



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Hidrodesulfuración con catalizadores de
NiMo/SBA-15 modificados con niobio”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

HÉCTOR ANDRÉS POZOS VILLEGAS



Ciudad universitaria, CDMX, 2022.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: M. en I. Ruiz Trejo Rodolfo
VOCAL: Dra. Klimova Berestneva Tatiana E.
SECRETARIO: M. en I. Valle Arizmendi Leticia
1er. SUPLENTE: Dr. Mendoza Nieto Juan Arturo
2° SUPLENTE: M. en I. Galicia Narciso Cristina

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

LABORATORIO DE NANOCATÁLISIS, LABORATORIO 222, CONJUNTO E,
EDIFICIO DE INGENIERIA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA

SUPERVISOR TÉCNICO:

M.C. en I.Q. LUIS JORGE RODRIGUEZ CASTILLO

SUSTENTANTE:

HÉCTOR ANDRÉS POZOS VILLEGAS

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi tan querida alma máter, por permitir mi pleno desarrollo tanto académica como socialmente.

A la Facultad de Química por las grandes enseñanzas y aventuras que viví dentro de sus salones de clase y fuera de estos. Extrañaré varios de esos grandes momentos, jamás los olvidaré.

A la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva por aceptar mi estancia en el laboratorio de nanocatálisis y así formar parte del valioso grupo de trabajo que labora ahí. Muchas gracias por la gran asesoría y por su apoyo en el desarrollo de esta investigación.

A los miembros del jurado M. en I. Ruiz Trejo Rodolfo, Dra. Klimova Berestneva Tatiana E., M. en I. Valle Arizmendi Leticia, Dr. Mendoza Nieto Juan Arturo y M. en I. Galicia Narciso Cristina, por sus significativas aportaciones en la revisión de este trabajo de investigación.

Al Programa 127 “Formación Básica en Investigación” de la Facultad de Química de la UNAM por el apoyo otorgado para el desarrollo de la presente investigación

A la Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA), por el apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN-114121.

Al I.Q. Rafael Iván Puente Lee (USAII-UNAM), por la ayuda brindada en el análisis de microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

A la Q.I. Ma. Cecilia Salcedo Luna (USAII-UNAM), por los análisis de difracción de rayos X y la facilitación de las tarjetas JCPDS.

Al técnico Antonio Morales Espino del Instituto de Física-UNAM, por los análisis de difracción de rayos X de ángulos bajos.

A mi familia que es parte fundamental de mi vida y de lo que soy. Sepan que estoy profundamente agradecido por su infinito apoyo. Insisto que de gran parte de mis logros ustedes son significativamente participes.

A mis grandes amigos que me acompañaron a lo largo de la carrera, recordando que con algunos de ellos tuve la oportunidad de ganar el torneo de fútbol generacional y vivir grandiosos momentos: Roberto Flores, Rodrigo Méndez, Diego Alatorre, Cristian Onofre, Vicente Pantoja, Víctor Martínez, Luis Vega, Pedro Salinas, Saúl Briseño, Luis Molina, Miguel Cruz, y Xavier Hernández. A Rebeca Sosa, Verónica Fonseca, Pamela Pérez y Tania Castro por su amistad y sus tan enriquecedoras pláticas que en su instante tuvimos.

A Luis Castillo, mi supervisor técnico y amigo, por su significativo apoyo en la realización de este trabajo y su gran amistad.

Índice

<u>RESUMEN</u>	<u>1</u>
<u>1 INTRODUCCIÓN</u>	<u>3</u>
<u>2 MARCO TEÓRICO</u>	<u>12</u>
2.1- HIDROTRATAMIENTO	15
2.2- HIDRODESULFURACIÓN	17
2.2.1 VARIABLES DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN	18
2.2.2 ALTERNATIVAS PARA LA HIDRODESULFURACIÓN PROFUNDA	21
2.2.3 COMPUESTOS AZUFRADOS PRESENTES EN EL PETRÓLEO	22
2.2.4 MECANISMO DE REACCIÓN DE HDS	24
2.3 CATALIZADORES PARA LA HIDRODESULFURACIÓN	30
2.3.1 FASE ACTIVA	33
2.3.2 PROMOTOR	38
2.3.3 SOPORTE	40
2.3.4 USO DEL Nb COMO COMPONENTE DE CATALIZADORES DE HDS	43
<u>3 OBJETIVOS</u>	<u>46</u>
OBJETIVO GENERAL	46
OBJETIVOS PARTICULARES	46
<u>4 DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	<u>47</u>
4.1 SÍNTESIS DE SOPORTES	48
4.1.1 SÍNTESIS DE SBA-15	48
4.1.2 IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE SBA-15 CON DIFERENTES CARGAS DE Nb ₂ O ₅	49
4.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	50
4.2.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES DE NiMo	50
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES	51
4.3.1 FISISORCIÓN DE N ₂	51
4.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS (DRX) Y DE ÁNGULOS BAJOS (DRX A.B)	56
4.3.3 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS (DRS UV-VIS)	58
4.3.4 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	59
4.3.5 DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH ₃)	60
4.3.6 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDX)	62
4.3.7 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)	63

4.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA	64
4.4.1 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES	64
4.4.2 HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO	65
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
5.1- CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES OXIDADOS	67
5.1.1 FISORCIÓN DE NITRÓGENO	67
5.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ÁNGULOS BAJOS (DRX A.B)	71
5.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS (DRX)	74
5.1.4 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS (DRS)	76
5.1.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	79
5.1.6 DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH₃)	81
5.1.7 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDX)	83
5.2- CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SULFURADOS	84
5.2.1 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)	84
5.3- EVALUACIÓN CATALÍTICA	88
6 CONCLUSIONES	92
7 BIBLIOGRAFÍA	94
8 ANEXOS	100
ANEXO A. CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN	100
ANEXO B. TARJETA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS	102
ANEXO C. CÁLCULO DEL TAMAÑO DE CRISTAL	103
ANEXO D. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BORDE DE ABSORCIÓN	105

Listado de abreviaturas

a₁₀₀	Parámetro de celda del SBA-15
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society of Testing Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BNT	Benzonaftotiofenos
BT	Benzotiofenos
d₁₀₀	Distancia interplanar de plano (100) del SBA-15
D_{ads}	Diámetro de poro de adsorción
DBT	Dibenzotiofeno
D_{des}	Diámetro de poro de desorción
DMBCH	Dimetilbiciclohexilo
DMBF	Dimetilbifenilo
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DNT	Dinaftotiofenos
DRS UV-vis	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (por sus siglas en inglés, Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-vis)
DRX a.b	Difracción de rayos X de ángulos bajos
DRX	Difracción de rayos X
DSD	Ruta de desulfuración directa en la reacción de HDS
E_g	Energía de borde de absorción
FCC	Craqueo catalítico fluidizado (por sus siglas en inglés, Fluid Catalytic Cracking)
f_{Mo}	Fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos
GLP	Gas licuado de petróleo

HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesimalización
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
HID	Ruta de hidrogenación en la reacción de HDS
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (por sus siglas en inglés, High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (por sus siglas en inglés, International Union of Pure and Applied Chemistry)
k	Constante de velocidad de pseudo-primer orden
kb/d	Miles de barriles diarios
mb/d	Millones de barriles diarios
MCHT	Metilciclohexiltolueno
MTBE	Éter metil ter-butílico
NO_x	Óxidos de nitrógeno
NPGL	Combustibles líquidos de plantas de gas natural (por sus siglas en inglés, Natural Gas Plant Liquids)
ppm	Partes por millón
psi	Pounds-force per square inch
quad BTU	Cuatrillones de unidades térmicas británicas
SBA-15	Material Santa Barbara Amorphous 15
S_{BET}	Área específica
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido con análisis química EDX (por sus siglas en inglés, Scanning Electronic Microscopy with Energy-dispersive X-rays)

SNR	Sistema Nacional de Refinación
TAME	Éter metil ter-amílico
TDFC	Temperatura de fin de corrida
TDIC	Temperatura de inicio de corrida
TEOS	Tetraetilortosilicato
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
TMOS	Tetrametilortosilicato
TPD-NH₃	Desorción de amoniaco a temperatura programada (por sus siglas en inglés, Temperature Programmed Desorption of NH ₃)
TPOS	Tetrapropilortosilicato
TPR	Reducción a temperatura programada (por sus siglas en inglés, Temperature Programmed Reduction)
US EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (por sus siglas en inglés, United States Environmental Protection Agency)
VEHL	Velocidad espacial del líquido por hora
VGO	por sus siglas en inglés, Vacuum Gas Oil
V_p	Volumen de poro
δ	Espesor de pared del SBA-15

Índice de figuras

FIGURA 1 CLASIFICACIÓN DE LOS SEDIMENTOS ORGÁNICOS DE LA TIERRA DE ACUERDO CON LA GENERACIÓN Y PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS [3].	3
FIGURA 2 PRODUCCIÓN DE ENERGÍA PRIMARIA POR FUENTE EN EL MUNDO REPRESENTADA EN CUATRILLONES DE UNIDADES TÉRMICAS BRITÁNICAS (QUAD BTU) POR AÑO [5].	5
FIGURA 3 PRODUCCIÓN MUNDIAL DE PETRÓLEO EN 2019 [5].	7
FIGURA 4 PRODUCCIÓN DE LOS DIFERENTES CRUDOS MEXICANOS [7].	8
FIGURA 5 CONSUMO MUNDIAL DE PETRÓLEO EN 2019 [5].	10
FIGURA 6 ESQUEMA DE REFINACIÓN CON ALTA CONVERSIÓN [22].	15
FIGURA 7 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO SIMPLIFICADO DE UN HIDROTRATADOR DE DESTILADO [25,26].	18
FIGURA 8 REACTIVIDAD RELATIVA DE ALGUNOS COMPUESTOS AZUFRADOS ENCONTRADOS EN DERIVADOS DEL PETRÓLEO [33,34].	23
FIGURA 9 ESQUEMA DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE HDS PARA 4,6-DMDBT.	25
FIGURA 10 DIBENZOTIOFENO Y SUS DERIVADOS.	26
FIGURA 11 ADSORCIÓN PERPENDICULAR. A) BT VISTA LATERAL, B) BT VISTA FRONTAL, C) DBT VISTA FRONTAL. ADSORCIÓN PLANA. D, E) DBT Y BT A TRAVÉS DEL ANILLO DE TIOFENO, F) MBT A TRAVÉS DEL ANILLO DE BENCENO [45].	28
FIGURA 12 IMPEDIMENTO ESTÉRICO DEL 4,6-DMDBT EN UNA ADSORCIÓN PERPENDICULAR. A) VISTA FRONTAL DE LA ADSORCIÓN B) VISTA LATERAL DE LA ADSORCIÓN [45].	29
FIGURA 13 SITIOS CATALÍTICOS: A) DESULFURACIÓN DIRECTA, B) HIDROGENACIÓN [43].	29
FIGURA 14 COMPARACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE UNA REACCIÓN, SIN ENZIMA Y CON ELLA, RESPECTIVAMENTE.	31
FIGURA 15 TRAYECTORIA DE UNA REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA [48].	32
FIGURA 16 ESTRUCTURA DE MoS_2 MÁS DOMINANTE Y ESTABLE, CONTIENE DOS CAPAS POR PILA DE CELDA UNITARIA [52].	34
FIGURA 17 ESTRUCTURA DEL MoS_2 : A) PRISMAS TRIANGULARES UNIDOS PARA FORMAR UNA PILA, B) APILAMIENTO HEXAGONAL, C) APILAMIENTO ROMBOÉDRICO, D) ARREGLO HEXAGONAL CON FALLAS DE APILAMIENTO, E) APILAMIENTO ALEATORIO [51].	35
FIGURA 18 REPRESENTACIÓN DIBUJADA POR COMPUTADORA DE UNA LOSA HEXAGONAL DE 61 ÁTOMOS DE MO, VISTA DESDE EL PLANO BASAL. LOS ÁTOMOS SI ESTÁN DELINEADOS CON COLOR AMARILLO Y LOS SITIOS ACTIVOS GENERADOS POR ELIMINACIÓN DE ÁTOMOS SII SE ENCUENTRAN EN EL BORDE SUPERIOR [51].	36
FIGURA 19 BORDES DE LA ESTRUCTURA DE MoS_2 [56].	37
FIGURA 20 ESQUEMA DEL MODELO RIM-EDGE [53].	37
FIGURA 21 ESTRUCTURA DE LA FASE ACTIVA CON DIFERENTES PROMOTORES [61].	39

FIGURA 22 MECANISMO DE FORMACIÓN DEL SBA-15 [72].	42
FIGURA 23 DIAGRAMA GENERAL DEL TRABAJO EXPERIMENTAL DESARROLLADO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES, ASÍ COMO SU ACTIVACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HDS.	47
FIGURA 24 SBA-15 SINTETIZADO.	49
FIGURA 25 TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN [83].	52
FIGURA 26 TIPOS DE HISTÉRESIS [83].	55
FIGURA 27 DEDUCCIÓN DE LA LEY DE BRAGG POR DIFERENCIA DE CAMINO ÓPTICO [87].	57
FIGURA 28 REACTOR UTILIZADO PARA LA SULFURACIÓN DE LOS CATALIZADORES. IZQUIERDA: CATALIZADOR OXIDADO. DERECHA: CATALIZADOR SULFURADO (ACTIVADO).	64
FIGURA 29 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS. A) SOPORTE SBA-15 PURO Y SOPORTES MODIFICADOS CON Nb ₂ O ₅ . B) CATALIZADORES DE NiMo.	68
FIGURA 30 DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE PORO DE LOS SOPORTES. A) ADSORCIÓN. B) DESORCIÓN.	69
FIGURA 31 DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE PORO DE LOS CATALIZADORES. A) ADSORCIÓN. B) DESORCIÓN.	70
FIGURA 32 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ÁNGULOS BAJOS DE SOPORTES Y CATALIZADORES.	72
FIGURA 33 DIÁMETRO DE PORO, PARÁMETRO DE CELDA Y ESPESOR DE PARED DE UNA ESTRUCTURA DE POROS HEXAGONAL.	73
FIGURA 34 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE LOS SOPORTES SINTETIZADOS.	74
FIGURA 35 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE CATALIZADORES.	75
FIGURA 36 ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA DE SOPORTES EN LA REGIÓN DE UV-VIS.	76
FIGURA 37 ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA DE CATALIZADORES EN LA REGIÓN DE UV-VIS.	77
FIGURA 38 TERMOGRAMAS DE REDUCCIÓN DE LOS CATALIZADORES.	80
FIGURA 39 PERFILES DE DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LOS CATALIZADORES.	82
FIGURA 40 MICROGRAFÍA DEL SOPORTE SBA-15.	84
FIGURA 41 MAPEO DE LA INCORPORACIÓN DE LOS DIFERENTES PORCENTAJES EN PESO DE Nb ₂ O ₅ EN EL SOPORTE SBA-15. A) Nb ₂ O ₅ =2 %, B) Nb ₂ O ₅ = 3.3 %, C) Nb ₂ O ₅ = 6.7 %.	84
FIGURA 42 MICROGRAFÍAS HRTEM DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS. A) NiMo/SBA, B) NiMo/SNb ₂ , C) NiMo/SNb ₃ , D) NiMo/SNb ₆ .	85
FIGURA 43 DISTRIBUCIÓN DE LA LONGITUD DE LOS CRISTALES MoS ₂ DE CADA CATALIZADOR.	86
FIGURA 44 DISTRIBUCIÓN DEL APILAMIENTO DE LOS CRISTALES MoS ₂ DE CADA CATALIZADOR.	86
FIGURA 45 COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DURANTE LA HDS DE 4,6-DMDBT CON LOS CATALIZADORES DE NiMo DESARROLLADOS.	90
FIGURA 46 SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES EN DISTINTOS VALORES DE CONVERSIÓN DEL 4,6-DMDBT.	91

Listado de tablas

TABLA 1 PROCESOS PRINCIPALES EN LA REFINACIÓN DEL PETRÓLEO [18,21].	13
TABLA 2 ACCIONES DESARROLLADAS POR MEDIO DEL HIDROTRATAMIENTO [22].	16
TABLA 3 ACTIVIDAD DE CATALIZADORES UTILIZADOS EN EL HIDROTRATAMIENTO [22].	16
TABLA 4 CONSTANTE DE VELOCIDAD DE PSEUDO-PRIMER ORDEN PARA LA HDS DE DIFERENTES DIBENZOTIOFENOS CATALIZADA POR CoMo/Al ₂ O ₃ [39].	27
TABLA 5 PROPIEDADES TEXTURALES DE SOPORTES Y CATALIZADORES.	71
TABLA 6 PARÁMETROS DE LAS ESTRUCTURAS DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS.	73
TABLA 7 TAMAÑOS DE CRISTAL DE LA FASE IDENTIFICADA.	76
TABLA 8 ENERGÍA DE BORDE DE ABSORCIÓN DE CATALIZADORES.	79
TABLA 9 CANTIDAD DE SITIOS ÁCIDOS PRESENTES EN LOS CATALIZADORES.	82
TABLA 10 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE SOPORTES Y CATALIZADORES.	83
TABLA 11 VALORES PROMEDIO DE LONGITUD Y APILAMIENTO DE PARTÍCULAS DE MoS ₂ EN CADA CATALIZADOR.	87
TABLA 12 DESEMPEÑO DE LOS CATALIZADORES EN LA HDS DEL 4,6-DMDBT.	88

RESUMEN

En la actualidad los seres humanos hemos comenzado a sufrir las consecuencias del deterioro del medio ambiente debido al uso desmedido de combustibles de origen fósil. Es por esta razón que se han modificado las normas que establecen la cantidad máxima permitida de emisiones de gases nocivos al medio ambiente, como lo son los óxidos de azufre (SO_x , $x = 2, 3$), haciéndolas cada vez más rigurosas en todo el mundo. Para disminuir la cantidad de óxidos de azufre que se emite a la atmósfera es necesario modificar el proceso por el cual se remueve el azufre de los combustibles fósiles, haciéndolo más eficiente. Una forma de lograr esto es mediante el desarrollo de nuevos catalizadores, capaces de extraer el azufre de las moléculas menos reactivas, como lo es el 4,6-dimetildibenzotiofeno. En el trabajo que se presenta a continuación, se desarrollaron catalizadores de NiMo soportados en SBA-15 modificados con diferentes cargas de Nb_2O_5 . Los catalizadores preparados se emplearon en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno en un reactor por lotes a una temperatura de 300°C y presión de 1060 psi, con la concentración de azufre de 500 ppm. Los catalizadores sintetizados fueron nombrados como NiMo/SNbx, donde x representa el porcentaje de peso de Nb_2O_5 incorporado al soporte ($x = 2, 3.3$ y 6.7%). La sílice SBA-15 fue sintetizada primero para posteriormente incorporar la cantidad deseada de niobia. Los catalizadores de Ni y Mo se prepararon con las cargas nominales de 3% en peso de NiO y 12% en peso de MoO_3 . Los soportes y catalizadores en su estado oxidado fueron caracterizados mediante fisiorción de N_2 , difracción de rayos X de polvos (DRX) y de ángulos bajos (DRX a.b.), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), reducción a temperatura programada (TPR), desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- NH_3) y espectroscopía de reflectancia difusa (DRS-UV-vis). Además, se empleó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para caracterizar los catalizadores sulfurados. La evaluación catalítica de los materiales sintetizados mostró que la incorporación de Nb_2O_5 en el soporte SBA-15 mejora la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración,



promoviendo la ruta de HID. Además, se observó el efecto de la cantidad de niobia en el soporte, encontrando que la promoción de la ruta de HID y la mejora en la conversión, disminuyen con el aumento del contenido de Nb_2O_5 en el soporte.



1 INTRODUCCIÓN

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos y compuestos que contienen otros elementos químicos que se encuentra concentrada bajo la superficie terrestre. La definición de la ASTM establece que es una mezcla natural de hidrocarburos, generalmente en estado líquido, que también puede incluir compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales y otros elementos [1]. Esta mezcla puede estar presente en tres fases: líquida (comúnmente llamada petróleo crudo), gaseosa (gas natural) y sólida. Las dos primeras fases constituyen las fuentes más importantes de los combustibles fósiles primarios [2].

En este trabajo el termino petróleo estará asociado a la fase líquida, de acuerdo con la clasificación que hace Speight ilustrada en la Figura 1. Esta categorización se realiza por el tipo de fuente de hidrocarburos y destaca que las tres fases son recursos energéticos de origen fósil. Sin embargo, se hace una diferencia entre los que son fuentes naturales de hidrocarburos y los que necesitan de una conversión (aumento de temperatura) para producirlos. En la primera categoría se encuentran el petróleo, el betún y el gas natural mientras que en la segunda el carbón y el esquisto bituminoso.

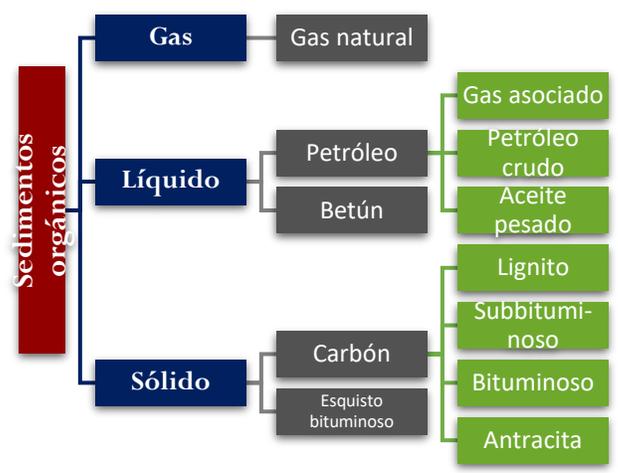


Figura 1 Clasificación de los sedimentos orgánicos de la tierra de acuerdo con la generación y producción de hidrocarburos [3].



El proceso de formación del petróleo, de acuerdo con la teoría del origen biogénico, se llevó a cabo principalmente en tres etapas. Primeramente, la materia orgánica proveniente de los restos de plantas y animales se degradó por completo mediante microorganismos. Estos restos de la materia orgánica se quedaron atrapados dentro de sedimentos de grano fino bajo la superficie terrestre, sufriendo una transformación a través de millones de años. A esta etapa también se le conoce como etapa inmadura o diagénesis, aquí la actividad biológica y la reorganización química fueron predominantes. Durante este proceso el metano fue el único hidrocarburo generado en cantidades comerciales [2]. Posteriormente se desarrolló la catagénesis, donde a mayor profundidad debido a la sedimentación, la presión generada y el incremento de temperatura dentro de esos depósitos de materia orgánica degradada, la transformaron en la sustancia que hoy en día conocemos como petróleo. A mayor temperatura y presión, la materia orgánica residual se transformó en metano y el carbón en antracita, esta etapa es conocida como metagénesis.

La composición del petróleo no es uniforme en los numerosos yacimientos que existen alrededor del mundo, debido a las distintas condiciones de formación. Casi todo el crudo varía del 83.0 % al 87.0 % de carbono en peso y del 10.0 % al 14.0 % de hidrógeno. El azufre es el tercer elemento químico más abundante en el petróleo con un porcentaje en peso entre 0.05 % y 6.0 %, las concentraciones más altas de este elemento se encuentran en los crudos medios y pesados. Otros elementos presentes en menor porcentaje de peso son el nitrógeno (0.1-2.0 %), el oxígeno (0.05-1.5 %) y los metales como el níquel y el vanadio (<1000 ppm) [3].

Las primeras referencias del uso del petróleo corresponden a los antiguos egipcios, quienes lo empleaban en embalsamientos para preservar cadáveres, como aceite para las ruedas de los carruajes e incluso lo utilizaban como medicina. Sin embargo, el potencial de este recurso aun no era aprovechado al máximo. Siglos más tarde fue creado el primer pozo comercial estadounidense en Titusville, Pensilvania, cuando se estrenó la nueva técnica de usar una tubería para recubrir los hoyos, lo que permitió perforar más profundamente [4]. El éxito del pozo del cual se extrajeron



metros cúbicos de petróleo y la tecnología emergente capaz de obtener nuevos compuestos a partir del crudo, como el queroseno, iniciaron la llamada "fiebre del oro negro", nació una gran industria.

Fue hasta que, con la invención del automóvil la demanda del petróleo se aceleró, ya que el primer vehículo funcionaba con un barato subproducto de la producción de queroseno, llamado gasolina. Posteriormente, cuando Henry Ford creó un auto tan barato que todo el mundo podía comprar, el Modelo T, la demanda de gasolina aumentó drásticamente [4]. Años después se crearía la producción en masa de los automóviles, provocando que el petróleo se convirtiera rápidamente en la principal fuente de energía primaria del mundo.

Actualmente aún con el surgimiento de numerosas tecnologías empleadas en la producción de energía verde, atractivas por su escaso impacto ambiental y por el hecho de ser renovables, en la búsqueda de reemplazar el uso del petróleo, éste sigue siendo la principal fuente de energía primaria a nivel mundial, como se aprecia en la Figura 2.

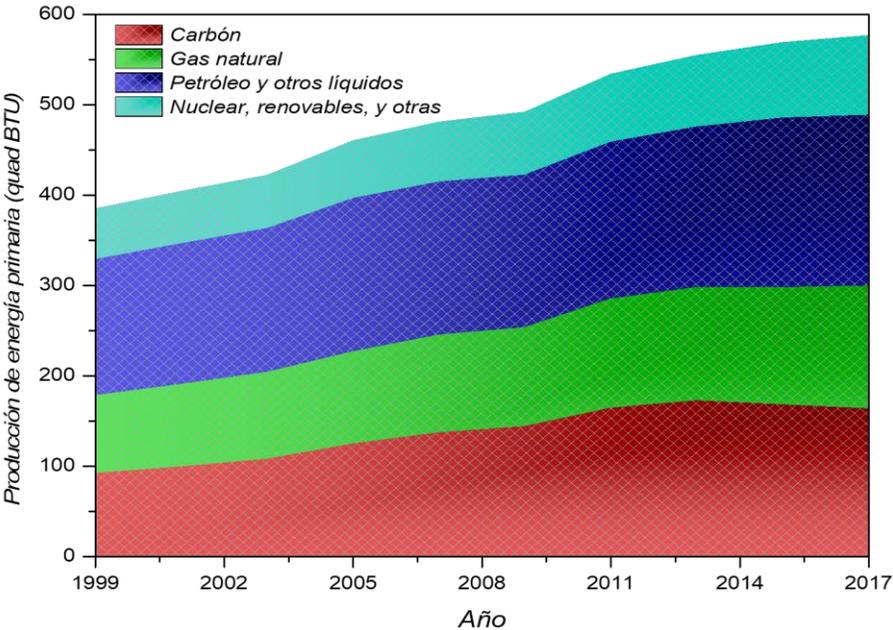


Figura 2 Producción de energía primaria por fuente en el mundo representada en cuatrillones de unidades térmicas británicas (quad BTU) por año [5].



Es sorprendente que, aunque conocemos las implicaciones negativas de utilizar petróleo, éste se haya convertido en un recurso tan importante para las naciones del mundo. El hecho de poseerlo representa cierto poder, pues hoy en día, los derivados del petróleo dominan una gran cantidad de aspectos de nuestras vidas: son el combustible que utilizamos para transportarnos, se usan en la producción de cantidades inmensas de objetos plásticos, se emplean en la generación de electricidad para nuestros hogares y las fábricas donde trabajamos, incluso están presentes en el fertilizante para la tierra en la que sembramos nuestros alimentos, estamos rodeados completamente de este recurso no renovable.

En el 2019 la producción de petróleo, compuesto por la suma del crudo, condensado, NPGL (Natural Gas Plant Liquids) y otros líquidos, fue de 100.6 mb/d (millones de barriles diarios). Esta cantidad de barriles diarios ha aumentado considerablemente con el paso del tiempo, en el año 2009 la producción del crudo alcanzaba los 85.8 mb/d, indicando que durante la última década hubo un incremento total de 14.8 mb/d. En la Figura 3, se perciben las dos zonas con mayor producción de barriles diarios de petróleo, la primera es el Medio Oriente, representando cerca del 30 % de la producción mundial mientras que la segunda zona de alta producción es la norteamericana con el 26.7 %.

Los cinco países que produjeron una mayor cantidad de barriles diarios de petróleo durante el año 2019 fueron: Estados Unidos (19.4 mb/d), Arabia Saudita (11.8 mb/d), Rusia (11.4 mb/d), Canadá (5.5 mb/d) y China (4.8 mb/d). Tan solo la producción por parte de Estados Unidos representa el 19.3 % de la mundial mientras que el 80.8 % de esta corresponde solamente a la generada por 15 países del mundo, dentro de los cuales México ocupa el décimo primer lugar con una producción de 1.9 mb/d, representando menos de la décima parte del mayor productor mundial.



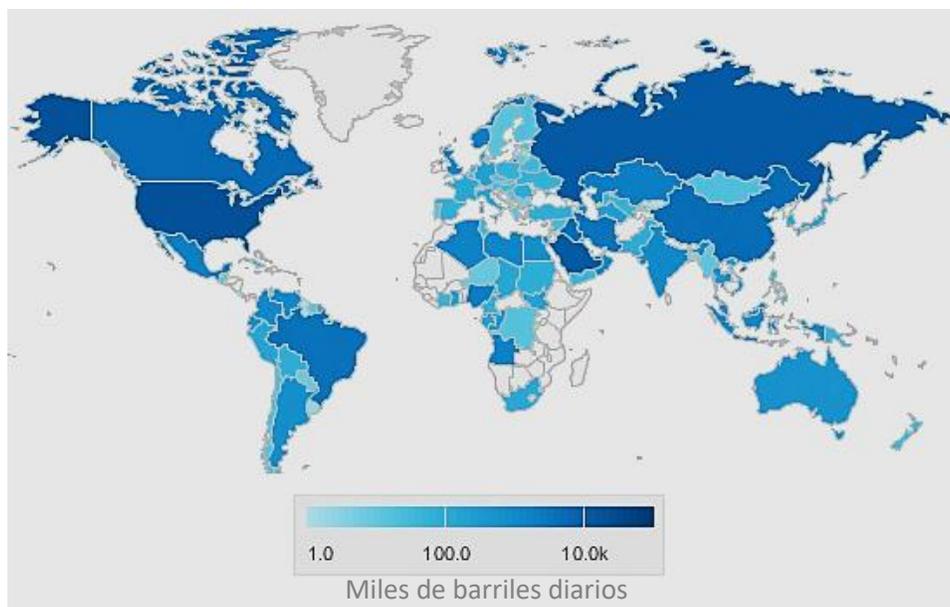


Figura 3 Producción mundial de petróleo en 2019 [5].

En México se producen tres tipos de crudos: Olmeca, Istmo y Maya. La calidad de estos depende de su densidad, propiedad que permite clasificarlos mediante los grados API (American Petroleum Institute). El crudo más ligero es el Olmeca, debido a sus características es un buen productor de lubricantes y petroquímicos, eso se debe a que cuenta con una densidad de 0.83 g/cm^3 , 39 grados API y 0.8 % de azufre en peso. El tipo de crudo denominado Istmo tiene la característica de dar mayores rendimientos para la producción de gasolina y destilados intermedios, al presentar una densidad de $0.87 - 0.83 \text{ g/cm}^3$, 32 grados API y 1.3 % de azufre en peso. Por último, el más pesado de todos es el Maya, por lo que tiene menor rendimiento en producción de gasolina y diésel, su densidad es de $1.0 - 0.92 \text{ g/cm}^3$, 22 grados API y 3.3 % de azufre en peso, pero esas cualidades lo ubican como la principal fuente de energía para uso doméstico [6].

Dentro del territorio mexicano la mayor parte del petróleo que se produce es del tipo pesado como se observa en la Figura 4. En el 2019 se produjeron 1.061 mb/d de este crudo, constituyendo más de la mitad de la producción total. El tipo de crudo que se obtiene en menor proporción es el súper ligero, los 0.134 mb/d tan sólo representaron el 7 % de la producción total del país en el mismo año.



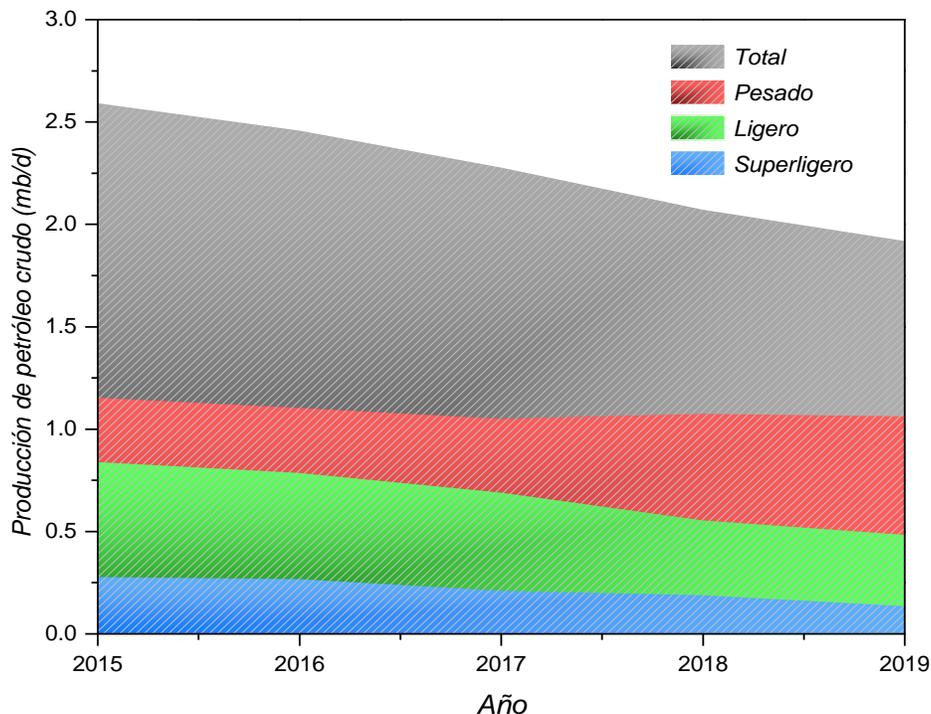


Figura 4 Producción de los diferentes crudos mexicanos [7].

El consumo de petróleo ha aumentado considerablemente en los últimos años. En el 2010 este aumento resultó más significativo, ya que se consumieron 2.7 mb/d más con respecto al año anterior donde fueron utilizados 84 mb/d de crudo. En los ocho años posteriores, el aumento en el consumo de este recurso fue constante pero discreto, tan solo hubo 1.4 % de crecimiento anual promedio.

Para el 2018 la cantidad de petróleo utilizada en el mundo alcanzó los 97.3 millones de barriles diarios, Estados Unidos resultó ser el principal responsable de ello. En ese año existieron aumentos en la demanda de productos derivados del petróleo: principalmente de la gasolina y el diésel, pero también hubo contribuciones considerables de etano, gas licuado de petróleo (GLP) y nafta, ya que el uso del petróleo como materia prima petroquímica continuaba creciendo en importancia [8].

Durante el 2019 el consumo de petróleo presentó un crecimiento menor a los años anteriores, solo aumentó un 0.9 %, haciendo que el consumo del mundo rebasara los 98.2 millones de barriles diarios. Los derivados del petróleo que siguieron



contribuyendo en mayor medida a este consumo exorbitante fueron la gasolina y el diésel, luego el etano y el GLP.

En la Figura 5 se visualizan las zonas geográficas de mayor consumo. Asia del Pacífico es la más consumidora con 36.1 mb/d, seguida de Norteamérica con 23.5 mb/d y Europa con 14.8 mb/d. Las primeras dos zonas representaron poco más del 60 % del consumo mundial, mientras que la zona de menor consumo, la cual se trata de África, tan solo representó el 4.2 %. En cuanto a los países, destaca que esta vez el crecimiento del consumo mundial fue liderado por China, donde la demanda aumentó en 0.6 mb/d, el mayor aumento en la demanda del país desde 2015 [9], entretanto Estados Unidos disminuyó ligeramente su consumo. A pesar de lo anterior el país norteamericano sigue ocupando la primera posición entre los países más consumidores de petróleo con un consumo de 19.4 mb/d, la segunda posición le pertenece a China con 14 mb/d seguido por India con 5.2 mb/d.

En nuestro país durante el mismo año se consumieron 1.7 mb/d de petróleo, presentando una tendencia tenuemente a la baja desde el 2016. Mientras que en el consumo de gasolina se posicionó como el cuarto país a nivel mundial, solo por detrás de Estados Unidos, Canadá y Japón. De acuerdo con las proyecciones de la Secretaría de Energía, la demanda de derivados del petróleo como la gasolina y el diésel durante el periodo 2020-2030 no presentará ninguna baja, los aumentos serán graduales con el tiempo. Se espera un crecimiento de 14 % y 19 %, respectivamente, por lo que para el 2030 la demanda de estos dos derivados se estima cerca de los 0.922 mb/d para la gasolina y 0.473 mb/d para el diésel [10].





Figura 5 Consumo mundial de petróleo en 2019 [5].

Se estima que la demanda mundial de petróleo crecerá 5.7 mb/d durante el período 2019-2025 a una tasa anual promedio de 950 kb/d. Por su parte el crecimiento en la demanda de gasolina y diésel comenzará a debilitarse a medida que los países de todo el mundo efectúen políticas para mejorar la eficiencia y reducir las emisiones de dióxido de carbono (CO_2), y en cuanto los vehículos eléctricos amplíen su popularidad [11]. El consumo de petróleo no disminuirá drásticamente en los años próximos, aun emplearemos este recurso por varios años más y este hecho es por lo que debemos actuar de alguna forma en búsqueda de soluciones para disminuir los impactos ambientales provocados por su enorme demanda.

Uno de los grandes problemas de contaminación que se busca erradicar hoy en día, consecuencia de lo mencionado anteriormente, son las grandes emisiones hacia la atmosfera de óxidos de azufre (SO_x). Estos gases y otros como los óxidos de nitrógeno (NO_x) son productos de la combustión en los motores de los vehículos, debido al empleo de combustibles derivados del petróleo, mismos que como se mostró, contienen azufre en su composición.

Es importante disminuir las emisiones de los gases indicados ya que reaccionan con el agua y el oxígeno presentes en la atmosfera transformándose en diluciones de ácido nítrico (HNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) para después formar la conocida



lluvia ácida que amenaza la integridad no solo del medio ambiente sino también de nuestra propia salud [12]. Además, las impurezas de azufre presentes en los combustibles también actúan perjudicialmente sobre los convertidores catalíticos de los automóviles, especialmente para los sistemas de contención de NO_x [13].

Por lo tanto, a nivel mundial se instauraron nuevas regulaciones ambientales para controlar la cantidad de azufre en los combustibles de origen fósil. La US EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) estableció paulatinamente regulaciones más estrictas para reducir la cantidad de azufre en el combustible diésel a 15 ppm a partir del 2006 [14]. Por su parte el gobierno mexicano instauró la NOM-EM-005-CRE-2015 [15], norma que establece los rangos y características de calidad de gasolinas, diésel, turbosina, combustóleo y gas licuado de petróleo. En esta se estipula que el máximo contenido de azufre para el combustible diésel debe ser 15 ppm mientras que para la gasolina puede estar en un intervalo de 30-80 ppm.

Cumplir con las nuevas regulaciones ambientales implica transformar de alguna manera el proceso de remoción de azufre (hidrodesulfuración) que es desarrollado por la industria de refinación del petróleo, o en su defecto, reemplazar estos combustibles por los llamados biocombustibles. Sin embargo, para cumplir con la demanda actual los biocombustibles no resultan ser suficientes. Por lo que, las opciones más viables son aquellas relacionadas con el proceso de hidrodesulfuración.

La primera opción requiere de una alteración significativa en las condiciones de operación, como presión y temperatura, o incluso de una reconfiguración en las instalaciones actuales [16], mientras que la segunda requiere de la implementación de nuevos catalizadores con mayor actividad, es decir, que sean capaces de remover mayor cantidad de azufre sin la necesidad de modificar extremadamente las condiciones de operación [17]. Esta última es la razón de ser de este trabajo de investigación, el desarrollo y estudio de nuevos catalizadores nanoestructurados para la hidrodesulfuración profunda de fracciones del petróleo, con el fin de producir combustibles más limpios y reducir el impacto ambiental generado tras su uso.



2

MARCO TEÓRICO

La refinación del petróleo está compuesta por un conjunto de procesos mediante los cuales se logra transformar la energía primaria en secundaria. Esta transformación es esencial para obtener derivados del crudo con alto valor agregado, los cuales se emplean en un sinfín de actividades para satisfacer las necesidades de la sociedad [18]. El sector transporte es uno de los sectores en los que se utiliza una mayor cantidad de estos nuevos productos.

En México la industria de la refinación ha resultado ser un importante portador al crecimiento de la economía, ya que ha manejado adecuadamente el abasto de combustibles e insumos, especialmente al sector transporte [19]. Aunque con un notorio crecimiento en el marco de las importaciones de derivados como la gasolina y el diésel en la última década.

Existen seis refinerías dentro del territorio mexicano que conforman parte del Sistema Nacional de Refinación (SNR), las cuales tienen la capacidad de efectuar procesos primarios de destilación atmosférica, destilación al vacío, procesos secundarios de desintegración catalítica y térmica, reducción de viscosidad, reformación de naftas, hidrodesulfuración, alquilación e isomerización, mientras que sólo tres de ellas (Cadereyta, Madero y Minatitlán) cuentan con el proceso de coquización [20]. En la Tabla 1, que se presenta a continuación, se describen brevemente los principales procesos que se ejecutan durante la refinación del petróleo.



Tabla 1 Procesos principales en la refinación del petróleo [18,21].

Proceso	Descripción	Productos
<i>Destilación atmosférica</i>	Separación de los diferentes componentes del crudo en una torre de destilación, aprovechando sus desiguales puntos de ebullición.	Gas combustible, naftas, queroseno, gasóleo, combustóleo y crudo reducido.
<i>Destilación al vacío</i>	A partir del residuo de la destilación atmosférica se separa aún más esta fracción con un cambio en la presión de operación.	Gasóleos, lubricantes, asfalto y alimentación del coquizador.
<i>Craqueo catalítico fluidizado (FCC)*</i>	Consiste en la descomposición de las moléculas de hidrocarburos más grandes o complejas, en moléculas más ligeras y simples.	Gasolina catalítica, destilados ligeros y gasolina.
<i>Hidrotratamiento*</i>	Eliminación de componentes contaminantes mediante la reacción con H ₂ a temperaturas entre 315-430°C y presiones de 7 a 206 bar.	Combustibles desulfurizados.
<i>Coquización</i>	Desintegración térmica para obtener combustibles ligeros y coque a partir de los residuos de la destilación al vacío.	Gas combustible, nafta, gasóleos y coque.
<i>Alquilación *</i>	Butileno, isobutano y en ocasiones propileno reaccionan para formar el alquilado ligero (isoparafina) en presencia de ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico como catalizadores.	Alquilado ligero de alto octano y gas licuado del petróleo.
<i>Reformación *</i>	Modificación de la estructura molecular de la nafta desulfurizada para mejorar su calidad antidetonante. Puede ser mediante calor (reformación térmica) o con el uso de un catalizador (reformación catalítica).	Gasolina reformada, H ₂ , gas combustible y residuos ligeros (como propano y butano).

* Procesos catalíticos.

Los primeros dos procesos son de separación física, mientras que los señalados con asterisco son procesos de conversión catalítica química que requieren de ciertos materiales para su óptimo desarrollo, lo cual resalta la importancia en la investigación dentro del campo de la catálisis, ya que con estos procesos se incrementa la producción de derivados más ligeros, aprovechando al máximo el crudo procesado. Además de los procesos presentados, existen otros dentro de la



refinación del petróleo como la reducción de viscosidad, el hidrocraqueo, la isomerización y las unidades donde se incorporan los aditivos oxigenados conocidos como TAME (éter metil ter-amílico) y MTBE (éter metil ter-butílico) que aumentan el grado de octanaje en las gasolinas.

Hoy en día, la industria de refinación del petróleo se enfrenta a varios retos importantes, como el hecho de que el desarrollo económico provoque la alta y creciente demanda de productos derivados del petróleo; la responsabilidad de generar combustibles con menos efectos adversos sobre la integridad del medio ambiente, a través de la eliminación de elementos contaminantes, y además continuar con la mejora en la eficiencia y rentabilidad para maximizar el valor del petróleo refinado.

En cuanto a los dos últimos retos mencionados, es bien conocido que la calidad del crudo alimentado a la refinación tiene un papel importante, pues influye directamente no solo en la cantidad de los diferentes productos que se obtienen al final del proceso (eficiencia) sino también en el costo de este (rentabilidad). La naturaleza de un crudo pesado implica una mayor presencia de impurezas en su composición, las cuales deben removerse al grado que marcan las regulaciones ambientales actuales mediante el uso de catalizadores.

Tomando en cuenta lo destacado en el párrafo anterior y con el hecho de que la disponibilidad de crudos ligeros comienza a disminuir alrededor del mundo mientras que los crudos pesados se extraen en mayor proporción, como en México, es preciso realizar un enfoque detallado en la mejora del proceso aplicado para la eliminación de impurezas en el crudo, es decir, plantear, crear y desarrollar innovaciones dentro del proceso de hidrotreatment. Lo que permitirá emplear el crudo disponible y además cumplir con las restricciones ambientales. En la Figura 6 se presenta un esquema de una refinería de petróleo con alta conversión.



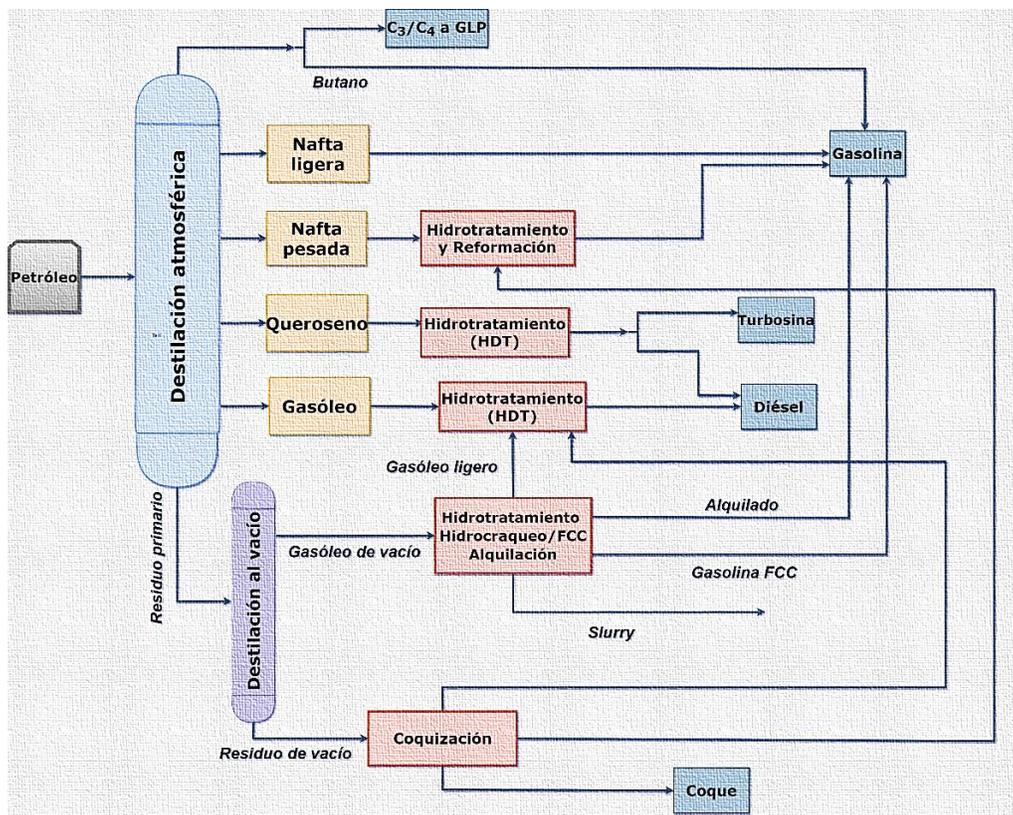


Figura 6 Esquema de refinación con alta conversión [22].

2.1- HIDROTRATAMIENTO

Este proceso tiene diversas aplicaciones que están enfocadas en la mejora de la calidad de los derivados líquidos del petróleo. En términos generales, durante el hidrotratamiento sucede una transformación selectiva de una sustancia en otra mediante la eliminación de los componentes no deseados, que por naturaleza puede contener la materia prima. Para lograr esto, los derivados se someten a condiciones ligeras o extremas de temperatura y presión de hidrógeno acompañados de algún catalizador [23].

Las unidades de hidrotratamiento (HDT) son necesarias en la refinación del petróleo para poder retirar de las corrientes de proceso elementos como el azufre, nitrógeno, o metales que envenenan a los catalizadores. Por ello estas unidades se encuentran antes del reformador, el hidrocrackeador y el FCC. El papel del hidrotratamiento se puede agrupar en dos secciones, como lo muestra la Tabla 2.



Tabla 2 Acciones desarrolladas por medio del hidrotratamiento [22].

Cumplimiento de especificaciones del producto terminado	Preparación de la alimentación de las unidades aguas abajo
<ul style="list-style-type: none"> ✚ Desulfuración de queroseno, gasóleo y aceite lubricante. ✚ Saturación de olefinas para mejorar la estabilidad. ✚ Eliminación de nitrógeno. ✚ Desaromatización del queroseno para mejorar el número de cetano. 	<ul style="list-style-type: none"> ✚ La nafta se hidrotrata para la eliminación de metales y azufre. ✚ Eliminación de azufre, metales, compuestos poliaromáticos y carbono Conradson del gasóleo de vacío (VGO) para que pueda ser utilizado como alimentación al FCC. ✚ Pretratamiento de la alimentación de hidrocrqueo para reducir azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos.

Algunas de las distintas reacciones que forman parte del proceso de hidrotratamiento se nombran de acuerdo con el elemento que se busca remover de la corriente de alimentación. Con base en lo mencionado, la reacción empleada para retirar azufre es denominada hidrodeshulfuración (HDS), la que remueve nitrógeno hidrodeshnitrogenación (HDN), la extracción de oxígeno hidrodeshoxigenación (HDO) y la reacción de sustracción de metales es conocida como hidrodeshmetalización (HDM). También se llevan a cabo reacciones enfocadas a la saturación de compuestos por medio del H_2 , como la hidrogenación (HID) de olefinas y la hidrogenación de compuestos aromáticos (HDA) [24]. Todas estas reacciones se realizan empleando diferentes catalizadores.

Tabla 3 Actividad de catalizadores utilizados en el hidrotratamiento [22].

Catalizador	Hidrodeshulfuración	Hidrodeshnitrogenación	Hidrogenación de aromáticos
Co-Mo/Alúmina	Excelente	Bueno	Preciso
Ni-Mo/Alúmina	Muy bueno	Muy bueno	Bueno
Ni-W/Alúmina	Bueno	Bueno	Excelente



Uno de los procesos de mayor importancia dentro del hidrotratamiento es la hidrodesulfuración, debido a que permite retirar de las fracciones del petróleo la impureza con mayor concentración en el crudo, el azufre. Este proceso es la clave para lograr la producción de combustibles más limpios y con ello cumplir con las normas ambientales establecidas recientemente.

2.2- HIDRODESULFURACIÓN

Durante este proceso se hace reaccionar una corriente de hidrocarburos con hidrógeno, esto sucede sea cual sea el tipo de hidrocarburo alimentado al proceso. Los productos generados de la reacción son sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el hidrocarburo desulfurado [3]. Como ya se mencionó con anterioridad, el objetivo principal de este tratamiento es extraer el azufre concentrado en la corriente de alimentación, para lograrlo es importante la aplicación de un catalizador.

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) inicia con la mezcla de la materia prima con una corriente de hidrógeno, la cual está integrada por H_2 recirculado y H_2 fresco. Posteriormente esta mezcla se precalienta antes de ingresar a la sección del reactor, donde la temperatura puede encontrarse de $290^{\circ}C$ a $445^{\circ}C$ mientras que la presión suele estar en el intervalo de 10-205 atm [3]. Finalmente, para obtener el producto desulfurado es necesaria la separación de los componentes del efluente del reactor, que además permite recuperar el hidrógeno que ingresó en exceso, el proceso completo se detalla en la Figura 7.



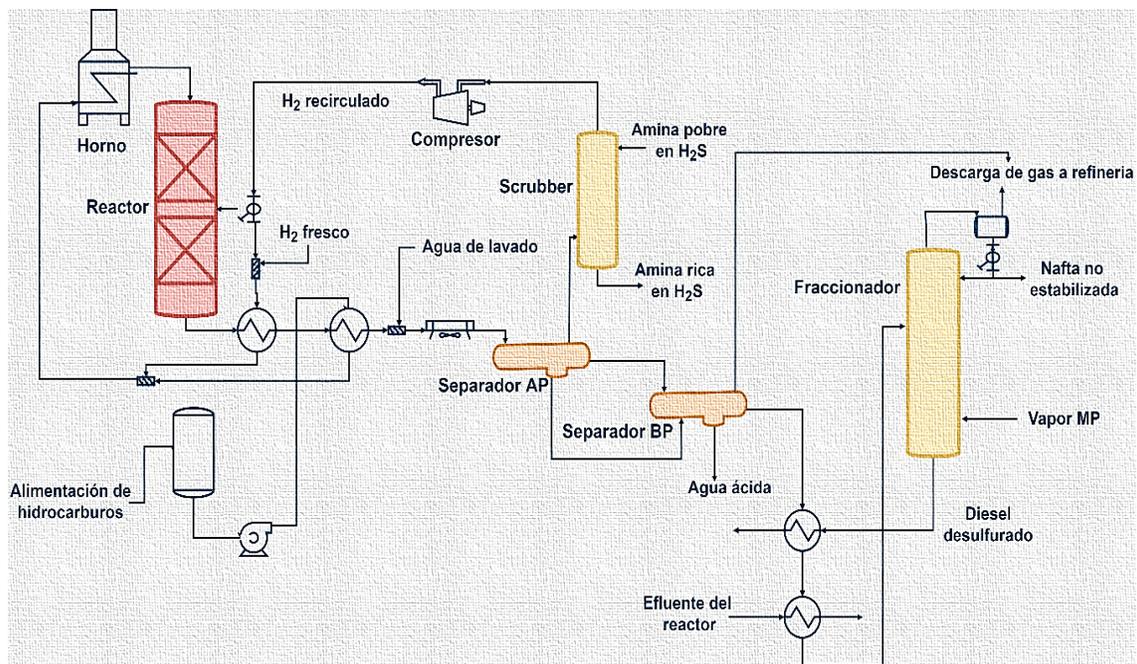


Figura 7 Diagrama de flujo de proceso simplificado de un hidrotratador de destilado [25,26].

Las condiciones de operación en la hidrodesulfuración varían de acuerdo con la alimentación de hidrocarburos proporcionada. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que para las fracciones más pesadas, es decir, aquellas con punto de ebullición más alto, las condiciones de operación son más severas debido a su alto contenido de compuestos azufrados que además presentan un alto grado de complejidad para ser retirados. Por lo tanto, las condiciones menos severas son aplicadas en naftas, seguida de los destilados intermedios y por último las fracciones más pesadas [27].

2.2.1 Variables del proceso de hidrodesulfuración

Las variables más importantes dentro del proceso de HDS son la temperatura, presión parcial de H_2 , relación gas/crudo, la velocidad espacial del líquido por hora (VEHL) y el catalizador. Se ha observado en diversos estudios cinéticos que la velocidad de reacción de la HDS aumenta con un incremento en la temperatura, en la presión parcial de H_2 , y en velocidades espaciales bajas [16, 28]. A continuación, se detalla más acerca de cada una de las variables del proceso con el fin de conocer el comportamiento de este.



Temperatura

Esta variable es un factor importante dentro del proceso de hidrodesulfuración debido a que un aumento en este parámetro beneficia directamente la velocidad de reacción. En la industria de refinación inicialmente se trabaja a la temperatura que permite obtener los productos a las especificaciones deseadas, es decir, la temperatura inicial de operación es aquella con la cual se logra desulfurar la materia prima hasta los valores de contenido de azufre establecidos. A esta temperatura se le conoce como temperatura de inicio de corrida (TDIC) [29].

Con el paso del tiempo el catalizador comienza a desactivarse obligando a aumentar la temperatura de operación buscando compensar tal desactivación. Sin embargo, existe una temperatura máxima permisible, que corresponde al instante donde es necesario un cambio de carga de catalizador. Esta temperatura se denomina temperatura de fin de corrida (TDFC). El periodo de transición entre la TDIC y la TDFC se designa como ciclo de operación.

El diseño de los reactores de HDS está enfocado a evitar temperaturas muy altas con el fin de resguardar la vida útil del ciclo de operación. El empleo de temperaturas por arriba de 415°C dentro del reactor provoca la formación excesiva de coque y la tasa de envejecimiento del catalizador superior a la normal [3].

Presión parcial de H₂

Un incremento en la alimentación de hidrógeno al proceso mejora notablemente la velocidad de reacción. Esto sucede ya que al aumentar la presión parcial de H₂ se diluye considerablemente la concentración de uno de los inhibidores de las reacciones de hidrodesulfuración, el sulfuro de hidrógeno (H₂S) [30]. Además, este parámetro resulta ser beneficioso para un mecanismo de reacción de la HDS en específico, el cual es favorecido a presiones parciales de H₂ altas. Un efecto adicional por parte de esta variable del proceso es la minimización de las reacciones de coque [3].



Relación gas/crudo

Este parámetro corresponde a la cantidad de gas H_2 que se alimenta al reactor por unidad de crudo alimentado. Su importancia radica en la relación que presenta con la desactivación del catalizador, a valores bajos la desactivación se convierte en un gran problema. Se hace hincapié en la necesidad de alimentarse en mayor proporción gas hidrógeno por unidad de crudo, es decir, este parámetro siempre debe estar por encima de la unidad para una correcta operación y eficiencia del proceso. Andari et al. [28] mostraron que un incremento de 100 a 330 mL/mL en esta variable reducía el contenido de azufre del gasóleo de 0.143 a 0.045 % m/m, sin embargo, no se observó mayor desulfuración con relaciones más altas. De acuerdo con el comportamiento de los resultados, se deduce la presencia de un punto óptimo.

Velocidad espacial del líquido por hora

Es definida como la relación entre el flujo volumétrico por hora del crudo de alimentación y el volumen del catalizador, se trata del inverso del tiempo de residencia. Valores bajos provocan un tiempo de contacto mayor entre el reactivo y el catalizador, mejorando así la actividad de este último, sin embargo, si el VEHL es demasiado bajo puede generarse una distribución pobre del líquido a lo largo de la cama catalítica. Por otro lado, a valores altos de VEHL los problemas de caída de presión son más significativas [29].

Catalizador

Este material se encarga de acelerar la reacción de hidrodeshulfuración, por eso es considerado una pieza fundamental en este proceso. Al presente se emplean distintos catalizadores integrados por metales de transición como molibdeno (Mo), wolframio (W), cobalto (Co), níquel (Ni) y hierro (Fe), los cuales han mostrado una actividad bastante alta en comparación con otros elementos [29]. La investigación en el desarrollo de nuevas formulaciones para catalizadores se encuentra en la búsqueda de sintetizar un material con la capacidad de aumentar la desulfuración de los derivados del petróleo, en otras palabras, crear catalizadores más activos y selectivos. El catalizador es una variable muy significativa en el desempeño del



proceso de HDS, debido a que este material mantiene una relación trascendental con las demás variables de la hidrodesulfuración que ya se mencionaron con anterioridad.

2.2.2 Alternativas para la hidrodesulfuración profunda

El proceso de hidrodesulfuración convencional, que ha sido aplicado en la industria por un largo tiempo, no es capaz de producir combustibles de origen fósil con la suficiente calidad que ha sido marcada en las recientes regulaciones ambientales, debido a que estas han comenzado a ser más estrictas en la concentración de elementos y compuestos con alto impacto ambiental. Es por lo que hoy en día se desarrolla investigación en este campo, siendo el objetivo primordial, mejorar la eficiencia del proceso de hidrodesulfuración en la refinación del crudo para obtener combustibles con un ultra bajo contenido de azufre.

Lo anterior resalta que las principales alternativas de la industria petrolera dentro del proceso de HDS [29], en búsqueda de una solución a la problemática ambiental, sean:

1. Modernizar y expandir las unidades de tratamiento existentes [31,32].
2. Mejorar la calidad del crudo alimentado (procesar crudos más ligeros) [31].
3. Incrementar las condiciones de reacción (temperatura-presión) [31,32].
4. Desarrollar catalizadores más activos [31, 32] y selectivos.

Las ventajas y desventajas de cada una de las opciones mencionadas son fáciles de plantear, permitiendo hacer un análisis general de las alternativas disponibles. La primera solución resulta estar ciertamente relacionada con el desarrollo de nuevos catalizadores, en cuanto al término modernización se refiere, por lo que se analizará junto con dicha opción. Mientras que al hablar de la expansión más bien es aumentar el volumen de catalizador disponible, agregando otro reactor al proceso. Esto no solo permitiría operar a una temperatura más baja sino también disminuir la desactivación en los catalizadores [16]. Aunque existiría un considerable aumento en los costos de producción por el volumen extra de catalizador.



La segunda alternativa consiste prácticamente en alimentar un crudo más ligero al proceso de refinación. Esta es una solución rápida que surge del conocimiento sobre la cantidad de azufre presente en cada tipo de crudo, los ligeros siempre contienen menos azufre que los pesados. Por tanto, los derivados de crudos ligeros tendrán menos impurezas que retirar. Sin embargo, la disminución gradual de este tipo de crudos y el constante aumento en la extracción de crudos pesados, imposibilitan el efectuar con éxito esta opción en los próximos años.

La tercera opción que propone incrementar las condiciones de operación, como lo es la presión parcial de H_2 y la temperatura, implica un mayor uso de servicios auxiliares, lo cual reflejaría inmediatamente una elevación en los costos de operación y afectaría fuertemente las ganancias. Anteriormente se mencionaron como perturban estas variables al proceso de HDS, tomando en cuenta su influencia en la conversión de remoción de azufre y el aumento en el costo de los servicios auxiliares, se deben encontrar las condiciones óptimas de operación que minimicen los costos y a su vez ofrezcan un alto rendimiento. Por otra parte, no hay que ignorar que estos aumentos en las condiciones de operación acrecentarían los riesgos del proceso, poniendo en juego la seguridad del personal operativo.

En cuanto a la última alternativa, referente a la actividad y selectividad de los catalizadores, en este momento no solo se busca que sean menos tendenciosos al envenenamiento, sino que sean capaces de retirar el azufre en mayor medida, alcanzando altas conversiones en el proceso de HDS. Es por lo que estudiar la síntesis de nuevos catalizadores es una alternativa muy atractiva. Actualmente se desarrollan nuevos catalizadores ya sea incorporando en su estructura nuevos elementos químicos mediante diversas estrategias o modificando alguno de los componentes del material. Lo que se busca es producir un material con nuevas propiedades, que mejoren su actividad y/o selectividad para que con ello permitan realizar una hidrosulfuración profunda de las fracciones de petróleo.

2.2.3 Compuestos azufrados presentes en el petróleo

Es un hecho que los nuevos catalizadores sintetizados deben contar con la capacidad de extraer más azufre de las fracciones de petróleo. Para reconocer las



funciones que deben desempeñar los nuevos materiales sintetizados es necesario conocer cuáles son aquellos compuestos azufrados más difíciles de convertir durante el proceso de hidrodesulfuración convencional.

La caracterización de estos compuestos ha permitido identificar: sulfuros, disulfuros, tioles, tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT), benzonaftotiofenos (BNT) y dinaftotiofenos (DNT) como resultado de los avances en las técnicas de separación y análisis [29]. Lamentablemente no todos los compuestos tienen la misma reactividad durante el proceso de hidrodesulfuración. En la Figura 8 se visualiza la reactividad relativa de algunos de los compuestos azufrados contenidos en las fracciones del crudo.

De acuerdo con las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos es cómo se plantea su distribución a lo largo de las distintas fracciones del petróleo. Los BT puros tienen un punto de ebullición por encima de los 220 °C, por lo que están presentes en los gasóleos ligeros. Por otro lado, los DBT, en donde el grupo tiofeno está fusionado con dos grupos de benceno, uno a cada lado, ebullicen por arriba de los 330 °C, haciendo que se encuentren al final de los gasóleos pesados [33].

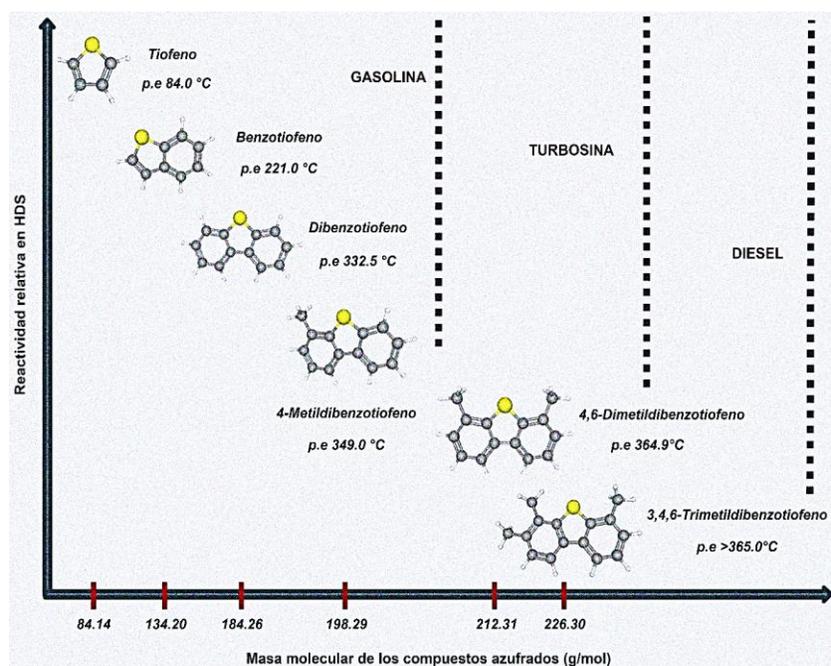


Figura 8 Reactividad relativa de algunos compuestos azufrados encontrados en derivados del petróleo [33,34].



Es evidente que el tipo de compuestos más complicados de desulfurar son los dibenzotiofenos. Entre los diversos isómeros de alquil-DBT, aquellos con grupos alquilo cercanos al átomo de azufre resultan todavía más difíciles de desulfurar por su escasa reactividad en el proceso [29]. Se ha observado que el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) resulta ser de 6 a 12 veces menos reactivo que el dibenzotiofeno no sustituido al utilizar catalizadores convencionales (CoMo y NiMo soportados en alúmina) [35,36]. Esta casi nula reactividad se ha asociado a un impedimento estérico provocado por los grupos alquilo, condición que induce a una pobre interacción entre el átomo de azufre y el sitio activo del catalizador [29].

2.2.4 Mecanismo de reacción de HDS

Dentro del proceso de hidrodesulfuración se lleva a cabo, generalmente, la ruptura del enlace entre el átomo de carbono y el de azufre (C-S), posteriormente un átomo de hidrógeno toma la posición disponible y forma el nuevo enlace C-H mientras que el azufre se elimina en forma de H_2S formado por la interacción entre el átomo de azufre extraído y el hidrógeno presente en el reactor. De esta manera es como se reduce el contenido de azufre en los hidrocarburos.

Anteriormente se presentaron los compuestos azufrados más difíciles de desulfurar y que por tal condición son el principal objeto de estudio. El mecanismo de reacción de hidrodesulfuración para este tipo de compuestos ha sido ampliamente estudiado. Se ha establecido que tanto para los DBT como para los alquil-DBT este proceso se lleva a cabo a través de dos rutas paralelas de reacción [37]. El mecanismo de reacción para uno de los alquil-DBT se detalla en la Figura 9.



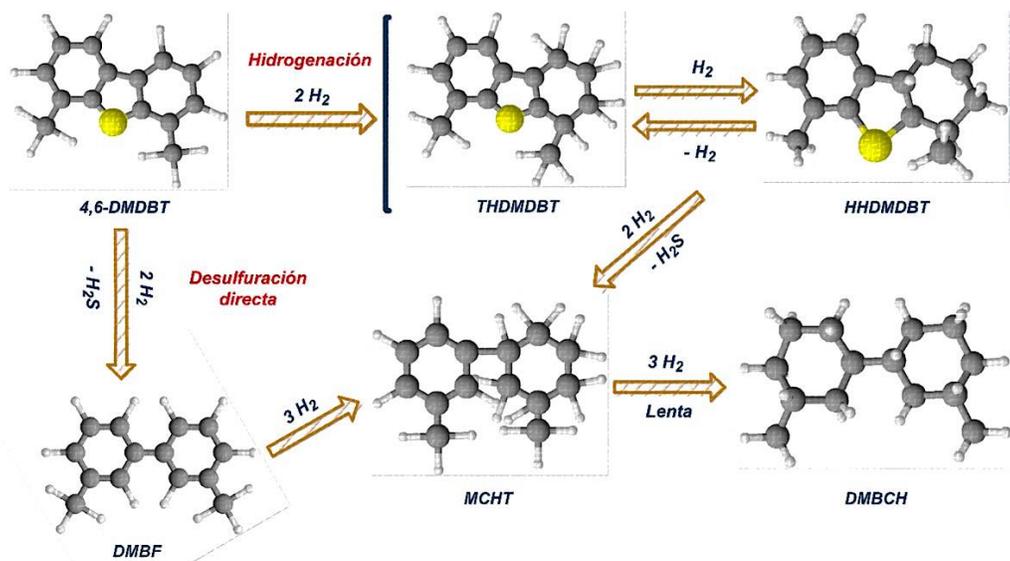


Figura 9 Esquema del mecanismo de reacción de HDS para 4,6-DMDBT.

Considerando el mecanismo de reacción de HDS presentado, a continuación se explican brevemente las dos vías de reacción. La primera ruta es una desulfuración directa (DSD) donde ocurre la ruptura del enlace C-S sin ninguna hidrogenación previa, conduciendo a la formación del DMBF, este compuesto puede hidrogenarse posteriormente y constituir al MCHT. Mientras que, en la segunda ruta, denominada hidrogenación (HID), la desulfuración se ejecuta en dos etapas. Primero se modifica uno de los anillos del DBT al hidrogenarlo parcialmente, lo que produce THDMDBT, este reacciona con otra molécula de hidrógeno y forma HHDMDBT. En la segunda etapa se desulfura este último compuesto, generando MCHT. Ambas rutas convergen en la formación del MCHT, una reacción más de este compuesto con otras tres moléculas de hidrógeno hace que el producto final del proceso sea el DMBCH.

Diversas investigaciones han demostrado que, aun tratándose de compuestos bastante similares, los DBT y los DBT con sustituyentes alquilo difieren en su ruta de reacción preferente. La extracción directa de azufre es predominante en los primeros compuestos, sin embargo, para el segundo grupo de compuestos, la ruta preferente es la de hidrogenación. Esto se debe a que la propia presencia de los sustituyentes alquilo es la responsable de determinar la ruta de reacción de HDS dominante durante el proceso [29]. Aunque es importante puntualizar que la



naturaleza del catalizador empleado también posee un rol importante en la ruta de reacción predominante.

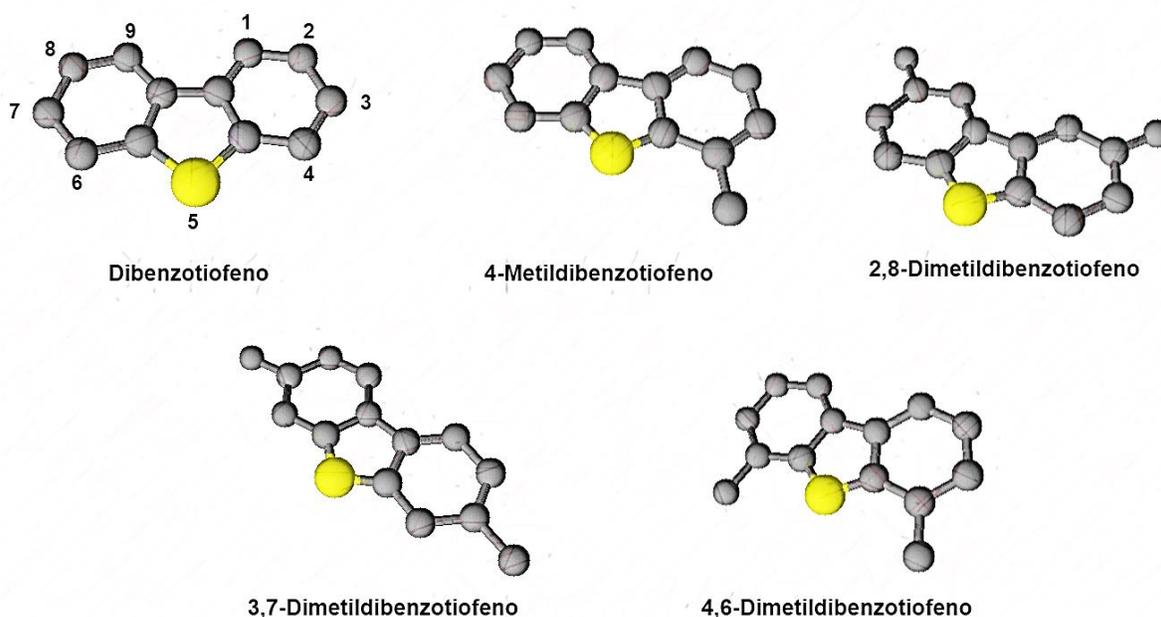


Figura 10 Dibenzotiofeno y sus derivados.

Existen dos aspectos, en la HDS de alquil-DBTs, que los mismos sustituyentes alteran: (i) reducen significativamente la reactividad de estas moléculas en dicho proceso y (ii) modifican la relación entre las dos rutas de reacción disponibles [38]. Como se aprecia en la Tabla 4, la HID se vuelve predominante en moléculas de DBT con sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y 6. En cambio, la DSD, sufre una disminución importante con esta configuración de la molécula [16,39]. Yang et al. [40] concluyeron que la clara preferencia de la ruta de hidrogenación en estos compuestos se debe a la imposibilidad de la desulfuración directa por el impedimento estérico que generan los grupos metilo.

En varias investigaciones se ha mostrado que la introducción de grupos metilo en distintas posiciones a 4,6 de la molécula de DBT (2,8 o 3,7) tienen menor impacto en la reactividad del compuesto. En el estudio se comparó la reactividad de HDS de los DBT sustituidos con la del DBT, el primero de ellos (sustituido en posiciones 2 y 8) presentó una reactividad dos veces más grande, en tanto el segundo (sustituido en posiciones 3 y 7) exhibió una reactividad 3.6 veces menor, el menos reactivo fue



el 4,6-DMDBT (5.6 veces menos reactivo). Estos resultados mostraron que la posición de los grupos metilo tiene mayor impacto en la HDS que el número de sustituyentes [38].

Tabla 4 Constante de velocidad de pseudo-primer orden para la HDS de diferentes dibenzotiofenos catalizada por CoMo/Al₂O₃ [39].

Molécula reactante	k desulfuración directa (h ⁻¹)	k hidrogenación (h ⁻¹)	k total de HDS (h ⁻¹)
DBT	123	15	138
4-MDBT	26	15	41
4,6-DMDBT	6	11	17

Para explicar la baja reactividad del 4,6-DMDBT, se han propuesto diversas hipótesis. Houalla et al. [41] mencionaron que la causa del descenso en la reactividad se debe a que los sustituyentes generan un impedimento estérico en la adsorción de la molécula sobre los sitios activos del catalizador. Por su parte Bataille et al. [42] resaltaron que este hecho es inducido principalmente por la inhibición en la escisión del enlace C-S. A continuación, se enlistan las posibles explicaciones que ellos propusieron sobre la baja reactividad de la molécula:

- ❖ Un impedimento estérico de los grupos metilo en la adsorción de los compuestos parcialmente hidrogenados.
- ❖ El hecho de que solo un átomo de hidrógeno está disponible para el paso de eliminación del S en la molécula del 4,6-DMDBT.
- ❖ Un impedimento estérico por los grupos metilo durante la escisión del enlace C-S.
- ❖ Un efecto del grupo metilo sobre la acidez del átomo de hidrógeno en la posición 4 (o 6).

Breysse et al. [43] comentaron que una de las posibles estrategias para aumentar la reactividad del 4,6-DMDBT es liberar el impedimento estérico en el átomo de carbono con respecto al átomo de azufre mediante un desplazamiento del grupo metilo a través de la adición de un componente ácido a la estructura del catalizador.



En los párrafos anteriores se destacó que un factor de suma importancia en la reactividad de los compuestos azufrados, durante la desulfuración, es la adsorción de las moléculas en el catalizador. En este proceso existen dos tipos diferentes de adsorción de la molécula de 4,6-DMDBT sobre la superficie activa del catalizador; la primera es una adsorción perpendicular de la molécula con el átomo de S, esta adsorción está relacionada con la ruta directa de HDS, y la segunda es una adsorción plana a través de los electrones π del sistema aromático, vinculada con la ruta de hidrogenación [44,45]. La representación de estas adsorciones se ilustra en la Figura 11, mientras que en la Figura 12 se muestra como la molécula de 4,6-DMDBT sufre impedimento estérico, incluso en un sistema con apilamiento erróneo en las pilas de MoS₂.

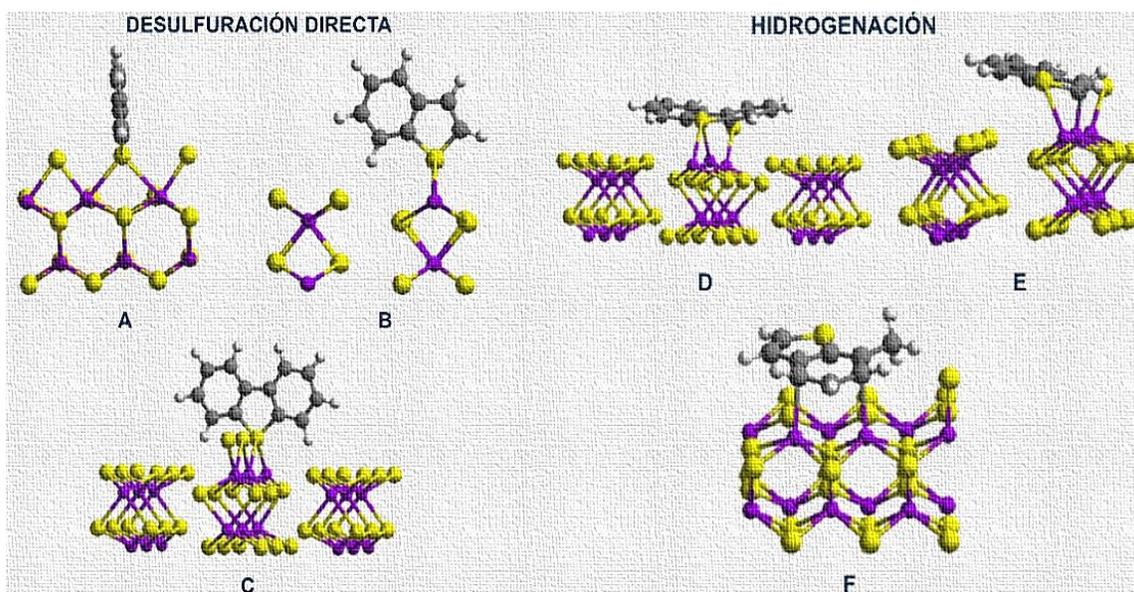


Figura 11 Adsorción perpendicular. A) BT vista lateral, B) BT vista frontal, C) DBT vista frontal. Adsorción plana. D, E) DBT y BT a través del anillo de tiofeno, F) MBT a través del anillo de benceno [45].



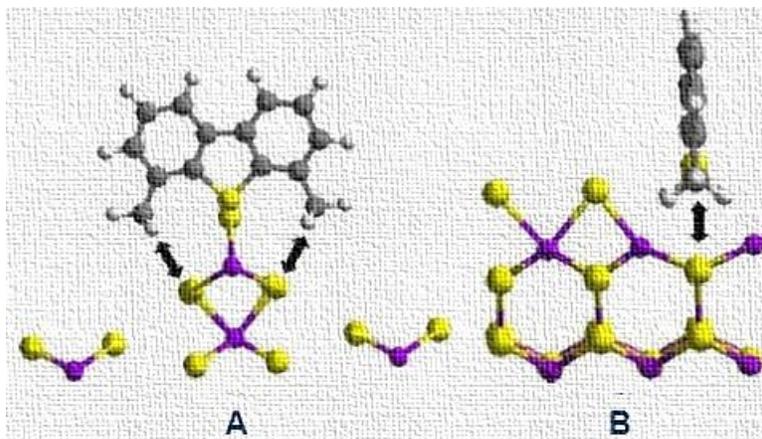


Figura 12 Impedimento estérico del 4,6-DMDBT en una adsorción perpendicular. A) Vista frontal de la adsorción B) Vista lateral de la adsorción [45].

Los sitios activos de los catalizadores son áreas del material disponibles para la adsorción de los compuestos azufrados y para la posterior extracción del heteroátomo de azufre. De acuerdo con la literatura [42,43], existen dos diferentes tipos de sitios activos en el proceso de hidrodesulfuración:

- ❖ Los sitios involucrados en la ruta de hidrogenación, los cuales están integrados por una vacante asociada a un grupo SH y la presencia de un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de molibdeno.
- ❖ Los sitios implicados en la ruta de desulfuración directa, es decir, de la escisión del enlace C–S, estos están compuestos por dos vacantes asociadas con un anión de azufre.

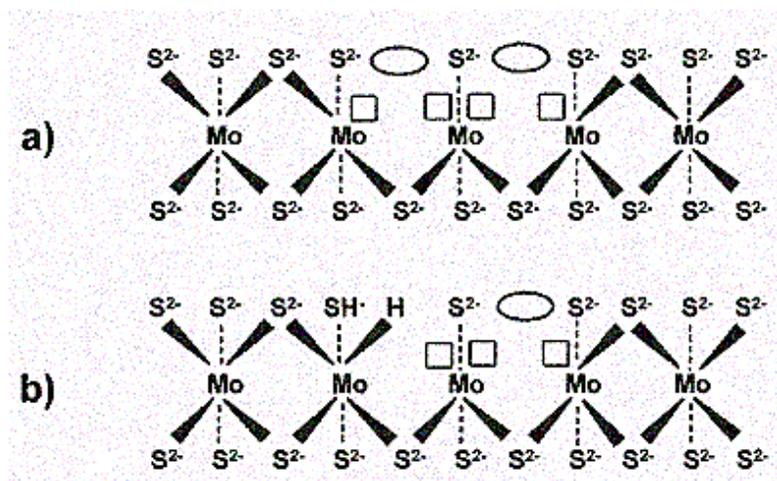


Figura 13 Sitios catalíticos: a) desulfuración directa, b) hidrogenación [43].



Es por todo lo presentado anteriormente que la investigación en el desarrollo de nuevos catalizadores se enfoca primordialmente en estudiar la hidrodesulfuración de las moléculas que tienen menor reactividad durante el proceso convencional, es decir, se explora la posibilidad de sintetizar materiales que retiren el azufre contenido en los llamados compuestos refractarios, como el 4,6-DMDBT, compuesto que se encuentra en fracciones del crudo como el tan demandado, combustible diésel.

2.3 CATALIZADORES PARA LA HIDRODESULFURACIÓN

Los catalizadores son sustancias que tienen como función principal, modificar la velocidad con la que una reacción se acerca al equilibrio químico sin que en estos se produzca cambio alguno [46]. En otros términos, aumentan la velocidad de la reacción, pero el material no se consume en cantidad significativa durante ni al término del proceso.

Lo anterior no significa que los catalizadores puedan ser empleados permanentemente en el mismo sistema de reacción, si las condiciones de operación son considerablemente altas (como en la refinación del petróleo) y con el paso del tiempo, se genera una disminución significativa en la actividad del catalizador, y no solo eso, la presencia de ciertos compuestos también puede contribuir en este aspecto mediante la contaminación (coquificación) y/o envenenamiento del material.

Los catalizadores logran acelerar la velocidad de la reacción al promover un mecanismo de reacción distinto. En esta nueva ruta de reacción la energía de activación resulta ser menor que la que se suministra al no utilizar un catalizador, en la Figura 14 se modela este hecho donde el catalizador es una enzima. Es importante resaltar que estos materiales no modifican en ningún caso la termodinámica de la reacción ni la composición al equilibrio de reactivos y productos [47].

Existen tres tipos de catalizadores, homogéneos, heterogéneos y enzimáticos. Los primeros son aquellos que se encuentran en una sola fase (generalmente,



disolución) con los reactivos y productos de la reacción. Mientras que los catalizadores heterogéneos se hallan siempre en una fase distinta a los reactivos y productos. El último tipo de catalizadores son de tipo biológico, los cuales actúan en las numerosas reacciones bioquímicas que se llevan a cabo en el metabolismo de los seres vivos.

En la catálisis heterogénea existe una fácil separación del catalizador y los productos de la reacción, se minimiza la corrosión en el reactor y además permite un mayor intervalo en las condiciones de operación, lo cual es bastante útil en reacciones limitadas por el equilibrio a extremas condiciones [47]. Estos catalizadores generalmente son sólidos, mientras que reactivos y productos son líquidos o gaseosos.

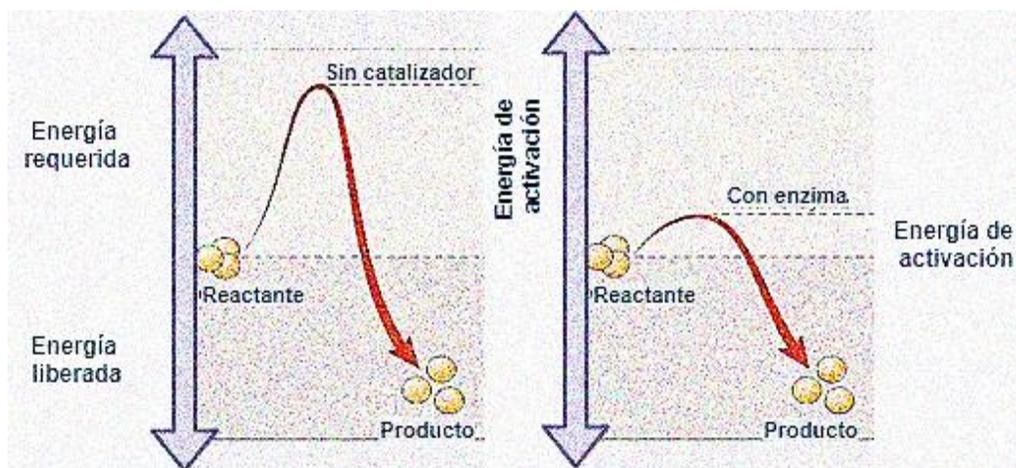


Figura 14 Comparación de la energía de activación de una reacción, sin enzima y con ella, respectivamente.

Las ventajas que tienen los catalizadores heterogéneos los hacen muy atractivos para que la industria los emplee en una gran variedad de procesos, sobre todo desde el punto de vista económico. En particular porque ciertos elementos que integran a los catalizadores llegan a ser muy valiosos, por lo que recuperarlos se vuelve muy importante para que posteriormente puedan ser reutilizados [48].

Durante la catálisis heterogénea, las reacciones químicas ocurren entre las moléculas de reactivo que se encuentran en la superficie del catalizador sólido. Para reacciones en fase gaseosa y/o líquida catalizadas por sólidos, los reactivos del



fluido en cuestión se adhieren a la superficie del catalizador sólido, proceso conocido como adsorción [46]. Además de este fenómeno, también participa la transferencia de masa (difusión) y la desorción.

A continuación, se enlistan todos los procesos presentes en una reacción catalítica heterogénea y se esquematizan en la Figura 15:

1. Difusión de los reactivos (A) del seno del fluido a la superficie externa de la partícula del catalizador.
2. Transferencia de masa del reactivo de la boca del poro hacia la vecindad inmediata de la superficie catalítica interna.
3. Adsorción del reactivo A sobre la superficie del catalizador.
4. Reacción sobre la superficie del catalizador (A→B).
5. Desorción de los productos (B) de la superficie.
6. Transferencia de masa de los productos de la superficie catalítica interna a la boca del poro.
7. Difusión de los productos de la superficie externa de la partícula al seno del fluido.

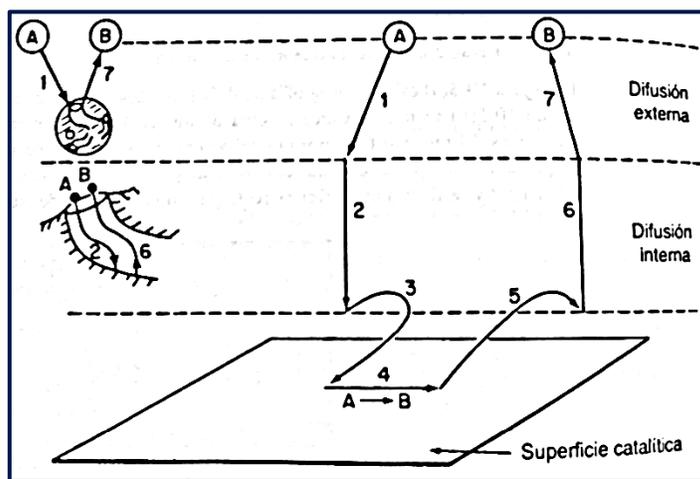


Figura 15 Trayectoria de una reacción catalítica heterogénea [48].

Los catalizadores utilizados en la HDS tienen las características necesarias para permitir que estos pasos se desarrollen lo mejor posible, como se sabe, la velocidad total de la reacción estará regida por el paso más lento del mecanismo. Es importante que al modificar los componentes básicos de un catalizador, en la



búsqueda de nuevos materiales con mayor actividad, se consideren estos aspectos para un óptimo funcionamiento en el proceso.

Los componentes principales de los catalizadores de HDS son: fase activa, soporte y promotor, también existe otro componente conocido como aditivo, el cual se incorpora para mejorar las propiedades fisicoquímicas del catalizador. Los catalizadores de HDS convencionales utilizan sulfuros de Mo o W como fase activa, suelen estar promovidos por otros metales como Co y Ni [49] y generalmente se encuentran soportados en Al_2O_3 .

En las páginas siguientes se expondrán las funciones que desempeñan cada uno de los componentes del catalizador de HDS para comprender a detalle la importancia de su integración en el material catalítico. Además, será claro el porqué de los elementos seleccionados para el desarrollo de esta nueva serie de catalizadores para la HDS profunda.

2.3.1 Fase activa

Este componente del catalizador es el más importante de su estructura, ya que de este dependerá en mayor medida la actividad catalítica que el material desarrolle en el proceso. En los catalizadores de HDS la fase activa suele dispersarse sobre otro material con el fin de aumentar la superficie de contacto disponible para los reactivos.

Anteriormente se mencionó en breve que la fase activa de los catalizadores de HDS se integra por sulfuros de molibdeno (MoS_2) o sulfuros de tungsteno (WS_2), regularmente con una composición de 12-25% en peso. Cabe resaltar que existen otros metales de transición como el Ru, Rh, Os e Ir que han demostrado una mayor actividad en la hidrosulfuración de moléculas como el DBT [50], pero debido a su alto costo es que no suele ser común su uso en la industria.

Las estructuras de los dicalcogenuros de metales de transición se dividen en dos clases: sin capas y con capas. El primer grupo corresponde a las calcogenitas de metales de transición de los grupos VII y VIII, aunque existen excepciones, mientras que el segundo grupo está integrado por dos estructuras básicas: tipo MoS_2 y tipo



Cdl₂. Los sulfuros de molibdeno y tungsteno pertenecen al último grupo, y su estructura cristalina es tipo MoS₂, representada en la Figura 16. En esta estructura el átomo del metal de transición está localizado en el centro de un prisma triangular de seis iones de azufre (S²⁻) [51].

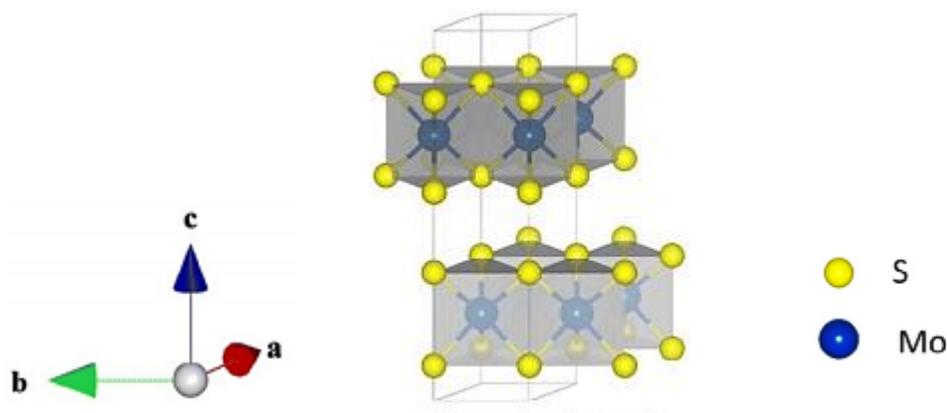


Figura 16 Estructura de MoS₂ más dominante y estable, contiene dos capas por pila de celda unitaria [52].

Los prismas triangulares de MoS₂ se unen a través de los bordes para formar losas, el enlace Mo-S dentro de estas es fuerte y predominantemente covalente, mientras que en el campo ligando triangular-prismático, una banda de dos electrones de carácter principalmente d_{z^2} se separa de la parte principal de la banda 4d del molibdeno y se hibrida con la banda 3p del átomo de azufre [53].

Se ha observado que la monocapa de MoS₂ puede existir en múltiples formas, este aspecto depende de sus condiciones de crecimiento. La forma de la monocapa sufre una evolución de una forma dodecagonal a hexagonal y triangular de condiciones de crecimiento pobres en azufre a ricas en azufre. En condiciones ricas en azufre, se observaron capas triangulares de MoS₂ [54].

Las losas (S-Metal-S) constituidas también se pueden apilar unas sobre otras, manteniéndose unidas por débiles fuerzas de Van der Waals. Esto da paso a una gran variedad de sucesiones de apilamiento, la más estable termodinámicamente bajo condiciones normales es el arreglo hexagonal con una secuencia de apilamiento ABAB a lo largo del eje C cristalográfico [51]. Otras secuencias de apilamiento posibles se muestran en la Figura 17.



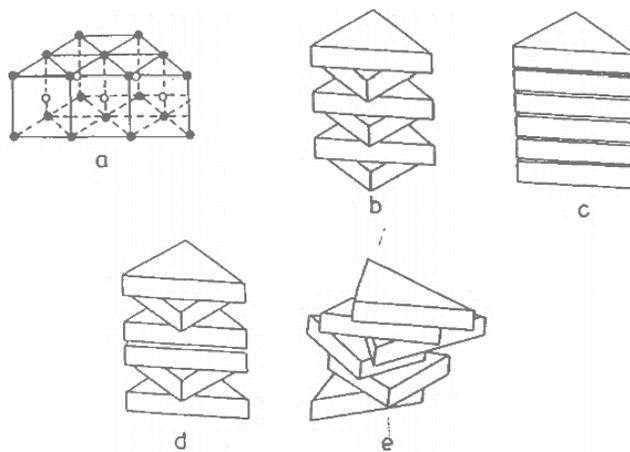


Figura 17 Estructura del MoS_2 : a) Prismas triangulares unidos para formar una pila, b) Apilamiento hexagonal, c) Apilamiento romboédrico, d) Arreglo hexagonal con fallas de apilamiento, e) Apilamiento aleatorio [51].

Es importante resaltar que la fase activa (MoS_2) del catalizador está integrada por espacios específicos para las reacciones que integran a la HDS, denominados sitios activos. En los catalizadores de HDS los sitios activos corresponden al ion del metal de transición donde se lleva a cabo la adsorción de las moléculas reaccionantes y que se produce a través de ciertas vacantes. Esto indica que solo algunas partes de la estructura de MoS_2 son activas para la hidrodeshulfuración en tanto que otras permanecen inactivas.

Braithwaite et al. [51] concluyeron que los sitios activos para la HDS se localizan en los planos de borde de la estructura de MoS_2 , esto a partir de un estudio sobre la actividad del MoS_2 con distintas áreas superficiales en la HDS del tiofeno. Además, señalaron que existen dos tipos de átomos de azufre periféricos, los terminales en el plano de borde (1010), S_I , y los átomos puente de azufre en el plano de borde (1010), S_{II} . Hallaron que una losa completamente saturada con bordes de grupos SH tienen una alta energía de deformación, causada por las repulsiones entre grupos SH, mostrando una alta tendencia a perder fácilmente átomos S_I y que la eliminación de átomos S_{II} expone átomos de molibdeno, los cuales son considerados como sitios activos.



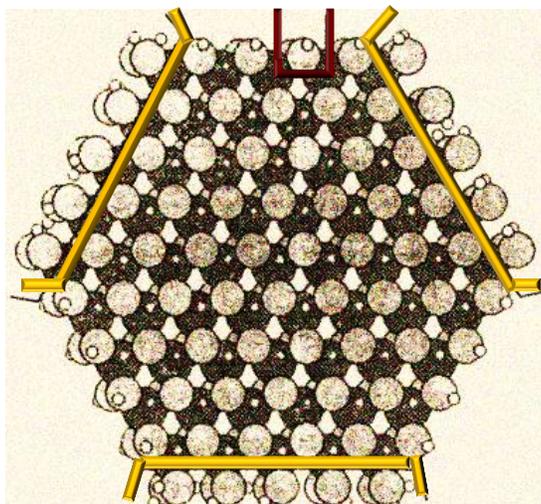


Figura 18 Representación dibujada por computadora de una losa hexagonal de 61 átomos de Mo, vista desde el plano basal. Los átomos SI están delineados con color amarillo y los sitios activos generados por eliminación de átomos SII se encuentran en el borde superior [51].

La importancia del borde de la estructura de la fase activa se recalcaría con el experimento realizado por Tanaka [55] en el que incrementó el área de los planos de borde mediante un corte de la estructura de un monocristal de MoS_2 a lo largo del eje c, manteniendo constante el área de los planos basales. Con esto se observó un aumento en la actividad de hidrogenación conforme crecía la relación plano de borde/plano basal.

En el trabajo desarrollado por Zheng et al. [56] se menciona que la estructura de MoS_2 tiene dos bordes de átomos diferentes, el borde de Mo y el borde de S. A partir de este estudio se encontró que dependiendo del borde donde se generen las vacancias para la adsorción de la molécula de tiofeno, se desarrollan ciertas rutas de hidrodesulfuración. De este modo se observó que una vacante de azufre en el borde de Mo lleva a la molécula adsorbida a transformarse preferentemente por la vía de DSD, mientras que la adsorción del reactivo en una vacante de azufre en el borde S resulta en su desulfuración vía la ruta de HID.



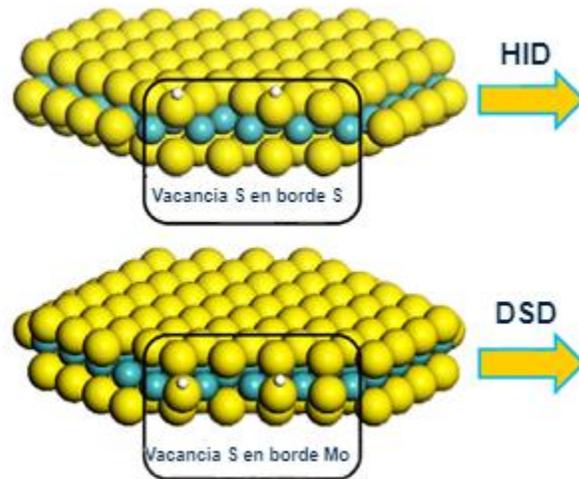


Figura 19 Bordes de la estructura de MoS₂ [56].

Daage and Chianelli desarrollaron un modelo llamado “rim-edge” [50,53] para explicar los sitios activos disponibles tanto para la ruta de hidrogenación como para la ruta de desulfuración directa. Estos investigadores mencionan que los sitios para ambas rutas están ubicados en el borde de los nanocristales de la fase activa, pero en diferentes posiciones a lo largo de este. En las capas de terminación de las pilas de losas MoS₂, específicamente en el borde de estas capas, con planos basales adyacentes expuestos, existen ciertos sitios activos denominados “rim” donde ambas reacciones pueden ocurrir. Por otro lado, los sitios activos llamados “edge”, ubicados en capas interiores de la estructura, sin superficies expuestas del plano basal, sirven solamente para la desulfuración directa.

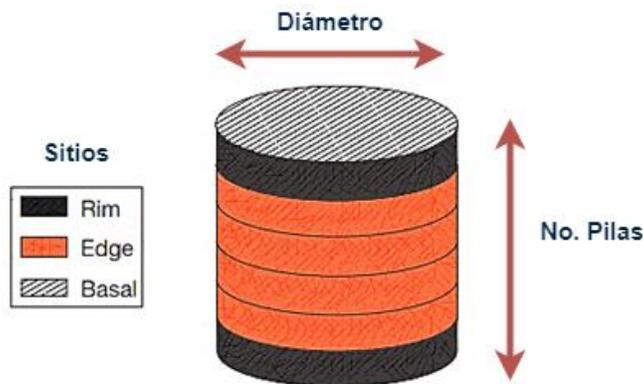


Figura 20 Esquema del modelo rim-edge [53].



2.3.2 Promotor

Este componente del catalizador es un elemento químico añadido al catalizador para mejorar la actividad catalítica del material, además de modificar la selectividad entre las dos rutas de HDS existentes. La optimización se logra a partir de un aumento de las reacciones en sitios activos adyacentes al promotor [57]. En los catalizadores de HDS los elementos más utilizados como promotores son Co y Ni, estos se agregan solo en pequeñas cantidades a la mezcla del precursor de óxido de molibdeno antes de ser sulfurado. Al utilizar Ni como promotor se hace referencia a la nueva fase activa como “Ni-Mo-S”, en tanto que con Co se denomina “Co-Mo-S”.

Numerosos estudios se han desarrollado para explicar cómo es que los promotores se integran en la estructura de la fase activa. De acuerdo con Topsøe et al. [58], los átomos de los promotores sustituyen a los átomos de Mo en los bordes de las capas de MoS₂ en el mismo plano que los átomos de Mo, pero con una coordinación diferente. Este primer modelo fue llamado “CoMoS”.

Posteriormente, los sitios activos en HDS fueron clasificados en dos tipos: tipo I (monocapa) y tipo II (multicapa) por Koningsberger y colaboradores [59], además se extendió el modelo para modelar al promotor Ni. En el documento de Liu et al. [60] se exponen, de acuerdo con el grado de apilamiento, los dos tipos de fases activas de Ni-Mo-S soportadas en Al₂O₃. La fase tipo I corresponde a una monocapa de Ni-Mo-S, esta fase no se encuentra completamente sulfurada y es considerada con baja actividad de HDS por la gran interacción metal-soporte mientras que la fase de tipo II generalmente consta de más de dos capas de Ni-Mo-S y se encuentra completamente sulfurada, debido a una débil interacción con el soporte.

Se ha examinado que al incorporar promotores Ni/Co a la fase activa, se modifica su morfología. Como se especificó con anterioridad, la estructura de MoS₂ pura adopta una configuración triangular (a ciertas condiciones de sulfuración). Sin embargo, cuando se agrega Co el sistema es modificado a hexágonos truncados donde se aprecian dos tipos de borde: uno cubierto al 100% por átomos de azufre y el otro solo al 50% de cobertura. La situación con el Ni resultó más compleja ya



que se notaron dos formas distintas: la primera muy similar a la correspondiente con Co, al tiempo que la segunda presentó una morfología dodecagonal más complicada, que exhibe tres distintos tipos de borde [61]. Las estructuras de estas fases activas se ilustran en la Figura 21.

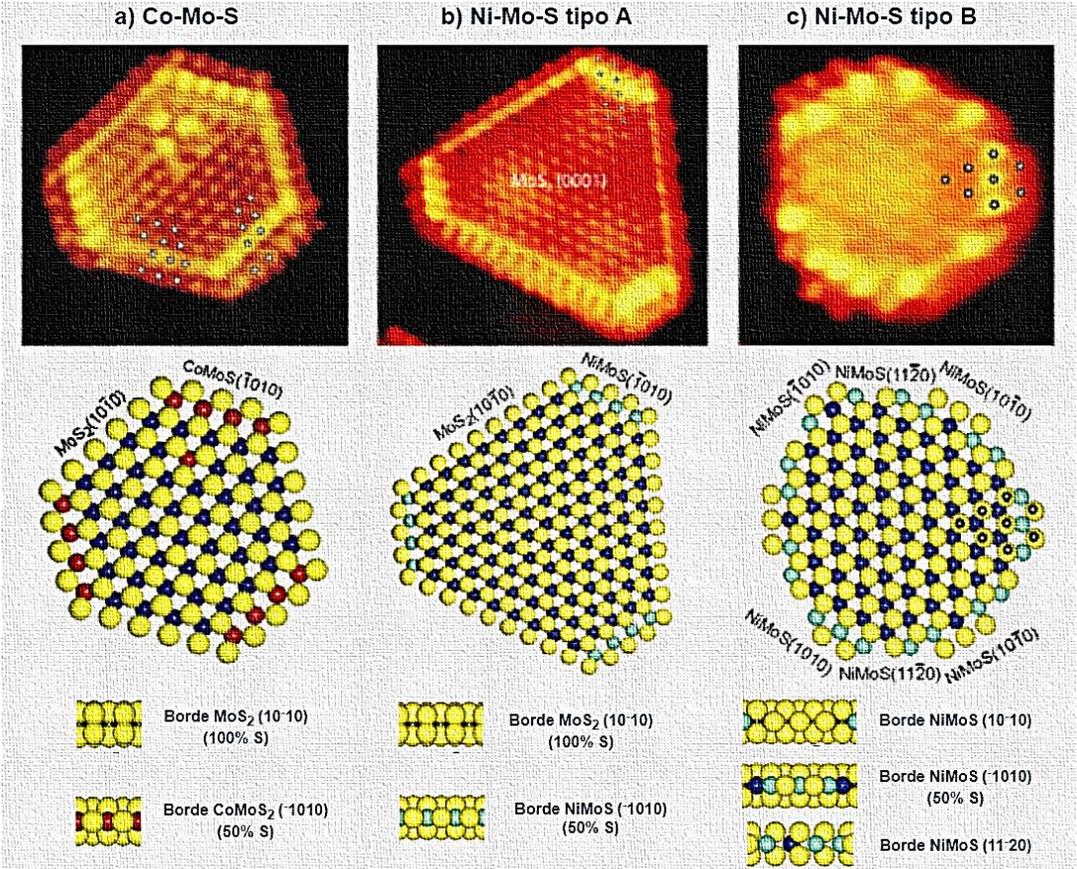


Figura 21 Estructura de la fase activa con diferentes promotores [61].

Es indispensable destacar que cada promotor aporta distintas propiedades al catalizador. El agregar Co como promotor disminuye la fuerza del enlace Mo-S y aumenta la densidad de electrones en el átomo de azufre, por lo que la basicidad de las especies S de la superficie incrementa, este hecho puede facilitar la ruptura del enlace C-S. En realidad, los catalizadores CoMoS soportados exhiben una selectividad pronunciada hacia DSD [53]. Por otro lado, el promotor Ni aumenta fuertemente la actividad del catalizador en la eliminación de azufre vía HID [62].

2.3.3 Soporte

El soporte es otro recurso con el cual puede mejorarse la actividad catalítica de los catalizadores, particularmente si la fase activa consiste en partículas de pequeño tamaño [57]. Los soportes generalmente son materiales porosos. La principal función que desempeña el soporte es dispersar la fase activa en su extensa área superficial. Además, puede contribuir con otras propiedades como resistencia mecánica, estabilidad térmica y química, entre otras, para constituir un material catalítico con alto desempeño en el proceso seleccionado.

Es de suma importancia efectuar una correcta selección del soporte ya que es una pieza clave para sintetizar catalizadores más activos y selectivos. Varias investigaciones han mostrado que la tasa de deposición de metales y las interacciones metal-soporte fueron alteradas por las propiedades electrónicas y químicas de la superficie del soporte, así como por las propiedades químicas y físicas del fluido de impregnación. A su vez se encontró que también es afectada la sulfuración, dispersión y estabilidad del metal [63].

En el proceso de HDS se han utilizado varios soportes catalíticos tales como: alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), titania (TiO_2), zeolitas (aluminosilicatos cristalinos microporosos), arcillas, combinaciones de varios óxidos (óxidos mixtos) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [64-67], resultando ser la alúmina el soporte más utilizado en la industria. Esto debido a que es altamente estable, contiene sitios ácidos y básicos, tiene área superficial considerablemente alta y porosidad adecuada, puede tomar la forma deseada y es relativamente económico [17].

Algunas de las propiedades que son fundamentales para lograr sintetizar materiales catalíticos con mayor actividad y con un enfoque más selectivo, son la distribución y tamaño de poro, ya que de estas depende que moléculas pueden difundirse dentro de los poros del catalizador para después adsorberse y reaccionar en la fase activa. En este sentido se han desarrollado diferentes materiales a partir de sílice, tal es el caso del SBA-15 que presenta propiedades estructurales bastante atractivas, como un diámetro de poro lo bastante grande, manteniendo una alta área superficial, para que no existan problemas de difusión con moléculas más voluminosas [68]. Estas



características son la razón por las que este y otros materiales se han estudiado en diversas investigaciones dentro del campo de la catálisis heterogénea para su aplicación en los procesos de hidrotratamiento.

SBA-15

El SBA-15 es un material de sílice mesoporoso con un ordenamiento hexagonal de poros cilíndricos que a la fecha ya adquirió una gran popularidad y vasta aplicación en el campo de la catálisis heterogénea. Esto se debe a que puede ser fácil y reproduciblemente preparado dentro de una amplia gama de temperaturas (35-135°C), posee un espesor de pared de poros de 2-6 nm lo cual mejora la estabilidad térmica e hidrotérmica y puede presentar una gran variedad de morfologías que dependen de las condiciones de síntesis [69]. Anteriormente se distinguió que sus propiedades estructurales más interesantes son: la extensa área superficial que puede rebasar los 1000 m²/g y el tamaño uniforme de poros que se encuentra en un intervalo de 4-30 nm. Además, tiene la ventaja de una relación superficie/volumen elevada [70].

Este material fue desarrollado en 1998 en la Universidad de California, Santa Barbara por D. Zhao y colaboradores [71]. Es por esta razón que fue denominado con la abreviación correspondiente a Santa Barbara Amorphus (SBA). Para la síntesis del SBA-15 se requiere de la dilución de un copolímero tribloque no iónico que se encarga de dirigir la formación de la estructura porosa. Estos polímeros tienen la estructura (EO)_x-(PO)_y-(EO)_x, donde EO concierne a un monómero de óxido de etileno y PO a uno de óxido de propileno. Los números de estos monómeros (x e y) varían en diferentes polímeros tribloque empleados. En cuanto a la fuente de sílice puede utilizarse tetrametilortosilicato (TMOS), tetraetilortosilicato (TEOS) o tetrapropilortosilicato (TPOS) [70]. Todo el proceso de síntesis se realiza en condiciones de pH fuertemente ácidas, de lo contrario la formación del material no procede de manera satisfactoria.

En el mecanismo de formación del SBA-15 primeramente se forman micelas cilíndricas de tensoactivo (Pluronic P123 o Pluronic F127) debido a la presencia de los bloques de óxido de etileno que son hidrofílicos y de los bloques de óxido de



propileno que corresponden a una parte hidrofóbica del tensoactivo. Esta última parte se concentra en el interior de la micela para evitar el contacto con el disolvente polar agregado. Posteriormente las micelas formadas se aglomeran en forma cilíndrica para después constituir un arreglo hexagonal. En este momento se agrega el precursor de silicio, el cual se deposita y polimeriza alrededor de la estructura de las micelas. Una vez que han madurado las nuevas paredes de sílice, se procede a calcinar el material para remover el tensoactivo que está dentro de los poros, obteniendo finalmente poros cilíndricos ordenados. Este mecanismo se representa en la Figura 22.

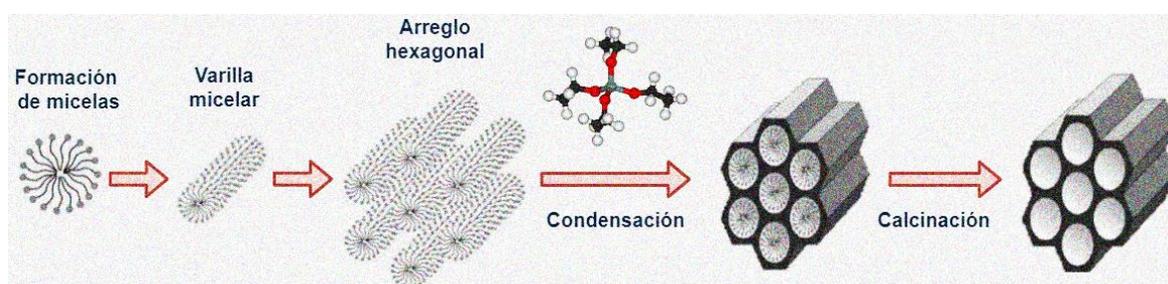


Figura 22 Mecanismo de formación del SBA-15 [72].

Este material ha sido objeto de estudio desde que se dio a conocer su síntesis, debido a su ya mencionada, interesante aplicación en la catálisis. Algunos trabajos se han empeñado en investigar las implicaciones que generan ciertas variaciones en las condiciones de preparación de este material mesoporoso, como la temperatura de síntesis y la técnica con la que se retira el tensoactivo de la estructura de sílice formada. También existen estudios en los que integran otros elementos químicos a este material, utilizado como soporte catalítico, para agregarle nuevas propiedades que son requeridas para mejorar el desempeño en ciertos procesos.

De esta manera se han incorporado algunos metales en el soporte SBA-15 para crear sitios ácidos en la superficie del material mesoporoso, mediante la sustitución de iones Si^{4+} por iones Al^{3+} , Ti^{4+} o Zr^{4+} [73-75], ya que el soporte puro por sí solo no posee acidez de Brønsted o Lewis [70]. Con estas modificaciones en el SBA-15 se ha observado una mejora en la actividad catalítica de catalizadores para HDS. Es



por ello por lo que se ha generado interés en la investigación de la incorporación de otros metales, con el fin de encontrar catalizadores más activos para dicho proceso.

2.3.4 Uso del Nb como componente de catalizadores de HDS

Uno de los metales de transición que ha atraído últimamente gran interés para su aplicación en la síntesis de nuevos materiales, como en el campo de la catálisis heterogénea, es el niobio. Los compuestos de este metal presentan propiedades que otros compuestos integrados por elementos de la tabla periódica vecinos al niobio no muestran. La estabilidad y la fuerte interacción metal-soporte son algunas de ellas, características importantes para el desarrollo de catalizadores con alta calidad [76].

El uso del niobio en la catálisis heterogénea, integrado en diferentes compuestos, se ha ampliado bastante, debido a los resultados interesantes obtenidos por los trabajos de investigación que lo analizan. No obstante, los óxidos de niobio son los compuestos con mayor aplicación en dicho campo científico. Estos óxidos han sido empleados como fase activa, soporte, promotor, mezclados con otros óxidos, así como soportados en varios de estos mismos [76]. Debido a la amplia variación que puede existir en la interacción Nb-O, en la estructura y en la combinación con otros óxidos, el niobio muestra un desempeño único en cuanto a actividad, selectividad y estabilidad para las diversas reacciones catalíticas en las que se ha evaluado.

El desempeño de los óxidos de niobio generalmente está relacionado con las propiedades ácidas que posee. En la literatura es bien conocido que el óxido de niobio hidratado tiene un carácter ácido. Jehng y Wachs [77] estudiaron este aspecto del Nb₂O₅ soportado en Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ y SiO₂, concluyendo que la superficie de éste se conforma por distintos centros ácidos, sitios de Lewis y de Brønsted. Los primeros corresponden a la superficie altamente distorsionada (sitios octaédricos de NbO₆) mientras que los segundos a la superficie ligeramente distorsionada (NbO₆, NbO₇ y NbO₈). Los sitios ácidos de Lewis estuvieron presentes en todos los sistemas, por otro lado, los sitios ácidos de Brønsted se limitaron a los sistemas Nb₂O₅/Al₂O₃ y Nb₂O₅/SiO₂.



De acuerdo con Geantet et al. [78] no solo los óxidos de niobio presentan las propiedades ácidas únicas, también el sulfuro de niobio lo hace. En el trabajo desarrollado por Gaborit y colaboradores [79] se empleó sulfuro de niobio como dopante de catalizadores NiMo para las reacciones de HDS y HID, donde los resultados mostraron una ligera mejora en la actividad en ambas reacciones, además se demostró que el NbS₂ mejora las propiedades ácidas de los catalizadores.

No obstante, al estudiar el desempeño del sulfuro de niobio como fase activa no soportada resultó ser uno de los sulfuros de metales de transición con menor actividad en reacciones de HDS y HDN [80]. Razón suficiente para que los trabajos de investigación continuaran su enfoque en utilizar el niobio como soporte, o integrado a este, aprovechando que los óxidos de este metal exhiben áreas superficiales altas y dan lugar a una mayor dispersión de la fase activa [76].

En este sentido se ha desarrollado la incorporación de niobio en los soportes convencionales de Al₂O₃ y TiO₂, como en el trabajo de Caero et al. [81], donde doparon al catalizador de Mo/TiO₂ con niobio, lo compararon con su similar y con el catalizador Mo/Al₂O₃. En este estudio se encontró que la incorporación de pequeñas cantidades de niobio no afectaba significativamente las propiedades texturales del soporte, también se observó que los cambios en la acidez, así como en la actividad catalítica del catalizador, dependen de cómo se incorpora el niobio al soporte. Asimismo, se concluyó que la deposición de niobio en la superficie pareció promover la fase activa de MoS₂, ya que la actividad catalítica de HDS del catalizador dopado, resultó ser mayor a la de los otros catalizadores evaluados.

El trabajo más reciente donde se desarrolló la incorporación del niobio fue sobre el soporte MCM-41. Klimova y colaboradores [82] sintetizaron catalizadores Mo/MCM-41 y NiMo/MCM-41 para la HDS del DBT con y sin niobio, con el fin de definir el papel del metal incorporado. Los resultados mostraron que los materiales con niobio son más activos que sus análogos, mostrando una mayor capacidad de hidrogenación. El equipo de investigación propuso que el niobio mejora la dispersión



de la fase activa y aumenta el número de sitios activos, como soporte, mientras que como promotor aumenta la acidez de los catalizadores.

Con estos prometedores resultados, se amplió el interés en explorar a fondo la modificación con niobio de soportes distintos a los convencionales, como los materiales mesoporosos de sílice, ya que son escasos los trabajos científicos que utilizan estos materiales. El principal objetivo de estas investigaciones es sintetizar catalizadores más activos para el proceso de hidrodesulfuración. Por lo tanto, en este trabajo de investigación se evaluará el desempeño de catalizadores soportados en los materiales mesoporosos SBA-15 modificados con distintas cargas de óxido de niobio en la hidrodesulfuración del compuesto refractario, 4,6-DMDBT.



3

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nuevos catalizadores de NiMo soportados en materiales SBA-15 modificados con óxido de niobio para evaluar y comparar su desempeño catalítico en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar materiales SBA-15 modificados con diferentes cargas de óxido de niobio (SNbx) por impregnación incipiente.
2. Desarrollar catalizadores de NiMo soportados en materiales con niobia (SNbx) y en SBA-15 puro.
3. Caracterizar los catalizadores preparados de NiMo mediante distintas técnicas.
4. Evaluar la actividad catalítica de los nuevos materiales en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.
5. Determinar la carga de óxido de niobio en el soporte que resulta en el catalizador con mejor desempeño en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.
6. Explicar el efecto de la incorporación del óxido de niobio al soporte en el desempeño de los catalizadores de NiMo en HDS (actividad y selectividad).



4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen brevemente las actividades que se llevaron a cabo para la síntesis del soporte SBA-15 y su modificación con las diferentes cargas de Nb_2O_5 , así como la posterior preparación de los catalizadores de NiMo. También, se especifican las técnicas de caracterización que se utilizaron tanto para soportes como para catalizadores. Por último, se detalla el proceso de activación y de evaluación catalítica de los nuevos catalizadores desarrollados. En la Figura 23 se visualiza el esquema general del trabajo experimental realizado.

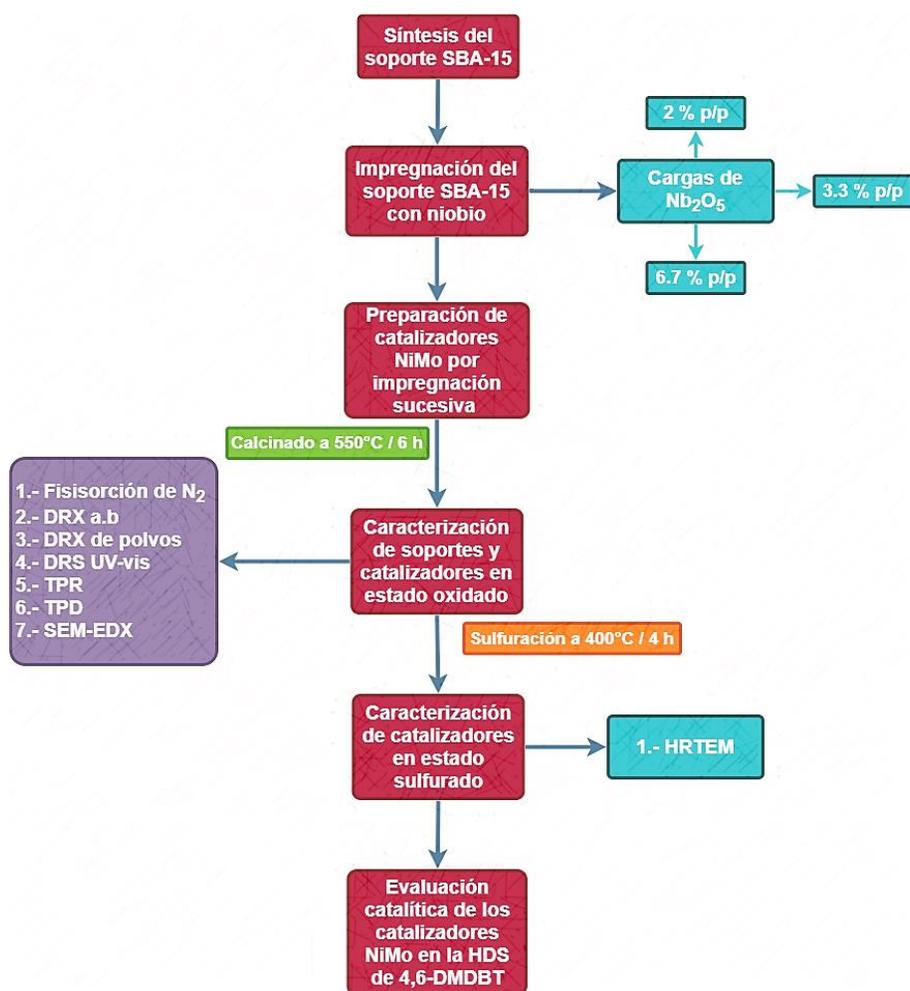


Figura 23 Diagrama general del trabajo experimental desarrollado: síntesis y caracterización de soportes y catalizadores, así como su activación y evaluación catalítica en HDS.



4.1 SÍNTESIS DE SOPORTES

Se sintetizaron cuatro distintos soportes de SBA-15, uno de ellos de sílice pura sin niobia y los otros tres con las cargas de óxido de niobio (Nb_2O_5) de 2.0, 3.3 y 6.7 % en peso. La incorporación de niobia se realizó posteriormente a la síntesis del material mesoporoso SBA-15 de sílice. Los soportes fueron denotados de la siguiente manera: SBA-15, SNb2, SNb3, SNb6, respectivamente.

4.1.1 Síntesis de SBA-15

El SBA-15 es un material de SiO_2 con un arreglo hexagonal de mesoporos. Se ha utilizado como soporte en la síntesis de nuevos catalizadores debido a que presenta una gran área superficial específica. La síntesis de este soporte se realizó de acuerdo con la metodología desarrollada por Zhao y colaboradores [71].

Primeramente, se disolvieron 4.0 g del copolímero Pluronic P₁₂₃ ($\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}-$ $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}-$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$, Sigma-Aldrich) en 30 mL de agua desionizada. La mezcla se dejó en agitación durante 30 minutos. Después se adicionaron 4 fracciones de 30 mL de ácido clorhídrico (HCl, J.T. Baker, 37 %) 2 M, una fracción cada 10 minutos, con agitación vigorosa. Esta mezcla se dejó en agitación por 2 horas con el fin de disolver por completo el tensoactivo.

Posteriormente se colocó la solución en un vaso de teflón para instalarlo dentro del autoclave. La temperatura se ajustó a 35 °C mientras que la condición de agitación fue de 260 rpm. Una vez establecidas las condiciones del sistema, se adicionaron 8.5 g de TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Sigma-Aldrich, 98 %) gota a gota durante aproximadamente 30 minutos. Al terminar de adicionar la fuente de sílice, la mezcla se dejó con agitación moderada y tapada por 20 horas. Después se montó por completo el autoclave, se retiró la agitación de la mezcla y la temperatura se aumentó a 100 °C, dejando la solución en esas condiciones por 24 horas.

El producto formado se filtró por vacío a temperatura ambiente, haciendo lavados con agua desionizada y etanol, para un mejor secado. A continuación, para retirar el ambiente húmedo se dejó filtrando a vacío por 4 horas. El sólido blanco recuperado se calcinó con el fin de eliminar el surfactante, para esto se colocó en



una mufla con dos rampas de calentamiento; la primera de 0.8 °C/min hasta 300 °C por 30 minutos y la segunda de 0.8 °C/min hasta 550 °C por 6 horas.



Figura 24 SBA-15 sintetizado.

4.1.2 Impregnación del soporte SBA-15 con diferentes cargas de Nb₂O₅

Para preparar los soportes de SBA-15 modificados con cargas de óxido de niobio de 2.0, 3.3, y 6.7 % peso se determinó primero el volumen de impregnación del material SBA-15. Para ello se tomó una pequeña muestra del soporte, se dejó secar a 100 °C por 1 hora, en seguida se le adicionó agua hasta observar un cambio en la consistencia del material, determinando así la cantidad de agua necesaria para saturar los poros del soporte. El cociente entre el volumen de agua utilizada en la saturación de los poros y la masa de la muestra es el volumen de impregnación. Para 0.2024 g de SBA-15 se utilizaron 0.53 mL de agua desionizada, por lo que el volumen de impregnación fue de 2.62 mL/g.

Posteriormente se realizaron los cálculos para impregnar el SBA-15 con las diferentes cargas de óxido de niobio mediante disoluciones del precursor, el cual fue niobato (V) oxalato de amonio hidratado (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)](H₂O)_n, 99.99 %, Sigma-Aldrich). Se utilizaron 1.5 g de soporte de sílice puro para ser impregnados por cada disolución de precursor, formando los siguientes soportes modificados con el óxido del metal de transición: SNb₂, SNb₃ y SNb₆. Después de la impregnación, los materiales se secaron a temperatura ambiente, luego en la mufla a 100 °C por 12 horas, y por último fueron calcinados a 500 °C por 4 horas.



4.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

En total fueron preparados cuatro catalizadores. Tres de ellos se soportaron sobre los materiales modificados con óxido niobio mientras que el otro catalizador se soportó sobre el SBA-15 de sílice pura. Este último catalizador se utilizó para comparar la actividad y selectividad entre los diferentes catalizadores (con y sin óxido de niobio). Los catalizadores sintetizados fueron denotados de la siguiente forma: NiMo/SBA, NiMo/SNb2, NiMo/SNb3 y NiMo/SNb6, enlistados de forma ascendente de acuerdo con el contenido de óxido de niobio en el soporte, empezando por el catalizador sin niobio hasta el catalizador con 6.7 % en peso de Nb₂O₅.

4.2.1 Síntesis de los catalizadores de NiMo

Los catalizadores de NiMo con carga metálica nominal de 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO₃ fueron preparados por una impregnación sucesiva de los precursores. Primero se incorporó el precursor de óxido de molibdeno a 1.0 g de cada soporte sintetizado mediante la técnica de impregnación incipiente húmeda. Para ello se determinó el volumen de impregnación de cada soporte y se hicieron las disoluciones necesarias del precursor heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Sigma-Aldrich). Después de la impregnación, los catalizadores de Mo se secaron a temperatura ambiente, luego a 100 °C por 12 horas y finalmente se calcinaron a 500 °C por 4 horas.

Mediante la misma técnica a 0.8 g de los catalizadores de Mo preparados anteriormente, se procedió a incorporarles el precursor de óxido de níquel. Inicialmente se midió el volumen de impregnación de cada material para determinar la concentración de la disolución del precursor nitrato de níquel (II) hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Sigma-Aldrich) necesario e incorporar el porcentaje peso de NiO deseado en cada uno de los catalizadores. Una vez impregnados, los catalizadores se calcinaron al igual que los catalizadores de Mo, obteniendo finalmente los catalizadores NiMo/SBA y NiMo/SNbx.



4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES

Todos los materiales sintetizados durante la realización de este trabajo de investigación se caracterizaron mediante distintas técnicas con el fin de conocer algunas de sus propiedades, como las estructurales, texturales y morfológicas, ya que son de gran importancia para analizar correctamente el funcionamiento de los catalizadores. A continuación, se describen brevemente las técnicas de caracterización que se emplearon en el presente trabajo.



4.3.1 Fisisorción de N_2

La fisisorción de nitrógeno corresponde al fenómeno en el cual moléculas de gas nitrógeno (adsorbato) se adhieren a la superficie de un sólido (adsorbente) a una presión menor que la presión de saturación de nitrógeno. La atracción entre las moléculas adsorbidas y la superficie es relativamente débil, por lo que no se forman enlaces covalentes o iónicas. La medición principal de esta técnica corresponde al área superficial del material mediante la obtención de la isoterma de adsorción, que es la cantidad adsorbida de gas en la superficie del sólido en función de la presión de adsorción a una temperatura constante [83]. En la Figura 25 se ilustran los tipos de isotermas de adsorción, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.



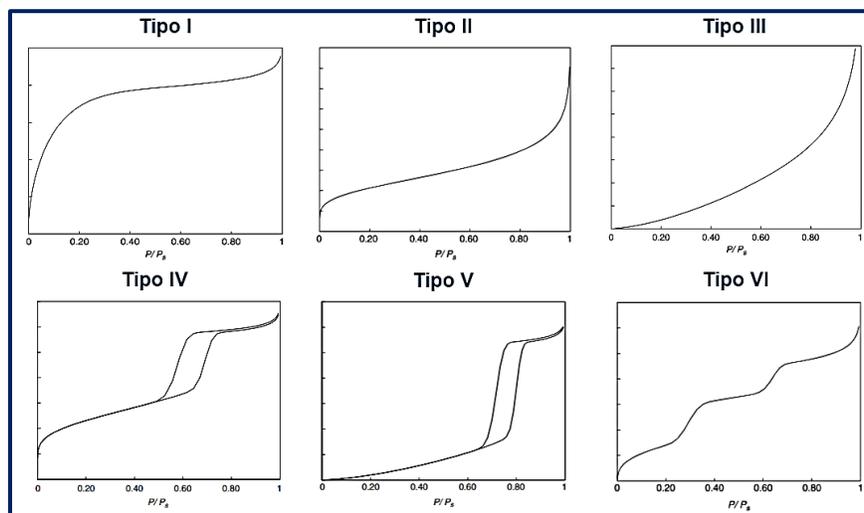


Figura 25 Tipos de isothermas de adsorción [83].

La formación de cada una de las isothermas presentadas depende de las características texturales del adsorbente analizado y de la interacción adsorbato-adsorbente. En seguida, se detalla la interpretación de cada tipo de isoterma de adsorción de acuerdo con las propiedades del material que da paso a su formación [83,84].

- Tipo I: Es característica de la fisisorción de un material cuyos poros son extremadamente finos (microporos). Se distingue por el rápido llenado de los poros a presiones bajas. Una vez llenados estos, la adsorción continúa en la superficie externa, con esto se observa que no existe una adsorción multicapa en este material. Algunos ejemplos de materiales microporosos son el carbón activado y las zeolitas.
- Tipo II: Esta isoterma es característica de materiales que no son porosos, o posiblemente macroporosos, y tienen una alta energía de adsorción. A presiones relativas bajas la formación de una monocapa es predominante mientras que a presiones relativas altas se produce una adsorción multicapa.
- Tipo III: Es una isoterma particular de materiales que no son porosos, o posiblemente macroporosos. La diferencia con la isoterma anterior radica en que en ésta se presenta una interacción adsorbato-adsorbente débil.
- Tipo IV: Pertenece a una isoterma de materiales mesoporosos. A bajas presiones relativas su comportamiento es muy similar al de sólidos



macroporosos, y a altas presiones relativas se da la formación de multicapas y la condensación capilar de nitrógeno líquido en mesoporos. Una de sus características más notables es la presencia de un ciclo de histéresis. La mayoría de los catalizadores pertenecen a esta clase de sólidos.

- Tipo V: De la misma forma que la isoterma tipo III, es característica de una interacción adsorbato-adsorbente débil, la diferencia es que esta isoterma corresponde a un material mesoporoso.
- Tipo VI: Este tipo de isoterma se atribuye a varias posibilidades, una de ellas es la existencia de múltiples tamaños de poros. Si los escalones están en el área de baja presión de la isoterma, entonces su naturaleza se debe a dos o más energías distintas de adsorción. Si por el contrario los escalones están en la parte de alta presión de la isoterma, entonces pueden deberse a pasos bruscos en la superficie adsorbida.

Los sólidos porosos pueden tener distintos tipos de poro. Estos pueden ser de tamaño regular o irregular, mientras que existen diversas geometrías de poro, como en forma de hendiduras, cilindros y espacios vacíos entre esferas sólidas. Los poros presentes en el material pueden estar cerrados (sin acceso del exterior), ciegos (con un solo acceso) o con dos accesos, y pueden estar conectados entre sí mismos, formando una red de poros, o estar aislados. Los poros se han clasificado según su tamaño [84]:

- Microporos: ≤ 2 nm.
- Mesoporos: $2 < x < 50$ nm.
- Macroporos: ≥ 50 nm.

Así como existe la clasificación de isotermas de adsorción, hay una categorización para las histéresis que presentan los diversos materiales mesoporosos. El fenómeno conocido como histéresis se forma durante el proceso de desorción, por una presión distinta, en el vaciado del contenido de los mesoporos, a la presión de llenado de éstos. Esto como consecuencia de la forma que tienen los poros en el material.



De acuerdo con la IUPAC, se reconocen cuatro tipos de histéresis. En los párrafos siguientes se describen las características de cada uno de estos tipos [83-85], mientras que en la Figura 26 se muestran sus representaciones gráficas.

- Tipo H1: Presenta líneas de adsorción-desorción prácticamente verticales y paralelas, formando un ciclo de histéresis angosto. El material que muestra este comportamiento se compone por distribuciones de poro muy angostas, como el SBA-15 (poros cilíndricos abiertos por ambos lados o cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones uniformes.
- Tipo H2: En este tipo se observa una rama de adsorción más inclinada mientras que la de desorción se mantiene vertical, dando paso a la formación de un ciclo de histéresis más ancho y una meseta más prolongada. Los poros de estos materiales tienen una distribución no bien definida, pues contienen secciones estrechas y anchas.
- Tipo H3: A diferencia de los dos primeros tipos, este no presenta una meseta en condiciones de presiones relativas altas. Además, tanto la curva de adsorción como de desorción son inclinadas. Generalmente corresponden a sólidos de agregados o aglomerados de partículas que forman poros con forma de hendidura, el tamaño y/o forma de estos no son uniformes.
- Tipo H4: Al igual que el tipo H3, no presenta meseta en condiciones de presiones relativas altas. Esta histéresis es característica de sólidos con poros en forma de hendidura donde su tamaño y/o forma son uniformes, como el carbón activado.



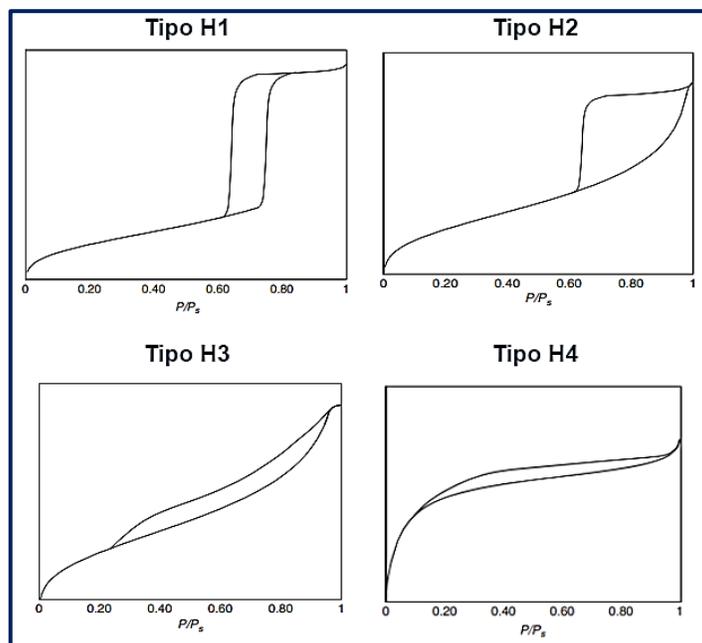


Figura 26 Tipos de histéresis [83].

Con lo expuesto anteriormente se hace notorio que la fisisorción de nitrógeno es una técnica útil para la caracterización de sólidos. Es por lo que fue utilizada en este trabajo para determinar las propiedades texturales de los materiales sintetizados (soportes y catalizadores en su estado oxidado), particularmente el área superficial específica (S_{BET}), volumen total de poros (V_p) y el diámetro de poro tanto de adsorción (D_{ads}) como de desorción (D_{des}). Todos los análisis se hicieron mediante el equipo automático 3-Flex de Micromeritics.

Antes de colocar las muestras en el equipo principal, fue necesario desgasificarlas a una temperatura de 270 °C y presión de vacío menor a 5 μmHg por 12 h, en una estación SmartPrep de Macromeritics acoplada al equipo 3-Flex, esto para asegurar que la superficie de los materiales no contuviese gases ni agua fisisorbidos durante su respectivo análisis. Posteriormente a este tratamiento, se realizó el estudio principal, lo que permitió obtener la isoterma de adsorción-desorción de N_2 de cada uno de los materiales, a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (-197.5 °C). Para determinar el área superficial de los materiales se empleó el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), mientras que la distribución de diámetro de poro de



adsorción y desorción fue obtenida por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). En cuanto al volumen total de poros, éste se estimó a una presión relativa de 0.99.

4.3.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX) y de ángulos bajos (DRX a.b)

Esta técnica es utilizada ampliamente en la caracterización de materiales ya que permite identificar cualquier fase cristalina mediante el patrón de difracción (difractograma), el cual es obtenido a través de la medición de los ángulos en los que la muestra analizada difracta un haz de rayos X de una cierta longitud de onda. La difracción de rayos X de polvos (DRX) se usa considerablemente en el campo de la catálisis heterogénea para identificar las fases cristalinas que generalmente constituyen a los catalizadores [86].

La técnica de DRX consiste en hacer pasar un haz de rayos X sobre una muestra, sabiendo que estos solo se reflejan en un cristal cuando inciden sobre él en ciertas direcciones. Un haz de rayos X es difractado en un ángulo θ cuando incide sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl). En el proceso se distinguen dos tipos de haces reflejados, los que se reflejan en la superficie del cristal y los que entran al cristal y se reflejan (rayos 1 y 2 respectivamente, en la Figura 27), estas ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector solo si llegan en interferencia constructiva. El pico que surge al representar la intensidad de aquella radiación que llega al detector frente al ángulo θ , es conocido como difractograma [87].

Para que se produzca una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ , este debe cumplir lo expresado en la siguiente ecuación, la cual corresponde a la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde:

- d Distancia interplanar de la partícula cristalina.
- n Orden de difracción (1).
- λ Longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada.
- θ Ángulo de radiación de rayos X.



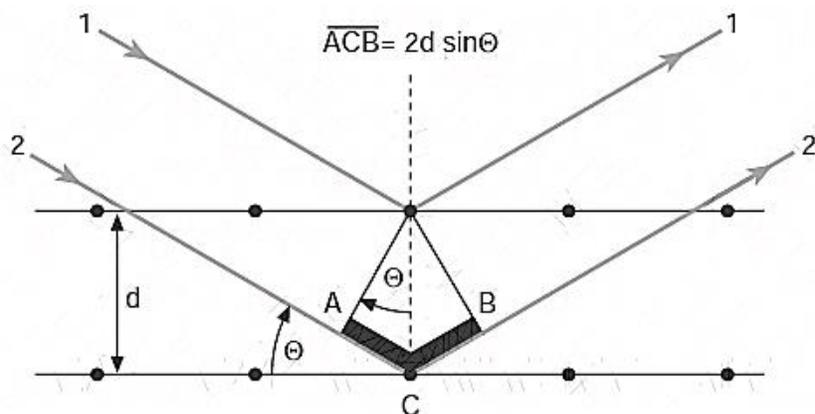


Figura 27 Deducción de la Ley de Bragg por diferencia de camino óptico [87].

Cada plano de átomos genera un pico de difracción en un ángulo θ específico. La posición de cada pico en un difractograma proporciona la distancia interplanar d_{hkl} entre los planos atómicos del cristal, mientras que la intensidad del pico se asocia a los átomos presentes y a su ubicación en los planos atómicos [88]. Esta información que proporciona la técnica es por lo que se utiliza en la caracterización de catalizadores.

A partir de los datos de las anchuras de los picos de difracción de rayos X de polvos, es posible estimar el tamaño promedio de las partículas cristalinas con el uso de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos\theta}$$

Donde:

- D Tamaño promedio de la partícula cristalina.
- k Constante de Scherrer.
- λ Longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada.
- β Anchura del pico medido en radianes.
- θ Ángulo de radiación de rayos X.

En el presente trabajo, la técnica de difracción de rayos X de polvos fue empleada para generar los difractogramas tanto de soportes como de catalizadores oxidados, con el fin de conocer el sistema cristalino, la naturaleza de los átomos y su posición



en la red cristalina, obteniendo finalmente información tridimensional de la estructura interna del cristal. El intervalo de ángulos fue de $3-80^\circ$ (2θ) en un difractómetro SIEMENS D500.

En cuanto a la técnica de difracción de rayos X de ángulos bajos, el fundamento teórico es el mismo que el de la técnica antes mencionada, solo que los ángulos de incidencia del haz de rayos X tienen un rango diferente. Para esta técnica el análisis se llevó a cabo en un intervalo de ángulos de incidencia más bajo, entre $0.6-10^\circ$ (2θ). Siendo el difractómetro de rayos X Advance D8 Bruker el que se empleó para obtener los difractogramas de soportes y catalizadores oxidados.

A través de la difracción de rayos X de ángulos bajos fue posible determinar la distancia existente entre los planos (100), (110) y (200), que conforman el arreglo de poros hexagonal de los materiales nanoestructurados, como el SBA-15. Tales valores fueron estimados utilizando la ecuación correspondiente a la Ley de Bragg que se presentó con anterioridad. Por lo tanto la técnica permitió analizar si los soportes y catalizadores oxidados poseen un ordenamiento en la estructura porosa del soporte mismo y si este se conserva tras la síntesis de los catalizadores de NiMo.

4.3.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-vis)

La espectroscopía de reflectancia difusa es una técnica que está basada en el reflejo de la luz, con longitud de onda ultravioleta (UV) y visible, por la incidencia de esta en una muestra en polvo de algún material. Al ser irradiado con tal radiación electromagnética, parte de la energía es absorbida por los átomos y moléculas que integran al material, provocando un paso del estado fundamental (más baja energía) a un estado excitado (mayor energía). La energía no absorbida por la muestra es dispersada y posteriormente captada por una esfera de integración para detectarla [87,89].

La ecuación de transferencia de radiación es la ecuación básica para describir la reflectancia difusa de una muestra, la expresión original fue simplificada por Kubelka y Munk, quienes introdujeron consideraciones relacionadas a las condiciones



experimentales [89]. Generando un modelo que permite relacionar una radiación absorbida aparente (k) y una radiación dispersada aparente (s) con la radiación reflejada por el analito, como se detalla en la siguiente ecuación:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s}$$

En la expresión R corresponde a la reflectancia absoluta de la muestra, que es simplemente la radiación incidente que fue reflejada.

Un hecho importante sobre la técnica es que en el momento en que una parte de la energía emitida de cierta frecuencia se absorbe, la intensidad de la radiación dispersada disminuye, lo cual es de gran relevancia para la identificación de los compuestos presentes en la muestra de análisis.

En este trabajo se utilizó la técnica de DRS para conocer la coordinación y aglomeración de las especies metálicas presentes en los catalizadores calcinados y en los soportes modificados con óxido de niobio. Para obtener los espectros de reflectancia difusa se utilizó un espectrofotómetro Cary Varian 100.

4.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

Mediante la técnica de reducción a temperatura programada es posible determinar la cantidad de especies reducibles que se encuentren en la superficie de los catalizadores, así como la temperatura en la que sucede la reducción de cada una de éstas. Al final se obtienen los perfiles de reducción (termogramas), donde cada uno de los picos presentes corresponde a la reducción de una cierta especie química, en tanto que el área bajo la curva está relacionada con el consumo de H_2 experimental para reducir a la especie en cuestión.

Durante la reducción a temperatura programada el material a caracterizar es expuesto a un flujo de una mezcla reductora compuesta por gases (típicamente con una pequeña fracción de hidrógeno en un gas inerte de arrastre, como nitrógeno o argón) mientras la temperatura aumenta linealmente con el tiempo. El consumo de hidrógeno ya sea por adsorción o reacción, es determinado a través del monitoreo

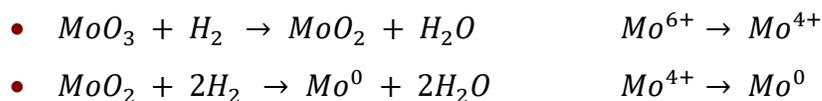


de la composición en la línea correspondiente a la mezcla de gases, aguas abajo de la celda de reacción [90].

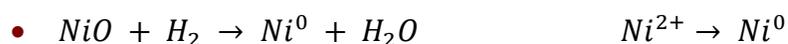
Para realizar el análisis de las muestras utilizando esta técnica fue necesario pre-tratarlas mediante su calcinación a 400 °C por dos horas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, esto para asegurar la eliminación de humedad o de residuos presentes en la superficie de los materiales catalíticos. Posteriormente se situaron 0.05 g de la muestra en un reactor de cuarzo en forma de U. La temperatura del sistema se elevó desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, mientras que el flujo de la mezcla de gases hidrógeno/argón (10 % v/v de H₂) fue de 50 mL/min. El equipo utilizado fue un AutoChem II 2920 de Micromeritics, equipado con detector de conductividad térmica.

Los catalizadores sintetizados en este trabajo presentan dos etapas de reducción para las especies de Mo⁶⁺ y una etapa de reducción para la especie Ni²⁺. Las ecuaciones de reacciones de reducción se muestran a continuación:

Reducción de MoO₃:



Reducción de NiO:



Con el uso de estas ecuaciones es posible determinar el consumo de hidrógeno teórico para la completa reducción de cada especie química integrada en los catalizadores desarrollados.

4.3.5 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

En el campo de la catálisis heterogénea esta técnica es bastante aplicada para la caracterización de los sitios ácidos en los catalizadores sintetizados, puesto que la molécula de amoníaco es una sonda sensible a la presencia de sitios ácidos de ambos tipos: de Lewis y de Brønsted. La desorción a temperatura programada es



una herramienta indispensable para la evaluación no solo de la cantidad sino también de la fuerza de los sitios ácidos de un catalizador así como para la comprensión de los mecanismos de reacciones catalíticas que involucran los fenómenos de adsorción, reacción en la superficie y desorción [91]. Cuando es empleado NH_3 como gas-adsorbato, se evalúa la acidez de los catalizadores sólidos sin selectividad alguna, ya que se valoran sitios ácidos de cualquier fuerza y tipo [92].

En una caracterización típica con esta técnica, inicialmente se coloca una pequeña cantidad de catalizador (pre-tratado) en un reactor. Después se hace fluir una mezcla de gas inerte con un gas de reacción (amoníaco) hacia la cama catalítica, donde se adsorbe el gas de reacción sobre la superficie del catalizador. Después de una purga, el equipo comienza a calentar el sistema a una velocidad de calentamiento lineal bajo un determinado flujo de gas portador. El cambio del gas de reacción que se desorbe de la superficie del catalizador, por el calentamiento del sistema, se monitorea a través de un detector en función de la temperatura [91].

Los catalizadores de HDS sintetizados fueron caracterizados por medio de la técnica de TPD- NH_3 buscando determinar la cantidad de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted que poseen. Para ello, los materiales fueron pre-tratados con una calcinación a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por dos horas y una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. En el reactor se colocaron 0.05 g del catalizador a analizar, el proceso de adsorción de NH_3 procedió a $120\text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de mezcla de gases NH_3/He ($10/90\text{ \%mol}$, $20\text{ mL}/\text{min}$) por 30 minutos. En tanto que la desorción fue desde los $120\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $500\text{ }^\circ\text{C}$ con rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Los sitios ácidos de cada uno de los catalizadores fueron categorizados en sitios ácidos débiles, de fuerza media y fuertes. Los primeros corresponden al área bajo la curva en el intervalo de temperatura entre $100\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$, los siguientes sitios ácidos conciernen al intervalo de $200\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$, y por último los sitios ácidos fuertes son aquellos en los que las moléculas de NH_3 necesitan una temperatura mayor a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para lograr ser desorbidas de la superficie del catalizador. El equipo que se



ocupó para realizar estos análisis fue un AutoChem II 2920 de Micromeritics con detector de conductividad térmica.

4.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica bastante importante cuando se requiere caracterizar materiales catalíticos. Permite obtener imágenes de la superficie (morfología) de la muestra así como su composición relativa, esto lo consigue a través de la interacción entre un haz de electrones enfocado y el sólido en cuestión [93].

El proceso que se desarrolla para obtener la información de la morfología comienza con la generación de un haz de electrones de alta energía a partir del dispositivo integrado al microscopio, conocido como filamento. Este haz es acelerado y luego colimado por una serie de lentes electrónicas hasta ser focalizado sobre la superficie de la muestra, donde el haz reacciona provocando la producción de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos [93]. Posteriormente estas señales son procesadas por los respectivos detectores para la generación de la imagen, la cual se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de superficie de la muestra.

El análisis elemental es otra parte esencial de esta técnica, por medio de este es posible conocer la concentración de cada uno de los elementos que integran a los catalizadores. Para determinar la composición de los materiales, se empleó la espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX), que permite obtener la información necesaria mediante la interacción entre la muestra y el haz de rayos X. Ya que ninguno de los elementos químicos posee el mismo espectro de emisión de rayos X, es posible diferenciar y medir su concentración en la muestra, solo si ésta es superior al 1 % [93,94].

Las imágenes de SEM del análisis de catalizadores y soportes fueron generadas utilizando el microscopio electrónico de barrido JEOL 5900 LV, en tanto que el análisis elemental fue realizado por un microanalizador (OXFORD ISIS) integrado al equipo principal antes mencionado.



4.3.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

En la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, un haz de electrones es transmitido hacia la muestra a analizar, esta acción genera dos o más haces de patrones de difracción tras la interacción generada, los cuales se recombinan para formar una imagen en la que existe un fino detalle a nivel atómico [95]. La colisión entre el haz de electrones de alta intensidad y la muestra permite obtener un patrón de difracción característico, debido a que este se encuentra ampliamente relacionado con la propia naturaleza del espécimen en cuestión (grosor y tipo de átomos) [96].

Esta técnica fue utilizada para caracterizar los catalizadores en su forma sulfurada, lo que permitió conocer la morfología y distribución de la fase activa. Se analizaron cerca de 400 cristales de fase activa (MoS_2) por cada catalizador caracterizado, de los cuales se determinó su longitud y número de pilas presentes. El equipo con el que se caracterizaron los materiales fue un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

Tras obtener los valores de longitud (L_i) y número de pilas (N_i) de cada uno de los cristales de MoS_2 de todos los catalizadores sulfurados, se calculó la fracción de átomos de Mo (f_{Mo}) catalíticamente activa para la HDS del 4,6-DMDBT, así como el grado de apilamiento promedio (N) por catalizador [97]. Los cálculos se realizaron empleando las siguientes ecuaciones:

$$n_i = \frac{L_i}{6.4} + 0.5 \qquad f_{\text{Mo}} = \frac{\sum_{i=1}^t 6n_i - 6}{\sum_{i=1}^t 3n_i^2 - 3n_i + 1} \qquad N = \frac{\sum_{i=1}^t m_i N_i}{\sum_{i=1}^t m_i}$$

Donde:

- L_i Longitud de un cristal de MoS_2 .
- n_i Número de átomos Mo a lo largo de una losa de fase activa.
- t Número de cristales MoS_2 visualizados en las micrografías.
- N Número de losas por pila (apilamiento promedio).
- m_i, N_i Cantidad de cristales, con cierto número de losas.



4.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

El desempeño catalítico de los catalizadores de NiMo sintetizados fue evaluado en la reacción de hidrodesulfuración del compuesto 4,6-dimetildibenzotiofeno. Los reactivos requeridos para llevar a cabo esta evaluación fueron: hexadecano ($C_{16}H_{34}$, 99 %, Sigma-Aldrich) como disolvente y 4,6-DMDBT ($C_{14}H_{12}S$, 97 %, Sigma-Aldrich) como molécula sulfurada de análisis. Para ejecutar este estudio, primeramente se efectuó el proceso de activación de los materiales catalíticos y posteriormente la reacción catalítica.

4.4.1 Activación de los catalizadores

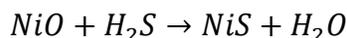
La activación de los catalizadores es el proceso en el cual se forman las especies sulfuradas “NiMoS”, que son especies activas para la reacción de HDS. El sistema utilizado para este proceso fue un sistema continuo, integrado por un reactor en forma de “U” hecho con vidrio. Primero se colocaron 0.15 g del catalizador a sulfurar en el reactor, y se hizo fluir N_2 mientras la temperatura incrementaba hasta los 150 °C. Una vez que el sistema llegó a esta temperatura, el flujo de N_2 se cambió por un flujo de 15 mL/min de la mezcla de gases: H_2S/H_2 (15 % v/v de H_2S). El sistema operó con ese flujo por 4 h y una temperatura de 400 °C, obteniendo finalmente los catalizadores activados y listos para la reacción principal.



Figura 28 Reactor utilizado para la sulfuración de los catalizadores. Izquierda: Catalizador oxidado. Derecha: Catalizador sulfurado (activado).



Las reacciones químicas que ocurren durante este proceso de activación de los catalizadores corresponden a la reducción y sulfuración de las especies metálicas de Mo y sulfuración de las especies de Ni. En seguida se detallan tales reacciones:



4.4.2 Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno

En un reactor tipo batch (Parr) de 300 mL de volumen, se introdujeron 40 mL de la disolución de 4,6-DMDBT (500 ppm de S) en hexadecano junto con 0.15 g de catalizador en su estado sulfurado. Posteriormente el reactor se equipó con agitación continua, un calentador eléctrico y un intercambiador de calor.

Las condiciones de reacción establecidas fueron: temperatura de 300 °C, atmósfera de H₂ con presión de 7.3 MPa y un tiempo de reacción de 8 horas. Para monitorear el avance de la reacción se tomaron muestras del reactor cada hora. Las muestras obtenidas se recolectaron en su vial respectivo para después analizarlas en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies GC 6890, con el fin de conocer la composición de reactivos y productos a través de su tiempo de retención.

La información procesada por el cromatógrafo de gases sirvió para calcular la conversión en los intervalos de tiempo de reacción establecidos. Para determinar la conversión de la reacción se usó la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión 4,6-DMDBT (\%)} = \frac{[4,6\text{-DMDBT}]_0 - [4,6\text{-DMDBT}]_t}{[4,6\text{-DMDBT}]_0} * 100\%$$

Donde:

- $[4,6\text{-DMDBT}]_0$ Es la concentración inicial del 4,6-DMDBT
- $[4,6\text{-DMDBT}]_t$ Es la concentración del 4,6-DMDBT al tiempo de reacción t
- t Tiempo de muestreo

Por otro lado, se determinó la relación entre las dos rutas de hidrodesulfuración existentes (HID/DSD), que concierne al cociente entre la suma de los productos



obtenidos por HID y del producto generado por DSD, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\text{Relación de rutas} = \frac{THDMDBT+HHDMDBT+MCHT+DMDCH}{DMBF}$$

La relación de las rutas de reacción se realizó para contar con un criterio en cuanto a la selectividad de todos los catalizadores sintetizados en este trabajo.

En tanto que para determinar los valores de las constantes de velocidad de reacción (k) se empleó el método integral. En este método se supuso que el orden de reacción con respecto al reactivo 4,6-DMDBT es de 1, mientras que con respecto al H₂ se asignó un pseudo-orden 0 debido a la gran concentración de este reactivo en el reactor (concentración en exceso). Posteriormente, se integró la ecuación de velocidad, se graficó el $-\ln(1-X_{4,6-DMDBT})$ en función del tiempo de reacción, obteniendo la pendiente de cada recta que corresponde al valor de la constante de velocidad de reacción de pseudo-primer orden.

En el anexo A se detalla más sobre el planteamiento de la ecuación de velocidad de reacción, así como del cálculo de las constantes de velocidad.



5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se exhiben los resultados obtenidos en la caracterización tanto de los soportes SBA-15 modificados con óxido niobio como de los catalizadores NiMo sintetizados para el desarrollo de este trabajo de investigación. Los resultados de la evaluación de actividad catalítica también se muestran en este apartado.

5.1- CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES OXIDADOS

5.1.1 Fisisorción de nitrógeno

Mediante la fisisorción de nitrógeno fue posible conocer las propiedades texturales de soportes y catalizadores en su estado oxidado. En la Figura 29 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de estos materiales. Se observa que todas las isotermas corresponden, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, a isotermas de tipo IV mientras que su ciclo de histéresis es del tipo H1, es decir, se trata de materiales mesoporosos con poros cilíndricos de tamaño uniforme. Estas características concuerdan satisfactoriamente con la naturaleza del soporte SBA-15 utilizado.

El hecho de que las isotermas de adsorción-desorción de los soportes modificados y de los catalizadores tengan la misma forma que la del soporte SBA-15 puro, nos permite confirmar que a pesar de la incorporación de los óxidos metálicos de niobio, níquel y molibdeno, respectivamente, la estructura porosa del soporte se conserva. Sin embargo, se nota una considerable disminución en el volumen de N_2 adsorbido por los materiales, consecuencia de la incorporación de estos óxidos al soporte.

Al analizar las isotermas pertenecientes a los soportes, se visualiza que con el aumento de la carga incorporada de óxido de niobio (Nb_2O_5) al SBA-15 puro, el volumen adsorbido de N_2 disminuye gradualmente en los nuevos materiales. Resultando ser el SNb6, que tiene más óxido de niobio incorporado, el soporte que



adsorbió la menor cantidad de N_2 . Esta tendencia lógica, aún se mantiene después de la formación de los catalizadores de NiMo.

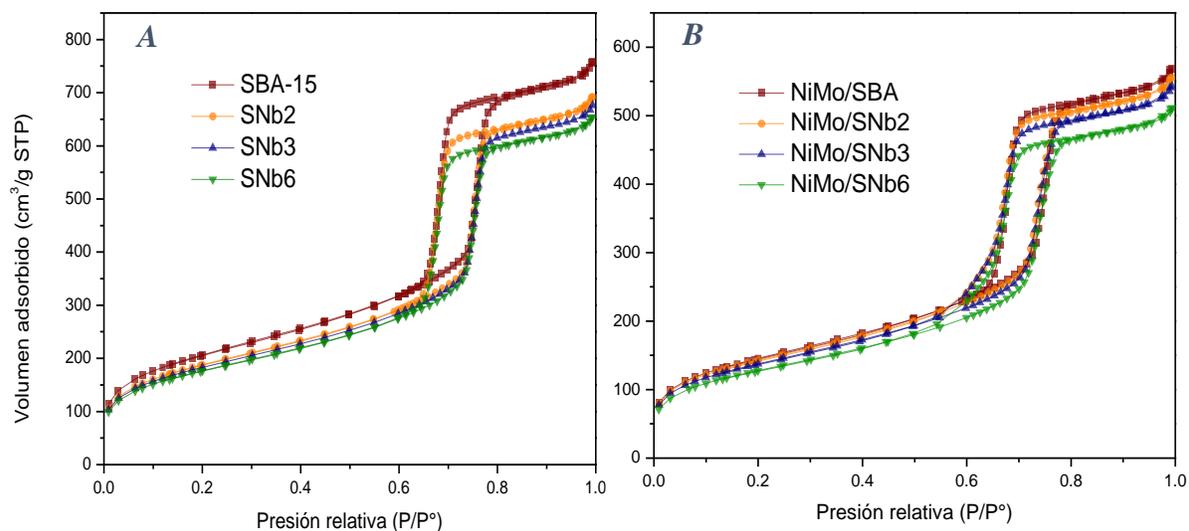


Figura 29 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales sintetizados. A) Soporte SBA-15 puro y soportes modificados con Nb_2O_5 . B) Catalizadores de NiMo.

Además se obtuvieron las distribuciones de tamaño de poro (diámetros) tanto de adsorción como de desorción para todos los materiales. En el caso de los soportes, se observa en la Figura 30 que la distribución de tamaño de poros de adsorción es uniforme y se centra entre 77 y 97 Å mientras que, en el caso de la desorción, los diámetros de poros se encuentran entre 60 y 72 Å.

Los diámetros de poro reportados en este trabajo corresponden al valor máximo de las gráficas mostradas en la Figura 30. En la distribución de tamaño de poro de adsorción de los soportes se notan algunos picos cercanos al valor máximo, indicando la existencia de una pequeña irregularidad en el interior de los poros, en cambio, en la de desorción no se presenta este hecho. A pesar de esto, las distribuciones de tamaño de poro de los soportes son consideradas monomodales.



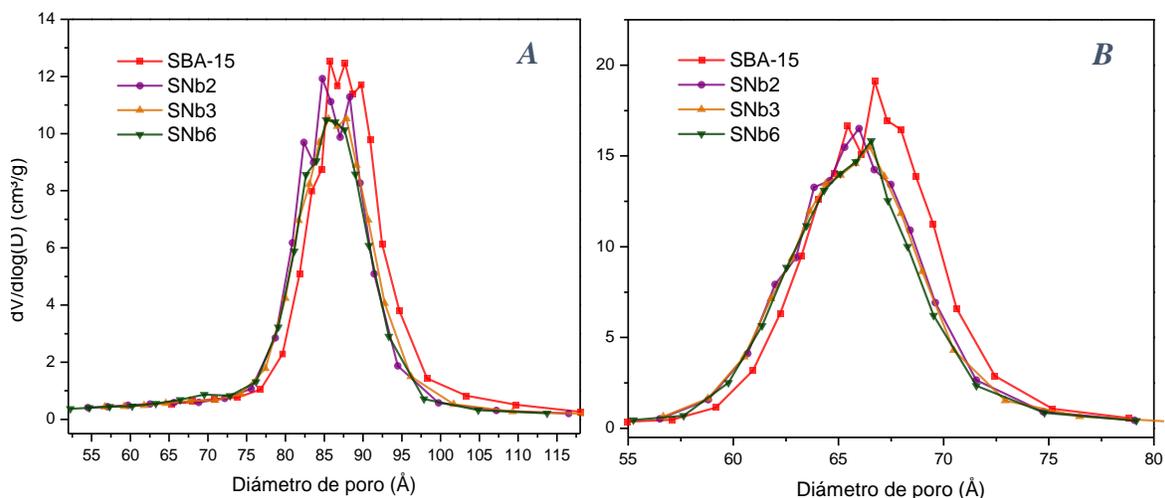


Figura 30 Distribuciones de tamaño de poro de los soportes. A) Adsorción. B) Desorción.

Las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores se ilustran en la Figura 31. En éstas se visualiza que el tamaño de poro de adsorción disminuye ligeramente con la incorporación de los metales NiMo a los soportes, esto es más notable en los catalizadores modificados con óxido de niobio. Por otro lado, en la distribución de tamaños de poro de desorción no es tan perceptible tal condición. Al igual que las distribuciones de tamaño de poro de los soportes, los de catalizadores también son monomodales.

Un aspecto importante de la comparación entre las distribuciones de tamaño de poro de soportes y catalizadores es la notable disminución en la intensidad de la señal principal. Esto se atribuye al depósito de los óxidos de Ni y Mo, los cuales provocaron un aumento en la densidad de las paredes de la estructura. En cuanto a los soportes SBA-15 modificados con el óxido de niobio, este fenómeno también es apreciable, aunque en menor medida.



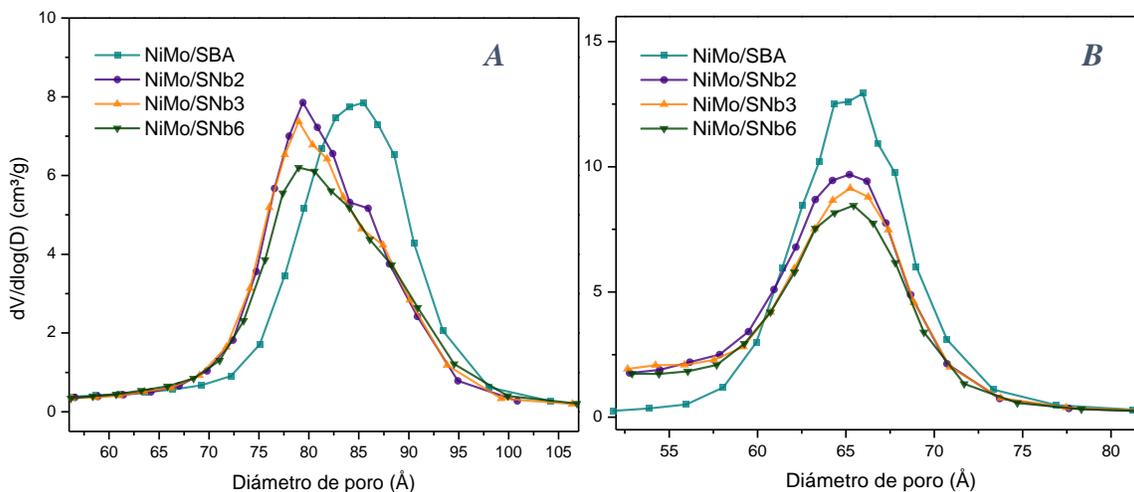


Figura 31 Distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores. A) Adsorción. B) Desorción.

Las propiedades texturales de soportes y catalizadores derivadas de los resultados de fisisorción de nitrógeno se enlistan en la Tabla 5. Para cada material se obtuvo el área superficial (S_{BET}), volumen total de poros (V_p), diámetro de poro de adsorción (D_{ads}) y de desorción (D_{des}). Se observa que el área superficial del material de partida (SBA-15) es superior a los $700 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que su volumen de poros es de $1.16 \text{ cm}^3/\text{g}$. Lo destacable es que ambas propiedades del soporte disminuyen conforme se añaden los diferentes metales.

Con la primera impregnación, correspondiente a la incorporación de óxido de niobio, el área superficial del soporte de sílice se reduce hasta cerca de un 15 %, esto es con la mayor carga del Nb_2O_5 añadido (6.7 %). Al mismo tiempo, el volumen de poros presenta una reducción del 14 %. Pasando a analizar la modificación de estas propiedades al incorporar los dos últimos óxidos metálicos (MoO_3 y NiO), el área superficial termina reduciéndose un 38 % y el volumen de poros un 33 %. Todas estas disminuciones se atribuyen a la aglomeración de los óxidos metálicos que se establecieron dentro de los poros del soporte.



Tabla 5 Propiedades texturales de soportes y catalizadores.

Muestra	S_{BET} [m²/g]	V_p [cm³/g]	D_{ads} [Å]	D_{des} [Å]
SBA-15	721	1.16	86	67
SNb2	655	1.06	85	66
SNb3	638	1.04	86	66
SNb6	616	1.00	85	66
NiMo/SBA	510	0.87	85	66
NiMo/SNb2	501	0.85	79	65
NiMo/SNb3	482	0.83	80	65
NiMo/SNb6	448	0.78	79	65

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

Los patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de los materiales desarrollados se presentan en la Figura 32. Estos difractogramas fueron obtenidos para verificar el arreglo de poros bidimensional de los materiales, es decir, analizar si la estructura ordenada de poros del soporte SBA-15 sufre alguna modificación con la incorporación de los óxidos de niobio, de níquel y de molibdeno.

El soporte SBA-15 posee tres reflexiones características debido a la simetría hexagonal de los poros cilíndricos (p6mm). La primera es una señal muy intensa y las otras dos son de menor intensidad [71]. Estas reflexiones se localizan en las siguientes posiciones: 0.8°, 1.5° y 1.7° (2θ), asignadas a los planos (100), (110) y (200), respectivamente. En los difractogramas correspondientes a los soportes, se observa que la incorporación de las diferentes cargas de óxido de niobio al SBA-15 no modifica la existencia de las tres reflexiones particulares. Sólo se percibe un muy ligero desplazamiento de las reflexiones a ángulos 2θ mayores.

En tanto que los difractogramas de los catalizadores también exhiben estas tres reflexiones características, indicando que la estructura de poros hexagonal del soporte no sufrió una perturbación debido a la impregnación incipiente de los



precursores de óxidos de Ni y de Mo. Al igual que en el caso de la adición de óxido de niobio, se nota un nuevo y mínimo desplazamiento de algunas reflexiones hacia ángulos 2θ un poco más grandes.

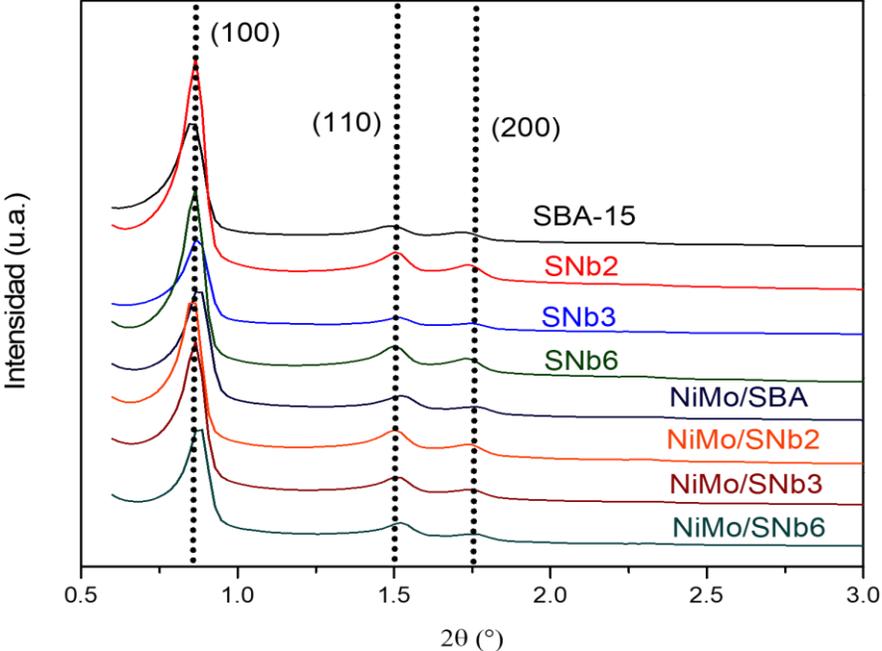


Figura 32 Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de soportes y catalizadores.

Utilizando los resultados de la caracterización de los materiales por medio de la fisisorción de N_2 y de la difracción de rayos X de ángulos bajos, se calculó el parámetro de celda (a_0) y el espesor de pared (δ) de soportes y catalizadores. Para ello se empleó la Ley de Bragg y la siguiente ecuación que relaciona la distancia interplanar (d) de un sistema hexagonal con los parámetros de celda (a , c) del mismo sistema y los índices de Miller (hkl):

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

Al utilizar el plano (100) la expresión anterior se simplifica, obteniendo:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$



Para calcular el espesor de pared de los materiales se utilizó el parámetro de celda ya calculado y el diámetro de poro determinado por la técnica de fisisorción de N₂, como se detalla en la siguiente expresión:

$$\delta = a_0 - D_{ads}$$

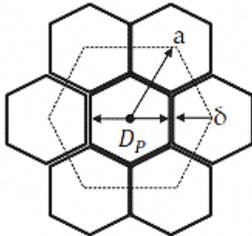


Figura 33 Diámetro de poro, parámetro de celda y espesor de pared de una estructura de poros hexagonal.

A continuación en la Tabla 6, se presentan los resultados correspondientes a los cálculos de la distancia interplanar, parámetro de celda y espesor de pared de soportes y catalizadores.

Tabla 6 Parámetros de las estructuras de los materiales sintetizados.

Material	°2θ	d ₁₀₀ [Å]	a ₀ [Å]	δ [Å]
SBA-15	0.86	103	119	33
SNb2	0.87	102	118	33
SNb3	0.87	102	118	32
SNb6	0.87	102	118	33
NiMo/SBA	0.87	102	118	33
NiMo/SNb2	0.87	102	118	39
NiMo/SNb3	0.87	102	118	38
NiMo/SNb6	0.89	100	115	36

De acuerdo con los resultados mostrados anteriormente, se aprecia que el haber agregado el óxido de niobio a la estructura del soporte SBA-15 no repercutió en las propiedades originales de este material. Sin embargo, los soportes modificados

mostraron un aumento en el espesor de pared cuando se incorporaron los óxidos metálicos (MoO_3 y NiO) para la formación de los catalizadores. Hecho que confirma el depósito de los óxidos metálicos en el interior de los mesoporos del soporte.

5.1.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

En la Figura 34 se exponen los difractogramas de rayos X de polvos del soporte SBA-15 y de los soportes modificados con óxido de niobio. En todos los patrones de difracción mostrados se observa la presencia de una banda ancha en el intervalo de $15\text{-}30^\circ$ en la escala 2θ , señal que es atribuida a la sílice amorfa del soporte SBA-15 [71]. Además es muy notable que los patrones de difracción de los soportes modificados con Nb_2O_5 son prácticamente iguales al del soporte de partida.

El acontecimiento anterior significa que las partículas de la fase cristalina correspondiente al óxido de niobio incorporado al soporte tienen un tamaño menor a 5 nm, dado que no es apreciable ninguna señal de éste en los difractogramas. Esto también alude una correcta dispersión del óxido de niobio en los mesoporos del SBA-15, incluso para el material con mayor carga.

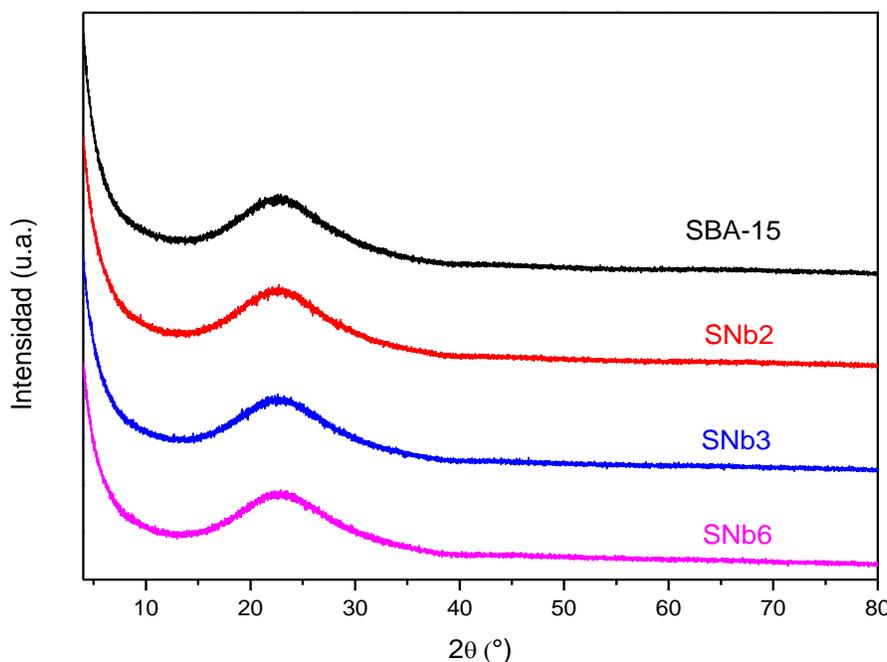


Figura 34 Patrones de difracción de rayos X de polvos de los soportes sintetizados.



Por otro lado, los difractogramas de los catalizadores de NiMo además de mantener la banda ancha característica del soporte, presentan una pequeña señal situada sobre la señal anterior, como se aprecia en la Figura 35. De acuerdo con la información disponible a través de la consulta de la librería JCPDS-IDDC [98], esta señal identificada en el ángulo 26.7 de la escala 2θ , concierne al plano (220) de la fase cristalina de NiMoO_4 (*). Su tarjeta (PDF 45-0142) se adjunta en el Anexo B. En los difractogramas se aprecia que tal señal disminuye cuando se le incorpora Nb_2O_5 al catalizador de referencia, sin embargo a medida que el contenido de óxido de niobio aumenta, la señal se intensifica.

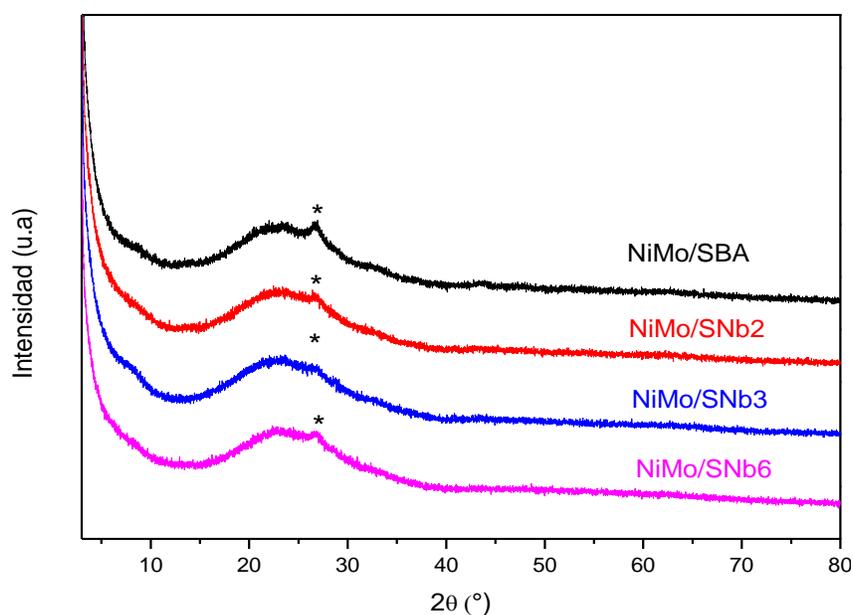


Figura 35 Patrones de difracción de rayos X de polvos de catalizadores.

Mediante la ecuación de Scherrer presentada en la sección 4.3.2 y los datos obtenidos de los difractogramas de los catalizadores, se estimaron los tamaños de cristal del NiMoO_4 identificado anteriormente, los resultados se encuentran en la Tabla 7. La relación existente entre el ancho del pico de la señal y el tamaño de cristal es inversamente proporcional, de este modo la incorporación de Nb_2O_5 resultó en una ligera disminución del tamaño de cristal de la fase NiMoO_4 en la muestra NiMo/SNb6 comparado con el del catalizador no dopado. Para los catalizadores NiMo/SNb2 y NiMo/SNb3 no se pudo determinar el tamaño de cristal debido a la baja resolución de la señal localizada en 26.7° (2θ).



Tabla 7 Tamaños de cristal de la fase identificada.

Catalizador	Señal $I_{m\acute{a}x}$ 2θ (°)	FWHM 2θ (°)	Tamaño de cristal (nm)
NiMo/SBA	26.8	0.77	12.6
NiMo/SNb6	26.6	0.89	10.6

5.1.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

Esta técnica se requirió para determinar la coordinación y aglomeración de los cationes metálicos en los soportes y los catalizadores calcinados, es decir, en los óxidos de Ni^{2+} , Mo^{6+} y Nb^{5+} . En la Figura 36 se presentan los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los soportes, donde se observan dos señales para los materiales modificados con Nb_2O_5 y una para el soporte de sílice puro. Sin embargo, la señal menos intensa entre 210-225 nm se atribuye a irregularidades del equipo utilizado (blanco). En tanto que la señal más intensa con el máximo en 239-241 nm corresponde a la transferencia de carga del ligando al metal ($O^{2-} \rightarrow Nb^{5+}$), de niobio en coordinación tetraédrica [99,100].

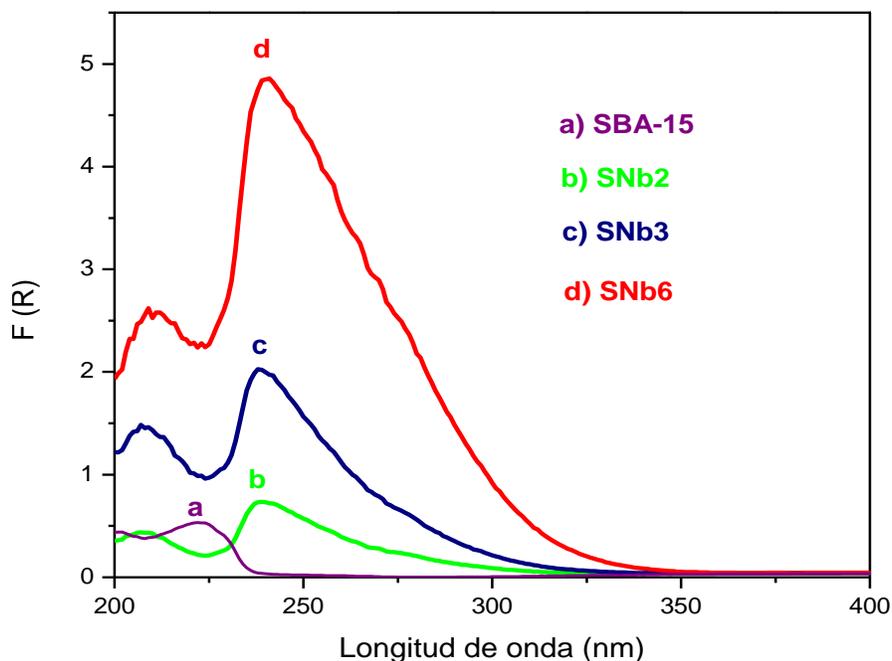


Figura 36 Espectros de reflectancia difusa de soportes en la región de UV-vis.



Por otra parte, en los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores (Figura 37), se observa la presencia de la banda de absorción característica del óxido de molibdeno. En la literatura se ha reportado que dicha banda concierne a la transferencia de carga entre el ligando O^{2-} y el metal Mo^{6+} . La ubicación precisa de esta banda proporciona información sobre el tipo de coordinación de las especies de molibdeno presentes en los materiales catalíticos y su grado de aglomeración [101].

De esto modo se han identificado dos tipos de especies de Mo^{6+} [102]:

- Especies aisladas de Mo^{6+} en coordinación tetraédrica (Td) u octaédrica (Oh), que muestran una señal en el intervalo de longitud de onda de 260-280 nm.
- Especies poliméricas de Mo^{6+} en coordinación octaédrica (Oh), las cuales presentan una señal a una longitud de onda entre 260 y 320 nm.
- Además ambas especies (Td y Oh) manifiestan una segunda absorción cerca de los 230 nm.

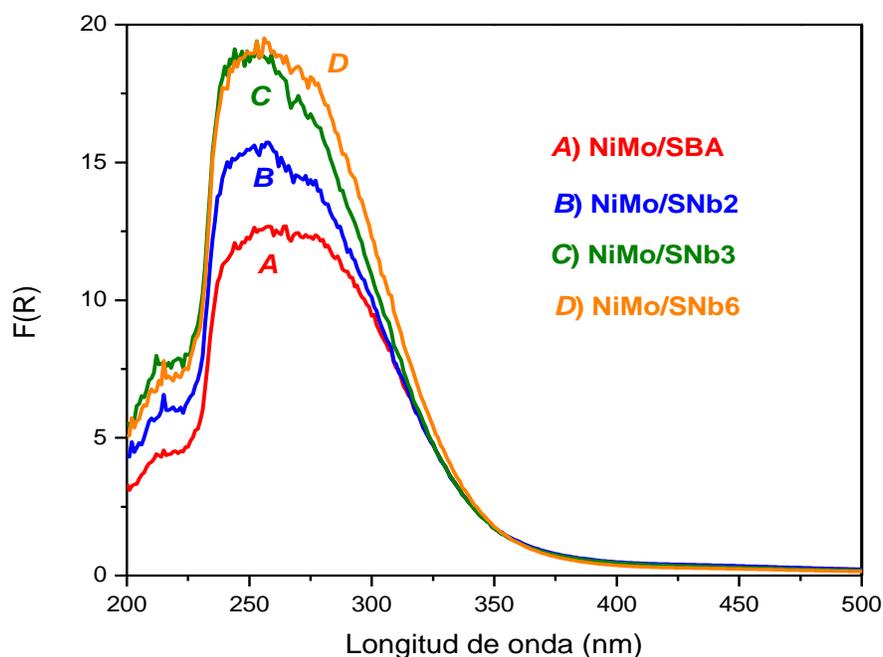


Figura 37 Espectros de reflectancia difusa de catalizadores en la región de UV-vis.



En todos los espectros de los catalizadores sintetizados para este trabajo es apreciable la existencia de dos bandas de absorción en longitudes de onda mayores a 230 nm, la señal observada antes de tal longitud de onda ha sido asociada a defectos del equipo manejado.

La primera banda de absorción se encuentra aproximadamente entre los 230-270 nm, señal que puede ser atribuible a la presencia de especies aisladas de Mo en coordinación tetraédrica (como $[\text{MoO}_4]^{2-}$), al igual que especies aisladas de Mo^{6+} en coordinación octaédrica. Mientras que la segunda banda de absorción, presente en el intervalo de 270 a 300 nm, puede relacionarse con la existencia de especies de Mo oxidado en coordinación octaédrica con diferentes grados de aglomeración (como $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$).

Por su parte, la impregnación de Nb_2O_5 al soporte SBA-15 de sílice radica en una tenue disminución de la cantidad de especies poliméricas de Mo en coordinación octaédrica conforme el porcentaje incorporado de óxido de niobio es mayor. Hecho que es apreciable al comparar la intensidad de la banda de absorción de especies aisladas de Mo (Oh) con la intensidad de la banda de absorción correspondiente a especies poliméricas de Mo (Oh), en cada uno de los materiales catalíticos.

Asimismo se calcularon las energías de borde de absorción (E_g) de los catalizadores para tener presente el grado de dispersión de las especies Mo^{6+} sobre su respectivo soporte. Esto es posible debido a la relación existente entre ambas características: mientras mayor es la energía de borde, la dispersión de las especies en cuestión es más alta [102]. En la Tabla 8 se enlistan los resultados pertenecientes a los cálculos de energía de borde de los catalizadores mientras que en el Anexo D se encuentra un ejemplo de dichos cálculos.



Tabla 8 Energía de borde de absorción de catalizadores.

Catalizador	Eg [eV]
NiMo/SBA	3.53
NiMo/SNb2	3.67
NiMo/SNb3	3.83
NiMo/SNb6	3.75

Los catalizadores que tienen como soporte materiales SBA-15 modificados con Nb₂O₅ mostraron una energía de borde ligeramente mayor que la del catalizador no dopado, es decir, la incorporación de Nb₂O₅ parece mejorar la dispersión de las especies oxidadas de Mo. Sin embargo, se nota que con el mayor porcentaje de Nb₂O₅ impregnado en el soporte del catalizador se reduce esta mejora. Por lo tanto, el catalizador con mejor dispersión fue NiMo/SNb3 y el catalizador NiMo/SBA resultó con la mayor aglomeración de especies de MoO₃. Estos resultados concuerdan con aquellos obtenidos por DRX de polvos presentados y descritos anteriormente.

5.1.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

En la comunidad científica es bien conocido que la temperatura de reducción de los catalizadores de HDS compuestos por óxido de molibdeno está relacionada con el tipo de especies de Mo presentes. Esto debido a que la temperatura de reducción depende de las especies (octaédricas o tetraédricas) de Mo⁶⁺, así como de su grado de aglomeración. Las especies octaédricas de molibdeno oxidado se reducen a una temperatura relativamente baja, entre 200 y 600 °C. A esta temperatura se lleva a cabo la primera etapa de reducción de las especies octaédricas (Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺). Por otro lado, la primera etapa de reducción de especies Mo en coordinación tetraédrica ocurre entre 600 y 1000 °C, al igual que la segunda etapa de reducción de las especies octaédricas (Mo⁴⁺ → Mo⁰) [102].

Los termogramas de reducción de los catalizadores sintetizados en este trabajo se muestran en la Figura 38. A partir de estos resultados se hicieron suposiciones sobre los tipos de especies Mo⁶⁺ integrados en cada uno de los materiales, ya que es una condición importante para el proceso de activación del catalizador y por lo



tanto para su desempeño en la reacción de hidrodesulfuración. Es necesario puntualizar que en los catalizadores de HDS se desea una mayor presencia de especies Mo^{6+} en coordinación octaédrica debido a que estas contribuyen a una mejor formación de la fase activa de MoS_2 durante el proceso de sulfuración (activación) a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

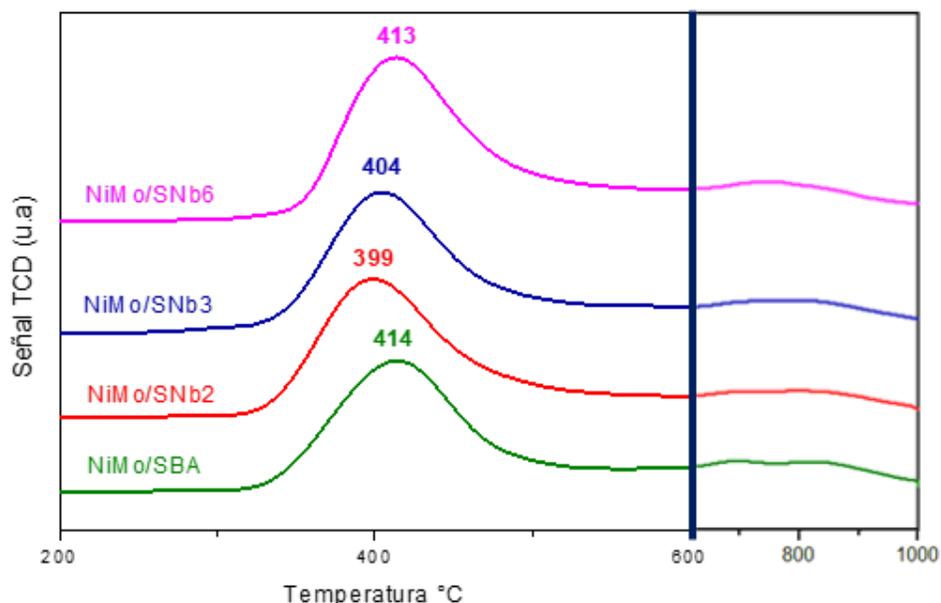


Figura 38 Termogramas de reducción de los catalizadores.

Como se aprecia en la figura anterior, todos los catalizadores muestran una señal bien definida en la zona donde se produce la primera etapa de reducción de especies Mo^{6+} en coordinación octaédrica ($200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$). Adicionalmente, los termogramas exponen otra señal que debido a su menor intensidad no es tan apreciable al momento de comparar los de todos los materiales, pero que es notable al visualizar los termogramas individualmente. Tal señal se encuentra en la zona donde se reducen las especies de Mo^{6+} tanto tetraédricas como octaédricas en sus respectivas etapas de reducción ($600\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$), por lo que puede asociarse a la reducción de la fase cristalina NiMoO_4 hallada mediante DRX de polvos.

Por su parte, la incorporación de Nb_2O_5 al soporte SBA-15 modifica la temperatura máxima de reducción de los materiales. En los termogramas presentados se observa que a medida que la carga de óxido de niobio incorporada en el soporte es mayor, la temperatura de reducción del catalizador aumenta ligeramente. De



manera que el catalizador con menor temperatura de reducción fue al que se le incorporó la menor cantidad de Nb_2O_5 (NiMo/SNb2). Mientras que la temperatura de reducción del catalizador con mayor contenido de Nb_2O_5 impregnado (NiMo/SNb6), termina por ser muy cercana a la temperatura de reducción del catalizador de referencia (NiMo/SBA).

Este comportamiento puede ser atribuido a que la presencia del Nb_2O_5 facilita la reducción de las especies Mo^{6+} con coordinación octaédrica integradas en el material catalítico, pero solo con la impregnación de cargas bajas de niobia.

5.1.6 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- NH_3)

La acidez de la superficie de los materiales catalíticos fue determinada mediante la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada. Los termogramas obtenidos se muestran en la Figura 39. En esta figura se observa que los perfiles de todos los materiales tienen una forma muy similar entre sí. Por lo que para obtener información más detallada de la acidez de estos, se calculó la cantidad de los siguientes tres tipos de sitios ácidos (clasificados por su fuerza): débiles, medios y fuertes. El número de sitios ácidos fue determinado a través del área bajo la curva de desorción.

La diferencia entre los sitios ácidos de diferentes fuerzas yace en el intervalo de temperatura donde se desorbe el amoníaco durante el proceso de caracterización. De modo que la temperatura de desorción correspondiente a sitios ácidos débiles va de 120-200 °C, para los de fuerza media de 200-400 °C y para sitios ácidos fuertes de 400-500 °C. En la Tabla 9 se exponen los resultados del número de sitios ácidos presentes en cada uno de los catalizadores, divididos según su clasificación.



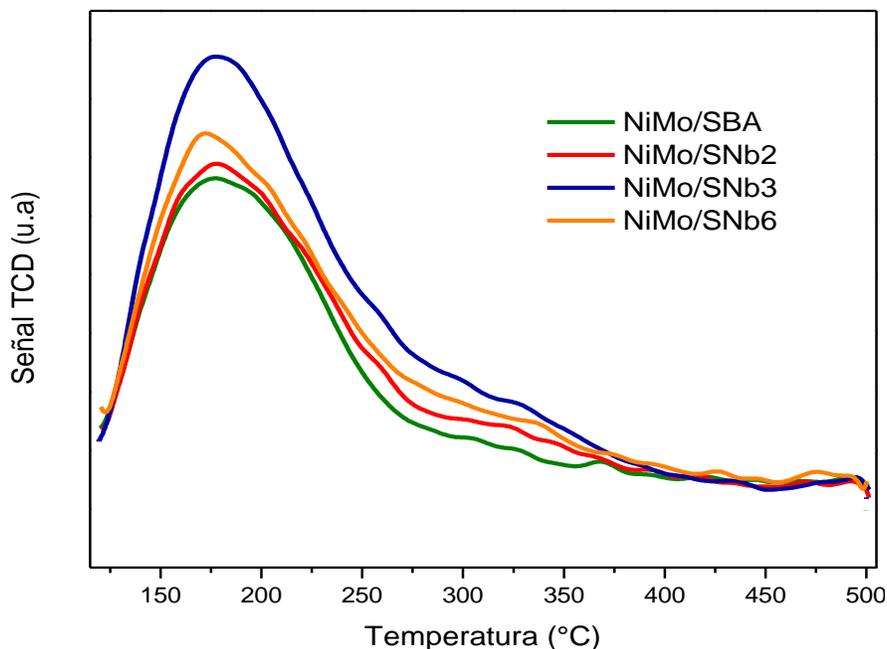


Figura 39 Perfiles de desorción de amoniacó a temperatura programada de los catalizadores.

Tabla 9 Cantidad de sitios ácidos presentes en los catalizadores.

Catalizador	Sitios ácidos [mmol NH ₃ /g]			
	Débiles	Medios	Fuertes	Totales
NiMo/SBA	189	130	80	399
NiMo/SNb2	178	146	71	396
NiMo/SNb3	244	208	96	548
NiMo/SNb6	208	174	66	448

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla anterior, todos los materiales tienen en mayor proporción sitios ácidos débiles, seguidos por los de fuerza media, mientras que la menor cantidad presente es la de los sitios ácidos fuertes. En cuanto al efecto de la incorporación de Nb₂O₅ en el soporte de sílice, se nota que el número de sitios ácidos totales resulta ser mayor que en el catalizador soportado solo en SBA-15, esto al menos para los dos materiales con mayor carga impregnada de óxido de niobio, ya que el catalizador NiMo/SNb2 mostró una cantidad de sitios ácidos muy cercana al catalizador sin dopaje.



Si bien el aumento en el número de sitios ácidos en los materiales catalíticos es atribuible a la incorporación del Nb_2O_5 en el soporte [82], hay que destacar que con base en los resultados puede inferirse que existe una cantidad de niobia óptima para la formación de sitios ácidos en la superficie de los catalizadores. Pues como se observa, existe un declive importante de éstos con una mayor concentración de Nb_2O_5 impregnado en el SBA-15, hecho que concuerda con lo mencionado en el trabajo desarrollado por Weissman [103].

5.1.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

El análisis químico semicuantitativo de los materiales catalíticos y soportes fue llevado a cabo a través de la aplicación de microscopía electrónica de barrido con un analizador de rayos X acoplado, lo cual permitió estimar la composición de cada uno de los elementos químicos integrados en los materiales mencionados. En la Tabla 10 se encuentran los resultados derivados de esta caracterización. En esta tabla se aprecia que la composición experimental de los catalizadores preparados es cercana a la composición nominal (NiO = 3.0 % en peso y MoO_3 = 12.0 % en peso). En tanto que las cantidades experimentales de Nb_2O_5 que se incorporaron a los soportes de sílice resultaron aún más próximas a las cargas nominales establecidas (0, 2, 3.3 y 6.7 %).

Tabla 10 Composición química de soportes y catalizadores.

Soporte	% peso	
	Nb_2O_5	
SBA-15	0	
SNb2	1.98	
SNb3	3.29	
SNb6	6.62	

Catalizador	% peso	
	NiO	MoO_3
NiMo/SBA	2.7	11.7
NiMo/SNb2	2.8	11.2
NiMo/SNb3	2.7	11.1
NiMo/SNb6	2.9	11.9

Además, esta técnica de caracterización permite obtener micrografías donde se observa la morfología de los materiales, como la estructura ordenada del SBA-15 presentada en la Figura 40. Por otro lado, en las imágenes de mapeo elemental se aprecia de manera general la dispersión de los óxidos metálicos en la superficie de



los materiales. En la Figura 41 se nota que todos los catalizadores tienen una correcta dispersión de Nb_2O_5 sobre el SBA-15.

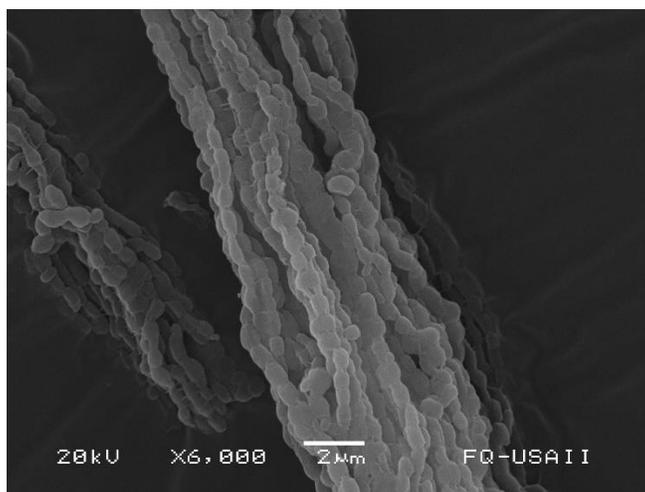


Figura 40 Micrografía del soporte SBA-15.

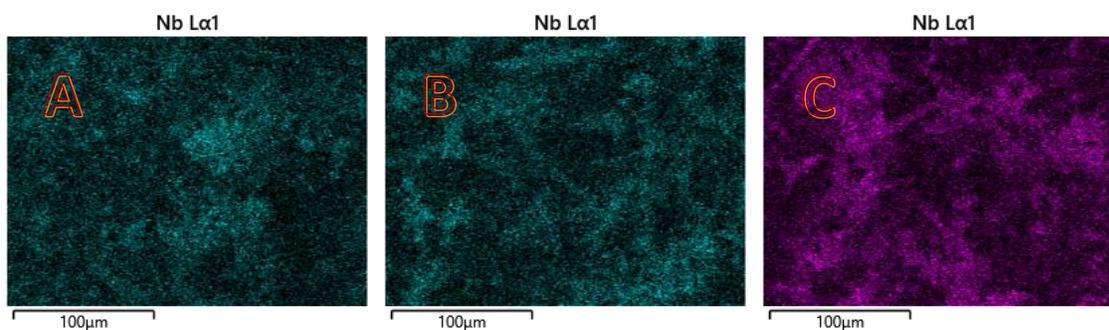


Figura 41 Mapeo de la incorporación de los diferentes porcentajes en peso de Nb_2O_5 en el soporte SBA-15. A) $\text{Nb}_2\text{O}_5=2\%$, B) $\text{Nb}_2\text{O}_5=3.3\%$, C) $\text{Nb}_2\text{O}_5=6.7\%$.

5.2- CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SULFURADOS

5.2.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Con el fin de conocer la morfología (longitud y apilamiento) de los cristales de MoS_2 formados en la superficie de los catalizadores a través del proceso de sulfuración, se empleó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Esta técnica nos proporcionó micrografías de la superficie de todos los materiales catalíticos en su estado sulfurado, donde es posible observar líneas oscuras, ya sea agrupadas (con distancia interplanar $\approx 6.2 \text{ \AA}$) o solitarias que corresponden a los cristales de



MoS₂. En la Figura 42 se exhiben algunas de estas imágenes donde se hace un pequeño enfoque de ciertos apilamientos de cristales MoS₂.

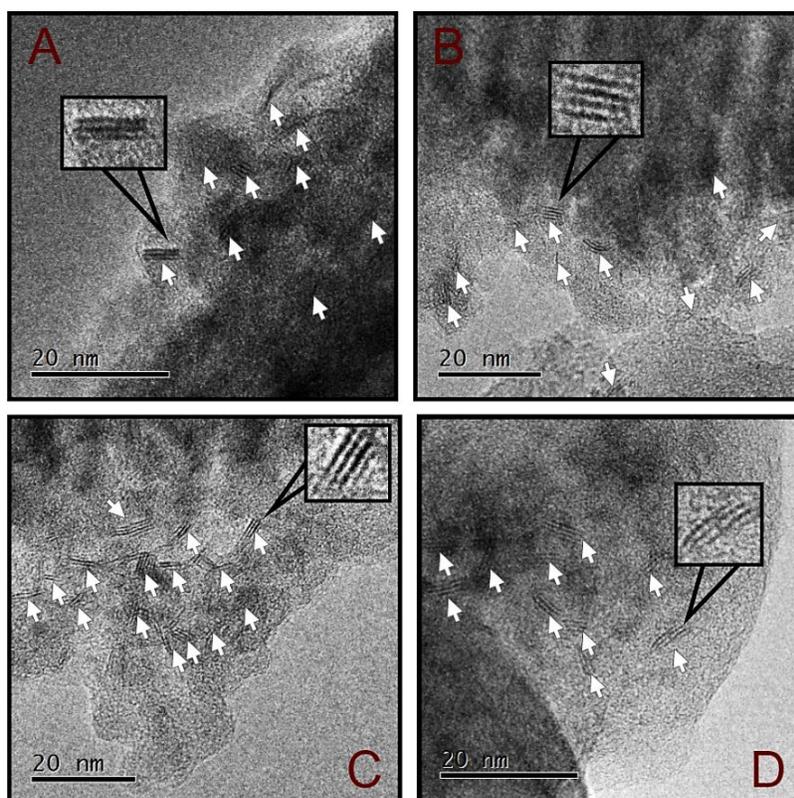


Figura 42 Micrografías HRTEM de los catalizadores sulfurados. A) NiMo/SBA, B) NiMo/SNb2, C) NiMo/SNb3, D) NiMo/SNb6.

De todas las imágenes obtenidas por esta técnica, se determinó la longitud y apilamiento de cada uno de los cristales de MoS₂ identificados. Esto debido a que al tratarse de la fase activa de los catalizadores, las características de su morfología están íntimamente relacionadas con la actividad y selectividad de los materiales. En la Figura 43 y Figura 44 se presentan las distribuciones de longitud y apilamiento, respectivamente, de los catalizadores sintetizados.



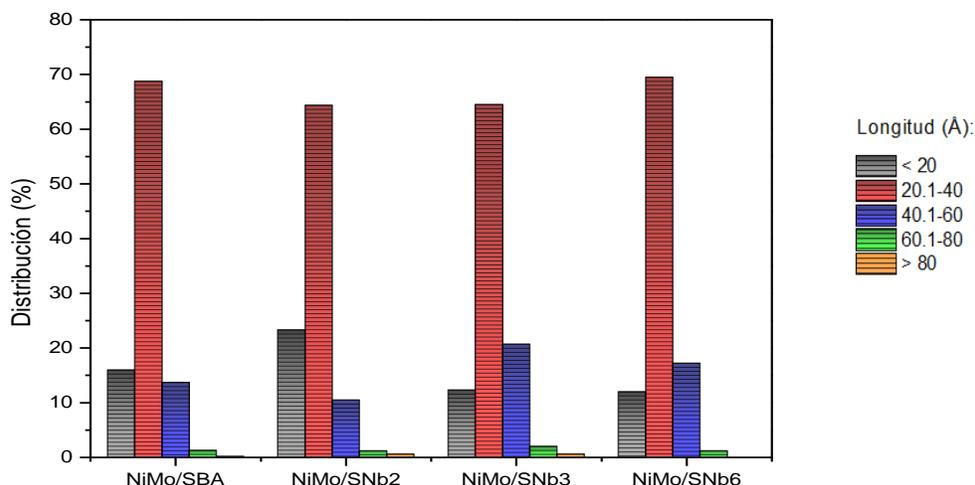


Figura 43 Distribución de la longitud de los cristales MoS₂ de cada catalizador.

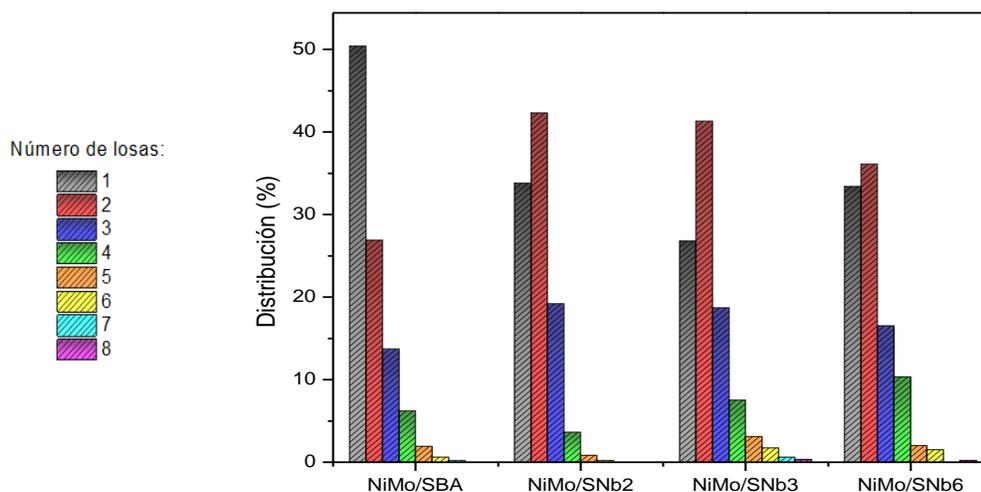


Figura 44 Distribución del apilamiento de los cristales MoS₂ de cada catalizador.

La primera gráfica (Figura 43) permite visualizar que más del 60 % de los cristales de MoS₂ detectados en cada uno de los catalizadores tienen una longitud entre 20.1-40 Å. Por otro lado, la incorporación de Nb₂O₅ en el soporte parece aumentar ligeramente la cantidad de cristales con mayor longitud, tal es el caso de los cristales de 40.1-60 Å. Mientras que con una incorporación de una cantidad pequeña de Nb₂O₅ (NiMo/SNb2), la cantidad de cristales con longitud menor a 20 Å incrementan alrededor de un 45 %, sin embargo este aumento se ve afectado a una mayor carga de Nb₂O₅ impregnada en el SBA-15 (NiMo/SNb6), resultando en un declive del 51 % con respecto a la cantidad de cristales del material mencionado precedentemente.



Con respecto a la Figura 44, se nota que la distribución del apilamiento de las losas MoS_2 para el catalizador de referencia exhibe un claro patrón hacia un bajo grado de losas apiladas, es decir, existe cada vez una menor cantidad de pilas de MoS_2 conforme el apilamiento de las losas aumenta. En cuanto a los catalizadores con incorporación de Nb_2O_5 en su soporte presentan una disminución de cristales MoS_2 de una sola losa y un aumento perceptible de pilas con mayor número de losas apiladas.

Un comportamiento por destacar para ambas características de los cristales MoS_2 (longitud y apilamiento) es el hecho de que la presencia de Nb_2O_5 en el soporte parece modificar su efecto dependiendo de la concentración de este sobre el material, en otras palabras, se ha observado que si una concentración baja de Nb_2O_5 aumenta alguna de las características mencionadas, este incremento no se mantiene con el catalizador NiMo/SNb_6 , al contrario, existe un declive. Este comportamiento se aprecia en la ya mencionada cantidad de cristales MoS_2 con longitud menor a 20 \AA , de $40.1\text{-}60 \text{ \AA}$ y en el apilamiento de dos y tres pilas de fase activa.

Por último, a partir de las distribuciones de longitud y apilamiento de los cristales MoS_2 se calcularon los valores promedio de estas características, los cuales se enlistan en la Tabla 11. Adicionalmente, en dicha tabla se anexan los resultados del cálculo de la fracción de Mo (f_{Mo}) catalíticamente activa correspondiente a cada catalizador. Para obtener estos valores se emplearon las ecuaciones presentadas en la sección 4.3.7.

Tabla 11 Valores promedio de longitud y apilamiento de partículas de MoS_2 en cada catalizador.

Catalizador	f_{Mo}	Apilamiento promedio	Longitud promedio (\AA)
NiMo/SBA	0.34	1.9	30
NiMo/SNb2	0.35	2.0	28
NiMo/SNb3	0.31	2.3	32
NiMo/SNb6	0.33	2.2	31



Referente a los resultados que muestra la tabla anterior, es destacable que el comportamiento que se mencionó en uno de los párrafos anteriores, concerniente a la clara dependencia del efecto de la incorporación de Nb_2O_5 con la carga agregada de éste en el soporte, también se nota en los valores promedio tanto del apilamiento como de la longitud. Por su parte, la fracción de Mo catalíticamente activa resultó ser mayor en el catalizador con la cantidad más pequeña de Nb_2O_5 incorporado, apenas por encima del valor del catalizador sin niobia.

5.3- EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los materiales catalíticos fueron utilizados en la reacción de hidrodesulfuración del compuesto 4,6-dimetildibenzotiofeno con el fin de evaluar tanto su desempeño catalítico como su selectividad. En la Tabla 12 se muestran los resultados del porcentaje de conversión de 4,6-DMDBT obtenidos con cada catalizador a 2, 4, 6 y 8 h de reacción, además se anexa el valor correspondiente a la constante de velocidad de reacción, la cual fue determinada como se detalla ampliamente en el Anexo A.

Tabla 12 Desempeño de los catalizadores en la HDS del 4,6-DMDBT.

Catalizador	Conversión de 4,6-DMDBT (%)				$k \cdot 10^6$ ($\text{Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Relación HID/DSD (50 % conversión)
	2 h	4 h	6 h	8 h		
NiMo/SBA	20.9	46.7	68.1	83.2	10.68	6.5
NiMo/SNb2	25.3	44.4	76.7	90.0	10.55	7.0
NiMo/SNb3	25.1	43.9	68.1	89.4	10.83	5.7
NiMo/SNb6	29.1	55.6	76.7	88.9	14.40	4.7

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla anterior, el catalizador con la mayor conversión al final de la reacción (8 h) fue NiMo/SNb2, seguido por los materiales NiMo/SNb3 y NiMo/SNb6, por el contrario, el catalizador con menor conversión resultó ser el NiMo/SBA. Estos resultados sugieren que la incorporación del Nb_2O_5 en el soporte de sílice aumenta significativamente el desempeño en la HDS de los materiales, pues aunque con una mayor presencia de Nb_2O_5 en el



soporte (NiMo/SNb3 y NiMo/SNb6) se obtuvieron pequeñas reducciones en el porcentaje de conversión de 4,6-DMDBT, esta continuó siendo mayor que la del NiMo/SBA. Con base en los valores de las constantes cinéticas calculadas, los catalizadores ordenados de mayor a menor actividad catalítica en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT quedaron de la siguiente manera: NiMo/SNb6 > NiMo/SNb3 > NiMo/SBA > NiMo/SNb2.

Al enfocarse en los valores de las constantes de velocidad de reacción, se observa que el catalizador con mayor conversión no tiene el valor más alto de toda la serie de materiales catalíticos, sino que este le concierne al catalizador que tiene mayor cantidad de Nb₂O₅ incorporada en su soporte (NiMo/SNb6). Por otro lado, el catalizador con mayor conversión igualmente resultó el material con la fracción de Mo catalíticamente activa más grande, sin embargo, esta relación (conversión-f_{Mo}) no es apreciable para el resto de la serie de catalizadores.

Continuando con el análisis del desempeño de los materiales catalíticos sintetizados, en la Figura 45 se exhiben los porcentajes de productos formados a lo largo de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Con respecto a estos resultados, se aprecia que el mayor porcentaje en la composición de los productos corresponde al MCHT, compuesto formado principalmente a partir de la ruta HID de hidrodesulfuración, aunque también se aprecia que parte del DMBF reacciona con el H₂ presente en el reactor y contribuye un poco en el aumento de la concentración del MCHT.



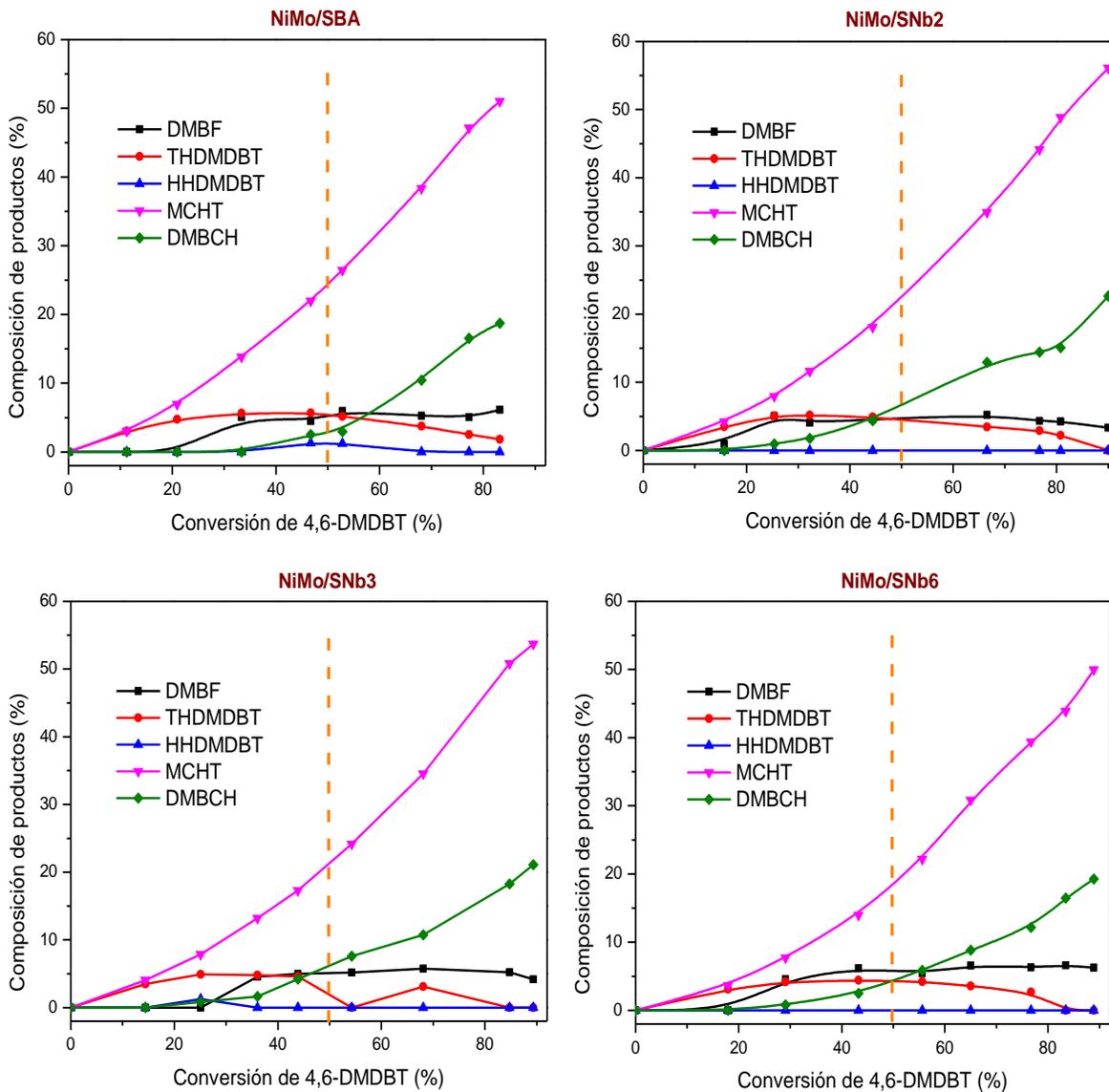


Figura 45 Composición de los productos obtenidos durante la HDS de 4,6-DMDBT con los catalizadores de NiMo desarrollados.

Así mismo se observa en la Figura 45 el comportamiento de productos intermedios (THDMDBT y HHDMDBT), ya que después de su formación y conforme avanza la reacción, la concentración de ambos va disminuyendo hasta desaparecer o quedar prácticamente trazas de estos. Otro hecho a resaltar es que en el caso del DMBF (ruta DSD) se presenta una mayor concentración de éste en la composición de los productos conforme aumenta la carga impregnada de Nb₂O₅ en los soportes de SBA-15 modificados



Finalmente con el manejo de los datos anteriores se determinó la ruta de hidrodesulfuración que con mayor proporción se desarrolló durante la reacción de HDS en cada uno de los catalizadores, recordando que para este proceso existen dos rutas de reacción posibles: la desulfuración directa (DSD) y la hidrogenación (HID), mismas que se muestran en la Figura 9 dentro de la sección 2.2.4. A continuación, en la Figura 46 se presenta la relación de rutas de HDS de los materiales catalíticos para los porcentajes de conversión 50 y 80 %, con el objeto de comparar su selectividad a lo largo de la reacción.

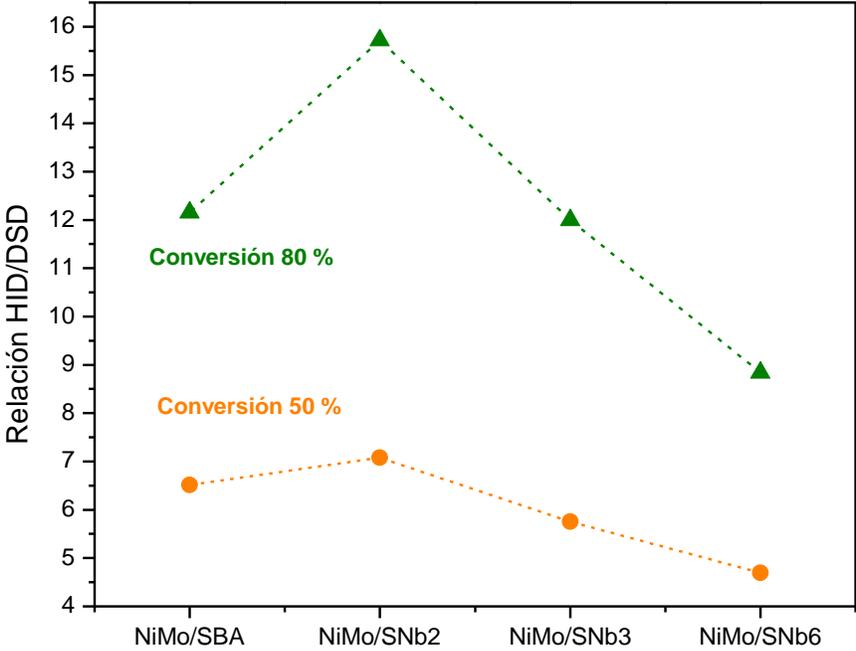


Figura 46 Selectividad de los catalizadores en distintos valores de conversión del 4,6-DMDBT.

Sobre las relaciones HID/DSD de los catalizadores sintetizados, es importante resaltar que para todos los materiales los valores obtenidos fueron mayores a la unidad en todo el rango de conversión mostrado (40-80 %). Este acontecimiento indica que la selectividad de los catalizadores está claramente inclinada hacia la ruta de hidrodesulfuración (HID) y que a medida que se incrementa la carga de Nb₂O₅ incorporado al soporte de sílice la conversión del 4,6-DMDBT por la ruta HID disminuye.



6

CONCLUSIONES

Se sintetizó una serie de catalizadores de NiMo soportados sobre materiales SBA-15 modificados con Nb_2O_5 a través de la incorporación de distintas cargas de este óxido en el soporte de sílice. Posteriormente los catalizadores fueron caracterizados y se evaluó su desempeño en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

La caracterización de los materiales catalíticos sintetizados mostró que la estructura porosa del SBA-15 no sufrió modificaciones drásticas con la integración de los óxidos metálicos de Nb, Mo y Ni (fisorción de nitrógeno). La técnica de caracterización de DRX de ángulos bajos, permitió observar que la propiedad estructural que sufrió un cambio tras la impregnación de los óxidos fue el espesor de pared del soporte (δ), el cual aumentó significativamente en los materiales con Nb_2O_5 incorporado.

Los difractogramas de DRX de polvos de los catalizadores mantuvieron la banda característica del soporte. No obstante, una nueva señal observada a 26.7 grados (2θ), evidenció la presencia de una fase cristalina de NiMoO_4 a la cual se le estimó el tamaño de cristal, encontrándose que con la incorporación de Nb_2O_5 en el soporte de SBA-15, el tamaño de cristal disminuye.

En los catalizadores calcinados de NiMo, se observó la presencia de dos tipos de especies oxidadas de Mo^{6+} : especies en coordinación octaédrica de Mo^{6+} (Oh) con diferentes grados de aglomeración y molibdatos aislados con Mo^{6+} en coordinación tetraédrica (Td) (TPR, DRS UV-vis). La proporción de especies poliméricas de Mo (Oh) fue menor en catalizadores soportados en materiales de SBA-15 dopados con Nb_2O_5 . Además, la presencia del Nb_2O_5 en el soporte de sílice parece facilitar la reducción de tales especies de Mo (Oh) integradas en el material catalítico a cargas bajas de niobia (TPR).

El aumento en el número de sitios ácidos (TPD- NH_3) en los materiales catalíticos se atribuyó a la incorporación del Nb_2O_5 en el soporte [82]. Con base en los resultados



obtenidos se encontró que el material NiMo/SNb3 presentó una cantidad de Nb₂O₅ óptima para la formación de un mayor número de sitios ácidos totales en su superficie.

En cuanto a las propiedades de los catalizadores en estado sulfurado, determinadas por HRTEM, se observó que la incorporación de Nb₂O₅ afectó tanto la longitud promedio de las partículas de MoS₂, como el grado de apilamiento de esta fase activa. Se identificaron dos comportamientos sobre el cambio de estas características, los cuales parecen depender de la carga de Nb₂O₅ incorporado, con la integración de 2 % en peso de Nb₂O₅ la longitud de pilas disminuye y el apilamiento prácticamente se mantiene mientras que con la integración de 3.3 % y 6.7 % en peso ambas propiedades aumentan, radicando en la disminución de la f_{Mo} . La mejor dispersión de la fase activa (MoS₂) fue obtenida con el catalizador NiMo/SNb2 con una f_{Mo} de 0.35.

En la evaluación del desempeño catalítico de los catalizadores, los que convirtieron más 4,6-dimetildibenzotiofeno fueron los modificados con Nb₂O₅, mientras que la menor conversión le perteneció al catalizador de referencia. La mayor actividad catalítica fue obtenida con el catalizador con 6.6 % en peso de Nb₂O₅, seguida por aquellas obtenidas por los materiales de 3.3 % en peso de Nb₂O₅ y por el catalizador de sin niobia. Sin embargo, a las 8 horas de reacción la conversión obtenida con los tres catalizadores acondicionados con Nb₂O₅ fue similar, indicando que la incorporación de Nb₂O₅ en pequeñas cantidades alcanzó su punto óptimo y que la incorporación adicional de Nb₂O₅ en el soporte de SBA no repercutió significativamente en la remoción del azufre en la HDS del 4,6-DMDBT.

Con respecto a la selectividad, la incorporación de pequeñas cantidades de Nb₂O₅ en el SBA-15 benefició el desempeño de los catalizadores a través del incremento de la selectividad de la ruta de hidrogenación, así, la relación de productos de las rutas de HID/DSD a 50% de conversión del 4,6-DMDBT siguió la tendencia: NiMo/SNb6 < NiMo/SNb3 < NiMo/SBA < NiMo/SNb2.



7

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ASTM (2005b). Standard ASTM D4175. Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants. *Annual Book of Standards*, Volume 05.03. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- [2] P. G. McLeroy, J. P. Riva, G. I. Atwater. (2019). *Petroleum*. Recuperado 29 mayo de 2020, de Encyclopædia Britannica Sitio web: <https://www.britannica.com/science/petroleum#info-article-history>.
- [3] J. G. Speight. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (4th ed). Nueva York: CRC Press.
- [4] BBC iWonder. (2015). *¿Cómo llegó el petróleo a dominar el mundo?* Recuperado 02 de junio de 2020, de BBC Sitio web: https://www.bbc.com/mundo/noticias/2015/04/150331_iwonder_historia_petroleo_finde_dy.
- [5] U.S Energy Information Administration [Página electrónica] Sitio web: <https://www.eia.gov/international/data/world/total-energy/total-energy-production?>.
- [6] Gobierno de México. (2019). *Tipos de Petróleo Crudo en México*. Recuperado 13 de abril de 2020, Gobierno de México Sitio web: <https://www.puertodosbocas.com.mx/ultimas-noticias/288-tipos-de-petroleo-crudo-en-mexico-2019>.
- [7] PEMEX. (2020). *Estadísticas Petroleras*. México: PEMEX.
- [8] IEA. (2019). *World Energy Outlook 2019*. Recuperado 13 de abril de 2020, de IEA. París. Sitio web: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019/oil#abstract>.
- [9] bp. (2020). *Oil*. Recuperado 17 de junio de 2020, de bp England. Sitio web: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/oil.html#oil-consumption>.
- [10] SENER. (2018). *Diagnóstico de la Industria de Petrolíferos en México*. México: SENER.
- [11] IEA. (2020). *Oil 2020*. Recuperado 18 de junio de 2020, de IEA. París. Sitio web: <https://www.iea.org/reports/oil-2020>.
- [12] K. S. Triantafyllidis, E. A. Deliyanni. *Chemical Engineering Journal*, 236 (2014) 406-414.
- [13] V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl. *Applied Catalysis A: General*, 306 (2006) 34-44.
- [14] EPA. *Diesel Fuel Standards and Rulemakings*. Recuperado 19 de junio de 2020, de EPA Sitio web: <https://www.epa.gov/diesel-fuel-standards/diesel-fuel-standards-and-rulemakings>.



- [15] DOF. (2015). *Especificaciones de calidad de los petrolíferos*. Recuperado 20 de junio de 2020, de SEGOB Sitio web: https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5413788&fecha=30/10/2015.
- [16] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe. *Applied Catalysis A: General*, 189 (1999) 205-215.
- [17] A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana. *Catalysis Today*, 153 (2010) 1-68.
- [18] Gobierno de México. *Refinación*. Recuperado 23 de junio de 2020, de Gobierno de México Sitio web: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/6977/Refinacion_Web.pdf.
- [19] D. Romo. *Problemas del Desarrollo*, 47 (2016) 139-164.
- [20] SENER. (2017). *Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2017-2031*. México: SENER.
- [21] A. J. T. Castro, T. R. Robles. (2002). *Análisis y simulación de procesos de refinación del petróleo*. México: IPN.
- [22] M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, A. Elkilani. (2010). *Fundamentals of Petroleum Refining*. Great Britain: Ed. Elsevier.
- [23] IQUCE. *Industrialización del petróleo*. Recuperado 02 de julio de 2020, de IQUCE Sitio web: http://www.iquce.edu.ec/images/proceso_refina.pdf.
- [24] S. Raseev. (2003). *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. Nueva York: Marcel Dekker.
- [25] S. A. Treese, P. R. Pujadó, D. S. J. Jones. (2015). *Handbook of Petroleum Processing*. Switzerland: Springer.
- [26] T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian. (1999). *Hydrodesulfurization and Hydrodesnitrogenation: Chemistry and Engineering*. Germany: Wiley.
- [27] C. J. Martínez, R. F. A. Cárdenas. (2014). *La hidrodesulfuración previa al reformado catalítico como método para disminuir los efectos de la corrosión asociados a los compuestos azufrados presentes en el diésel y sus mezclas*. Colombia: Universidad San Buenaventura.
- [28] M. K. Andari, F. Abu-Seedo, A. Stanislaus, H. M. Qabazard. *Fuel*, 75 (1996) 1664-1670.
- [29] A. L. Barbosa, A. F. Vega, E. de Rio Amador. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5 (2014) 37-60.
- [30] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida. *Advances in Catalysis*, 42 (1998) 345-471.
- [31] P. Schacht, G. Hernández, L. Cedeño, J. H. Mendoza, S. Ramírez, L. García. *Energy & Fuels*, 17 (2002) 81-86.



- [32] G. Marroquín, J. Ancheyta, A. Ramírez, E. Farfán. *Energy & Fuels*, 15 (2001) 1213-1219.
- [33] P. R. Robinson. (2011). *Hydroconversion processes and technology for clean fuel and chemical production*. USA: PQ Optimization Services.
- [34] V. Miguel, L. Passini. (2010). *Hidrotratamiento de nafta y diesel en Refinería Bahía Blanca: atendiendo a los futuros límites del azufre*. Argentina: Petrobras Argentina S.A.
- [35] C. S. Hsu, P. R. Robinson. (2006). *Practical Advances in Petroleum Processing*. USA: PQ Optimization Services.
- [36] P. Michaud, J. L. Lemberon, G. Perot. *Applied Catalysis A: General*, 169 (1998) 343-353.
- [37] R. Shafi, G. J. Hutchings. *Catalysis Today*, 59 (2000) 423-442.
- [38] M. V. Landau. *Catalysis Today*, 36 (1997) 393-429.
- [39] B. C. Gates, H. Topsøe. *Polyhedron*, 16 (1997) 3213-3217.
- [40] L. Yang, X. Li, A. Wang, R. Prins, Y. Chen, X. Duan. *Journal of Catalysis*, 330 (2015) 330-343.
- [41] M. Houalla, D. H. Broderick, A. V. Sapre, N.K. Nag, V. H. J. de Beer, B. C. Gates, H. Kwart. *Journal of Catalysis*, 61 (1980) 523-527.
- [42] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan. *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 409-422.
- [43] M. Breysse, C. E. Hédoire, C. Louis, G. Pérot. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 145 (2002) 115-120.
- [44] M. Egorova, R. Prins. *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 417-427.
- [45] S. Cristol, P. Jean-François, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka, S. Clémendot. *Journal of Catalysis*, 224 (2004) 138-147.
- [46] A. K. Avci, Z. I. Önsan. *Comprehensive Energy Systems*, 2 (2018) 475-523.
- [47] A. Hagemeyer, A. Volpe Jr. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (2016) 1-8.
- [48] H. S. Fogler. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México: PEARSON.
- [49] J. R. Anderson, M. Boudart. (1996). *CATALYSIS: Science and Technology*. Berlin: Springer.
- [50] R. R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres. *Catalysis Today*, 147 (2009) 275-286.
- [51] E.R. Braithwaite, J. Haber. (1994). *Studies in Inorganic Chemistry: Molybdenum. An Outline of its Chemistry and Uses*. Amsterdam: Elsevier.



- [52] B. Han, Y. H. Hu. *Energy Science & Engineering*, 5 (2016) 285-304.
- [53] W. Bensch. (2013). *Hydrotreating: Removal of Sulfur from Crude Oil Fractions with Sulfide Catalysts*. Germany: Elsevier.
- [54] P. H. Jooa, K. Yang. *The Royal Society of Chemistry*, 4 (2019) 974-982.
- [55] K. I. Tanaka. *Advances in Catalysis*, 33 (1985) 99-157.
- [56] P. Zheng, A. Duan, K. Chi, L. Zhao, C. Zhang, C. Xu, Z. Zhao, W. Song, X. Wang, J. Fan. *Chemical Engineering Science*, 164 (2017) 292-306.
- [57] M. Bowker. (1998). *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*. USA: Oxford University.
- [58] H. Topsøe, B.S. Clausen. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 26 (1984) 395-420.
- [59] S. M. A. M. Bouwens, F. B. M. van Zon, M. P. van Dijk, A.M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger. *Journal of Catalysis*, 146 (1994) 375-393.
- [60] X. Liu, Q. Wei, W. Huang, Y. Zhou, P. Zhang, Z. Xu. *Fuel*, 280 (2020) 1-6.
- [61] F. Besenbacher, M. Brorson, B. S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, P. G. Moses, J. K. Nørskov, H. Topsøe. *Catalysis Today*, 130 (2008) 86-96.
- [62] H. Liu, C. Yin, X. Li, Y. Chai, Y. Li, C. Liu. *Catalysis Today*, 282 (2017) 222-229.
- [63] F. Xiangchen, G. Rong, Y. Chengmin. *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 130-139.
- [64] R. Huirache-Acuña, E. M. Rivera-Muñoz, B. Pawelec, M. Ostrooumov, R. Maya-Yescas, J. L. Rico. *Catalysis Today*, 220-222 (2014) 301-309.
- [65] A. Romero-Pérez, A. Infantes-Molina, A. Jiménez-López, E. R. Jalil, K. Sapag, E. Rodríguez-Castellón. *Catalysis Today*, 187 (2012) 88-96.
- [66] A. Spojakina, E. Krалеva, K. Jiratova, L. Petrov. *Applied Catalysis A: General*, 288 (2005) 10-17.
- [67] J. Ramírez, L. Cedeño, G. Busca. *Journal of Catalysis*, 184 (1999) 59-67.
- [68] P. E. Boahene, K. K. Soni, A. K. Dalai, J. Adjaye. *Applied Catalysis A: General*, 402 (2011) 31-40.
- [69] V. K Ambili. (2011). *Studies on Catalysis by Ordered Mesoporous SBA-15 Materials Modified with Transition Metals. Department of Applied Chemistry (doctoral thesis)*. India: CUSAT.
- [70] R. Huirache-Acuña, R. Nava, C. L. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec, E. M. Rivera-Muñoz. *Materials*, 6 (2013) 4139-4167.
- [71] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Science*, 279 (1998) 548-552.



- [72] S. Kumar, M. M. Malik, R. Purohit. *Materials Today: Proceedings*, 4 (2017) 350-357.
- [73] T. Klimova, J. Reyes, O. Gutiérrez, L. Lizama. *Applied Catalysis A: General*, 335 (2008) 159-171.
- [74] O. Gutiérrez, G. A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova. *Catalysis Today*, 116 (2006) 485-497.
- [75] O. Gutiérrez, D. Valencia, G. A. Fuentes, T. Klimova. *Journal of Catalysis*, 249 (2007) 140-153.
- [76] M. Ziolek. *Catalysis Today*, 78 (2003) 47-64.
- [77] Jih-Mirn Jehng, I. E. Wachs. *Catalysis Today*, 8 (1990) 37-55.
- [78] C. Geantet, J. Afonso, M. Breysse, N. Allali, M. Danot. *Catalysis Today*, 28 (1996) 23-30.
- [79] V. Gaborit, N. Allali, C. Geantet, M. Breysse, M. Vrinat, M. Danot. *Catalysis Today*, 57 (2000) 267-273.
- [80] C. J. H. Jacobsen, E. Tornqvist, H. Topsøe. *Catalysis Letters*, 63 (1999) 179-183.
- [81] L. C. Caero, A. R. Romero, J. Ramírez. *Catalysis Today*, 78 (2003) 513-518.
- [82] F. J. Méndez, O. E. Franco-López, G. Díaz, A. Gómez-Cortés, X. Bokhimi, T. E. Klimova. *Fuel*, 280 (2020) 1-13.
- [83] J. B. Condon. (2006). *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*. The Netherlands: Elsevier.
- [84] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.
- [85] H. R López. (2004). *Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte (tesis doctoral)*. Argentina: Universidad Nacional de San Luis.
- [86] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. (1997). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Ed. Wiley.
- [87] M. Faraldos, C. G. Selma. (2019). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Madrid: CSIC.
- [88] E. G. Tuesta, Y. H. Vásquez. *Aplicación de la técnica de difracción de rayos x (drx) en la industria minera*. Perú: Laboratorio de Caracterización Mineralógica Buenaventura Ingenieros - BISA.
- [89] B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt. *Catalysis Today*, 49 (1999) 441-451.
- [90] M. A. Reiche, M. Maciejewski, A. Baiker. *Catalysis Today*, 56 (2000) 347-355.
- [91] T. Ishii, T. Kyotani. (2016). *Temperature Programmed Desorption*. Japan: Institute for Multidisciplinary Research for Advance Materials, Tohoku University.



- [92] G. Bagnasco. *Journal of Catalysis*, 159 (1996) 249-252.
- [93] M. A. Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, J. Jaafar. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. *Membrane Characterization* (pp. 161-179). Malaysia: Elsevier.
- [94] M. Ipohorski, P. B. Bozzano. *Ciencia e investigación*, 63 (2013) 43-53.
- [95] K. M. Knowles. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, (2001) 3773-3781.
- [96] Universitat Politècnica de Valencia. *Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución*. Recuperado 18 de noviembre de 2020, de Universitat Politècnica de Valencia Sitio web: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859044normalc.html>.
- [97] E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen. *Journal of Catalysis*, 199 (2001) 224-235.
- [98] International Center for Diffraction Data. (1995). *PCPDFWIN v.2.02 PDF-2 Data Base*. Philadelphia: Newton.
- [99] E. L. Gomes, D. Cardoso. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 156 (2005) 163-170.
- [100] R. Palcheva, L. Kaluza, L. Dimitrov, G. Tyuliev, G. Avdeev, K. Jirátová, A. Spojakina. *Applied Catalysis A: General*, 520 (2016) 24-34.
- [101] X. Wang, P. Du, K. Chi, A. Duan, C. Xu, Z. Zhao, Z. Chen, H. Zhang. *Catalysis Today*, 291 (2017) 146-152.
- [102] O. Y. Gutiérrez, T. Klimova. *Journal of Catalysis*, 281 (2011) 50-62.



ANEXO A. Cálculo de las constantes de velocidad de reacción

Como se mencionó en el capítulo correspondiente, el método para determinar las constantes de velocidad de reacción, para cada uno de los materiales catalíticos evaluados, fue el método integral. Para ello, se propuso una ecuación de velocidad de reacción de pseudo-primer orden con respecto al compuesto sulfurado 4,6-DMDBT, dado que en el sistema de reacción la concentración del otro reactivo (H_2) era muy alta (gran exceso). Esta condición hizo posible aplicar la consideración de una concentración de H_2 prácticamente constante. A continuación se muestra la ecuación de velocidad de reacción planteada:

$$-r_{4,6-DMDBT} = r_{HID} + r_{DSD}$$

$$-r_{4,6-DMDBT} = K_{HID}C_{4,6-DMDBT}C_{H_2} + K_{DSD}C_{4,6-DMDBT}C_{H_2}$$

$$C_{H_2 \text{ inicial}} \approx C_{H_2}$$

$$K_1 = K_{DSD} * C_{H_2} \quad K_2 = K_{HID} * C_{H_2}$$

$$-r_{4,6-DMDBT} = C_{4,6-DMDBT}(K_1 + K_2)$$

$$-r_{4,6-DMDBT} = C_{4,6-DMDBT}K_T$$

Planteando el balance en el reactor por lotes:

$$\frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} = r_{4,6-DMDBT}$$

$$-\frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} = C_{4,6-DMDBT}K_T$$

Integrando la ecuación desde la concentración inicial a la concentración en el tiempo t , resulta:

$$-\ln \frac{C_{4,6-DMDBT \text{ inicial}}}{C_{4,6-DMDBT}} = K_T t$$

Dado que:



$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

Por lo tanto, la ecuación final es:

$$-\ln(1 - X) = K_T t$$

Graficando el $-\ln(1-X)$ en función de t , se debe obtener una línea recta para ratificar que el orden de reacción supuesto efectivamente corresponde a 1. Los valores de las pendientes son las constantes de velocidad (K_T) de cada catalizador evaluado. En la figura A1 se observan las líneas rectas generadas con los datos experimentales de conversión en la reacción de hidrosulfuración del 4,6-DMDBT.

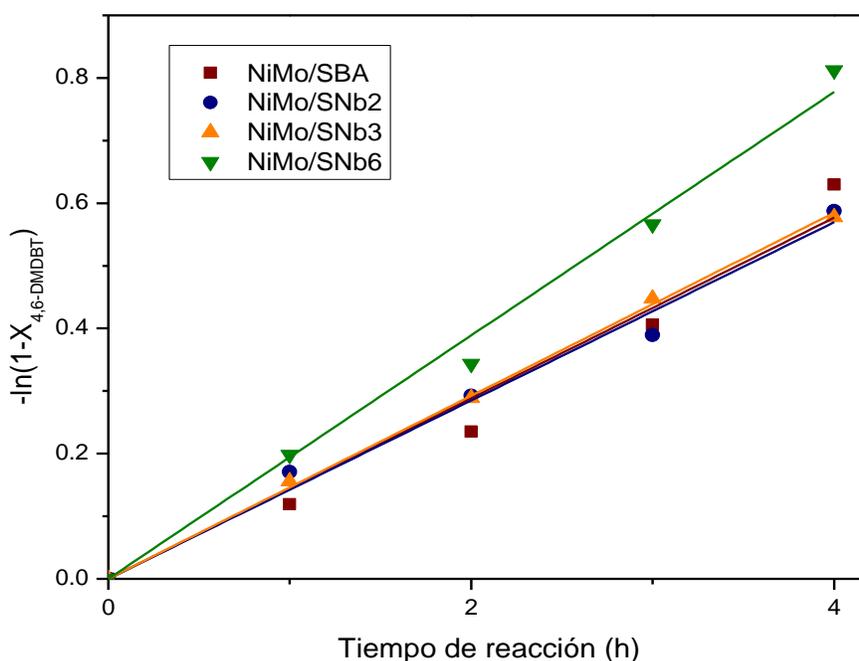
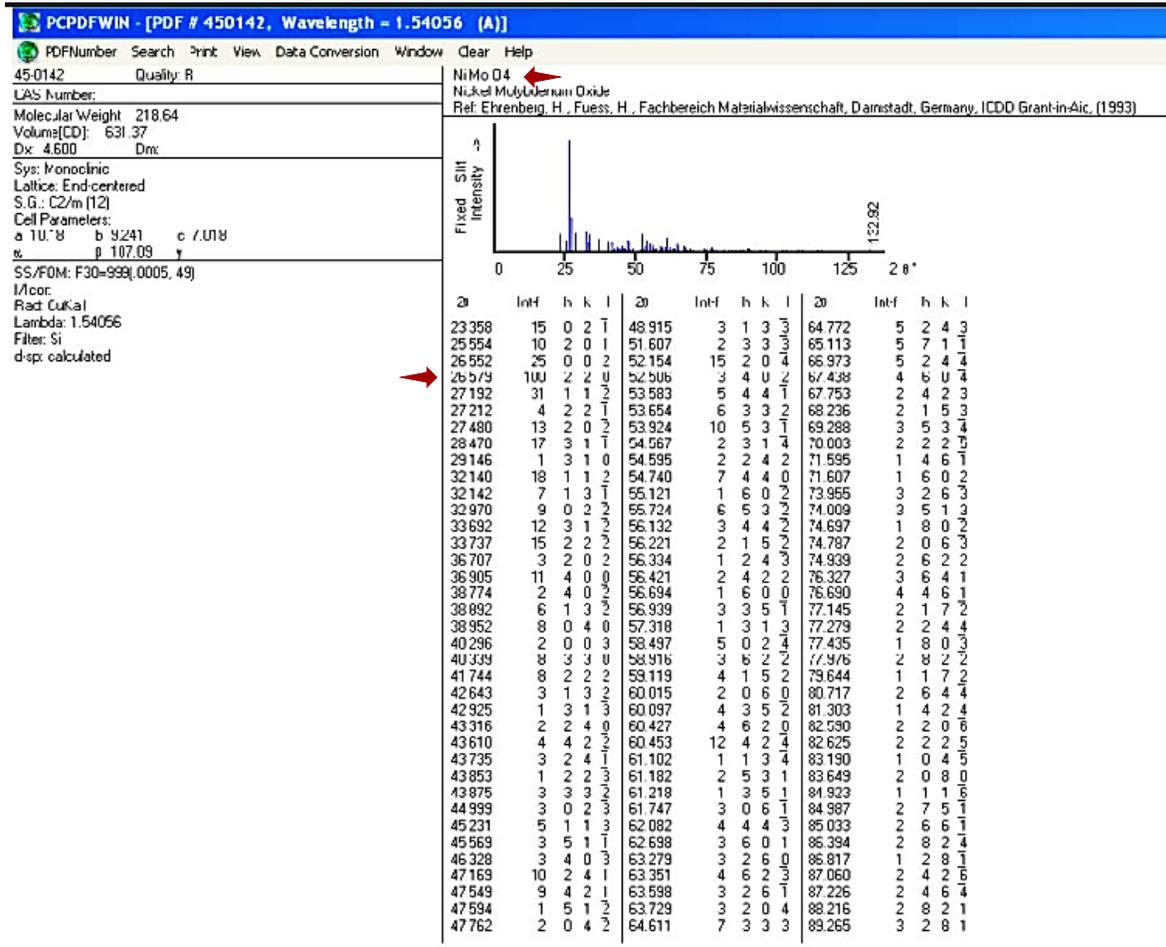


Figura A1 Aplicación del método integral para la determinación de las constantes de velocidad de reacción para los catalizadores estudiados.

Una vez determinadas las constantes de velocidad, fueron normalizadas con base en la cantidad de catalizador (0.15 g) y el volumen de la disolución del 4,6-DMDBT utilizado (40 mL). De modo que las constantes quedaron expresadas en términos de la masa del catalizador ($L \cdot s^{-1} \cdot g^{-1}$).



ANEXO B. Tarjeta de difracción de rayos X de polvos



ANEXO C. Cálculo del tamaño de cristal

Para estimar el tamaño de cristal promedio de la fase cristalina NiMoO₄ se empleó la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos\theta}$$

Donde:

- D Tamaño promedio de la fase cristalina.
- k Constante de Scherrer (0.9).
- λ Longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada (1.5406 Å).
- β Anchura del pico medido en radianes, calculado con la siguiente expresión:

$\beta = B - b$; donde B corresponde al ancho del pico a altura media mientras

que b es un factor de corrección (0.12).

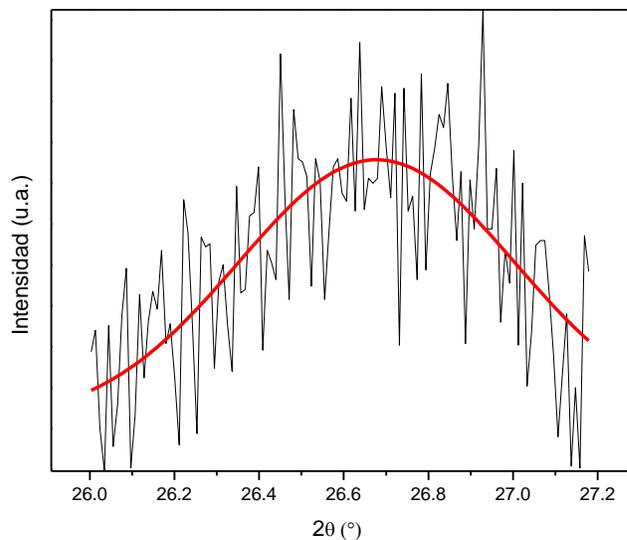
- θ Ángulo de radiación de rayos X.

El parámetro B fue obtenido mediante un software que realiza el análisis de los picos presentes en los difractogramas a través de una función gaussiana. A continuación se presenta un ejemplo del cálculo de tamaño de cristal para el catalizador NiMo/SBA:

$$D = \frac{0.9 * 1.5406 \text{ \AA}}{((0.77043 - 0.12) * \frac{\pi}{180}) * \cos(13.379^\circ \frac{\pi}{180})}$$

$$D = 125.6 \text{ \AA} = 12.6 \text{ nm}$$





Model	Gaussian		
Equation	$y = y_0 + A / (w * \sqrt{\pi / (4 * \ln(2))}) * \exp(-4 * \ln(2) * (x - x_c)^2 / w^2)$		
Reduced Chi-Sqr	2068.56624		
Adj. R-Square	0.48086		
		Value	Standard Error
B	y0	5829.21669	35.81349
B	xc	26.67757	0.01928
B	A	131.2681	54.16827
B	w	0.77043	0.16753

Figura C1 Determinación del parámetro B del catalizador NiMo/SBA.



ANEXO D. Cálculo de la energía de borde de absorción

Para determinar la energía de borde de absorción de los catalizadores se construyó la gráfica $[F(R)*E]^2$ en función de la energía (E) para cada material catalítico. El valor de E se obtuvo mediante el uso de la ecuación de Planck:

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

Donde:

- h Constante de Planck ($4.136 \cdot 10^{-15}$ eV).
- c Velocidad de la luz en el vacío ($2.998 \cdot 10^8$ m/s).
- λ Longitud de onda (m).

Una vez construida la gráfica, se ajustó una línea recta en la zona de baja intensidad e interceptando el eje de las abscisas, obteniendo finalmente el valor de la energía de borde de absorción para cada material. En la Figura D1 se presentan las gráficas correspondientes a los catalizadores con las que se determinó su energía de borde de absorción. Todos los valores determinados se encuentran en la sección 5.1.4.

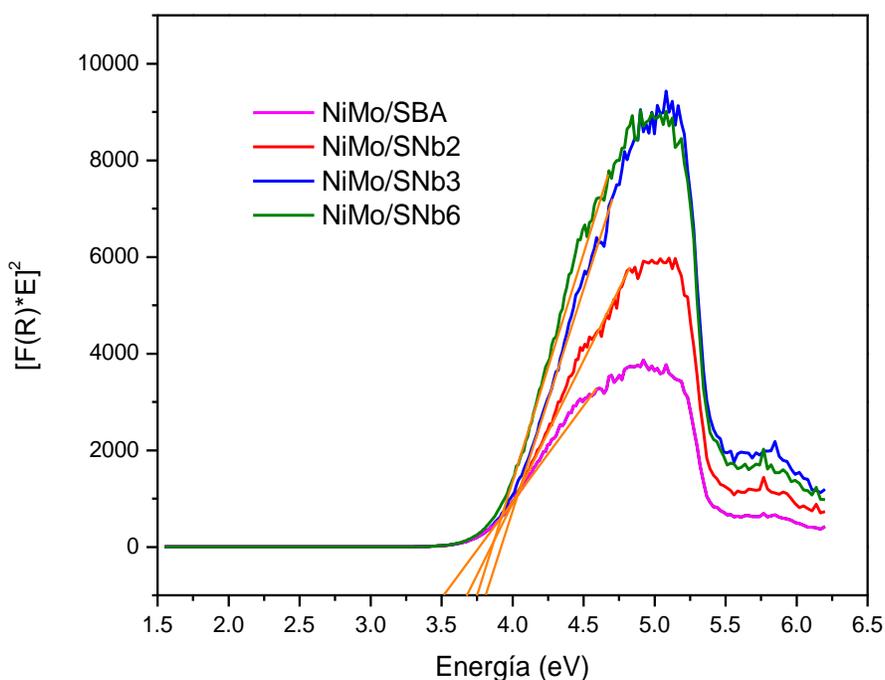


Figura D1 Determinación gráfica de la energía de borde de absorción de los catalizadores.

