVE: Nanocatalizadores Co-Mo-Ws, $mSiO_2nw$, HDS, DBT.

ABSTRACT

Currently, oil industry faces multiple problems related to the need to supply the appropriate quantity and quality of fuels to satisfy human needs without affecting the environment. For this reason, it is of vital importance to produce ultra-low sulfur fuels. Due to the above, scientific research groups are developing new and more efficient catalysts that allow removing the greatest amount of sulfur compounds through the hydrodesulfurization process (HDS).

In the present work, a group of nanocatalysts based on transition metal sulfides (Co-Mo-W) supported on three-dimensional networks of mesoporous silica nanowires (mSiO₂nw) for HDS reactions have been developed. The supports were synthesized by the Sol-Gel method; metallic nanoparticles were deposited on them by the incipient wetness impregnation method and sulfide them to generate the active species for the reaction. The materials were characterized by various physicochemical techniques (FRX, SA-XRD, WA-XRD, FTIR, FESEM, Micro Raman) and their catalytic performance was studied using dibenzothiophene (DBT) as a model molecule.

With the results obtained so far, It has been concluded that using mSiO₂nw as supports for the preparation of sulfurized trimetallic nanocatalysts has advantages over other supports when used in HDS reactions of complex molecules such as DBT, since they are highly porous materials that present two types of porosity, structural and textural, which facilitates diffusive and mass transfer effects. In addition, its high surface area allowed to deposit active species with a high degree of dispersion and homogeneity on the support network, which was reflected in an increase in the catalytic performance of the materials. On the other hand, it was shown that using Co as a promoter improves the catalytic activity and influences the selectivity of the reaction and this effect is directly proportional to the amount of Co used.

KEY WORDS: Co-Mo-W nanocatalysts, mSiO₂nw, HDS, DBT.

DEDICATORIAS

A mis padres

Por ser la parte vital de mi vida.

Este trabajo se los dedico especialmente a ustedes, por su amor, sus consejos, por educarme con el ejemplo y brindarme las herramientas para seguir adelante. Gracias por siempre confiar en mí y por inspirarme a perseguir mis sueños, este logro es uno de ellos y sin ustedes jamás lo habría logrado. Los amo.

A mis hermanos

Por ser mis compañeros de vida, por tan grandes momentos que hemos pasado juntos, por sus enseñanzas, por su alegría y por impulsarme a ser cada día mejor. Les agradezco su amor y cariño.

A mi familia y amigos

Gracias por formar parte de mi vida, por su cariño, por su apoyo incondicional, por motivarme a no rendirme jamás, por acompañarme en mis aventuras y por tantas alegrías que hemos pasado juntos.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) por permitirme fortalecer mi formación profesional.

A mi asesor el Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz por impulsarme durante toda la investigación, por apoyarme en el entendimiento del análisis de los resultados, en la revisión general de este trabajo y por incrementar mi pasión por la investigación con su ejemplo.

A mi comité tutor el Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz, la Dra. Beatriz Marcela Millán Malo y el Dr. Rafael Huirache Acuña por sus sugerencias y apropiados comentarios en la revisión, discusión y corrección del trabajo.

A la Dra. Carmen Leticia Peza Ledesma por su gran apoyo en la realización de los análisis de FRX, FESEM y FTIR, y sobre todo por su compañía y amistad a lo largo de mi formación como maestro.

A la Dra. Beatriz Marcela Millán Malo por la realización de los análisis de WA-XRD y SA-XRD y sus invaluable enseñanzas sobre la difracción de rayos X.

Al Dr. Ezequiel Hernández Becerra por ayudarme con las mediciones de espectroscopía FTIR y su análisis.

Al Dr. Santiago Jesús Guevara Martínez y al Dr. César... por ayudarme con la sulfuración de los catalizadores y la realización de las pruebas de desempeño catalítico.

A la M. en C. Alicia del Real López por la obtención de las micrografías por FESEM.

A la Dra. María Antonieta Mondragón Sosa por la realización de los análisis por RAMAN.

Al CONACyT por la beca para la realización de mis estudios de Maestría.

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | |
|---|----|
| RESUMEN | 3 |
| ABSTRACT | 4 |
| DEDICATORIAS | 5 |
| AGRADECIMIENTOS | 6 |
| ÍNDICE DE TABLAS | 10 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 11 |
| Capítulo 1 GENERALIDADES DEL PROYECTO..... | 14 |
| 1.1 INTRODUCCIÓN | 15 |
| 1.2 Objetivos | 17 |
| 1.2.1 Objetivo general..... | 17 |
| 1.2.2 Objetivos específicos..... | 17 |
| 1.3 Hipótesis | 19 |
| Capítulo 2 MARCO TEÓRICO | 20 |
| 2.1 Refinación del petróleo..... | 21 |
| 2.1.1 Compuestos de azufre presentes en el petróleo. | 26 |
| 2.1.2 Impacto medioambiental de los compuestos de azufre. | 27 |
| 2.2 Proceso de HDS..... | 30 |
| 2.2.1 Rutas de reacción de la HDS del DBT..... | 31 |
| 2.2.2 Mecanismos y velocidad de reacción de la HDS del DBT. | 32 |
| 2.2.3 Los sulfuros de metales de transición como especies catalíticas para HDS..... | 39 |
| 2.3 Catálisis..... | 41 |
| 2.4 Materiales mesoporosos base sílice para catálisis..... | 42 |

| | |
|--|----|
| 2.4.1 mSiO ₂ nw..... | 44 |
| 2.5 Método Sol-Gel para la síntesis de materiales porosos | 45 |
| Capítulo 3 MARCO METODOLÓGICO | 52 |
| 3.1 Síntesis del soporte catalítico..... | 54 |
| 3.2 Síntesis de los catalizadores trimetálicos Co-Mo-W sobre los mSiO ₂ nw | 56 |
| 3.2.1 Preparación de los catalizadores en estado oxidado..... | 56 |
| 3.2.2 Sulfuración de los catalizadores | 58 |
| 3.3 Caracterización de soportes y catalizadores..... | 60 |
| 3.3.1 Propiedades morfológicas | 60 |
| 3.3.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)..... | 60 |
| 3.3.2 Propiedades estructurales | 61 |
| 3.3.2.1 Difracción de Rayos X a Ángulos Bajos (SA-XRD)..... | 61 |
| 3.3.2.2 Difracción de Rayos X a Ángulos Amplios (WA-XRD) | 62 |
| 3.3.2.3 Espectroscopía Micro Raman | 63 |
| 3.3.3 Propiedades químicas y electrónicas | 63 |
| 3.3.3.1 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF)..... | 63 |
| 3.3.3.2 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) 64 | |
| 3.3.4 Desempeño catalítico | 65 |
| Capítulo 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS..... | 67 |
| 4.1 Propiedades químicas y electrónicas | 68 |
| 4.1.1 Fluorescencia de Rayos X (XRF) | 68 |
| 4.1.2 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 69 |
| 4.2 Propiedades estructurales..... | 70 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.1 Difracción de Rayos X a Ángulos Bajos (SA-XRD)..... | 70 |
| 4.2.2 Difracción de Rayos X a Ángulos Amplios (WA-XRD)..... | 72 |
| 4.2.3 Espectroscopía Micro Raman..... | 74 |
| 4.3 Propiedades morfológicas..... | 77 |
| 4.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) | 77 |
| 4.4 Desempeño Catalítico..... | 80 |
| 4.4.1 Actividad..... | 80 |
| 4.4.2 Selectividad..... | 85 |
| Capítulo 5 CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS..... | 86 |
| 5.1 Conclusiones..... | 87 |
| 5.2 Recomendaciones y perspectivas..... | 89 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 90 |
| Anexo 1. Nomenclatura..... | 101 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| tabla 2.1 Clasificación de los crudos de petróleo según su densidad API y específica. Adaptado de (Petróleos Mexicanos, 2017). | 22 |
| tabla 2.2 Contenido permisible de azufre en los combustibles de diferentes países (Diario Oficial de la Federación, 2006) (Dou & Zeng, 2014)..... | 29 |
| tabla 2.3 Valores de las constantes termodinámicas para la hidrogenólisis del DBT (Broderick, 1981)..... | 37 |
| tabla 2.4 Valores de las constantes termodinámicas para la hidrogenación del DBT (Broderick, 1981)..... | 38 |
| tabla 2.5 Coeficientes estequiométricos para la HDS de DBT (Broderick, 1981). | 39 |
| tabla 3.1 Composición teórica en porcentaje molar de los catalizadores sintetizados (Huirache-Acuña, 2009). | 58 |
| tabla 4.1 Resultados de FRX..... | 68 |
| tabla 4.2 Resultados de la selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS de DBT. | 85 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| figura 2.1 Distribución de los recursos de energía a nivel mundial y los sectores que utilizan la energía producida del petróleo. Adaptado de (Thakur, 2011). | 21 |
| figura 2.2 Distribución de las reservas probadas de petróleo en México. Adaptado de (Petróleos Mexicanos, 2017). | 22 |
| figura 2.3 Principales componentes de la destilación atmosférica. Adaptado de (Parkash, 2003). | 23 |
| figura 2.4 Proceso de refinación del petróleo. | 25 |
| figura 2.5 Compuestos de azufre típicos presentes en el petróleo. Adaptado de (Schulz, 1991). | 27 |
| figura 2.6 Porcentaje de emisiones de SO _x en México por tipo de fuente (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire y RETC, 2016). | 28 |
| figura 2.7 Porcentaje de emisiones de SO _x en México por tipo de fuente fija (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire y RETC, 2016). | 29 |
| figura 2.8 Rutas de reacción de la HDS del DBT (Houalla M. B., 1980). | 32 |
| figura 2.9 Etapas de una reacción catalizada dentro de un medio sólido poroso. Adaptado de (Ertl, 1999). | 34 |
| figura 2.10 Diagrama de energía potencial para una reacción sin catalizar y catalizada (Brinker, 2013). | 42 |
| figura 2.11 Proceso sol-gel para la síntesis de materiales mesoporosos ordenados. Adaptado de (Ertl, 1999). | 47 |
| figura 2.12 Reacciones de hidrólisis y condensación en el proceso sol-gel. Adaptado de (ALothman, 2012). | 48 |
| figura 2.13 Mecanismo de reacción de la hidrólisis en medio ácido (ALothman, 2012). | 48 |

| | |
|--|----|
| figura 2.14 Mecanismo de reacción de condensación en medio ácido (ALothman, 2012)..... | 49 |
| figura 2.15 Mecanismo de reacción de hidrólisis y condensación en medio básico (ALothman, 2012)..... | 49 |
| figura 2.16 Tipos de interacciones entre el surfactante (S) y el precursor inorgánico (I) (Hoffmann, 2006). | 51 |
| figura 3.1 Esquema de la síntesis de los mSiO ₂ nw. | 54 |
| figura 3.2 Condiciones para el tratamiento térmico de los mSiO ₂ nw. | 55 |
| figura 3.3 Etapas del método de impregnación vía mojado incipiente..... | 56 |
| figura 3.4 Horno tubular..... | 59 |
| figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de cátodo frío Hitachi SU8230. | 60 |
| figura 3.6 Catalizadores depositados sobre barriles de cobre usando tinta conductora de grafito. | 61 |
| figura 3.7 Difractómetro Rigaku, modelo Ultima IV..... | 62 |
| figura 3.8 Espectrómetro Raman dispersivo Senterra, marca Bruker. | 63 |
| figura 3.9 Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X marca Bruker modelo S2PUMA..... | 64 |
| figura 3.10 Espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier marca Bruker Vector 33..... | 64 |
| figura 3.11 Reactor tipo Batch modelo Parr 4522..... | 65 |
| figura 3.12 Cromatógrafo de gases modelo HP 4890. | 66 |
| figura 4.1 Espectrograma del soporte catalítico y los catalizadores en estado oxidado. | 69 |
| figura 4.2 Difractograma de Rayos X a bajos ángulos del soporte de sílice mesoporosa..... | 71 |

| | |
|---|----|
| figura 4.3 Difractograma de Rayos X a ángulos amplios tanto del soporte como de los 4 catalizadores en estado oxidado: * CoWO ₄ , + WO ₃ , ° MoxW _{1-x} O ₃ | 73 |
| figura 4.4 Espectros Micro Raman de los catalizadores en estado oxidado. | 75 |
| figura 4.5 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo del soporte catalítico mSiO ₂ nw. | 78 |
| figura 4.6 Diagrama de la distribución de productos vs tiempo de avance de reacción, 1%CoMoWS/mSiO ₂ nw. | 81 |
| figura 4.7 Diagrama de la distribución de productos vs tiempo de avance de reacción, 1.5%CoMoWS/mSiO ₂ nw. | 82 |
| figura 4.8 Diagrama del porcentaje de conversión de DBT vs tiempo del catalizador, 1%CoMoWS/mSiO ₂ nw. | 83 |
| figura 4.9 Diagrama del porcentaje de conversión de DBT vs tiempo del catalizador, 1.5%CoMoWS/mSiO ₂ nw. | 84 |

Capítulo 1

GENERALIDADES DEL PROYECTO

1.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la gran mayoría de procesos industriales que involucran reacciones químicas son controlados y optimizados utilizando catalizadores. Por esta razón, uno de los principales campos de investigación y aplicación dentro de la ciencia de materiales es la catálisis. La investigación en catálisis se centra en el desarrollo de nuevos catalizadores o componentes con mayor eficiencia y accesibilidad para afrontar los nuevos retos industriales y ambientales.

Uno de los mayores desafíos del ser humano ha sido abastecerse de la energía suficiente para realizar todas sus actividades cotidianas. A nivel mundial, el petróleo y sus derivados son las principales fuentes de energía, utilizadas por los seres humanos hoy en día, aproximadamente 38%. Según proyecciones, la tendencia continuará por algunas décadas más, siendo el transporte con un 97% de su consumo energético y las actividades industriales con un 27%, los sectores más dependientes del petróleo, abasteciendo principalmente con combustibles, además de ser fuente de materias primas para diversas industrias (alimentaria, química, farmacéutica, textil, plástica, entre otras) (U.S. Energy Information Administration, 2020).

Actualmente, la industria petrolera enfrenta múltiples problemas relacionados con la necesidad de suministrar la cantidad y calidad apropiada de combustibles para satisfacer las necesidades humanas. El decremento en la calidad de los yacimientos petroleros es un problema global. De las reservas petroleras de México, más del 50% corresponde a crudo pesado, más viscoso, con mayor contenido de moléculas complejas contaminantes, que dificultan su tratamiento (Petróleos Mexicanos, 2017).

Además, las normas ambientales nacionales e internacionales vigentes demandan producir hidrocarburos con menor contenido de elementos indeseables (azufre, nitrógeno, oxígeno, metales pesados) y compuestos aromáticos, precursores de compuestos contaminantes para el medio ambiente y nocivos para la salud, generados durante su combustión (Diario Oficial de la Federación, 2006) (Pöttering, 2009) (Environmental Protection Agency, 2016). Con respecto a los compuestos de azufre, las regulaciones son cada día más estrictas, debido a que están relacionados

con las emisiones de óxidos de azufre al ambiente, causantes de enfermedades respiratorias y problemas ambientales como la lluvia ácida (Debnath, 2020). Además, los compuestos de azufre, presentes en los crudos pesados, generan envenenamiento de los catalizadores utilizados en algunos procesos de refinación del petróleo como el reformado, la hidrogenación y el craqueo (Bambal, 2014) (Chang, 1997) .

Debido a lo anterior, es de vital importancia producir combustibles de ultra bajo contenido de azufre, lo cual implica remover la mayor cantidad de compuestos de azufre presentes en los efluentes por medio de los procesos de refinación, donde el más importante es el proceso de hidrodesulfuración (HDS, por sus siglas en inglés) que involucra la hidrogenación catalítica de los compuestos, bajo condiciones altas de presión y temperatura, empleando sulfuros de metales de transición, como molibdeno (Mo) y tungsteno (W), como catalizadores, promovidos por otros metales como cobalto (Co) y níquel (Ni), soportados generalmente sobre alúmina (Chianelli R. R., 1984) (Chianelli R. R., 1994). Este último material exhibe propiedades adecuadas como soporte catalítico para esta reacción, pero, presenta poca efectividad para la remoción de compuestos de azufre de alto peso molecular, como benzotiofenos, dibenzotiofenos (DBT, por sus siglas en inglés), y sus derivados alquilados, dado que la difusión de estas moléculas hacia los sitios activos del catalizador es limitada (Mendoza-Nieto, 2015).

Por consiguiente, grupos de investigación científica se encuentran desarrollando materiales y tecnologías novedosas, apoyados en la nanotecnología, que permitan mayor remoción de azufre del petróleo bajo condiciones más suaves y costos más bajos (Babich, 2003) (Huirache-Acuña, 2009). En los últimos años, se han investigado materiales como la sílice, titania y zirconia, con el fin de obtener un soporte con propiedades similares a las de la alúmina, pero que minimice las limitantes difusivas de reactivos y productos de mayor tamaño, para facilitar la accesibilidad de los sitios activos y generar una mayor remoción del azufre contenido en ellas; de igual forma, es necesario que los nanocatalizadores estén integrados en partículas robustas para facilitar su recuperación después de llevarse a cabo la reacción química (Dou & Zeng, 2014) (Yang, y otros, 2005).

El presente trabajo se enfoca en el desarrollo de nanocatalizadores con propiedades óptimas capaces de remover el azufre de moléculas complejas mediante una reacción de HDS. Ha sido comprobado que la selectividad y actividad catalítica de un material para una determinada reacción, dependen ampliamente de las propiedades fisicoquímicas del soporte y de la interacción entre el soporte y las especies activas (Pawelec, 2003) (Castillo-Villalón, 2016). Por consiguiente, se investiga el uso de sílice mesoporosa en forma de nanoalambres entrelazados como soporte de nanopartículas de sulfuros de metales de transición (especies activas) para la reacción de HDS usando como molécula modelo al DBT.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanocatalizadores trimetálicos a base de nanopartículas de sulfuros de Co-Mo-W soportadas sobre redes tridimensionales de nanoalambres de sílice mesoporosa y evaluar su desempeño catalítico en la reacción de HDS de DBT, con el fin de desarrollar un catalizador ambiental alternativo y efectivo, con propiedades fisicoquímicas adecuadas y similares a los existentes actualmente, pero con un mejor desempeño catalítico.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar redes tridimensionales formadas por nanoalambres de sílice mesoporosa, usando el método Sol-Gel, que presenten propiedades fisicoquímicas óptimas para ser utilizadas como soporte para nanopartículas de sulfuros de metales de transición como especies activas en la catálisis de la reacción de HDS de DBT.
2. Depositar las fases trimetálicas Co-Mo-W en estado oxidado al incorporar los precursores mediante el método de impregnación simultánea vía mojado

incipiente, obteniéndose una alta dispersión de las nanopartículas sobre el soporte.

3. Sulfurar las partículas en estado oxidado por medio de un proceso de sulfuración haciendo pasar un flujo de H_2S por los materiales en polvo, usando H_2 como gas de arrastre, para generar las especies activas para la reacción de HDS del DBT.
4. Caracterizar los soportes y catalizadores aplicando métodos fisicoquímicos como Difracción de Rayos X a Ángulos Bajos (SA-XRD), Difracción de Rayos X a Ángulos Amplios (WA-XRD), Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF), Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía Micro Raman para conocer sus propiedades morfológicas, texturales, estructurales, químicas y electrónicas, que nos permitan calcular parámetros importantes para la reacción de HDS de DBT, así como nos ayuden a entender sus mecanismos de reacción y su desempeño catalítico.
5. Evaluar las propiedades catalíticas de los catalizadores sintetizados, tales como, actividad, selectividad, velocidad de reacción y estabilidad hidrotérmica, para la reacción de HDS de DBT, llevada a cabo en un reactor tipo Batch y monitoreada utilizando un analizador de cromatografía de gases.
6. Interpretar y explicar el comportamiento catalítico de los catalizadores para una reacción de HDS de DBT con base en los resultados obtenidos durante la síntesis, caracterización y evaluación de estos; reportar la viabilidad del uso de dichos catalizadores para la formulación de catalizadores similares a los utilizados actualmente en procesos de HDS para la refinación de petróleo.

1.3 Hipótesis

El uso de una red tridimensional de nanoalambres de sílice mesoporosa bimodal, como soporte catalítico para nanopartículas trimetálicas de sulfuros de metales de transición (Co-Mo-W), presentará ventajas respecto a otros soportes debido a que presentan diferentes tipos y tamaños de mesoporos que le permiten mejorar los procesos de difusión de los reactivos y productos manteniendo una alta área superficial específica y una adecuada interacción entre el soporte y la fase activa, obteniéndose un incremento en el desempeño catalítico para la reacción de HDS de DBT.

Capítulo 2
MARCO TEÓRICO

2.1 Refinación del petróleo.

Como se mencionó anteriormente, el petróleo, el gas natural y el carbón mineral aportan más del 80% de la energía consumida actualmente por los seres humanos a nivel mundial, para el año 2050 se estima sea aún de un 77%, el petróleo junto con sus derivados contribuyen con aproximadamente un 39%, siendo el transporte con un 72% y las actividades industriales con un 23% del total de la energía obtenida del petróleo, los sectores más dependientes de este combustible fósil, abasteciendo principalmente con combustibles, además de ser fuente de materias primas para diversas industrias (alimentaria, química, farmacéutica, textil, plástica, entre otras) (U.S. Energy Information Administration, 2020) (Thakur, 2011), como se resume en la figura 2.1.

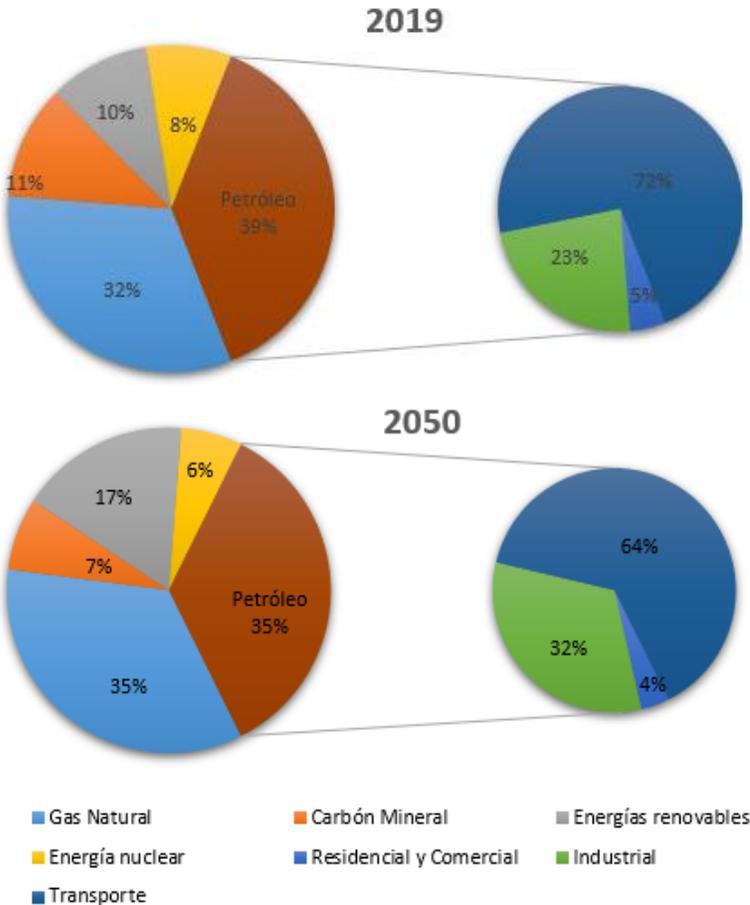


figura 2.1 Distribución de los recursos de energía a nivel mundial y los sectores que utilizan la energía producida del petróleo. Adaptado de (Thakur, 2011).

En México, al 31 de diciembre de 2017, las reservas probadas de petróleo eran de 7,695 millones de barriles, de los cuales el 53.85% corresponde a crudo pesado, 35.37% a crudo ligero y 10.78% a crudo superligero, ver figura 2.2 (Petróleos Mexicanos, 2017).

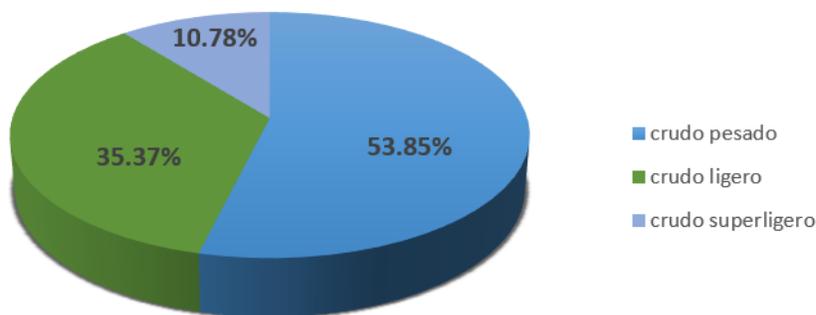


figura 2.2 Distribución de las reservas probadas de petróleo en México. Adaptado de (Petróleos Mexicanos, 2017).

Observándose un incremento en la cantidad de crudos pesados, con densidades inferiores a 27° API, ver tabla 2.1 (Petróleos Mexicanos, 2017). Por lo cual, refinar petróleos más viscosos, con mayor contenido de moléculas complejas, es un reto de vital importancia hoy en día y lo seguirá siendo en el futuro próximo.

tabla 2.1 Clasificación de los crudos de petróleo según su densidad API y específica. Adaptado de (Petróleos Mexicanos, 2017).

| | Densidad API | Densidad específica |
|--------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Crudo pesado | de 10° a 27° | de 892.74 a 1000 kg/m ³ |
| Crudo ligero | mayor de 27° a 38° | de 834.80 a 892.73 kg/m ³ |
| Crudo superligero | mayor de 38° | menor de 834.80 kg/m ³ |

El petróleo crudo extraído de los yacimientos está constituido por una gran cantidad de compuestos, de los cuales la mayor parte son hidrocarburos, además de otros compuestos indeseables en menor cantidad, que afectan la calidad de los combustibles y generan contaminantes. Los principales constituyentes del petróleo

son: hidrocarburos de bajo peso molecular (metano y etano), de peso molecular intermedio (propano, butano y pentano) y de alto peso molecular (hidrocarburos saturados, insaturados y aromáticos), compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales pesados como Fe, Cu, Ni, Cr, V, Co y metales alcalino y alcalinotérreos como Ca, Mg, Na, K, entre otras sales y asfáltenos (Czogalla, 1983) (Ho, 1974).

La refinación del petróleo crudo comienza con la destilación atmosférica que permite la separación de las fracciones ligeras, medianas y pesadas del petróleo por medio de sus diferencias en punto de ebullición, los productos que normalmente se obtienen después de esta separación son: Gas amargo (ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, metano y vapor de agua), gas licuado (etano, propano, butano e isobutano), gasolina (hidrocarburos alifáticos ligeros), naftas (el resto de las fracciones ligeras), destilados intermedios (querosenos, turbosinas y diesel), gasóleos (parafinas), residuos densos (hidrocarburos de muy alto peso molecular) (Yufera, 1994) (Trambouze, 1999). Las torres de destilación tienen de 25 a 33 divisiones de separación, que se agrupan en secciones dependiendo de las propiedades que se deseen en cada corte de destilación (Parkash, 2003), en la figura 2.3 se muestra un diagrama típico de los principales cortes de una torre de destilación.

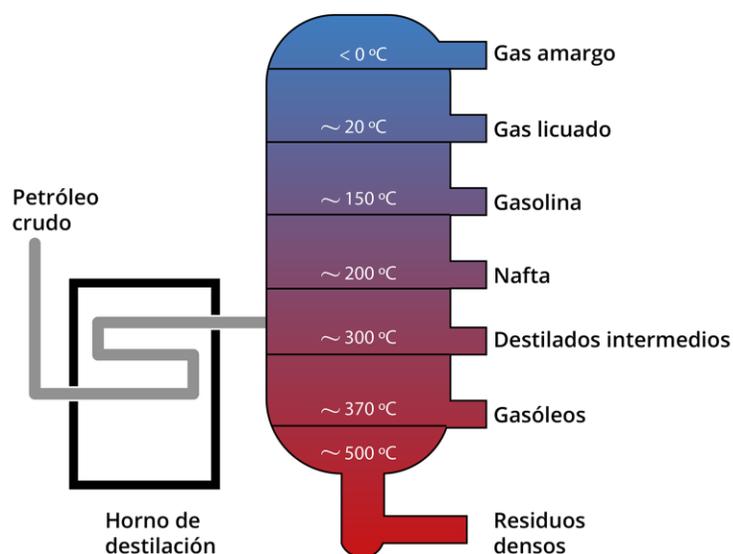


figura 2.3 Principales componentes de la destilación atmosférica. Adaptado de (Parkash, 2003).

Posteriormente, los efluentes obtenidos de la destilación atmosférica son sometidos a distintos procesos de hidrotratamiento, procesos de hidrogenación catalítica, donde se llevan a cabo reacciones químicas catalizadas para remover compuestos que contienen elementos indeseables y saturar los hidrocarburos presentes sin alterar demasiado sus pesos moleculares, las operaciones se llevan a cabo utilizando hidrógeno para reaccionar con los compuestos en presencia de algún catalizador; entre los procesos más comunes están: la hidrodeshidrosulfuración (HDS) (eliminación de los compuestos de azufre), hidrodeshidrogenación (HDN) (remoción de los compuestos de nitrógeno), hidrodeshidroxigenación (HDO) (extracción de los compuestos con oxígeno) e hidrodeshidrometalización (HDM) (separación de metales pesados) (Hensen, 2000).

Por último, se les realiza una serie de operaciones de acondicionamiento final, las más importantes son:

Hidrogenación: es la adición de H_2 bajo presión en presencia de un catalizador a compuestos insaturados, provocando la ruptura de estos enlaces insaturados, para obtener alcanos a partir de alquenos y alquinos y compuestos cíclicos saturados de compuestos aromáticos, con menor peso molecular (Trambouze, 1999) (Meyers, 2004).

Alquilación: es el procedimiento mediante el cual se combinan olefinas con parafinas formando isoparafinas de alto peso molecular, comúnmente se alquila el isobutileno con isobutano dando lugar a isoctano, para producir gasolinas de alto octanaje, superior a 87 (Trambouze, 1999) (Meyers, 2004).

Isomerización: es el proceso para reorganizar molecularmente las parafinas lineales de cadena corta en cadenas ramificadas para incrementar su índice de octanaje y utilizarlas para producir gasolinas (Trambouze, 1999) (Meyers, 2004).

Reformado catalítico: operación para transformar hidrocarburos parafínicos y nafténicos en isoparafínicos y aromáticos con alto octanaje para la mezcla de gasolinas mediante un proceso de ciclización de los enlaces a baja presión, altas temperaturas y en presencia de un catalizador, los catalizadores utilizados son muy propensos a envenenarse en presencia de compuestos de azufre y nitrógeno, por lo

Debido a la demanda para generar hidrocarburos derivados del petróleo con menor contenido de azufre, y que cumplan con las legislaciones ambientales nacionales e internacionales (Environmental Protection Agency, 2016) (Pöttering, 2009) (Diario Oficial de la Federación, 2006), se está trabajando en desarrollar nuevos y mejores catalizadores para la reacción de HDS (Huirache-Acuña, 2009). El propósito de remover el azufre es reducir las emisiones de dióxido de azufre al ambiente por el uso de hidrocarburos, para mitigar problemas ambientales como la lluvia ácida (Debnath, 2020); así como remover el azufre en los diferentes procesos de la refinación del petróleo, ya que, inclusive a bajas concentraciones, envenena los catalizadores utilizados en la etapa de reformado catalítico usado para mejorar el octanaje de los combustibles (Bambal, 2014) (Chang, 1997).

2.1.1 Compuestos de azufre presentes en el petróleo.

El petróleo crudo consiste en aproximadamente 10-14% en peso de hidrógeno, 83-87 % de carbono, 0.05-1.5% de oxígeno, 0.05-6% de azufre (existiendo más de 200 compuestos de este elemento), 0.1-2% de nitrógeno, y metales como vanadio, níquel, hierro y cobre se pueden encontrar en pequeñas cantidades como impurezas (Jafarinejad, 2016).

En los procesos de refinamiento del petróleo se desprende al medio ambiente una enorme cantidad y variedad de contaminantes, entre ellos: óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOCs), entre otros (Rall, 1972).

La cantidad y tipo de compuestos de azufre presentes en los efluentes de petróleo varían de un yacimiento a otro, ver figura 2.5; los compuestos más simples corresponden a azufre inorgánico, azufre elemental y ácido sulfhídrico, así como compuestos orgánicos de bajo peso molecular, tioles, tioéteres y disulfuros; existen compuestos sulfurados de más alto peso molecular como tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, los cuales pueden estar alquilsustituídos, lo que hace más difícil su remoción debido que ocurren impedimentos estéricos (Schulz, 1991).

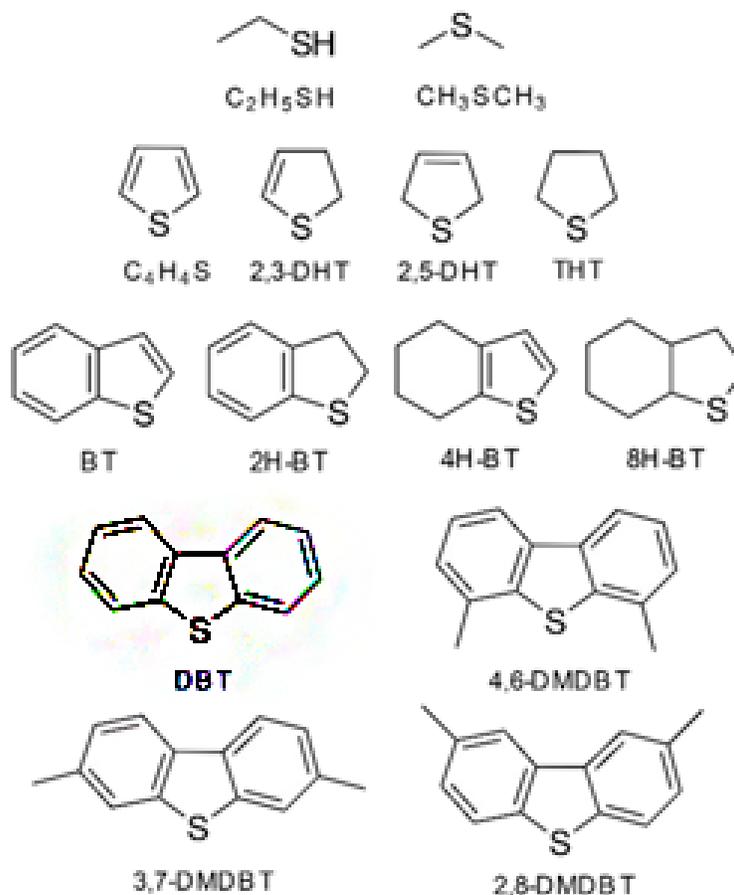


figura 2.5 Compuestos de azufre típicos presentes en el petróleo. Adaptado de (Schulz, 1991).

El tipo de compuestos de azufre también depende de la fracción de petróleo analizada; debido a las diferencias entre el punto de ebullición, en las fracciones ligeras predominan alcanotioles, dialquilsulfuros, disulfuros y tiofenos, mientras que en las fracciones pesadas se encuentran compuestos tiofénicos, benziotiofénicos y sus derivados alquilados (Czogalla, 1983) (Schulz, 1991).

2.1.2 Impacto medioambiental de los compuestos de azufre.

Como ya se ha mencionado el petróleo y sus derivados contienen compuestos indeseables que son precursores de compuestos contaminantes para el medio ambiente y nocivos para la salud humana, entre ellos los compuestos de azufre. Se ha demostrado que los compuestos de azufre generados durante la refinación y

combustión de los derivados del petróleo están asociados a la formación de aerosoles de sulfato y óxidos de azufre, causantes de numerosos problemas respiratorios y problemas ambientales como la lluvia ácida (Debnath, 2020).

Debido a que el consumo excesivo de combustibles derivados del petróleo viene acompañado de la emisión de grandes cantidades de compuestos contaminantes, y al hecho de que la dependencia del petróleo como fuente primaria de energía para llevar a cabo nuestras actividades cotidianas se mantendrá por algunas décadas más y la calidad del petróleo crudo irá en decremento, es importante mantener esfuerzos centrados en la investigación de la reducción del contenido de azufre en los combustibles derivados del petróleo, como una parte importante a la solución del problema global.

La figura 2.6 muestra la distribución porcentual de emisión de dióxido de azufre a la atmósfera en México por tipo de fuente. De las 1,360,939 toneladas de SO_x emitidas por año, se observa que la mayor cantidad corresponde a fuentes fijas (actividades industriales) con un 96.57%, siendo las más importantes con un 52.03%, la generación de electricidad y un 39.05%, la industria del petróleo y petroquímica, ver figura 2.7.

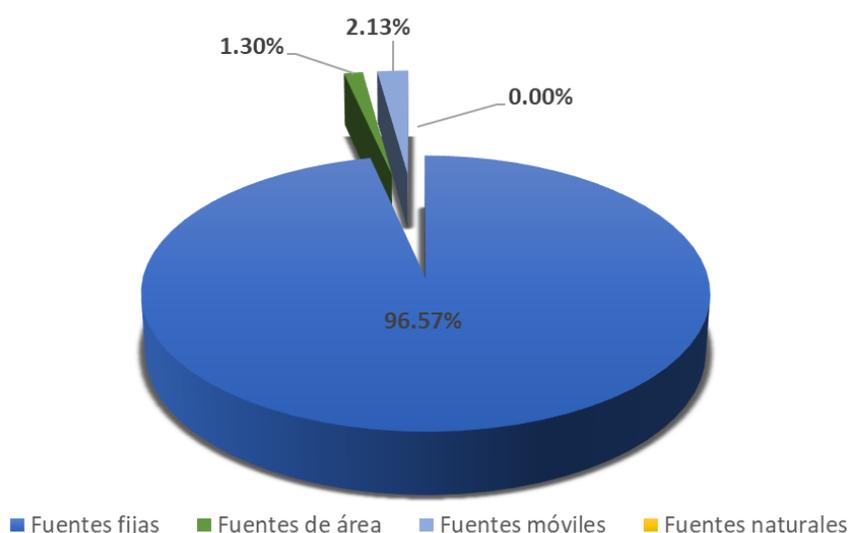


figura 2.6 Porcentaje de emisiones de SO_x en México por tipo de fuente (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire y RETC, 2016).

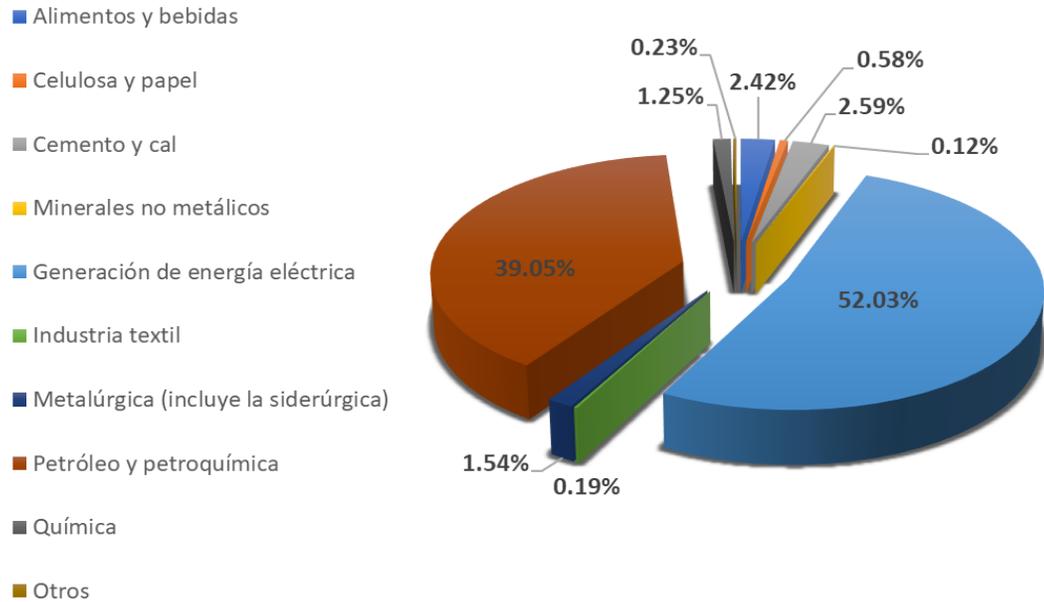


figura 2.7 Porcentaje de emisiones de SO_x en México por tipo de fuente fija (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire y RETC, 2016).

Con la finalidad de disminuir las emisiones de SO_x a la atmósfera causantes de problemas medioambientales y de salud, se han establecido nuevas regulaciones medioambientales que limitan el contenido de azufre en las gasolinas y diésel, con la finalidad de utilizar combustibles de ultra bajo azufre o libres del mismo. En la tabla 2.2 se muestran los contenidos máximos permisibles de azufre en combustibles en diferentes países.

tabla 2.2 Contenido permisible de azufre en los combustibles de diferentes países (Diario Oficial de la Federación, 2006) (Dou & Zeng, 2014).

| País | Contenido de azufre permisible [ppm] |
|----------------|--------------------------------------|
| México | 80*, 15** |
| Estados Unidos | 15 |
| Canadá | 15 |
| Unión Europea | 10 |
| Japón | 10 |
| China | 10 |

*Pemex Premium® y Pemex Magna®, **Pemex Diesel®

La presencia de azufre en los efluentes del petróleo también tiene efectos adversos en las operaciones de refinación donde se utilizan catalizadores, debido a la capacidad de envenenarlos e inactivarlos (Bambal, 2014) (Chang, 1997).

La reducción del contenido de azufre en combustibles a niveles permisibles es un reto tecnológico. Se han sugerido diversas alternativas para llevar a cabo tal fin, entre ellas, el uso de procesos a contracorriente o en 2 etapas de reacción, así como el desarrollo de procesos más eficientes que se puedan integrar a las instalaciones y tecnologías existentes (Rossini, 2003) (Dou & Zeng, 2014).

Los catalizadores empleados comúnmente en los procesos de HDS a nivel industrial son formulaciones basadas en disulfuros de molibdeno utilizando cobalto como promotor y γ -alúmina como el soporte, sin embargo, dichos catalizadores no presentan un excelente desempeño para remover compuestos de azufre de alto peso molecular y complejidad geométrica de las moléculas, como el DBT y sus derivados alquilados, por problemas en la difusión interpartícula, que dificulta el acceso de los reactantes a los sitios activos (Schulz, 1991) (Broderick, 1981).

2.2 Proceso de HDS.

La desulfuración (DS) es un proceso fundamental de la refinación que tiene como fin reducir la concentración de los compuestos de azufre presentes en las fracciones de petróleo, el cual puede ser llevado a cabo utilizando disolventes o mediante una reacción con H_2 utilizando un catalizador. En los procesos a base de reacción, se generan compuestos nuevos que son separados posteriormente.

Entre los métodos por reacción destacan: la desulfuración oxidativa, en la cual los compuestos con azufre se hacen reaccionar con un agente oxidante para producir sulfonas, que son removidas posteriormente, es un proceso que recientemente se está utilizando como segunda reacción para obtener efluentes con ultra bajo contenido de azufre; la absorción reactiva, que consiste en poner en contacto las fracciones del petróleo con un adsorbente en presencia de hidrogeno, resultando en el enlazamiento del azufre al adsorbente y la recuperación de la parte

orgánica libre de azufre; y la biodesulfuración, en la que se utilizan microorganismos como agentes catalíticos que realizan la desulfuración a través de una ruta metabólica (Dou & Zeng, 2014) (Babich, 2003).

Sin embargo, la HDS es sin duda el proceso más común; se trata de un proceso reactivo en el que las fracciones de petróleo se hacen reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador, obteniéndose hidrocarburos libres de azufre y ácido sulfhídrico. El grado de desulfuración depende de diversos factores como la composición y tipo de compuestos de azufre presentes, del tipo y propiedades del catalizador utilizado, de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/H₂) y del diseño del proceso. El proceso se lleva a cabo normalmente a temperaturas entre 300 y 400°C y presiones entre 5 y 10 MPa. (Frizi, 2008)

2.2.1 Rutas de reacción de la HDS del DBT.

Se han reportado dos rutas de reacción para la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno, ver figura 2.8, (Houalla M. , 1978) (Houalla M. B., 1980):

Hidrogenólisis o Desulfuración directa: es la remoción directa del átomo de azufre presente en el anillo heterocíclico sin necesidad de romper los enlaces insaturados carbono-carbono de los anillos aromáticos. Esta ruta genera como producto principal el bifenilo (BF) al reaccionar con 2 moles de H₂, el cual, a una velocidad lenta se puede transformar a ciclohexilbenceno (CHB) o biciclohexilo (BCH) al interactuar con más moles de H₂.

Hidrogenación: es la remoción indirecta del átomo de azufre presente en el anillo heterocíclico promovida por el rompimiento de los enlaces carbono-carbono insaturados de uno o ambos anillos insaturados antes de la remoción del átomo de azufre. Por medio de esta ruta de reacción, primeramente al reaccionar con 3 moles de H₂ se produce el tetrahidroxidibenzotiofeno (THDBT) o con 2 moles de H₂ el hexahidroxidibenzotiofeno (HHDBT), que a su vez, al reaccionar con 2 moles más de H₂ se transforman en CHB, por último, en presencia de 3 moles de H₂ el CHB se puede convertir en BCH a una velocidad de reacción lenta (Houalla M. B., 1980).

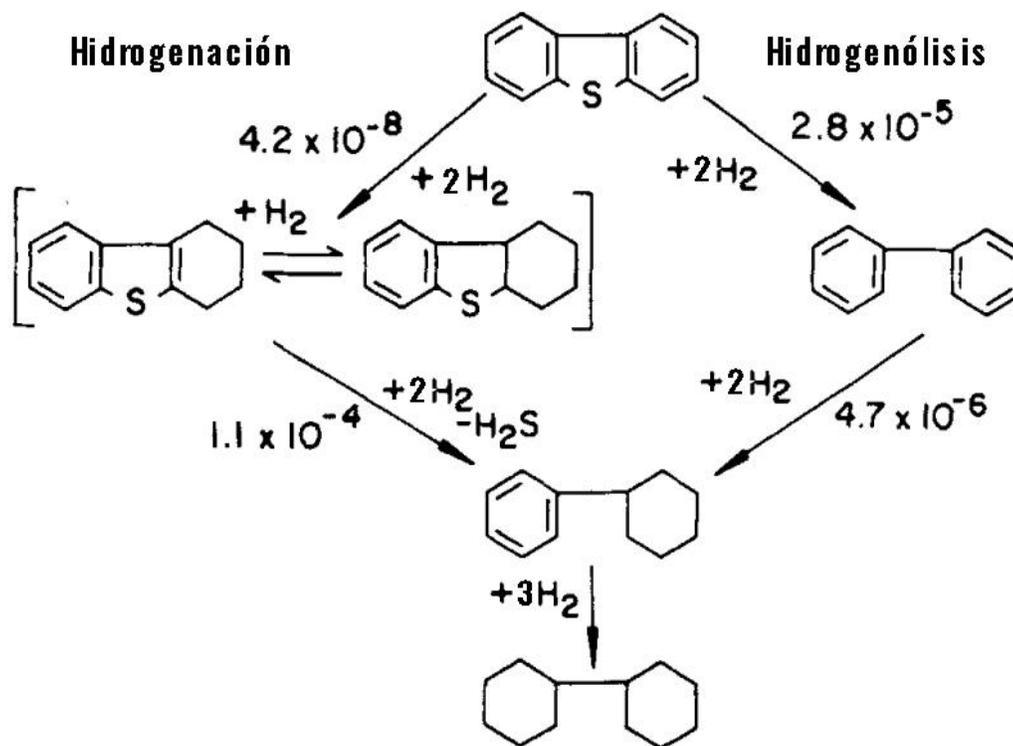


figura 2.8 Rutas de reacción de la HDS del DBT (Houalla M. B., 1980).

Ambas reacciones ocurren por un mecanismo diferente y por lo tanto tienen constantes de velocidad de reacción diferentes. Dependiendo de las condiciones del proceso bajo las cuales se lleva a cabo la reacción y de las propiedades del catalizador utilizado, la reacción química seguirá una ruta de reacción preferente, aunque siempre coexisten ambas rutas en cierto grado en las reacciones químicas experimentales (Houalla M. B., 1980) (Houalla M. , 1978).

También cabe resaltar que, la ruta de hidrogenación requiere una cantidad de H_2 mucho mayor para generar compuestos libres de azufre que la ruta de hidrogenólisis.

2.2.2 Mecanismos y velocidad de reacción de la HDS del DBT.

La velocidad de reacción para reacciones catalizadas se define como la cantidad de moles de un reactivo o producto que se convierten o se forman por

unidad de tiempo y unidad de masa de catalizador, es decir, es función de la concentración de reactivos y productos, de la temperatura y de la masa del catalizador utilizado (Ertl, 1999).

Matemáticamente lo podemos expresar de la siguiente manera:

$$r_A = -\frac{dN_A}{Wdt} = \frac{dN_B}{Wdt} \quad (1)$$

Donde:

r_A = velocidad de reacción del reactivo A

N_A = moles del reactivo A

N_B = moles de producto B

W = masa del catalizador

t = tiempo

En el caso de las reacciones catalizadas sobre medios sólidos porosos las reacciones químicas se llevan a cabo siguiendo diferentes etapas, por lo cual, su expresión matemática de velocidad de reacción debe contemplar todas las etapas que ocurren durante la reacción para determinar la velocidad global de reacción. En la figura 2.9 se muestran cada una de las etapas involucradas en una reacción química catalizada dentro de un medio sólido poroso y se explican a continuación (Ertl, 1999).

Etapa 1. Difusión externa de las moléculas de los reactivos desde el medio de reacción (líquido o gaseoso) hacia la superficie externa del catalizador sólido.

Etapa 2. Difusión interna de los reactivos a través de la estructura porosa de la partícula que forma el catalizador.

Etapa 3. Adsorción de los reactivos sobre la superficie de los sitios activos del catalizador.

Etapa 4. Reacción química en la superficie de los sitios activos del catalizador.

Etapa 5. Desorción de los productos de los sitios activos.

Etapa 6. Difusión interna de las moléculas de los productos por la estructura porosa del catalizador hacia el medio de reacción.

Etapa 7. Difusión externa de los productos a través del medio de reacción.

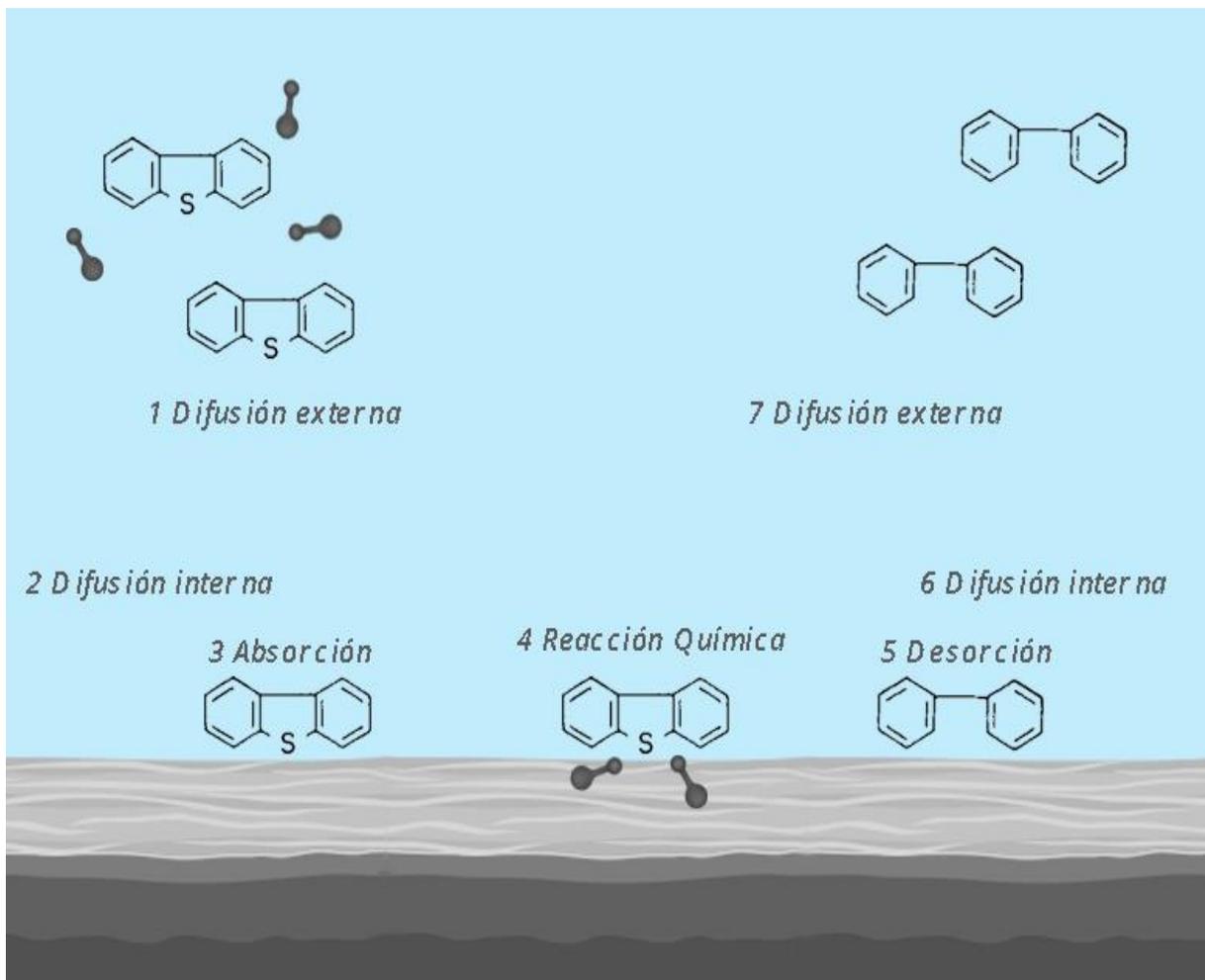


figura 2.9 Etapas de una reacción catalizada dentro de un medio sólido poroso. Adaptado de (Ertl, 1999).

Cada etapa se realiza a una velocidad diferente dependiendo de la estructura y naturaleza química de los compuestos que participan en la reacción y de las propiedades del catalizador. Cuando no existen limitaciones de transferencia de masa en el medio de reacción ni entre las partículas del catalizador que afecten la velocidad de reacción, la cinética química de reacción depende exclusivamente de las etapas de adsorción, reacción y desorción (Ertl, 1999).

A su vez, las etapas de adsorción y reacción química pueden llevarse a cabo en diferentes tipos de sitios, por lo que, las reacciones pueden llevarse a cabo por diferentes mecanismos:

Mecanismo Langmuir-Hinshelwood de sitio simple: es donde la adsorción y la reacción química se realizan en un solo tipo de sitio activo, cada etapa del mecanismo es elemental.

Mecanismo Langmuir-Hinshelwood de sitio dual: el reactivo anclado a un sitio activo interactúa con otro sitio para llevar a cabo la reacción, se puede llevar a cabo de distintas maneras, un reactivo reaccionando en 2 sitios activos, 2 reactivos interactuando anclados en sitios activos adyacentes y dos reactivos adsorbidos en sitios activos de diferente naturaleza.

Mecanismo Eley-Riedel: las moléculas de reactivo adsorbidas en la superficie del catalizador reaccionan con una molécula del medio de reacción (Ertl, 1999).

Broderick y Gates al estudiar la cinética química de la HDS de DBT realizada en presencia de un catalizador Co-Mo soportado sobre alúmina, considerando las 2 rutas de reacción posibles y los tres mecanismos descubiertos, desarrollaron sus expresiones cinéticas.

Para la hidrogenólisis, plantearon un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood de sitio dual, el DBT y el H_2 se adsorben en 2 sitios activos diferentes sobre la superficie del catalizador, donde reaccionan para formar un complejo bifenilico, que se desorbe y reacciona espontáneamente con el H_2 de la fase fluida para formar la molécula de BF, seguida de la desorción del H_2S , tomando como la etapa controlante la reacción superficial, llegaron a las siguientes expresiones cinéticas:

$$r_{hidrogenólisis} = \frac{k' K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{[1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S}]^2 [1 + K_{H_2} C_{H_2}]} \quad (2)$$

$$k' = k a_1 e^{\frac{k a_2}{RT}} \quad (3)$$

$$K_{DBT} = k a_3 e^{\frac{k a_4}{RT}} \quad (4)$$

$$K_{H_2} = k a_5 e^{\frac{k a_6}{RT}} \quad (5)$$

$$K_{H_2S} = k a_7 e^{\frac{k a_8}{RT}} \quad (6)$$

Donde:

$r_{hidrogenólisis}$ = velocidad de reacción de la hidrogenólisis [mol gcat⁻¹ s⁻¹].

k' = constante de velocidad de reacción la hidrogenólisis [mol gcat⁻¹ s⁻¹].

K_{DBT} = constante de equilibrio de la adsorción del DBT [L mol⁻¹].

K_{H_2} = constante de equilibrio de la adsorción del H₂ [L mol⁻¹].

K_{H_2S} = constante de equilibrio de la desorción del H₂S [L mol⁻¹].

C_{DBT} = concentración de DBT [mol L⁻¹].

C_{H_2} = concentración de H₂ [mol L⁻¹].

C_{H_2S} = concentración de H₂S [mol L⁻¹].

T = temperatura absoluta [K]

R = constante termodinámica de los gases ideales [J mol⁻¹ K⁻¹]

$k a_i$ = constantes termodinámicas de reacción hidrogenólisis. En la tabla 2.3 se presentan los valores reportados (Broderick, 1981).

tabla 2.3 Valores de las constantes termodinámicas para la hidrogenólisis del DBT (Broderick, 1981).

| ka_i | Valor |
|--------|---|
| ka_1 | $7.87 \times 10^5 \text{ mol gcat}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| ka_2 | $-1.26 \times 10^8 \text{ J mol}^{-1}$ |
| ka_3 | $1.80 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1}$ |
| ka_4 | $1.90 \times 10^7 \text{ J mol}^{-1}$ |
| ka_5 | $4.00 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ |
| ka_6 | $-3.5 \times 10^7 \text{ J mol}^{-1}$ |
| ka_7 | $7.00 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1}$ |
| ka_8 | $2.20 \times 10^7 \text{ J mol}^{-1}$ |

Para la ruta de la hidrogenación propusieron un mecanismo tipo Langmuir-Hinshewood de sitio simple, el DBT se adsorben en la superficie del catalizador donde reacciona con el H₂ para obtener como intermediarios THDBT y HHDBT que se descomponen en presencia de H₂ en CHB; nuevamente asumieron la reacción superficial como la etapa controlante de la reacción y obtuvieron las siguientes expresiones matemáticas:

$$r_{\text{hidrogenación}} = \frac{k'K_{DBT}K_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{[1 + K_{DBT}C_{DBT}]} \quad (7)$$

$$k'K_{H_2} = kb_1 e^{\frac{kb_2}{RT}} \quad (8)$$

$$k'K_{DBT} = kb_3 e^{\frac{kb_4}{RT}} \quad (9)$$

Donde:

$r_{\text{hidrogenación}}$ = velocidad de reacción de la hidrogenación [mol gcat⁻¹ s⁻¹].

k' = constante de velocidad de reacción de la hidrogenación [mol gcat⁻¹ s⁻¹].

K_{DBT} = constante de equilibrio de la adsorción del DBT [L mol⁻¹].

K_{H_2} = constante de equilibrio de la adsorción del H₂ [L mol⁻¹].

C_{DBT} = concentración de DBT [mol L⁻¹].

C_{H_2} = concentración de H₂ [mol L⁻¹].

T = temperatura absoluta [K]

R = constante termodinámica de los gases ideales [J mol⁻¹ K⁻¹]

kb_i = constantes termodinámicas de reacción de la hidrogenación. En la tabla 2.4 se presentan los valores reportados (Broderick, 1981).

tabla 2.4 Valores de las constantes termodinámicas para la hidrogenación del DBT (Broderick, 1981).

| kb_i | Valor |
|--------|---|
| kb_1 | $4.22 \times 10^4 \text{ L gcat}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| kb_2 | $-1.16 \times 10^8 \text{ J mol}^{-1}$ |
| kb_3 | $2.00 \times 10^0 \text{ L gcat}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| kb_4 | $6.00 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$ |

La velocidad global de la reacción se calcula para cada experimento en base a sus velocidades de reacción para cada ruta y en sus coeficientes estequiométricos del balance de la reacción química, reportados en la tabla 2.5, de la siguiente manera:

$$R = r_{hidrogenólisis} + r_{hidrogenación} \quad (10)$$

$$r_{hidrogenólisis} = v_{hidrogenólisis} \gamma_{hidrogenólisis} \quad (11)$$

$$r_{hidrogenación} = v_{hidrogenación} \gamma_{hidrogenación} \quad (12)$$

Donde:

R = velocidad global de la reacción [mol gcat⁻¹ s⁻¹].

$r_{hidrogenólisis}$ = velocidad de reacción de la hidrogenólisis [mol gcat⁻¹ s⁻¹].

$r_{hidrogenación}$ = velocidad de reacción de la hidrogenación [mol gcat⁻¹ s⁻¹].

$v_{hidrogenólisis}$ = coeficiente estequiométrico en la hidrogenólisis.

$v_{hidrogenación}$ = coeficiente estequiométrico en la hidrogenación.

tabla 2.5 Coeficientes estequiométricos para la HDS de DBT (Broderick, 1981).

| | DBT | H ₂ | CHB | BF | H ₂ S |
|------------------------|-----|----------------|-----|----|------------------|
| $v_{i,hidrogenólisis}$ | -1 | -2 | 0 | 1 | 1 |
| $v_{i,hidrogenación}$ | -1 | -5 | 1 | 0 | 1 |

2.2.3 Los sulfuros de metales de transición como especies catalíticas para HDS.

Los primeros catalizadores a base de sulfuros de metales de transición se desarrollaron en la década de 1920 como parte de las investigaciones relacionadas con la refinación del petróleo y la hidrogenación del carbón mineral, descubriéndose la capacidad de los óxidos de hierro, molibdeno y tungsteno en transformarse parcialmente en sulfuros de dichos metales y promover diversas reacciones químicas, sin embargo, fue hasta terminada la segunda guerra mundial cuando se valoró la importancia de remover los compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno de los destilados del petróleo, promoviendo más tarde la aparición de los primeros catalizadores para hidrotreamiento, craqueo o reformado de compuestos. (Eijsbouts, 2007)

En la década de 1980 comenzaron a ser populares y fueron ampliamente estudiadas las propiedades catalíticas que presentan los sulfuros de diversos metales de transición respecto a las reacciones de HDS. Los sulfuros de la primera serie de metales de transición presentan baja actividad catalítica, pero son buenos promotores, mientras que, los sulfuros de metales de transición de la segunda y tercera serie son muy activos. (Chianelli R. R., 2009) (Chianelli R. R., 2006)

Aunque no es completamente claro el mecanismo por el cual los sulfuros de metales de transición catalizan las reacciones de HDS, se sabe que hay gran influencia de factores electrónicos, por lo que existen varias teóricas que intentan explicar las tendencias de reactividad de los sulfuros de metales de transición, apoyándose en el principio de Sabatier, siendo los sulfuros más activos los que presentan enlaces covalentes de azufre óptimos (Harris, 1984). También, se ha encontrado que la actividad está relacionada con la capacidad de los sulfuros a generar vacancias de azufre, dejando átomos de metales de transición expuestos, teniendo que aquellos con menor energía de enlace metal-azufre serán los más activos al poder producir una mayor cantidad de vacancias (Nørskov, 1992).

Por otro lado, se propone que los catalizadores más activos son los que activen el enlace carbono-azufre de las moléculas orgánicas de azufre, por lo que sulfuros que presenten interacciones fuertes presentarán la mayor actividad catalítica (Oviedo-Roa, 2006).

Se ha encontrado que hay 3 efectos electrónicos importantes que determinan la variación en la actividad catalítica de los diferentes sulfuros de metales de transición (Chianelli R. R., 1984), se explican a continuación:

- El número de electrones en el orbital molecular ocupado más alto (HOMO): La capacidad catalítica de los sulfuros de metales de transición está asociada con la presencia de electrones en los orbitales d, por lo tanto, la actividad más alta se observará en sulfuros de metales de transición con gran número de electrones en los orbitales d, principalmente a los localizados en el nivel HOMO (especialmente en el orbital $2t_{2g}$), entre ellos, los elementos con electrones 4d (2^{da} y 3^{ra} serie de los metales de transición); las variaciones se deben a que al incrementarse el número de electrones en los orbitales d se incrementa la superposición metal-azufre pero también el número de electrones antienlazantes ocasionando un decremento en la actividad.

- El grado de covalencia del enlace metal-azufre: es la capacidad de los orbitales d de los metales de transición de solaparse con los orbitales 3p del azufre, grado de interacción d-p, por tanto, los metales de transición con energías similares a las de los orbitales 3p presentarán mayor enlazamiento covalente metal-azufre, incrementando la actividad del sulfuro, los elementos 4d y 5d tienen una mayor interacción d-p que los elementos con electrones 3d, dando lugar a una mayor actividad.
- La fuerza de enlace covalente metal-azufre: La facilidad enlazante del metal de transición que está en la vacancia del azufre es muy importante, ya que, la molécula orgánica de azufre que va a reaccionar se enlaza en dicho átomo expuesto mediante el átomo de azufre del heterociclo por interacciones sigma y pi, que son más probables en elementos con electrones 4d y 5d que en elementos con electrones en 3d.

Recientemente, se han investigado los efectos sinérgicos presentes en sulfuros bimetálicos de transición, siendo el más estudiado el sulfuro de Co-Mo, que propone la presencia de partículas altamente dispersas de sulfuros del promotor (CoS_x) en los bordes del sulfuro primario, estabilizadas por el MoS₂ (Hensen, 2000) .

2.3 Catálisis.

La catálisis es un proceso por el cual es posible aumentar la velocidad de una reacción química, utilizando un catalizador, sustancia capaz de modificar la velocidad de una reacción química sin ser consumida en el proceso, proporcionan un mecanismo de reacción alternativo que involucra un estado de transición de menor energía de activación, ver figura 2.10. Los catalizadores sólo son capaces de modificar la cinética de una reacción (velocidad de reacción o selectividad, o permite que se lleve a cabo a menor temperatura), no intervienen en su termodinámica, es decir, una reacción que termodinámicamente es imposible de llevarse a cabo, no se realizará a pesar de usar catalizadores (Ertl, 1999).

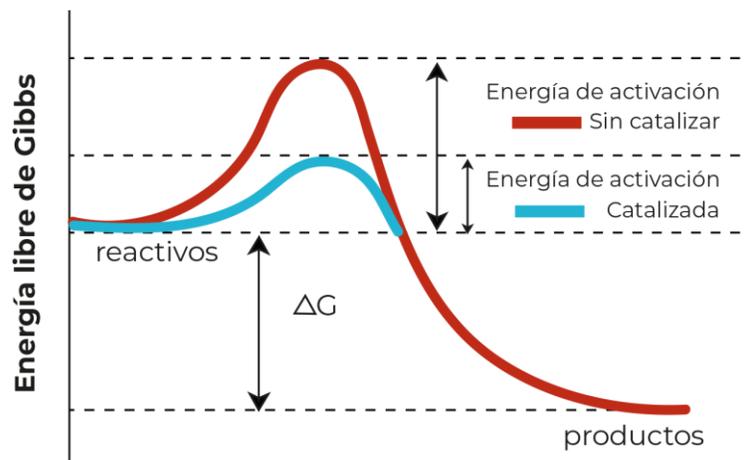


figura 2.10 Diagrama de energía potencial para una reacción sin catalizar y catalizada (Brinker, 2013).

La catálisis se puede clasificar en cinco tipos principales: heterogénea, homogénea, enzimática, fotocatalisis y electrocatálisis. En la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactantes y productos, comúnmente el catalizador en fase sólida y los reactivos en fase gas o líquida. La catálisis heterogénea tiene un gran impacto a nivel económico, la mayoría de los procesos industriales utilizan en alguna de sus etapas una reacción catalizada por un sólido (Carballo Suárez, 2002) (Brinker, 2013).

2.4 Materiales mesoporosos base sílice para catálisis.

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los materiales mesoporosos son aquellos que presentan poros entre 2-50 nm de diámetro en su estructura, los materiales con diámetro de poro superior a 50 nm se conocen como macroporosos, y si es inferior a 2 nm como microporosos (Ertl, 1999) .

En las últimas décadas, la investigación en el desarrollo de materiales con tamaños de poros entre los meso y macroporos ha adquirido un gran interés en campos como la catálisis, adsorción, separación, entre otros, estos materiales presentan varias ventajas respecto a los materiales microporosos, control y

versatilidad en su síntesis, producción de materiales con alta área superficial, buena estabilidad hidrotérmica, mejor transferencia de masa para moléculas de relativo alto peso molecular y posibilidad de obtener los materiales en distintas formas como polvos, películas, monolitos, etc. (Taguchi, 2005) (Campanati, 2003).

Específicamente en el campo de la catálisis los más utilizados son base alúmina y sílice, aunque existen otros que se usan en menor medida como la zirconia, titania, zeolitas, entre otros.

Los primeros materiales mesoporosos ordenados base sílice fueron sintetizados por Yanagisawa y cols. en 1990, conocidos como FSM-n (Yanagisawa, 1990); En 1992, se comenzó a plantear el uso de materiales mesoporosos ordenados en aplicaciones de catálisis, después de que Beck y cols. sintetizaron los materiales de la familia M41S, utilizando un precursor inorgánico y un surfactante iónico como agente director de la mesoestructura (Beck, 1992) (Kresge, 1992).

A mitad de la década de 1990 se sintetizaron otros materiales mesoporosos, conocidos como sílices mesoporosas hexagonales (HMS), utilizando surfactantes no iónicos, como óxidos de polipropileno y aminas, como directores de la mesoestructura, los poros de los materiales son del tipo “*wormlike*” (semejan el camino dejado por un gusano), y se caracterizan por tener paredes más gruesas que le brindan mayor estabilidad hidrotérmica (Bagshaw, 1995) (Huo Q. M., 1996).

En 1997, Stucky y cols. sintetizaron un nuevo tipo de sílices mesoporosos ordenados, las SBA, llamadas así por el laboratorio donde fueron sintetizadas, empleando copolímeros anfifílicos de óxido de etileno y propileno de 2 y 3 bloques ($\text{EO}_x\text{PO}_y\text{EO}_x$) como surfactantes. Dichos materiales presentan distintos arreglos de sus mesoporos, hexagonales 2D (SBA-15), hexagonales 3D (SBA-12), cúbicas (SBA-16, SBA-1, SBA-11) y laminares (SBA-14), dependiendo de la longitud y la relación de los bloques del copolímero. Los copolímeros son más sencillos de remover del material por medio de calcinación, lográndose materiales con un excelente control en su estructura mesoporosa y paredes más gruesas, que les confiere mayor estabilidad mecánica e hidrotérmica (Zhao, 1998) (Meynen, 2009).

Recientemente, se han sintetizado una gran cantidad de materiales mesoporosos base sílice con diversas estructuras que no necesariamente presentan un ordenamiento en sus poros como, esferas, fibras, tubos, rodillos, alambres, esponjas, entre otras, los cuales presentan excelentes propiedades, muy alta área superficial específica, adecuada estabilidad hidrotérmica, facilidad de transporte de masa entrepartícula, para ser utilizados en el campo de la catálisis (Acosta-Silva, 2013) (Dou & Zeng, 2014) (Wang, 2020).

En este proyecto de investigación se estudió la influencia de usar una red tridimensional de nanoalambres de sílice mesoporosa ($mSiO_2nw$) bimodal como soporte para desarrollar nanocatalizadores de sulfuros de metales de transición (Co-Mo-WS) para la reacción de HDS de DBT.

2.4.1 $mSiO_2nw$.

Últimamente, los nanoalambres de sílice (SiO_2nw) han sido desarrollados y utilizados en diferentes áreas, fotoluminiscencia (Kim J.H., 2009), microscopia óptica de campo cercano (Yu, 1998), adsorción (Jiang, 2018) y catálisis (Dou & Zeng, 2014) (Dou J. S., 2017), por medio de distintos métodos de síntesis, deposición química de vapor (Liang, 2002), reacciones de estado sólido (Song, 2006), método hidrotermal (Kita, 2010), métodos de crecimiento asistidos por óxidos (Hu, 2003), método sol-gel (Yi, 2016) (Dou & Zeng, 2014).

Los $mSiO_2nw$ son un material formado por nanoalambres de sílice que presentan mesoporos estructurales o texturales, presentan una alta área superficial, lo que los hace materiales muy interesantes para ser aplicados en el campo de la catálisis. Dou y Zeng desarrollaron un método práctico para sintetizar $mSiO_2nw$ e integrarlos dentro de redes tridimensionales de mayor tamaño, por el método Sol-Gel bajo condiciones muy suaves en un medio alcalino orgánico/inorgánico, utilizando como director de la mesoestructura CTACl, el cual forma micelas cilíndricas bajo las condiciones de reacción que permiten el autoensamblado de los nanoalambres de sílice, posteriormente se eliminan mediante calcinación a $500^{\circ}C$ dando lugar a los mesoporos texturales. Los $mSiO_2nw$ obtenidos en su trabajo presentan 2 tipos de

mesoporos: estructurales, con un diámetro muy regular de 3.6 nm y texturales, con un diámetro ajustable que va de 19.9 a 32.5 nm, cuentan con elevada área superficial de hasta $951\text{m}^2\text{g}^{-1}$, también presenta buena estabilidad química e hidrotérmica para ser utilizado como un soporte catalítico utilizado bajo condiciones elevadas de presión y temperatura (Dou & Zeng, 2014) (Dou J. S., 2017).

2.5 Método Sol-Gel para la síntesis de materiales porosos

Existen diferentes métodos para sintetizar materiales porosos altamente ordenados, método de precipitación, liofilización, lixiviación selectiva, zeolitización, Sol-Gel, entre otros, siendo el más utilizado el método Sol-Gel, es un método químico basado en la generación de una dispersión coloidal (Sol) a partir de los reactantes, incluido el surfactante, seguida de su condensación, formando una red sólida inmersa en una fase líquida (Gel). Dicho método es ampliamente usado en la síntesis de materiales cerámicos porosos altamente ordenados, cristalinos o amorfos, con una alta pureza y homogeneidad, bajo condiciones normales de presión y temperatura (Brinker, 2013) (Ertl, 1999).

El proceso Sol-Gel consta de 5 etapas:

1. Formación del Sol: consiste en disolver el surfactante en el medio de reacción (agua, alcohol o una mezcla de ellos), el cual funciona como agente director de la estructura, al formar agregados de micelas, causantes de la forma y tamaño de los poros generados en el material; el autoensamble de las moléculas del surfactante se debe a interacciones supramoleculares, como puentes de hidrógeno, fuerzas de Van Der Waals y enlaces iónicos, la manera en que se autoensamblan depende del medio en el que se encuentran, el pH y la temperatura. Después, se agrega un precursor inorgánico, normalmente un alcóxido metálico o una sal, que al interactuar con el medio comienzan 2 reacciones químicas que se explicarán adelante, hidrólisis y condensación, produciendo la formación de un Sol.

2. Gelificación: conlleva la producción del Gel por medio de la condensación y unión de las partículas del Sol formando una red tridimensional, quedando el solvente atrapado en su estructura, en este momento ocurre un rápido aumento en la viscosidad de la solución.
3. Madurado: corresponde al tiempo de reposo que requiere el Gel para terminar la condensación de todas las partículas, aumenta la conectividad de la red, generando un material estable completamente sólido, ocurre un ligero encogimiento debido a la sinéresis (expulsión de líquido).
4. Secado: se basa en la eliminación de la gran mayoría del líquido contenido dentro de los poros formados por la red tridimensional del Gel, si la expulsión del líquido se lleva a cabo por evaporación convencional o por extracción con disolventes se obtiene un xerogel, en cambio sí se realiza por medio de secado supercrítico se obtiene un aerogel.
5. Calcinado: estabilización de la estructura, eliminación del agente director de estructura y eliminación de líquido remanente dentro de los poros del Gel de manera controlada mediante un tratamiento térmico a altas temperaturas, pero inferiores al punto de fusión. Variables como la temperatura, velocidad de calentamiento y enfriamiento, los tiempos de las isothermas y el tipo de atmosfera afectan a la estructura final del material.

En la figura 2.11 se presenta un diagrama de las etapas involucradas en el proceso sol-gel (Ertl, 1999).

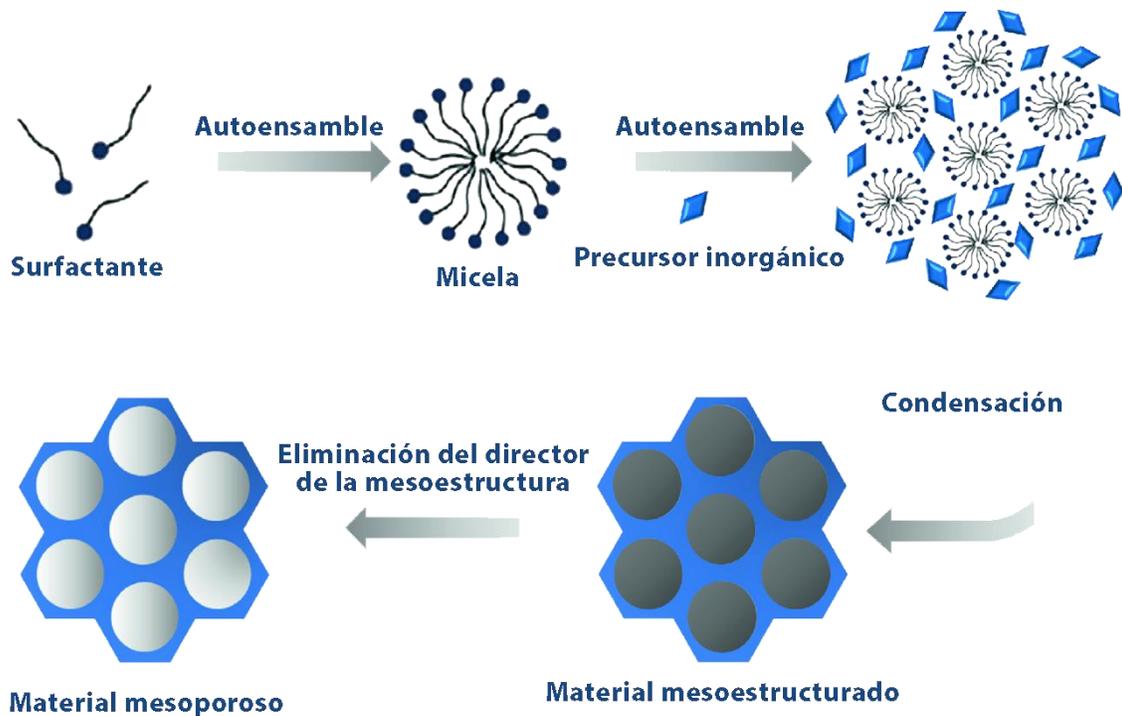


figura 2.11 Proceso sol-gel para la síntesis de materiales mesoporosos ordenados. Adaptado de (Ertl, 1999).

Como se mencionó previamente, cuando el precursor inorgánico entra en contacto con el medio ocurren 2 reacciones químicas diferentes y simultáneas, ver figura 2.12 (ALothman, 2012).

- **Hidrólisis:** se trata de una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2) de los grupos alquílicos del alcóxido por grupos hidroxilo presentes en el medio de reacción, generando un silanol, que fungirá como el grupo promotor para la formación de la red de sílice del gel.
- **Condensación:** Es cuando 2 de las moléculas de los silanoles o un silanol y una molécula del alcóxido reaccionan para generar un siloxano, que serán los precursores para formar las partículas del sol, que posteriormente se aglomerará para dar lugar al gel.

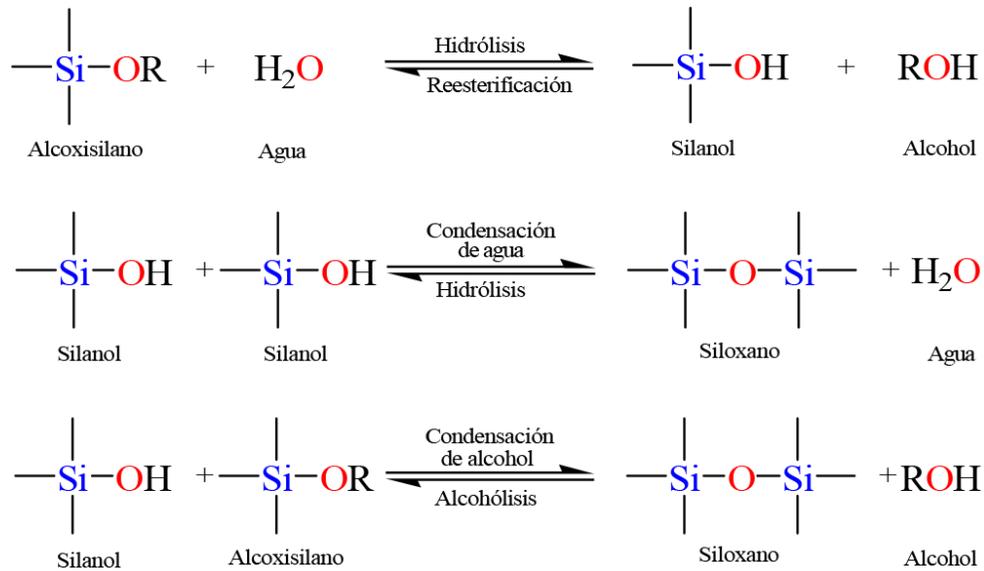


figura 2.12 Reacciones de hidrólisis y condensación en el proceso sol-gel. Adaptado de (ALothman, 2012).

En medio ácido, como primer paso, la hidrólisis ocurre por un ataque electrofílico del protón sobre un átomo de oxígeno de un alcóxido, quedando cargado positivamente y dejando el enlace Si-O más polarizado; el segundo paso es un paso determinante de la reacción de hidrólisis, es un ataque nucleofílico S_N2 de un átomo de oxígeno de una molécula de agua sobre el átomo de silicio central, dando lugar a un estado de transición de un compuesto pentacoordinado, donde el átomo de silicio está parcialmente unido a un grupo -OH₂ y uno -OHR, el grupo -OHR es el grupo saliente, quedando una molécula de silanol, ver figura 2.13.

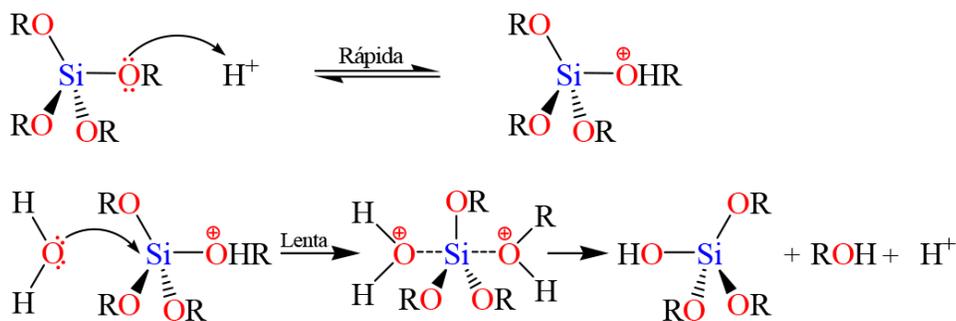


figura 2.13 Mecanismo de reacción de la hidrólisis en medio ácido (ALothman, 2012).

El primer paso de la condensación es rápido, es un ataque electrofílico de un protón sobre el oxígeno del grupo silanol, quedando cargado positivamente; el segundo paso de la reacción es el determinante, un grupo silanol reacciona con un grupo silanol protonado, formando un enlace siloxane, después de la salida de un catión hidronio (H_3O^+), ver figura 2.14.

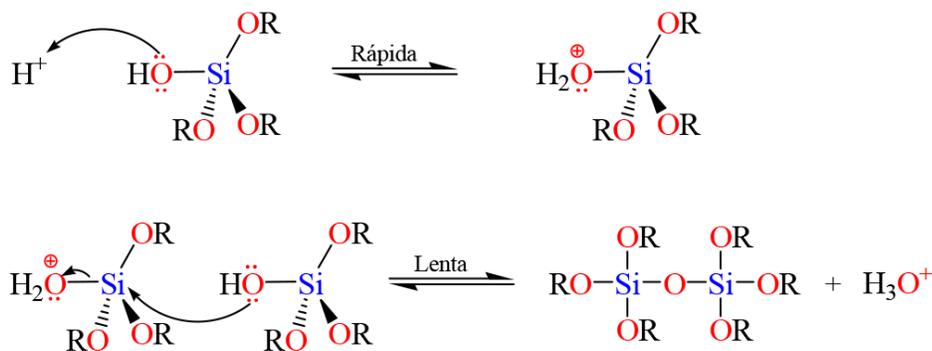


figura 2.14 Mecanismo de reacción de condensación en medio ácido (ALothman, 2012).

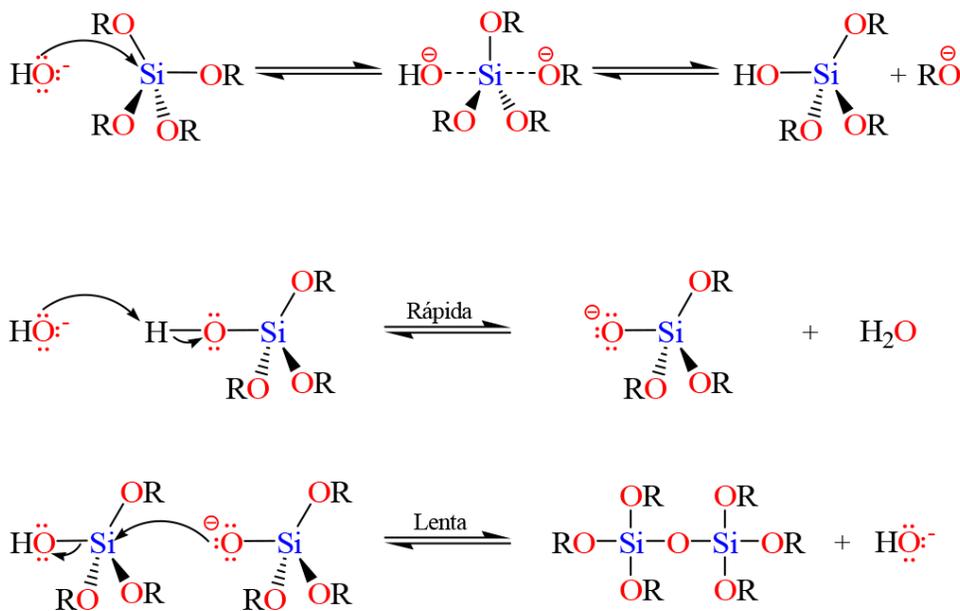


figura 2.15 Mecanismo de reacción de hidrólisis y condensación en medio básico (ALothman, 2012).

En medio básico, como primer paso, la hidrólisis ocurre por un ataque (S_N2) del grupo hidroxilo sobre el átomo de silicio del tetraalcoxilano, produciendo un silanol; el segundo paso es remoción de su protón por otro grupo hidroxilo, quedando un ion silóxido y agua, primer paso de la condensación, en el tercer paso, este ion ataca por un paso S_N2 a un átomo de silicio de otro silanol, formando enlaces siloxanos de la red del gel, el último paso es el determinante de la reacción, ver figura 2.15

El tipo de interacción entre el surfactante (S) y el precursor inorgánico (I) es otro factor por considerar en la síntesis de materiales mesoporosos ordenados por el método sol-gel. Considerando que la cabeza polar del surfactante polar se enlaza al precursor inorgánico, Hou y cols. propusieron 4 interacciones, ver figura 2.16, (Huo Q. M., 1994):

- Interacción iónica S^+I^- : es la atracción electrostática entre surfactantes catiónicos y especies inorgánicas aniónicas.
- Interacción iónica S^-I^+ : es la atracción electrostática entre surfactantes aniónicos y especies inorgánicas catiónicas, para que la especie inorgánica se encuentre protonada se debe trabajar por debajo de su punto isoeléctrico.
- Interacción iónica $S^+X^-I^+$ y $S^-M^+I^-$: se presentan interacciones mediadas por contracciones, generalmente halogenuros ($S^+X^-I^+$) o cationes alcalinos ($S^-M^+I^-$).

Prouzet y cols. sugirieron otras dos interacciones mediadas a través de puentes de hidrógeno, ver figura 2.16. Al usar surfactantes no iónicos, aminas de cadena larga (S^0) o óxidos de polietileno (N^0), con especies de sílice sin carga ($S^0 I^0$ / $N^0 I^0$) o pares iónicos ($S^0 (XI)^0$) (Prouzet, 1997).

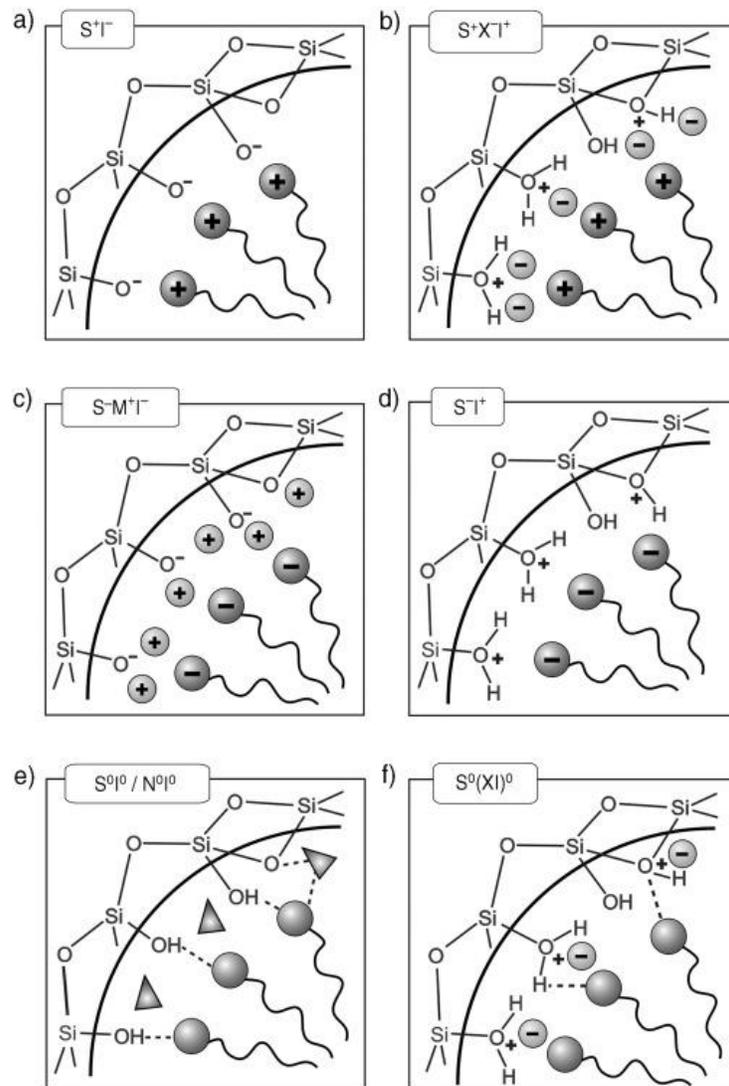


figura 2.16 Tipos de interacciones entre el surfactante (S) y el precursor inorgánico (I) (Hoffmann, 2006).

Capítulo 3
MARCO METODOLÓGICO

El proyecto de investigación consistió en 6 etapas, abarcando cada uno de los objetivos específicos:

1. La síntesis de los soportes, formados por nanoalambres mesoporosos entrecruzados de sílice por el método Sol-Gel.

2. La preparación de los catalizadores trimetálicos Co-Mo-W en estado oxidado al incorporar las sales precursoras mediante el método de impregnación simultánea vía mojado incipiente.

3. La sulfuración de los catalizadores en estado oxidado haciendo pasar un flujo de H₂S por los materiales en polvo utilizando H₂ como gas de arrastre para generar las especies activas para la reacción de HDS de DBT.

4. La caracterización de los soportes y catalizadores aplicando métodos fisicoquímicos como: SA-XRD, WA-XRD, FESEM, XRF, Micro Raman, FTIR, para conocer sus propiedades morfológicas, texturales, estructurales, químicas y electrónicas.

5. La evaluación de las propiedades catalíticas de los catalizadores, tales como, actividad, selectividad, velocidad de reacción, estabilidad térmica y química, para la reacción de HDS de DBT.

6. La interpretación y explicación del comportamiento catalítico de los catalizadores para una reacción de HDS de DBT con base en los resultados obtenidos durante la síntesis, caracterización y evaluación de estos.

3.1 Síntesis del soporte catalítico

La red tridimensional de $mSiO_2nw$ fue sintetizada de acuerdo con el método reportado previamente por Dou y Zeng (Dou & Zeng, 2014). El procedimiento se describe en la figura 3.1.

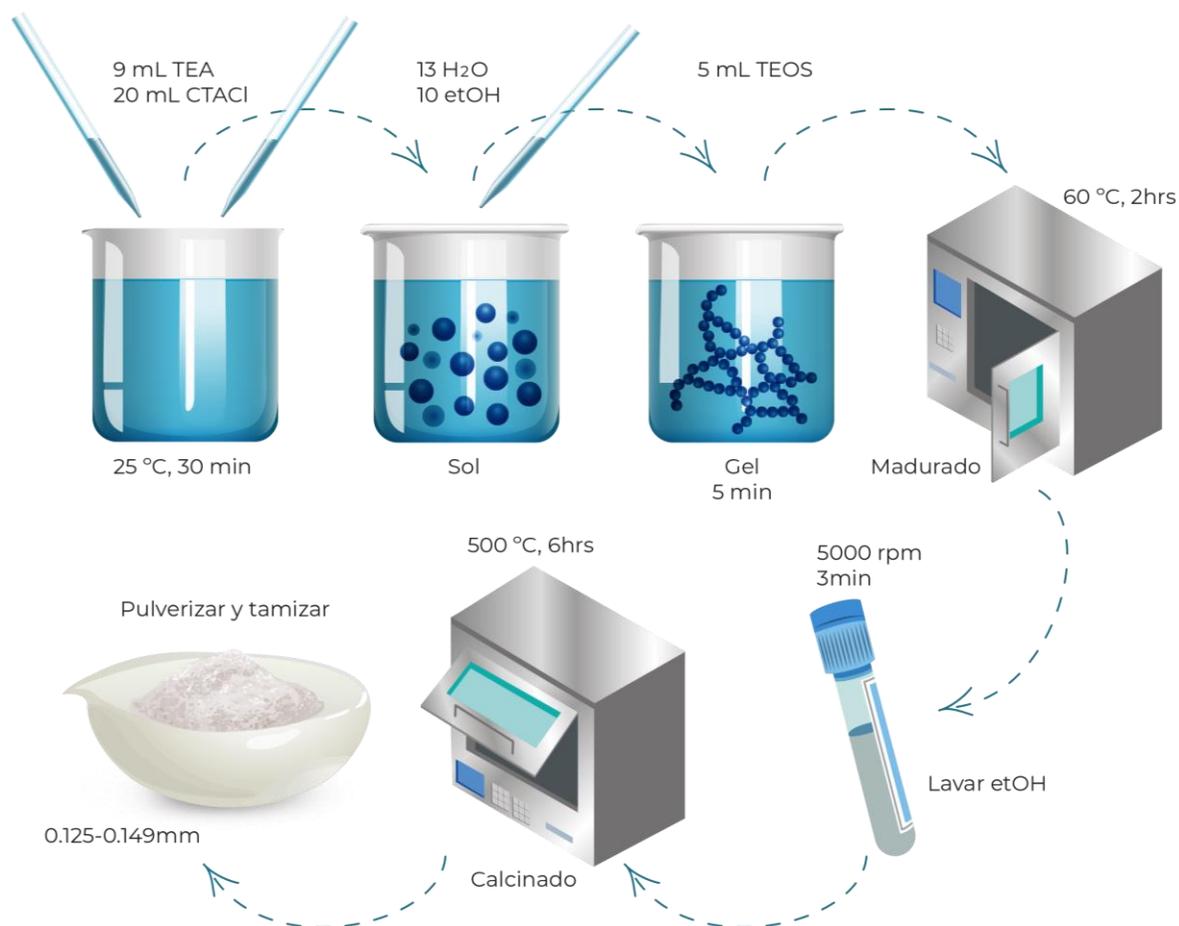


figura 3.1 Esquema de la síntesis de los $mSiO_2nw$.

Primeramente, se disolvió 9 mL de trietanolamina (Sigma-Aldrich, 98%) y 20 mL de una solución acuosa de cloruro de hexadecil trimetilamonio al 25% (Sigma-Aldrich, 98%) en 130 mL de agua desionizada y 10 mL de etanol (Sigma-Aldrich, 99.5%) utilizando agitación constante a 25°C durante 30 min. Después, se agregaron

5 mL de tetraetil-ortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich, 98%) gota a gota con agitación constante durante 5 min más.

Posteriormente, se pasó el producto de reacción a un bote de polipropileno para llevar a cabo el madurado a 60°C por 2 horas dentro de una estufa de secado. Terminado el madurado, se centrifugó a 5000 rpm por 3 min y se realizaron 3 lavados con etanol.

El sólido recuperado se dejó secar a temperatura ambiente durante un día. Después, el sólido fue molido, colocado en un crisol e introducido a la mufla para el tratamiento térmico bajo las condiciones de la figura 3.2.

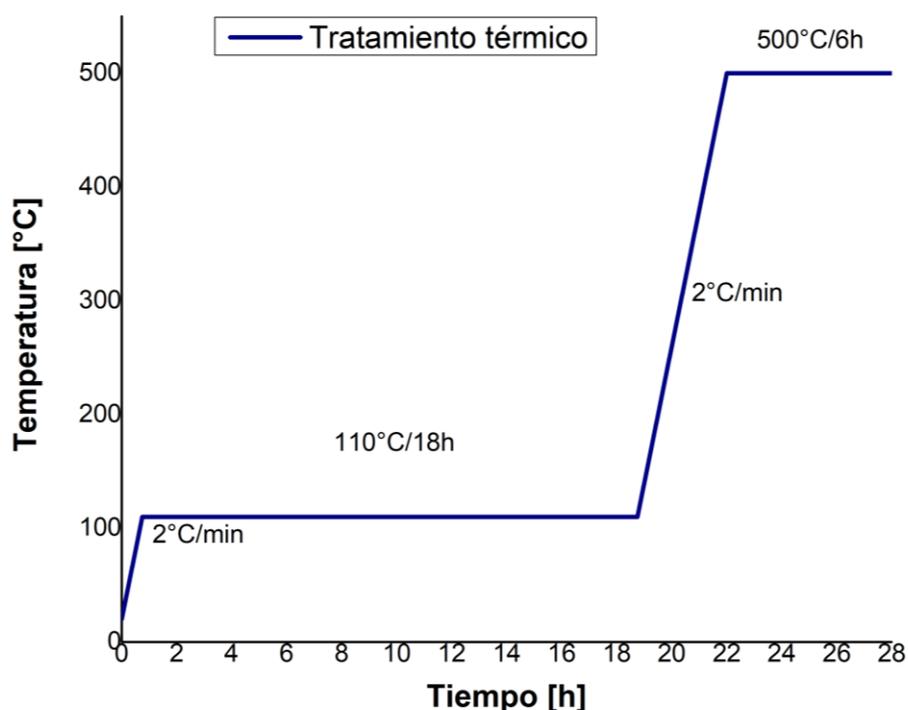


figura 3.2 Condiciones para el tratamiento térmico de los $mSiO_2nw$.

Por último, el material se pulverizó y tamizó, recuperándose el material retenido por la malla No. 120 (0.125 - 0.149 mm), el material se guardó en un frasco de vidrio para evitar adsorción de humedad.

3.2 Síntesis de los catalizadores trimetálicos Co-Mo-W sobre los mSiO₂nw

3.2.1 Preparación de los catalizadores en estado oxidado

La deposición de los catalizadores trimetálicos en estado oxidado (óxidos de Co-Mo-W) se llevó a cabo por medio del método de impregnación simultánea vía mojado incipiente a partir de sales de los metales de transición correspondientes.

Las sales precursoras utilizadas fueron: como fuente de cobalto, nitrato de cobalto (II) hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; de molibdeno, heptamolibdato de amonio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; de tungsteno, metatungstato de amonio hidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La impregnación se realizó siguiendo la metodología previamente descrita por Huirache-Acuña y cols. ver figura 3.3 (Huirache-Acuña, 2009).

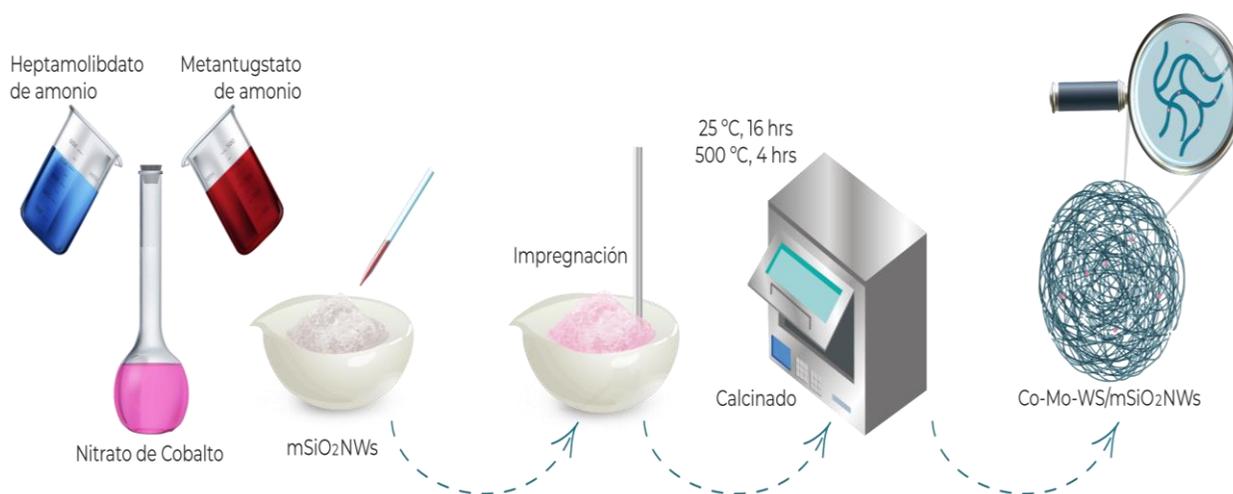


figura 3.3 Etapas del método de impregnación vía mojado incipiente.

Se impregnaron 4 muestras manteniendo concentraciones molares aproximadamente iguales de $\frac{\text{Mo}}{\text{Mo}+\text{W}} = \frac{\text{W}}{\text{Mo}+\text{W}} = 0.5$ y variando el porcentaje molar de Co = 0%, 1%, 1.5%, 2.5%. Las muestras fueron etiquetadas de la siguiente manera:

- MoW/mSiO₂nw
- 1% CoMoW/mSiO₂nw
- 1.5% CoMoW/mSiO₂nw
- 2.5% CoMoW/mSiO₂nw

La preparación de la solución de impregnación se realizó disolviendo inicialmente las cantidades adecuadas del heptamolibdato de amonio y el metantugstato de amonio por separado en 0.25 ml de agua desionizada cada uno en matraces de 5 ml y manteniéndoles bajo ultrasonido durante 20 minutos, mientras que la cantidad requerida de nitrato de cobalto fue pesada en un matraz aforado de 1 ml, la cantidad de nitrato de cobalto se modificó para mantener los porcentajes mencionados anteriormente. Posteriormente, se vertieron las 2 soluciones previamente preparadas y se aforó el matraz, se mantuvo en ultrasonido durante 10 minutos más en hasta que la solución queda completamente homogénea (Huirache-Acuña, 2009).

La impregnación de los soportes se realizó utilizando 1 ml de la solución de impregnación por cada gramo del soporte, siguiendo la metodología utilizada por Huirache y cols. para impregnar materiales mesoporosos como la SBA15 o la SBA16 (Huirache-Acuña R. , 2009). El soporte en forma de polvo tamizado en partículas de entre 0.125-0.149 mm se pesó y colocó en una cápsula de porcelana donde se le agregó gota a gota con ayuda de una micro jeringa la solución previamente preparada al mismo tiempo que el material se mezclaba con una espátula para que la solución se absorbía completamente.

El material impregnado se dejó madurar a temperatura ambiente durante 5 horas mezclando constantemente para generar una gran dispersión de los metales dentro de la estructura del material. Después, los materiales se llevaron a una mufla de calentamiento para secarlos a 85°C durante 16 horas a una velocidad de calentamiento de 2°C/min y se calcinaron a 500°C por 4 horas a una velocidad de 2°/min.

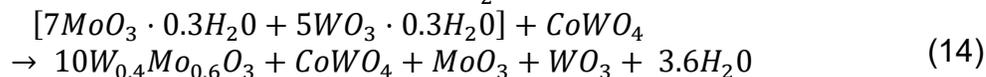
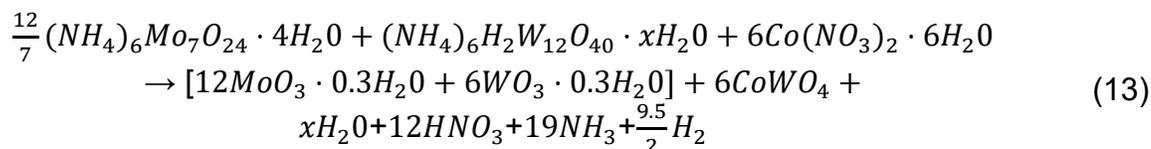
En la tabla 3.1 se presenta la composición teórica de los catalizadores sintetizados.

tabla 3.1 Composición teórica en porcentaje molar de los catalizadores sintetizados (Huirache-Acuña, 2009).

| Elemento | % molar |
|----------------|----------------|
| Oxígeno (O) | 67.22 |
| Silicio (Si) | 28.81 |
| Cobalto (Co) | 0, 1, 1.5, 2.5 |
| Molibdeno (Mo) | 1.39 |
| Tungsteno (W) | 1.39 |

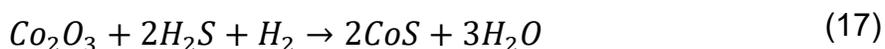
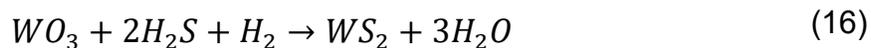
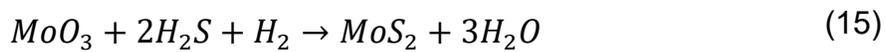
Por medio de este método, Huirache-Acuña y cols. reportaron la generación de una mezcla de óxidos, entre ellos, MoO₃, WO₃, CoMoO₄, CoWO₄ y W_xMo_{1-x}O₃, los cuales pueden reducirse bajo condiciones controladas utilizando un flujo de H₂S/H₂ a sulfuros de los correspondientes óxidos de los metales de transición utilizados (Huirache-Acuña, 2009).

Las reacciones químicas involucradas en el proceso se describen a continuación:



3.2.2 Sulfuración de los catalizadores

Los 4 catalizadores en estado oxidado se sometieron a un proceso de sulfuración a fin de generar las especies activas para la reacción de HDS de DBT, los sulfuros de molibdeno y tungsteno. Las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso son las siguientes:



Las muestras en polvo fueron trituradas en mortero y tamizadas en partículas de entre 0.125 a 0.149 mm, se pesaron y colocaron 0.5 gr del catalizador en un tubo de vidrio dentro del horno, ver figura 3.4, previamente ajustado a un flujo de 15% en volumen de H₂S en H₂ a 450°C a una velocidad de calentamiento de 2°C por minuto durante 2 horas.

Posteriormente, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se retiran los catalizadores e inmediatamente se llevan al reactor Batch para evitar que sufran oxidación nuevamente.



figura 3.4 Horno tubular.

Las muestras de los catalizadores trimetálicos sulfurados se nombraron como:

- MoWS/mSiO₂nw
- 1% CoMoWS/mSiO₂nw
- 1.5% CoMoWS/mSiO₂nw
- 2.5% CoMoWS/mSiO₂nw

3.3 Caracterización de soportes y catalizadores

Los 4 catalizadores finales fueron caracterizados por una serie de técnicas analíticas que nos ayudaron a determinar y estudiar sus propiedades fisicoquímicas, las cuales dividimos en morfológicas, texturales, estructurales, químicas, electrónicas y de desempeño catalítico.

3.3.1 Propiedades morfológicas

3.3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)

La morfología de los soportes y de las partículas metálicas depositadas sobre ellos se estudió a través de FESEM.

Las imágenes de los soportes y catalizadores en estado oxidado y sulfurado se obtuvieron en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de cátodo frío Hitachi SU8230 de ultra alto vacío, ver figura 3.5, del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México (CFATA-UNAM), utilizando electrones secundarios desacelerados y un voltaje de aceleración de 1 y 2 kV en condiciones de alto vacío y con ampliificaciones de 50000X, 100000X, 200000X, 400000X, 500000X, 1000000X.



figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de cátodo frío Hitachi SU8230.

Todas las muestras fueron previamente molidas y tamizadas a un tamaño de partícula de entre 0.125 a 0.149 mm, para homogenizar y desaglomerar todas las partículas del material. Posteriormente, una pequeña fracción de cada muestra fue depositada en soportes de cobre por medio de tinta conductora de grafito, ver figura 3.6. Después, los barriles fueron sujetos en el carrusel para introducirlos a la primera cámara de vacío del microscopio y llevar a cabo la toma de las imágenes.



figura 3.6 Catalizadores depositados sobre barriles de cobre usando tinta conductora de grafito.

3.3.2 Propiedades estructurales

3.3.2.1 Difracción de Rayos X a Ángulos Bajos (SA-XRD)

Mediante SA-XRD se obtuvo información referente al ordenamiento de los poros en los soportes de sílice, al observar difracciones a bajos ángulos se corrobora que se trata de un material mesoporoso.

El análisis se efectuó en el laboratorio de difracción de rayos x del CFATA-UNAM en un difractómetro marca Rigaku ultima IV, ver figura 3.7, operado con una fuente de radiación tipo K_{α} del Cu, con una longitud de onda de 1.54 Å y un detector de alta velocidad D/tex-ULTRA; las condiciones de trabajo del equipo fueron 40kV y 44 mA, girando el portamuestras a 30 rpm, las muestras fueron analizadas en el rango de 0 a 3° para valores de 2θ , a una velocidad de escaneo de 0.5 ° por minuto y muestreos cada 0.02 segundos.

3.3.2.2 Difracción de Rayos X a Ángulos Amplios (WA-XRD)

La presencia de fases cristalinas de óxidos y sulfuros de metales de transición en los catalizadores se determinó por medio de WA-XRD por el método de polvos, en el difractómetro marca Rigaku Ultima IV, ver figura 3.7, ubicado en el CFATA-UNAM, operado con una fuente de radiación monocromática tipo $K\alpha$ del Cu, con una longitud de onda de 1.54 Å y un detector de alta velocidad D/tex-ULTRA, las condiciones del equipo de trabajo fueron 30kV y 15mA, girando el portamuestras a 30 rpm, también se trabajó con un sistema de enfriamiento a base de circulación de agua. El muestreo se hizo en el rango de 5° a 80° para ángulos de 2θ , a una velocidad de 2° por minuto y muestreos cada 0.02 segundos.

La determinación de las fases cristalinas presentes, así como su indexación se hizo por medio del software MDI-Jade.

Previo al análisis, las muestras fueron trituradas y tamizadas para obtener tamaños de partícula uniformes de entre 0.125-0.149 mm; posteriormente, fueron depositadas en el portamuestras del equipo y se realizó en análisis de las muestras.



figura 3.7 Difractómetro Rigaku, modelo Ultima IV.

3.3.2.3 Espectroscopía Micro Raman

La estructura de las fases cristalinas y amorfas de óxidos de los metales de transición presentes en los catalizadores se determinó empleando Espectroscopía Micro Raman.

Se analizaron en un espectrómetro Raman dispersivo Senterra, marca Bruker, ver figura 3.8, localizado en el CFATA-UNAM, equipado con un microscopio y un láser de 785 nm. Las muestras fueron colocadas en el porta muestras en forma de polvo tamizado a un tamaño de partícula de 0.125 a 0.149 mm sin alguna preparación previa, el análisis se llevó a cabo entre la región de 80 a 1100 cm^{-1} .

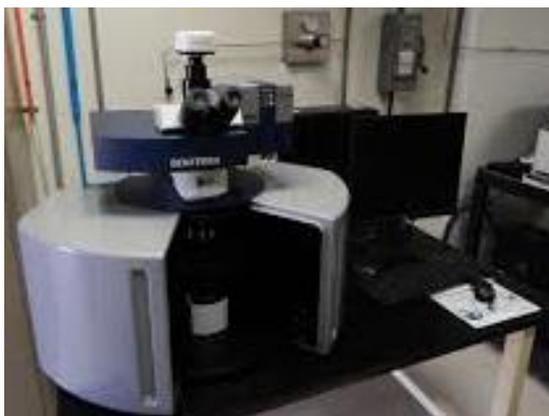


figura 3.8 Espectrómetro Raman dispersivo Senterra, marca Bruker.

3.3.3 Propiedades químicas y electrónicas

3.3.3.1 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La composición química elemental de los catalizadores en estado oxidado se cuantificó por medio de FRX, efectuado en el laboratorio de Rayos X del CFATA-UNAM, utilizando un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X marca Bruker modelo S2PUMA, ver figura 3.9.

Las muestras se molieron utilizando un mortero de ágata y posteriormente se tamizaron para tener partículas de diámetro de 0.125 a 0.149 mm. Las muestras se colocaron en los porta muestras hasta cubrir completamente el área y se

acomodaron en el carrusel del equipo. Se utiliza una señal característica de fluorescencia de la plata y en una atmósfera de aire.



figura 3.9 Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X marca Bruker modelo S2PUMA.

3.3.3.2 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos funcionales característicos presentes en las muestras fueron determinados por espectroscopia FTIR. con un espectrómetro de mediano y cercano infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) Bruker Vector 33, ver figura 3.10.

Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas utilizando bromuro de potasio (KBr), en una relación de 1-2% en peso de muestra, la pastilla se formó con ayuda de un troquel en cámara de vacío para eliminar el aire. La pastilla se colocó en la porta muestra del espectrofotómetro para realizar la medida en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} .



figura 3.10 Espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier marca Bruker Vector 33.

3.3.4 Desempeño catalítico

El desempeño de los catalizadores sintetizados se estudió para la reacción de HDS de DBT. La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo Batch de alta presión modelo Parr 4522, con capacidad de 0.5 litros, equipado con controladores de presión y temperatura, ver figura 3.11.

El reactor fue cargado con 0.5 g de catalizador sulfurado en 75 mL de decalina y 3.3g de DBT para alcanzar una concentración inicial de $[DBT]_0=0.239\text{mol/L}$ en decalina. Las condiciones de reacción fueron: temperatura de 350°C , una presión de hidrógeno de 4.1 MPa, 300rpm y un tiempo de reacción de 5 horas, tomando muestras cada 30 minutos.

Previo al inicio de la reacción, el reactor fue purgado con hidrógeno para eliminar impurezas contenidas en el aire y calentado hasta 350°C , en este momento se tomó la muestra de arranque.



figura 3.11 Reactor tipo Batch modelo Parr 4522.

Las muestras fueron analizadas a lo largo de cada experimento por medio de un cromatógrafo de gases modelo HP 4890, con una columna de separación de 10ft, ver figura 3.12. Los principales productos detectados fueron, BP, CHB, THDBT,

HHDBT y DCH. La comparación de la selectividad se realizó para la misma conversión de DBT de un 30% a diferentes tiempos de reacción.



figura 3.12 Cromatógrafo de gases modelo HP 4890.

Capítulo 4
ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Propiedades químicas y electrónicas

4.1.1 Fluorescencia de Rayos X (XRF)

En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos de la técnica de FRX.

Se realizó un análisis semicuantitativo del porcentaje químico elemental y en porcentaje en peso de los catalizadores sintetizados en estado oxidado para compararlos con los calculados teóricamente.

Es importante cuantificar la cantidad de Co, Mo y W de cada catalizador y sus relaciones elementales entre ellos para comparar posteriormente con los resultados obtenidos de las pruebas de desempeño catalítico.

Se pretende hacer una comparación de las propiedades catalíticas finales respecto a la cantidad y relación de cobalto en cada material, ya que su función es actuar como el promotor de las fases activas, los sulfuros de Mo y W (Huirache-Acuna, 2010).

tabla 4.1 Resultados de FRX.

| | MoW/mSiO ₂ nw | 1%CoMoW/mSiO ₂ nw | 1.5%CoMoW/mSiO ₂ nw | 2.5%CoMoW/mSiO ₂ nw |
|------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| SiO ₂ | 68.99% | 71.22% | 68.65% | 65.27% |
| CoO | 0.0% | 3.16% | 4.90% | 7.81% |
| MoO ₃ | 11.79% | 6.93% | 10.00% | 10.29% |
| WO ₃ | 19.23% | 18.68% | 16.46% | 16.63% |
| Mo | 1.996% | 1.159% | 1.686% | 1.769% |
| W | 2.021% | 1.939% | 1.723% | 1.775% |
| Co | 0.000% | 1.015% | 1.587% | 2.580% |
| Si | 27.978% | 28.527% | 27.730% | 26.887% |
| O | 68.006% | 67.361% | 67.274% | 66.988% |
| Mo/W | 0.987 | 0.597 | 0.978 | 0.996 |
| Co/Mo | 0 | 0.875 | 0.941 | 1.458 |
| Mo/Mo+W | 0.496 | 0.374 | 0.494 | 0.499 |
| W/Mo+W | 0.503 | 0.625 | 0.505 | 0.500 |
| Co/Mo+W | 0 | 0.327 | 0.465 | 0.727 |
| Co/Mo+W+Co | 0 | 0.246 | 0.317 | 0.421 |

En la tabla 4.1 se resaltan los resultados del porcentaje atómico del Co en cada una de las muestras, el porcentaje calculado por la técnica es muy cercano al teórico esperado, ver tabla 3.1, y anteriormente reportado (Huirache-Acuña R. , 2009). Las relaciones molares experimentales de $\frac{Mo}{Mo+W}$ y $\frac{W}{Mo+W}$ se obtuvieron alrededor de 0.5, lo cual se traduce en que las muestras contienen aproximadamente la misma cantidad de átomos de Mo que de W, lo único que cambia en las muestras es la cantidad de átomos depositados de Co. Esto nos sirve para ver la importancia que tiene el Co como promotor para la formación de especies activas para la HDS de DBT, al analizar el desempeño catalítico final de los 4 catalizadores sintetizados.

4.1.2 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 4.1 se presenta el espectrograma correspondiente a la medición de una muestra del soporte catalítico (mSiO₂nw) y las cuatro muestras de los catalizadores en estado oxidado (MoW/mSiO₂nw, 1%CoMoW/mSiO₂nw, 1.5%MoW/mSiO₂nw, 2.5%MoW/mSiO₂nw).

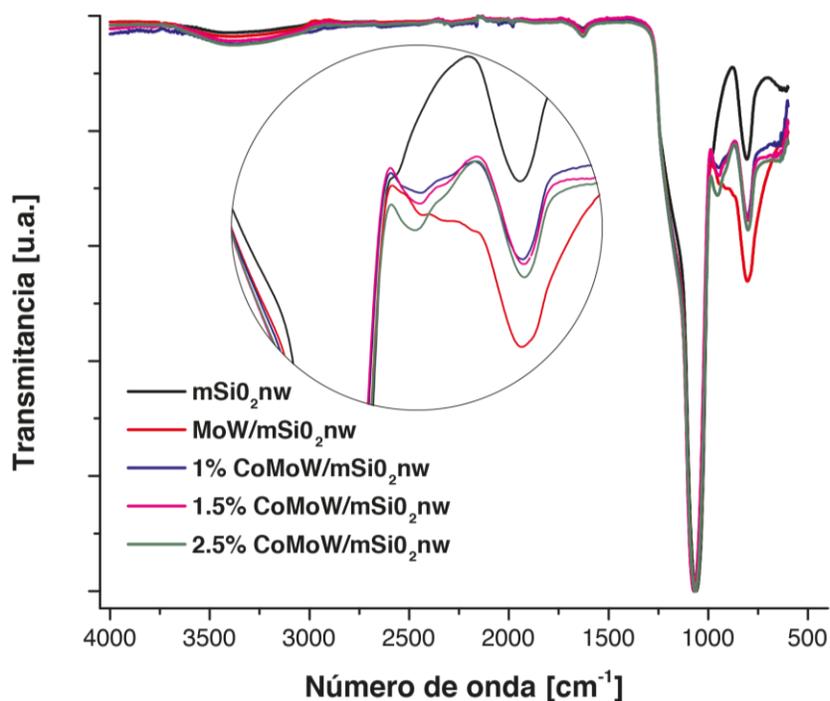


figura 4.1 Espectrograma del soporte catalítico y los catalizadores en estado oxidado.

La banda ancha en 3457 cm^{-1} y la banda pequeña en 1630 cm^{-1} corresponden a agua adsorbida o al grupo superficial -OH. Su poca intensidad refiere a que las muestras están completamente secas. Las bandas en $1240\text{-}1040$ y 804 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento asimétrico y estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si que forma la estructura de los nanoalambres de sílice mesoporosa, respectivamente (Dou & Zeng, 2014).

Entre $955\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ aparece una banda que es propia del enlace Mo=O, de las especies oxidadas de Mo formadas después del método de impregnación simultánea vía mojado incipiente de los metales de transición. La forma de la banda es ligeramente diferente entre las muestras que fueron impregnadas con Co, Mo y W y aquella que no se le impregno Co, dicha diferencia se puede deber a que en la muestra nombrada como MoW/mSiO₂ la banda se atribuye al modo de vibración de estiramiento terminal del enlace Mo=O del MoO₃ (Hirata, 1989); y para los otros 3 catalizadores la banda pertenece al modo de vibración de estiramiento del grupo Mo-O-Mo del compuesto CoMoO₄, corroborando la presencia del compuesto por la tenue banda alrededor de 640 cm^{-1} correspondiente al enlace Co-O del compuesto CoMoO₄ (Ahmed, 2019). Esta banda no aparece en la muestra que no fue impregnada con los metales de transición. La intensidad de la banda está relacionada con la cantidad de Co que fue depositado en cada muestra.

4.2 Propiedades estructurales

4.2.1 Difracción de Rayos X a Ángulos Bajos (SA-XRD)

El difractograma de rayos X a bajos ángulos ($0^\circ < 2\theta < 3^\circ$) del soporte de sílice mesoporosa se presenta en la figura 4.2.

La identificación de una reflexión de Bragg muy intensa centrada antes de 1° es característica de una fase mesoporosa bien estructurada. Se calculó la distancia interplanar de dicha reflexión en los puntos mínimos y máximo de intensidad para contar con una aproximación de la distribución de diámetros de poros presentes en el

material, la distribución de las distancias interplanares va de los 19.9-115.2 nm, con una media alrededor de los 28.9 nm, estas distancias se asocian a los diámetros de los poros texturales que se forman al ensamblarse y entrecruzarse las partículas individuales de nanoalambres de sílice mesoporosa. Es importante resaltar que la obtención de porosidad textural con una distribución de diámetro de poros en el orden meso y macro facilitará el acceso de las moléculas de los reactivos hacia los poros estructurales de menor tamaño, donde se llevarán a cabo las reacciones químicas. La distribución de diámetros de poros texturales aproximada mediante esta técnica es muy similar a lo que se observó y calculó usando la técnica FESEM, ver apartado 4.3.1.

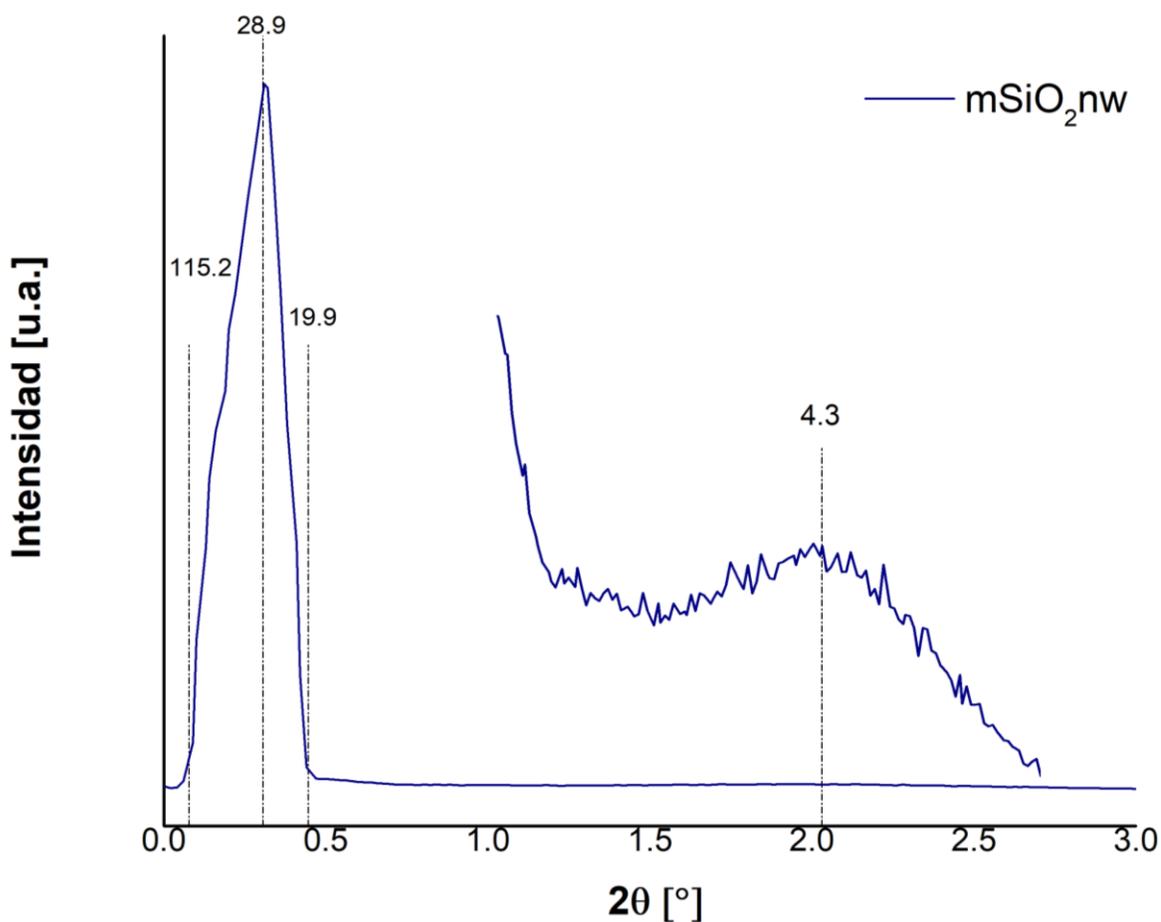


figura 4.2 Difractograma de Rayos X a bajos ángulos del soporte de sílice mesoporosa.

También se identifica otra reflexión de Bragg amplia de baja intensidad, con un máximo en 2.03° , la cual corresponde a una distancia interplanar de los planos (100), $d_{100} = 4.3$ nm, la cual es muy aproximada a la ya reportada y asociada a mesoporos estructurales del tipo agujero de gusano, la baja intensidad de la reflexión se puede deber a que los mesoporos están distribuidos de manera aleatoria (Dou & Zeng, 2014) (Dou J. S., 2017).

Los resultados de esta técnica nos ayudan a corroborar los resultados obtenidos con la técnica FESEM, donde podemos concluir que se logró la síntesis de un material altamente mesoporoso bimodal, con un arreglo de mesoporos bien estructurado, así como también se determina que se trata de un material con mesoporos del tipo agujero de gusano.

4.2.2 Difracción de Rayos X a Ángulos Amplios (WA-XRD)

En la figura 4.3 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos a ángulos amplios ($2\theta > 5^\circ$) para la muestra del soporte (mSiO₂nw) y de los cuatro catalizadores en estado oxidado (MoW/mSiO₂nw, 1% CoMoW/mSiO₂nw, 1.5% CoMoW/mSiO₂nw, 2.5% CoMoW/mSiO₂nw).

Para todas las muestras se identifica una banda amplia característica de las sílices mesoporosas alrededor de 24° reportada previamente (Huirache-Acuña R. , 2009) (Huirache-Acuña R., 2013) (Zhao, 1998).

Por otra parte, se observan reflexiones de Bragg con muy baja intensidad, a excepción de la muestra que no contiene Co que se atribuyen a algunas fases cristalinas presentes en las 4 muestras de los catalizadores, entre ellas: el trióxido de tungsteno con estructura ortorrómbica (W₂O₇, JCPDS-ICDD PDF# 71-0131) con reflexiones en ángulos de 22.919, 24.228, 23.484, 26.471, 28.559, 33.047, 33.595, 33.995, 35.290, 41.397, 44.548, 45.391, 46.826, 48.035, 49.710, 50.097, 60.928, 66.941, 71.552, 76.267. Además de fases cristalinas del tipo Mo_xW_{1-x}O₃ (JCPDS-ICDD PDF# 28-0668, 28-0667) con reflexiones en ángulos de 23.205, 47.305, 53.648, 54.546, 55.330, 60.283, 62.440, acorde a lo reportado anteriormente para

compuestos que contienen una cantidad elevada de átomos de Mo y W, con una relación oxígeno/metal de entre 2.75 a 2.9, dicho polimolibdatos y politungstatos tienen estructuras de coordinación similares a las del Mo(W)O_3 (Huirache-Acuña R. e., 2009) (Huirache-Acuña, 2010) (Taurino, 2003) (Shembel, 2005) (Camacho-López, 2004).

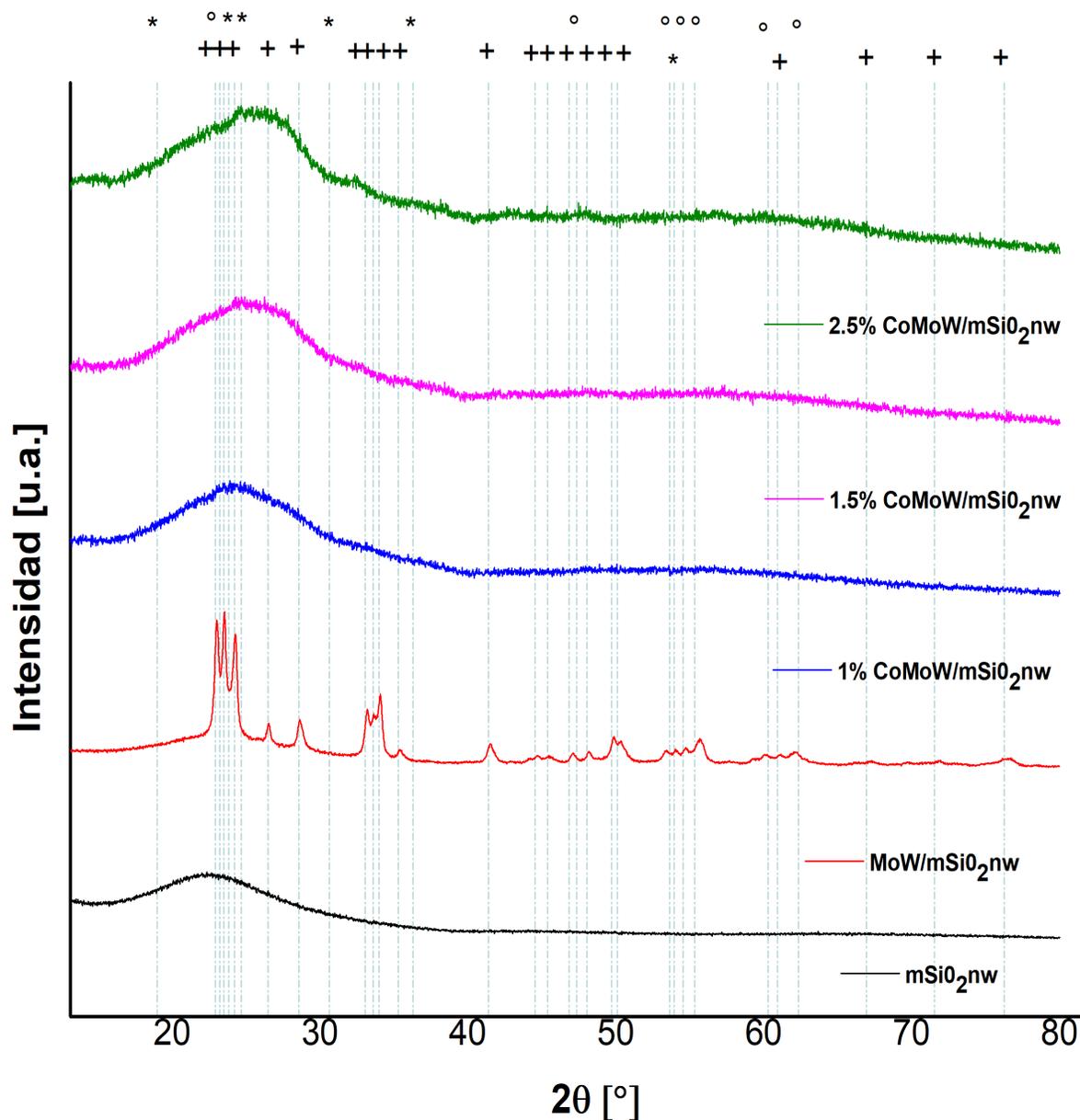


figura 4.3 Difractograma de Rayos X a ángulos amplios tanto del soporte como de los 4 catalizadores en estado oxidado: * CoWO_4 , + WO_3 , $^\circ \text{MoxW}_{1-x}\text{O}_3$.

En las muestras que contienen Co se identificaron reflexiones de Bragg de baja intensidad a ángulos de 18.975, 23.816, 24.654, 30.634, 36.296 y 53.955 correspondientes al CoWO_4 (JCPDS-ICDD PDF# 15-0867) (La Parola, 2002) (Li, 2001) (Quintana-Melgoza, 2012).

La baja intensidad que presentan las reflexiones de Bragg en las 3 muestras que contienen Co, se puede deber a que las especies soportadas son amorfas o su tamaño de cristal está por debajo del límite de detección para la técnica (<4nm). También nos indica que las especies soportadas, aunque sean cristalinas, están ampliamente dispersas sobre toda la red de la sílice mesoporosa, sin presentarse aglomeraciones de óxidos metálicos (Huirache-Acuña R. , 2009). Lo anterior es vital para tener catalizadores con un mejor desempeño catalítico.

4.2.3 Espectroscopía Micro Raman

La espectroscopía Micro Raman nos ayudó a detectar la presencia tanto de óxidos metálicos cristalinos como amorfos. La información obtenida nos permite corroborar los resultados adquiridos por DRX, así como identificar otros óxidos presentes que por medio de DRX fue imposible detectarlos.

En la figura 4.4 se presentan los espectros Micro Raman de los 4 catalizadores en estado oxidado, en ellos se realizó la identificación de los modos de vibración más importantes presentes en cada muestra.

En todos los catalizadores aparece una banda amplia en el rango de 900-1000 cm^{-1} correspondiente a la presencia de especies de Mo y W con diferentes simetrías. Esta banda se presenta como la más intensa para las 3 muestras que contienen Co, para la muestra que no contiene Co también se presenta, pero no como la banda más intensa. La deconvolución de dicha banda nos permite observar un pico intenso que se puede adjudicar al modo de vibración del estiramiento simétrico del enlace terminal Mo(W)=O de polimolibdatos y politungstos con coordinación octaédrica del metal, como el $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Además, aparece un pico pequeño entre 980-985 cm^{-1} y otro en 860 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos de los enlaces Mo-O-Mo en polimolibdatos de forma irregular. Las bandas poco intensas entre 495-510 cm^{-1} y

la de 200-300 cm^{-1} correspondientes al estiramiento y a la deformación angular de los enlaces W-O-W nos permiten corroborar la presencia de politungstatos en nuestras muestras (Han, 1991) (Hu H. W., 1995) (Hüfner, 2005) (Williams, 1991).

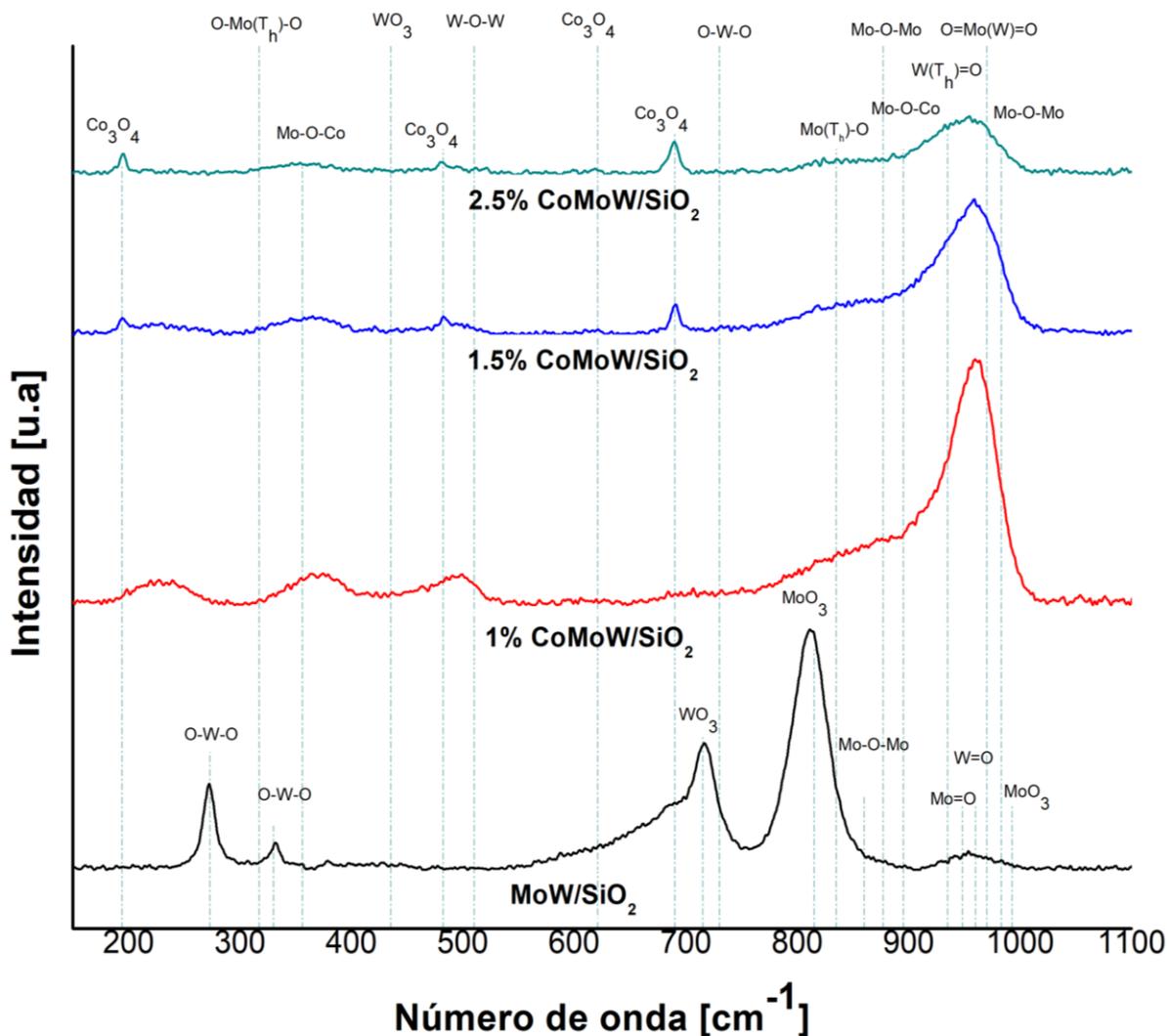


figura 4.4 Espectros Micro Raman de los catalizadores en estado oxidado.

En la misma región, alrededor de 970-975 cm^{-1} , se ubica la banda correspondiente al modo vibracional del estiramiento asimétrico del enlace O=Mo(W)=O de las dioxo-especies de molibdeno y tungsteno, que se encuentran en coordinación tetraédrica, la banda correspondiente a las especies de Mo se

encuentra a frecuencias un poco más bajas que las especies de W (Barton, 1999) (Busca, 2002).

Las bandas en 715 y 435 cm^{-1} están asociadas al WO_3 , en las muestras que contienen cobalto se presentan como bandas muy débiles a diferencia de la muestra que no contiene cobalto. La banda en 845 cm^{-1} puede ser asociada con el modo de estiramiento asimétrico del enlace Mo-O-Mo de las especies de molibdato octaédrico, mientras que la banda alrededor de 820-825 cm^{-1} se debe al enlace Mo-O-Mo en la especie ortorrómbica de MoO_3 (Huirache-Acuña R. P.-D.-R.-S., 2009) (Daniel, 1987).

Las bandas localizadas alrededor de 271, 331 cm^{-1} y 500 cm^{-1} corresponde a los modos de vibración del enlace W-O-W, es importante observar que estas bandas tienen una mayor intensidad en la muestra que no contiene Co. La débil banda ubicada aproximadamente en 935 cm^{-1} se atribuye al enlace W=O. En 715 cm^{-1} es posible identificar una tenue banda que corresponde a los enlaces de O-Mo-O (Daniel, 1987) (Ross-Medgaarden, 2007) (Barton, 1999).

En las muestras que contienen Co aparecen varias bandas con una intensidad considerable, las bandas en 195, 482, 519, 621 y 690 cm^{-1} se atribuyen a los modos de vibración activos para Raman de la especie Co_3O_4 , especie estable a la temperatura de calcinación a la que se sometieron las muestras (Hadjiev, 1988) (Shirai, 1982) (Tang, 2008). También, aparece una banda amplia en 356 cm^{-1} y otras más tenues en 810, 873 y 930 cm^{-1} atribuibles a las vibraciones de estiramiento del enlace Mo-O-Co perteneciente a las especies de $\beta\text{-CoMoO}_4$ (La Parola, 2002) (Gajardo, 1979) (Li, 2001).

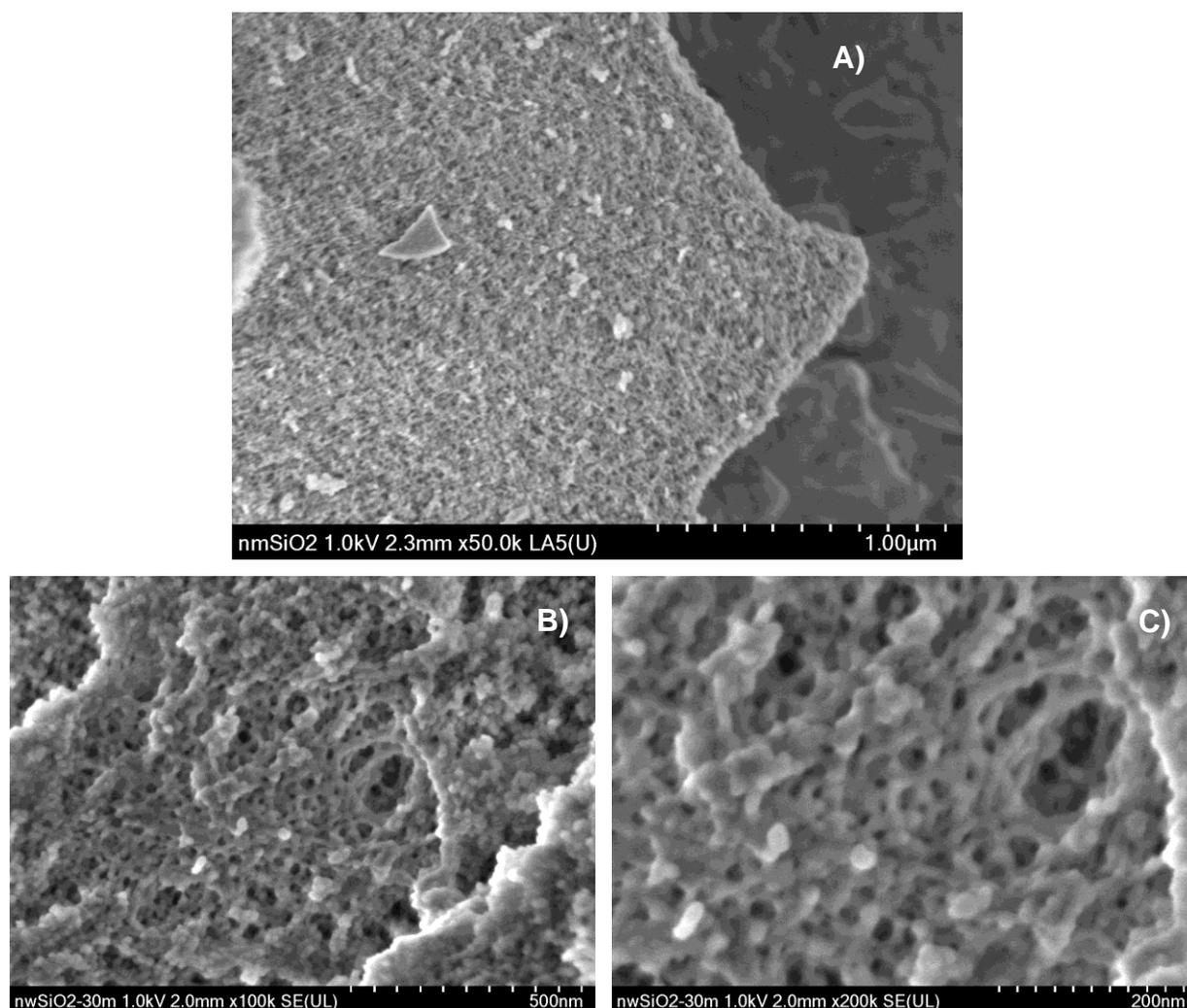
La ausencia de una banda alrededor de 1040-1060 cm^{-1} nos confirma que los iones de nitrato de las sales que se utilizaron en el proceso de impregnación fueron removidos completamente por calcinación a 550°C durante 4 horas (Huirache-Acuña R. , 2009).

4.3 Propiedades morfológicas

4.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)

La morfología de las partículas de los soportes, así como una aproximación del diámetro de los poros texturales y del grosor de los nanoalambres se analizó utilizando la técnica de FESEM.

En la figura 4.5 se presentan las micrográficas obtenidas correspondientes al soporte ($mSiO_2/nw$) utilizado para depositar las fases activas para la reacción de HDS.



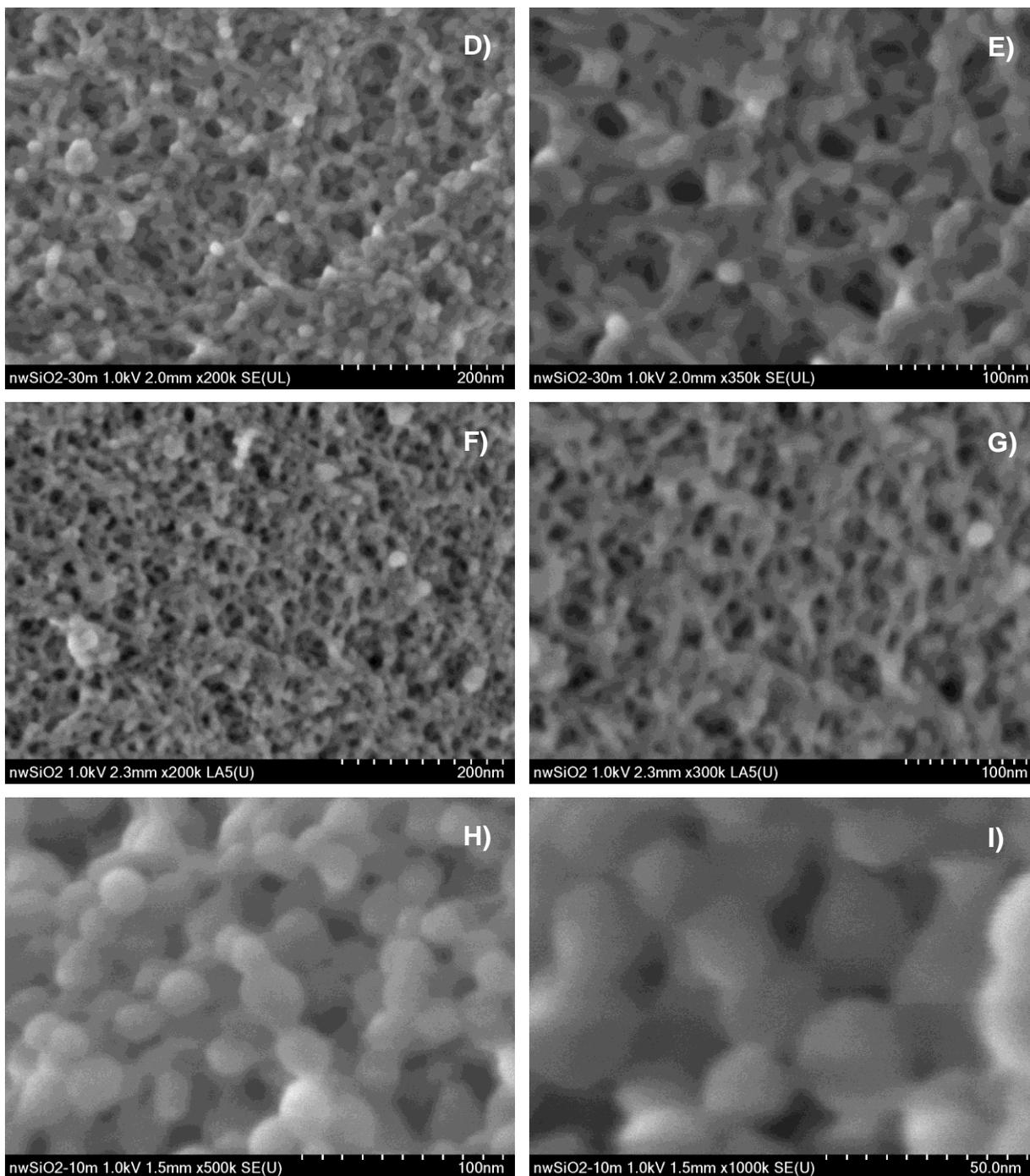


figura 4.5 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo del soporte catalítico $mSiO_2nw$.

En la figura 4.5a se muestra una vista panorámica de la morfología de las redes tridimensionales formadas por los nanoalambres de sílice mesoporosa. Dichas

partículas presentan formas irregulares de distintos tamaños, pero todas ellas en el orden de las micras, como lo reportado anteriormente (Dou & Zeng, 2014). En la imagen también se alcanza a apreciar su morfología altamente porosa.

En las figura 4.5b-c se presentan micrografías a ampliaciones de 100000 y 200000 aumentos de la misma zona de una muestra del soporte. En ellas se puede observar la alta porosidad del soporte, su morfología bastante regular formada por delgados alambres entrelazados del orden de los nanómetros, con algunas partículas semiesféricas incrustadas sobre la red. Es posible distinguir los poros texturales que se forman entre la red de los nanoalambres, los diámetros de estos poros son muy variados, encontrándose principalmente en el orden de los mesoporos e incluso se pueden encontrar algunos macroporos con diámetros alrededor de los 100 nm. La distribución de los tamaños de poros observada por FESEM está acorde con los resultados obtenidos por SA-XRD, ver apartado 4.2.1.

En las figura 4.5d-g se presentan 4 micrografías, 2 de ellas a ampliaciones de 200000X, una a 300000X y otra a 350000X, de 2 muestras distintas sintetizadas bajo los mismos parámetros, sólo cambiando el reactivo utilizado como fuente alcalina, en las figura 4.5d-e se utilizó NH_4OH y en las figura 4.5f-g se ocupó TEA. Ambos materiales presentan alta porosidad y una morfología muy regular, similar a la de una red formada por alambres. En las imágenes a ampliaciones mayores se aprecia de una mejor manera como es el entrecruzamiento de estas redes tridimensionales de nanoalambres de sílice mesoporosa (mSiO_2nw) dando lugar a la formación de mesoporos texturales adecuados para disminuir las limitantes difusivas interpartícula al momento de llevar a cabo la HDS de moléculas complejas, entre ellas, el DBT; también es posible estimar el diámetro de los nanoalambres que forman la estructura de los materiales, el cual ronda los 15-20nm. En estas imágenes se puede notar que no existe una diferencia muy notoria entre la morfología de los materiales sintetizados utilizando NH_4OH y aquellos utilizando TEA como fuente alcalina, acorde a lo reportado previamente (Dou & Zeng, 2014).

En las figura 4.5h-i se muestran 2 micrografías a mayores ampliaciones, 500000X, 1000000X, que nos permiten ver de manera detallada como es el

mecanismo de formación de los $mSiO_2nw$ que dan lugar a su estructura y morfología, se determina que ocurren procesos de disolución y reorganización de las especies formadas durante el tiempo de reacción, lo cual resulta en esferas y/o alambres interconectadas de tamaño nanométrico que a su vez se entrecruzan para generar una red tridimensional de tamaño micrométrica, dependiendo de las condiciones específicas de reacción (Dou & Zeng, 2014) (Dou J. S., 2017).

A pesar de las altas ampliaciones en las imágenes, es complicado estudiar lo referente a los poros estructurales, que se espera sean de aproximadamente 3.5 nm de diámetro, estos poros estructurales se deben analizar más a fondo mediante la técnica de HRTEM.

Los resultados que se observan sobre la morfología de los soportes, su alta porosidad, estimaciones de diámetro de poro y grosor de nanoalambres se complementan con lo obtenido con la técnica de SA-DRX y nos dan evidencia firme de que se logró la obtención de un material mesoporoso bimodal con una alta área superficial específica, como lo han reportado Dou y Zeng, disponible para depositar nanopartículas trimetálicas que sirvan como especies activas para la reacción de HDS de DBT (Dou & Zeng, 2014) (Dou J. S., 2017) (M. Ilner, 2012).

4.4 Desempeño Catalítico

4.4.1 Actividad

En las figuras figura 4.6 y figura 4.7 se presentan los diagramas de distribución de productos de la reacción con respecto al tiempo de avance de reacción para 2 catalizadores que fueron probados preliminarmente para determinar la factibilidad del uso de $mSiO_2nw$ como soporte para depositar nanopartículas de sulfuros metálicos (CoMoWS) en reacciones de HDS. Es importante mencionar que en estos catalizadores se utilizó un soporte no optimizado completamente, pero nos da pauta para afirmar que el soporte cumple con las propiedades fisicoquímicas para ser utilizado en una reacción de HDS de DBT bajo condiciones elevadas de presión y temperatura. También cabe destacar que se tiene programado realizar las pruebas

de actividad catalítica a los 4 catalizadores finales para determinar de manera más precisa el aporte que tiene el usar una red tridimensional formada por nanoalambres de sílice mesoporosa como soporte para nanopartículas de sulfuros metálicos y el efecto de utilizar Co como promotor, sobre las propiedades catalíticas de estos catalizadores (CoMoWS/mSiO₂nw) para la reacción de HDS de DBT.

En la figura 4.6 se muestra los resultados de la prueba de actividad catalítica realizada al primer catalizador trimetálico (1%CoMoWS/mSiO₂nw). La línea azul representa el porcentaje de DBT que no ha sido convertido a otros productos, la primera muestra se tomó cuando la reacción alcanzó los 350°C, para esta medición el DBT ya presentaba una conversión del 11%, en la muestra tomada a las 5 horas de reacción se obtuvo un porcentaje de conversión de 55.24% de DBT a bifenilo (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y dicitclohexilo (DCH).

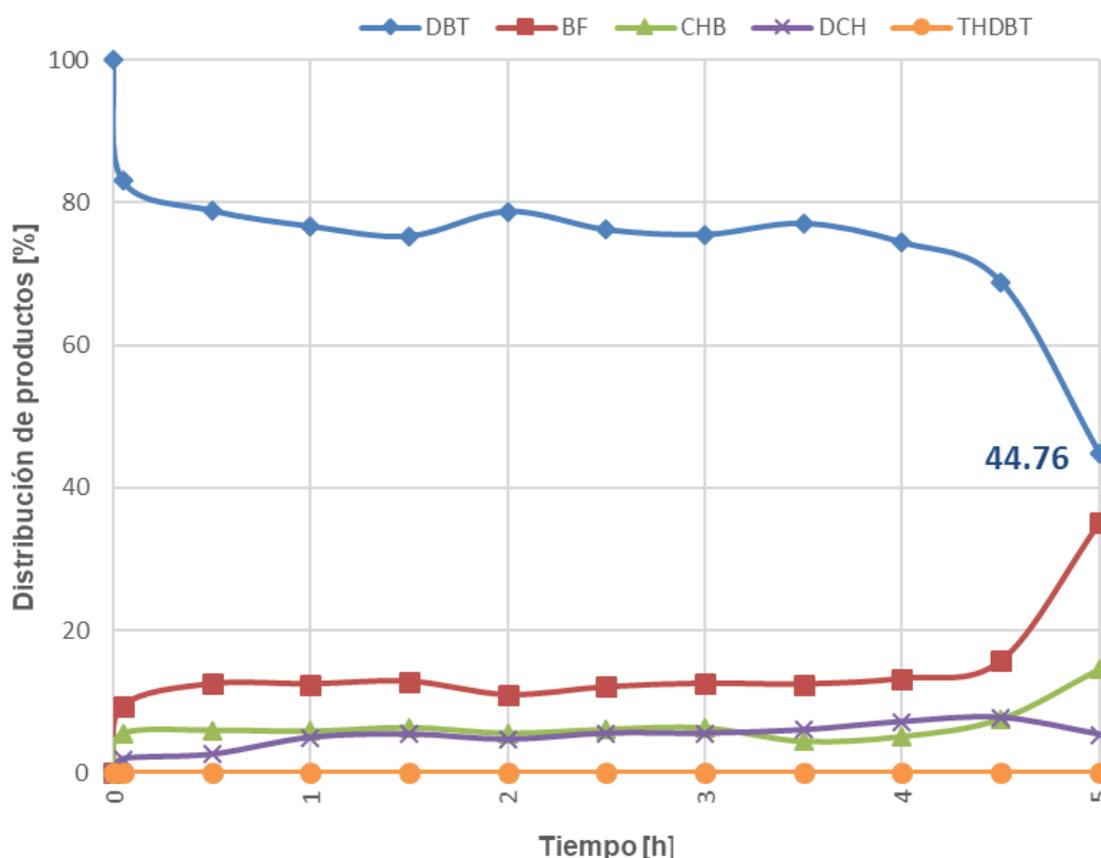


figura 4.6 Diagrama de la distribución de productos vs tiempo de avance de reacción, 1%CoMoWS/mSiO₂nw.

En la figura 4.7 se muestra los resultados de la prueba de actividad catalítica realizada al segundo catalizador trimetálico (1.5%CoMoWS/mSiO₂nw). La línea azul representa el porcentaje de DBT que no ha sido convertido a otros productos, la primera muestra se tomó cuando la reacción alcanzó los 350°C, para esta medición el DBT ya presentaba una conversión del 31%, en la muestra tomada a las 5 horas de reacción se obtuvo un porcentaje de conversión de 77.33% de DBT a BF, CHB, DCH, DCH.

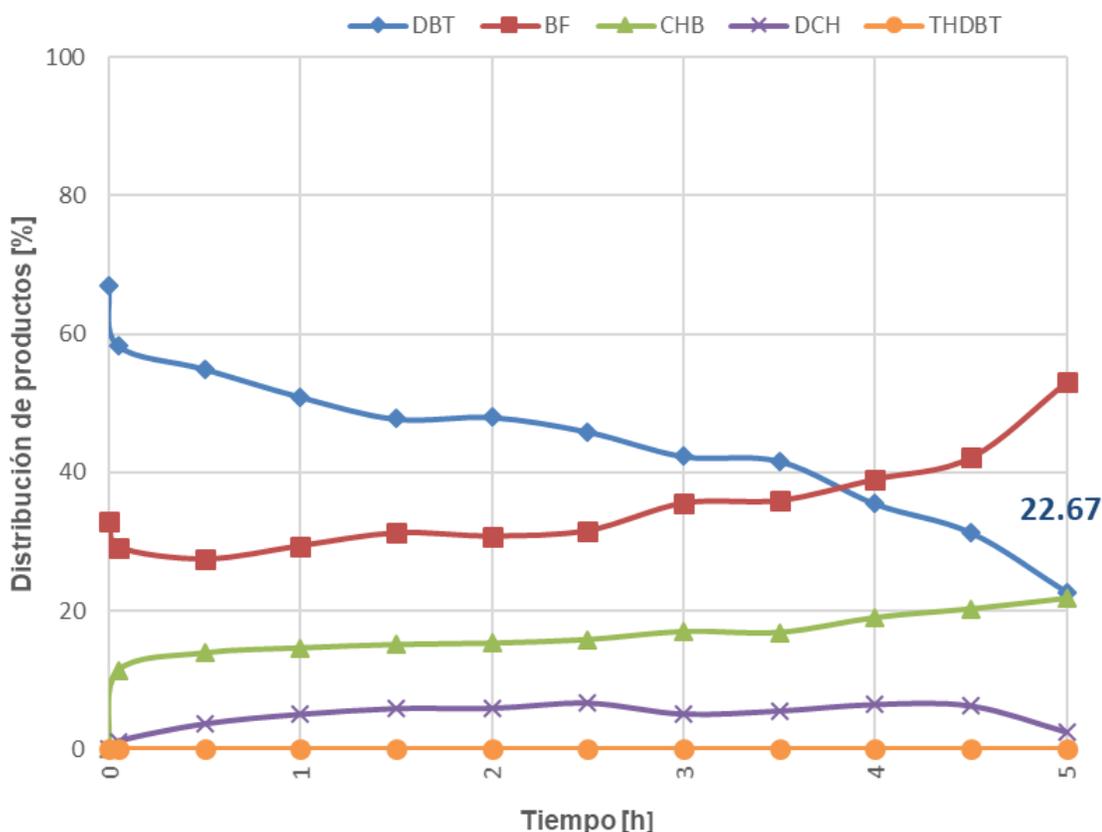


figura 4.7 Diagrama de la distribución de productos vs tiempo de avance de reacción, 1.5%CoMoWS/mSiO₂nw.

En las figura 4.8 Diagrama del porcentaje de conversión de DBT vs tiempo del catalizador, 1%CoMoWS/mSiO₂nw.figura 4.8 y figura 4.9 se muestran los perfiles de conversión de DBT por gramo de catalizador en función del tiempo de reacción en segundos, determinado experimentalmente. La constante de velocidad de reacción

aparente del catalizador 1%CoMoWS/mSiO₂nw tiene un valor de 2×10^{-7} , mientras que la del catalizador 1.5%CoMoWS/mSiO₂nw es ligeramente mayor con un valor de 5×10^{-7} , la diferencia en actividad catalítica se puede asociar con la cantidad de Co depositado que favorece a la formación de una mayor cantidad de especies de Co en coordinación octaédrica. Los valores obtenidos de actividad catalítica se encuentran en el orden de magnitud reportado en varios trabajos en los que se utilizan partículas de sulfuros de Co-Mo-W como especies activas para la HDS de DBT soportadas sobre diferentes materiales altamente porosos (Huirache-Acuña R. , 2009) (López-Mendoza, 2016) (Huirache-Acuña R. Z.-M., 2015).

Las gráficas presentan un comportamiento ligeramente exponencial, acorde a lo esperado para este tipo de reacciones químicas. Inicialmente la velocidad de reacción está únicamente controlada por su cinética química propia, después de alrededor de 2 horas, los efectos difusivos, las reacciones colaterales o reacciones reversibles comienzan a tomar importancia (López-Mendoza, 2016). Basándonos en la forma de la gráfica a tiempos largos de reacción podemos asumir que las limitantes difusivas en nuestro sistema de reacción no son notables, lo que nos permite concluir que la estructura y morfología del soporte son adecuadas para desarrollar catalizadores óptimos para HDS de moléculas complejas como el DBT.

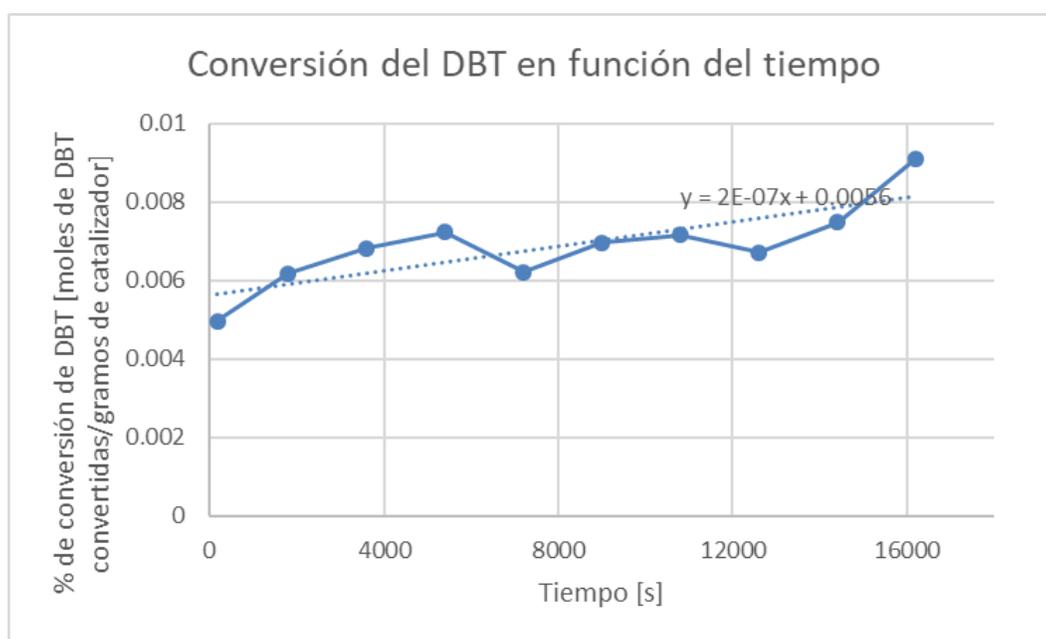


figura 4.8 Diagrama del porcentaje de conversión de DBT vs tiempo del catalizador, 1%CoMoWS/mSiO₂nw.

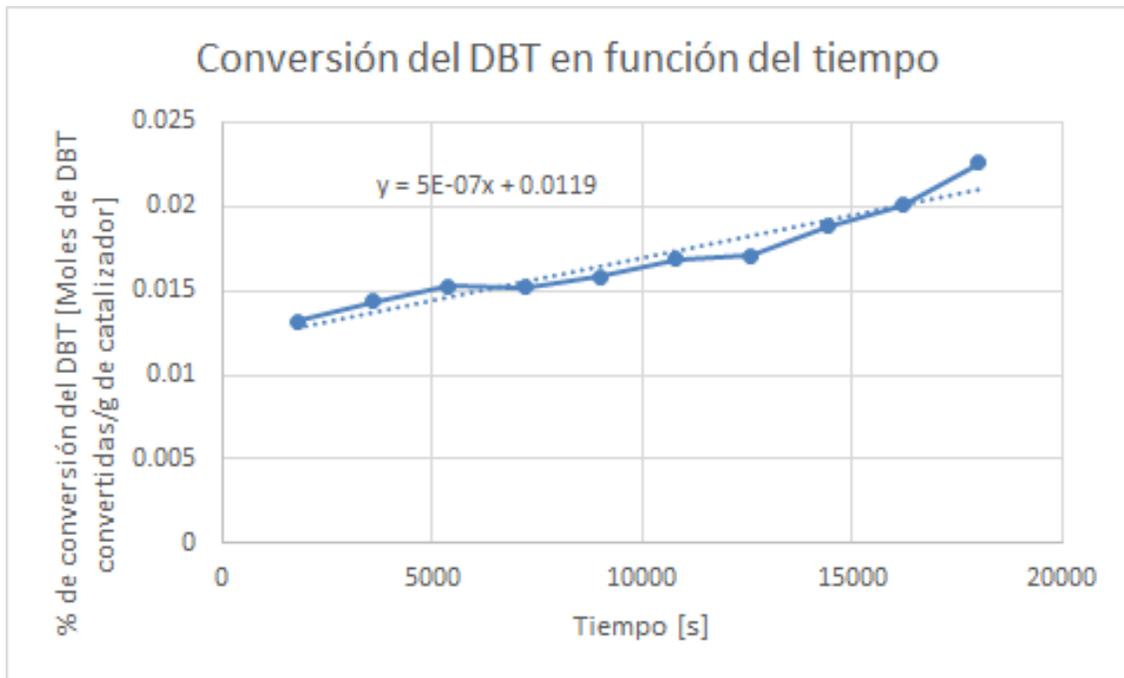


figura 4.9 Diagrama del porcentaje de conversión de DBT vs tiempo del catalizador, 1.5%CoMoWS/mSiO₂nw.

Ambos catalizadores mostraron una alta actividad catalítica, presentando más del 50% de conversión del DBT en 5 horas de reacción. Algo importante para elucidar es que ambos catalizadores presentaron cierta actividad catalítica desde antes de llegar a los 350°C al inicio de la reacción.

4.4.2 Selectividad

En la tabla 4.2 se presentan los resultados de selectividad de los catalizadores probados en la reacción de HDS de DBT. La relación entre las rutas de reacción HYD/DDS se calculó como la relación de los productos (CHB + DCH) / BP, asumiendo que el BP es el único producto formado vía la ruta de DDS, como lo han reportado (Houalla M. , 1978).

tabla 4.2 Resultados de la selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS de DBT.

| | %Bifenilo | % CHB | % DCH | HYD/HDS |
|-----------------------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| 1%Co-Mo-WS/mSiO ₂ nw | 63.595 | 26.583 | 9.822 | 0.572 |
| 1.5%Co-Mo-WS/mSiO ₂ nw | 68.683 | 28.184 | 3.133 | 0.456 |

En la última columna se presenta la selectividad, como se mencionó anteriormente, la reacción se lleva a cabo por 2 rutas simultáneamente, hidrodesulfuración directa (HDS) e hidrogenólisis (HYD). Ambos catalizadores presentaron una relación HYD/HDS menor a 1, lo que significa que ambos catalizadores siguen la ruta de reacción de hidrodesulfuración directa, lo anterior es muy importante debido a que este mecanismo de reacción ocupa una cantidad mucho menor de H₂ que el mecanismo de hidrogenólisis, lo cual es deseable a nivel industrial, los resultados de selectividad están acorde a lo encontrado en otras investigaciones donde se utiliza Co como promotor en reacciones de HDS de DBT (Huirache-Acuna, 2010) (Huirache-Acuña R. A.-N.-D.-R.-M., 2015) (López-Mendoza, 2016) y son contrarios a los resultados de estudios en los que se utiliza Ni como el promotor (Huirache-Acuna R. A.-N.-D.-S., 2006) (Cervantes-Gaxiola, 2013) (Huang, 2009).

Podemos concluir que el cobalto funciona tanto como promotor para incrementar la actividad catalítica como para dirigir la selectividad de la reacción hacia el mecanismo de hidrodesulfuración directa, de acuerdo con lo reportado previamente (Huirache-Acuña R. , 2009) (Mendoza-Nieto J. A., 2019) (Quintana-Melgoza, 2012).

Capítulo 5

CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

5.1 Conclusiones

En el presente proyecto se ha desarrollado de manera exitosa la síntesis y caracterización fisicoquímica de un grupo de nanocatalizadores trimetálicos a base de nanopartículas de sulfuros de Co-Mo-W soportadas sobre redes tridimensionales de nanoalambres de sílice mesoporosa, que han sido eficaces para la reacción de HDS de DBT como molécula modelo, mostrando actividades catalíticas similares a la de los catalizadores comerciales utilizados en la refinación de petróleo.

Los resultados de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y de difracción de rayos X a bajos ángulos nos permiten demostrar que por el método de síntesis Sol-Gel, bajo los parámetros y reactivos utilizados, se generan materiales de sílice altamente porosos con mesoporos estructurales tipo agujero de gusano bien ordenados, así como meso y macroporos texturales, adecuados para ser utilizados como soportes para la preparación de nanocatalizadores trimetálicos sulfurados para reacciones de HDS de DBT, que mejoraron los procesos de difusión de los reactivos y productos.

Por medio de difracción de rayos X a ángulos amplios y espectroscopía micro Raman se demuestra la factibilidad de usar el método de impregnación simultánea vía mojado incipiente para depositar los óxidos de los metales de transición de manera homogénea y generando una excelente dispersión de las especies sobre toda la red de los soportes, sin presentar aglomeraciones, lo cual es vital para tener catalizadores con un mejor desempeño catalítico. También nos permitió identificar la formación de especies donde los metales presentan estructuras de coordinación octaédrica como los Mo(W)O_3 , polimolibdatos y politungstatos, con una cantidad elevada de átomos de Mo y W, que es conocido que presentan menor interacción con el soporte, lo que facilita su mejor dispersión sobre la red y presentan mayor reducibilidad al ser sulfurados, traduciéndose en una mayor actividad catalítica para la reacción de HDS de DBT. Junto con otras técnicas como espectrometría de fluorescencia de rayos X y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se estudió la formación de especies de Co y su efecto en cuanto a la cantidad depositada del mismo. Se identificó que el metal se encuentra mayoritariamente en

coordinación octaédrica, lo que era deseado para aumentar su efecto promotor y mejorar el desempeño catalítico de los materiales. También se encontró que el catalizador con mayor contenido de Co presenta una mejora en la actividad catalítica, lo cual puede ser debido a que se favorece la formación de una mayor cantidad de especies de Co en coordinación octaédrica unidas en los bordes de las partículas de los sulfuros de molibdeno y tungsteno.

Referente a la selectividad, se observa que los catalizadores son altamente selectivos a la ruta de desulfuración directa, corroborando que el uso de Co como promotor mejora tanto la actividad catalítica como la selectividad hacia esta ruta. También se determina que a mayor contenido de Co utilizado se tiende a mejorar el desempeño catalítico de los catalizadores en la reacción de HDS de DBT.

Por último, se concluye que los objetivos planteados en un inicio para el presente trabajo fueron alcanzados casi en su totalidad y nos permitieron comprobar la hipótesis planteada. Lo anterior, a pesar de los inconvenientes presentados por la contingencia sanitaria mundial debida al virus SARS-CoV-2, la cual no permitió concluir adecuadamente el trabajo experimental.

5.2 Recomendaciones y perspectivas

Es altamente recomendable medir las propiedades texturales del soporte y los catalizadores finales por medio del método de fisisorción de nitrógeno a 77K (S_{BET}), para tener resultados sobre el área superficial específica, el tipo, el volumen y el diámetro de los poros, y relacionar las propiedades texturales junto con las morfológicas y estructurales del soporte con el desempeño catalítico que presentan los materiales.

Efectuar análisis de WA-XRD, FESEM y FTIR a todas las muestras después del proceso de sulfuración para hacer una identificación de las especies formadas, que nos permita estudiar de manera más precisa el comportamiento de las especies activas y relacionarlo con el desempeño final de los catalizadores.

Para obtener mejor información referente a los poros estructurales y compararla con la obtenida a través de SA-XRD es aconsejable realizar microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM); esta técnica también nos permitirá obtener información sobre el tamaño y fase cristalina de las partículas metálicas depositadas sobre el soporte. También sería útil un mapeo mediante espectroscopía de emisión de energía (EDS) para corroborar la gran dispersión y uniformidad de las nanopartículas depositadas y cuantificar las cantidades depositadas de cada metal.

Es necesario realizar las pruebas de actividad catalítica a los 4 catalizadores finales para determinar de manera más precisa el aporte que tiene el usar una red tridimensional formada por nanoalambres de sílice mesoporosa como soporte para nanopartículas de sulfuros metálicos y el efecto de utilizar Co como promotor, sobre su desempeño catalítico en la reacción de HDS de DBT.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acosta-Silva, Y. J.-M.-S. (2013). TiO₂/DMS-1 disordered mesoporous silica system: Structural characteristics and methylene blue photodegradation activity. *Microporous and mesoporous material*.
- Ahlbrandt, T. S. (2002). Future petroleum energy resources of the world. *International Geology Review*, 1092-1104.
- Ahmed, J. U. (2019). Synthesis of graphite oxide/cobalt molybdenum oxide hybrid nanosheets for enhanced electrochemical performance in supercapacitors and the oxygen evolution reaction. *ChemElectroChem*, 6(9), 2524-2530.
- ALothman, Z. A. (2012). A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 2874-2902.
- Babich, I. V. (2003). Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, 607-631.
- Bagshaw, S. A. (1995). Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*, 1242-1244.
- Bambal, A. S. (2014). Poisoning of a silica-supported cobalt catalyst due to presence of sulfur impurities in syngas during Fischer–Tropsch synthesis: effects of chelating agent. *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 53(14), 5846-5857.
- Barton, D. G. (1999). Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(4), 630-640.
- Beck, J. S. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27).
- Bose, D. (2015). Design parameters for a hydrodesulfurization (HDS) unit for petroleum naphtha at 3500 barrels per day. *World Scientific News*, 99-111.
- Brinker, C. J. (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.

- Broderick, D. H. (1981). Hydrogenolysis and Hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by CoO-MoO₃/Al₂O₃: The reaction kinetics. *ALChE J*, 663-673.
- Busca, G. (2002). Differentiation of mono-oxo and polyoxo and of monomeric and polymeric vanadate, molybdate and tungstate species in metal oxide catalysts by IR and Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(5), 348-358.
- Camacho-López, M. A.-A.-P. (2004). Structural transformations in MoO_x thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, 78(1), 59-65.
- Campanati, M. F. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 299-314.
- Carballo Suárez, L. M. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea. En L. M. Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea* (pág. 439). Bogotá: Univ. Nacional de Colombia.
- Castillo-Villalón, P. R. (2016). Influence of the support on the catalytic performance of Mo, CoMo, and NiMo catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ during the HDS of thiophene, dibenzothiophene, or 4, 6-dimethyldibenzothiophene. *Catalysis Today*, 259, 140-149.
- Cervantes-Gaxiola, M. E.-A.-L.-V. (2013). Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an AlTiMg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Fuel*, 113, 733-743.
- Chang, J. R. (1997). γ -Alumina-supported Pt catalysts for aromatics reduction: a structural investigation of sulfur poisoning catalyst deactivation. *Journal of Catalysis*, 169(1), 338-346.
- Chianelli, R. R. (1984). Fundamental studies of transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts. *Catl. Rev.-Sci. Eng*, 361-393.
- Chianelli, R. R. (1994). Fundamental studies of transition-metal sulfide catalytic materials. *Advances in catalysis*, 40, 177-232.

- Chianelli, R. R. (2006). Periodic Trends Transition Metal Sulfide Catalysis: Intuition and Theory. *Oil & Gas Science and Technology* , 11.
- Chianelli, R. R. (2009). Unsupported transition metal sulfide catalyst: 100 years of science and application. *Catal. Today.*, 275-286.
- Corma, A. (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical reviews*, 2373-2420.
- Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray diffraction*. USA: Addison-Wesley Publishing Company Inc.
- Czogalla, C. D. (1983). Sulfur compounds in fossil fuels I. *Sulfur Reports*, 121-167.
- Daniel, M. F. (1987). Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃·xH₂O tungsten trioxide hydrates. *Journal of solid state chemistry*, 67(2), 235-247.
- Debnath, B. &. (2020). Effect of Acid Rain on Plant Growth and Development: Physiological and Molecular Interventions. In *Contaminants in Agriculture* . Springer, Cham., 103-114.
- Diario Oficial de la Federación. (3 de Octubre de 2006). Acuerdo de modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. *Diario Oficial*, págs. 12-14.
- Dou, J. S. (2017). Silica nanowires encapsulated Ru nanoparticles as stable nanocatalysts for selective hydrogenation of CO₂ to CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 580-591.
- Dou, J., & Zeng, H. (2014). Integrated networks of mesoporous silica nanowires and their bifunctional catalysis-sorption application for oxidative desulfurization. *ACS Catalysis*, 566-576.
- Eijsbouts, S. (2007). Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application. *Appl. Catal. A-Gen*, 58-66.

- Environmental Protection Agency. (22 de April de 2016). Amendments Related to: Tier 3 Motor Vehicle Emission and Fuel Standards. *Federal Register*, págs. 23641-23645.
- Ersoy, B., Sariisik, A., Dikmen, S., & Sariisik, G. (2009). Characterization of acidic pumice and determination of its electrokinetic properties. *Powder Technology*, 7.
- Ertl, G. (1999). *Preparation of solid catalysts*. Weinheim.
- Frizi, N. (2008). Genesis of new HDS catalysts through a careful control of the sulfidation of both Co and Mo atoms: Study of their activation under gas phase. *Catal. Today*, 272-282.
- Gajardo, P. G. (1979). Physicochemical characterization of the interaction between cobalt molybdenum oxide and silicon dioxide. 1. Influence of the cobalt-molybdenum ratio. *Journal of Physical Chemistry*, 83(13), 1771-1779.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., & Catti, M. (2000). *Fundamentals of Crystallography*. Great Britain: Oxford University Press.
- Hadjiev, V. G. (1988). The raman spectra of Co_3O_4 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21(7), L199.
- Hammond, C. (2015). *The basics of crystallography and diffraction*. . New York: Oxford University Press.
- Han, J. D. (1991). UV/VIS diffuse reflectance spectroscopic (DRS) study of cobalt-containing Y zeolites dehydrated at elevated temperatures. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 8(4), 235.
- Harris, S. (1984). Catalyst by transition metal sulfides: the relation between calculated electronic trends and HDS Activity. *J. Catal.*, 400-412.
- Hensen, E. J. (2000). *Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfides*. technische Universiteit Eindhoven.

- Hirata, T. (1989). In-situ observation of Mo-O stretching vibrations during the reduction of MoO₃ with hydrogen by diffuse reflectance FTIR spectroscopy. *Applied surface science*, 40(1-2), 179-181.
- Ho, T. Y. (1974). Evolution of sulfur compounds in crude oils. . *AAPG Bulletin*, 58(11), 2338-2348.
- Hoffmann, F. C. (2006). Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 3216-3251.
- Houalla, M. (1978). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided Co-Mo/Al₂O₃: the reaction network. *AIChE J*, 1015-1021.
- Houalla, M. B. (1980). Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by Co-Mo/gamma-Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 523-521.
- Hu, H. W. (1995). Surface structures of supported molybdenum oxide catalysts: characterization by Raman and Mo L₃-edge XANES. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(27), 10897-10910.
- Hu, J. Q. (2003). A simple large-scale synthesis of very long aligned silica nanowires. *Chemical Physics Letters*, 339-343.
- Huang, Z. D. (2009). SBA-15 as support for Ni–MoS₂ HDS catalysts derived from sulfur-containing molybdenum and nickel complexes in the reaction of HDS of DBT: An all sulfide route. *Catalysis letters*, 127(1-2), 132-142.
- Hüfner, S. S. (2005). Photoelectron spectroscopy—An overview. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 547(1), 8-23.
- Huirache-Acuna, R. A.-N.-D.-S. (2006). Synthesis of Ni–Mo–W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis A: General*, 304, 124-130.
- Huirache-Acuna, R. S.-B.-R.-D.-M. (2010). Synthesis and characterization of partially sulfided CoMoW oxides nanostructures and their application in the HDS of DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 9(2), 209-218.

- Huirache-Acuña R., N. R. (2013). SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalyst-Review. *Materials*, 4139-4167.
- Huirache-Acuña, R. (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-Environ*, 168-184.
- Huirache-Acuña, R. A.-N.-D.-R.-M. (2015). Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors. *Catalysis Today*, 250, 28-37.
- Huirache-Acuña, R. e. (2009). Synthesis and characterization of WO₃ and WS₂ hexagonal phase nanostructures and catalytic test in sulfur removal. *Journal of materials science*, 44(16), 4360-4369.
- Huirache-Acuña, R. P.-D.-R.-S. (2009). Synthesis and characterization of WO₃ nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method. *Materials characterization*, 60(9), 932-937.
- Huirache-Acuña, R. Z.-M. (2015). Characterization and HDS performance of sulfided CoMoW catalysts supported on mesoporous Al-SBA-16 substrates. *Fuel*, 149, 149-161.
- Huo, Q. M. (1994). Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*, 317-321.
- Huo, Q. M. (1996). Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chemistry of Materials*, 1147-1160.
- Ipohorski, M., & Bozzano, P. B. (2013). Microscopía Electronica de Barrido en la caracterización de materiales. *Revista Cel*, 11.
- Jafarinejad, S. (2016). Control and treatment of sulfur compounds specially sulfur oxides (SO_x) emissions from the petroleum industry: a review. *Chem. Int*, 242-253.

- Jiang, D. D. (2018). Self-assembly of silica nanowires in a microemulsion system and their adsorption capacity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 526-533.
- Kim J.H., A. H. (2009). Enhanced photoluminescence of silicon oxide nanowires brought by prolonged thermal treatment during growth. *J. Appl. Phys.*, 105.
- Kita, T. N. (2010). Characterization of silicon oxide nanowires prepared by hydrothermal treatment using slow dissolution of bulk glass source materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2427-2429.
- Kresge, C. T. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *nature*, 710-712.
- La Parola, V. D. (2002). Structural characterisation of silica supported CoMo catalysts by UV Raman spectroscopy, XPS and X-ray diffraction techniques. *Applied Catalysis A: General*, 235(1-2), 171-180.
- Li, Z. F. (2001). Effect of cobalt promoter on Co–Mo–K/C catalysts used for mixed alcohol synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 220(1-2), 21-30.
- Liang, C. H. (2002). Preparation and characterization of amorphous SiO_x nanowires. *Journal of non-crystalline solids*, 63-67.
- López-Mendoza, M. A.-L.-M.-A.-M. (2016). Characterization and catalytic performance of Co-Mo-W sulfide catalysts supported on SBA-15 and SBA-16 mechanically mixed. *Catalysis Today*, 271, 114-126.
- Mendoza-Nieto, J. A. (2019). Trimetallic NiMoW and CoMoW catalysts supported on SBA-15 modified with titania or zirconia for deep hydrodesulfurization. *Catalysis Today*.
- Mendoza-Nieto, J. A.-M. (2015). Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes. *Catalysis Today*, 250, 47-59.
- Meyers, R. A. (2004). *Handbook of petroleum refining processes (Vol. 548)*. New York: McGraw-Hill.

- Meynen, V. C. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and mesoporous materials*, 170-223.
- Müllner, M. L. (2012). Template-directed synthesis of silica nanowires and nanotubes from cylindrical core-shell polymer brushes. *Chemistry of Materials*, 24(10), 1802-1810.
- Nava, R., Pawelec, B., Morales, J., Ortega, R. A., & García Fierro, J. L. (2009). Comparison of the morphology and reactivity in HDS of CoMo/HMS, CoMo/P/HMS and CoMo/SBA-15 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 189-201.
- Nørskov, J. K. (1992). Understanding the trends in the hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides. *Catalysis letters*, 1-8.
- Oviedo-Roa, R. M.-M. (2006). Correlation between electronic properties and hydrodesulfurization activity of 4d-transition-metal sulfides. *The Journal of Physical Chemistry B*, 7951-7966.
- Parkash, S. (2003). *Refining processes handbook*. Elsevier.
- Pawelec, B. N.-M. (2003). Silica-alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization. *Catalysis today*, 86(1-4), 73-85.
- Petróleos Mexicanos. (2017). *Anuario Estadístico*. México.
- Piqué, T. M., & Vázquez, A. (2012). USO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON. *Concret y cemento. Investigacion y desarrollo*, 62-71.
- Pöttering, H. G. (23 de April de 2009). amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and introducing a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions and amending Council Directive 1999/32/EC as regards the specification of fuel used by inland. *Official Journal of the European Union*, págs. 88-112.
- Prouzet, E. &. (1997). Assembly of mesoporous molecular sieves containing wormhole motifs by a nonionic surfactant pathway: control of pore size by

- synthesis temperature. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 516-518.
- Quintana-Melgoza, J. M.-N.-G.-B. (2012). Comparative Activity of Ni–W and Co–Mo Sulfides Using Transition Metal Oxides as Precursors in HDS Reaction of DBT. *Catalysis letters*, 142(9), 1082-1088.
- Rall, H. R. (1972). Sulfur compounds in crude oil . *U.S Bureau of Mines Bulletin*, 659.
- Rossini, S. (2003). The impact of catalytic materials on fuel reformulation. *Catal. Today*, 467-484.
- Ross-Medgaarden, E. I. (2007). Structural determination of bulk and surface tungsten oxides with UV– vis diffuse reflectance spectroscopy and raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(41), 15089-15099.
- Sachse, A., Ameloot, R., Coq, B., De Vosb, D., & Galarneau, A. (2012). In situ synthesis of Cu-BTC (HKUST-1) in macro-/mesoporous silica monoliths for continuous flow catalysis. *Chemical Communication*, 4749-4751.
- Schulz, W. P. (1991). Refractory sulfur compounds in gas oil. *Fuel Proc Techn*, 5-41.
- Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire y RETC. (2016). *Inventario Nacional de Emisiones de México*. México.
- Shembel, E. A. (2005). Electrolytic molybdenum oxides in lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9(2), 96-105.
- Shirai, H. M. (1982). Infrared and Raman spectra and lattice vibrations of some oxide spinels. *Journal of the Physical Society of Japan*, 51(2), 592-597.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. México D.F.: CENGAGE Learning.
- Song, Y. &. (2006). Role of titanium and silicon dioxide in amorphous silicon nanowire growth by solid state reaction. *Applied physics letters*, 173111.
- Taguchi, A. &. (2005). Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and mesoporous materials*, 1-45.

- Tang, C. W. (2008). Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta*, 473(1-2), 68-73.
- Taurino, A. C. (2003). Structural and optical properties of molybdenum–tungsten mixed oxide thin films deposited by the sol-gel technique. *Journal of applied physics*, 93(7), 3816-3822.
- Thakur, N. K. (2011). World's oil and natural gas scenario. . *Exploration of gas hydrates*. Springer., 29-47.
- Trambouze, P. (1999). *Raffinage du pétrole Tome 4-Matériels et équipements*. Editions Technip.
- Transparency Market Research. (2012). *Catalyst Market- Global Industry Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2012 - 2018*. New York.
- U.S. Energy Information Administration. (2020). *Annual Energy Outlook 2020 with projections to 2050*. Washington: Government Printing Office.
- Wang, J. W. (2020). Mass Transport Determined Silica Nanowires Growth on Spherical Photonic Crystals with Nanostructure-Enabled Functionalities. *Small*, 2001026.
- Warren, B. E. (1990). *X-ray diffraction*. New York: Dover publications, Inc.
- Williams, C. C. (1991). A Raman and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopic investigation of silica-supported molybdenum oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(22), .
- Xi , B., Tan, Y., & Zeng, H. (2015). A general synthetic approach for integrated nanocatalysts of metalsilica ZIFs. *Chemistry of Materials*, 326-336.
- Yanagisawa, T. S. (1990). The preparation of alkyltriinethylaminonium–kaneinite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 988-992.
- Yang, H., Lu, Q., Gao , F., Shi, Q., Yan, Y., Zhang, F., . . . Zhao, D. (2005). One-step synthesis of highly ordered mesoporous silica monoliths with metal oxide nanocrystals in their channels. *Advanced functional materials*, 1377-1384.

- Yi, D. X. (2016). Synthesis of discrete alkyl-silica hybrid nanowires and their assembly into nanostructured superhydrophobic membranes. *Angewandte Chemie International Edition*, 8375-8380.
- Yu, D. P. (1998). Amorphous silica nanowires: Intensive blue light emitters. *Applied Physics Letters*, 3076-3078.
- Yufera, E. P. (1994). *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*. Reverté.
- Zhao, D. F. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 548-552.

Anexo 1. Nomenclatura.

| SIGLAS | DEFINICIÓN | TRADUCCION |
|---------------------------|--|---|
| EDS | Energy Dispersive Spectroscopy | Espectroscopia de Energía Dispersa |
| FTIR | Fourier Transform Infrared | Infrarrojo por transformada de Fourier |
| S_{BET} | Brunauer-Emmett-Teller | - |
| FESEM | Field Emission Scanning Electron Microscopy | Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo |
| HRTEM | High Resolution Transmission Electron Microscopy | Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución |
| SA-XRD | Small-Angle X-Ray Diffraction | Difracción de Rayos X a bajos ángulos |
| WA-XRD | Wide-Angle X-Ray Diffraction | Difracción de Rayos X a ángulos amplios |
| DRS-UV-Vis | Diffuse Reflectance Spectroscopy in the UV-Visible Range | Espectroscopía por Reflectancia Difusa en el Rango UV-Visible |
| XRF | X-Ray Fluorescence | Fluorescencia de Rayos X |
| RAMAN | Micro Raman spectroscopy | Espectroscopía Micro Raman |
| DBT | Dibenzothiophene | Dibenzotiofeno |
| HDS | Hydrodesulfurization | Hidrodesulfuración |
| mSiO₂nw | 3D networks of mesoporous silica nanowires | Red tridimensional de nanoalambres de sílice mesoporosa |
| BF | Biphenyl | Bifenilo |
| THDBT | Tetrahydroxydibenzothiophene | Tetrahidroxidibenzotiofeno |
| HHDBT | Hexahydroxydibenzothiophene | hexahidroxidibenzotiofeno |
| CHB | Cyclohexylbenzene | ciclohexilbenceno |
| BCH | Bicyclohexyl | biciclohexilo |
| S | Sulfur | Azufre |
| Mo | Molybdenum | Molibdeno |
| W | Tungsten | Tungsteno |
| Co | Cobalt | Cobalto |

| | | |
|------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Ni | Nickel | Níquel |
| H₂ | Dihydrogen | Hidrogeno diatómico |
| CoS_x | Cobalt sulfides | Sulfuros de cobalto |
| MoS₂ | Molybdenum disulfide | Disulfuro de molibdeno |
| H₂S | Hydrogen sulfide | Ácido sulfhídrico |
| HDN | Hydrodenitrogenation | Hidrodesnitrogenación |
| HDO | Hydrodeoxygenation | Hidrodesoxigenación |
| HDM | Hydrodemetalization | hidrodesmetalización |
| NO_x | Nitrogen oxides | Óxidos de nitrógeno |
| SO_x | Sulfur oxides | Óxidos de azufre |
| CO | Carbon monoxide | Monóxido de carbono |
| VOCs | Volatile organic compounds | Compuestos orgánicos volátiles |
| DS | Desulfurization | Desulfuración |
| ppm | Parts per million | Partes por millón |
| MPa | Megapascals | Megapascales |
| API | American Petroleum Institute | Instituto Americano del Petróleo |
| HOMO | highest-occupied molecular orbital | Orbital molecular ocupado más alto |
| LUMO | lowest-unoccupied molecular orbital | Orbital molecular desocupado más bajo |