



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

***EFFECTO DEL PROMOTOR (Ni y Co) EN CATALIZADORES DE HDS SOPORTADOS EN
MATERIALES NANOESTRUCTURADOS SBA-15***

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Diego Gerardo Valencia Mendoza



TUTOR: Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
AÑO: 2009



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

Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko (ICN, UNAM)

Dr. David Díaz (FQ, UNAM)

Dr. Jesús J. Hernández Trujillo (FQ, UNAM)

Dra. Patricia Santiago Jacinto (IF, UNAM)

Dr. Isidoro García Cruz (IMP)

Lugar en donde se desarrolló la tesis

Facultad de Química, UNAM, Conjunto E, laboratorio 222, paseo de la Investigación Científica s/n. México, D.F.

Tutora

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

Sustentante

Diego G. Valencia Mendoza

Agradecimientos

A la Dra. Tatiana Klimova por su dirección y apoyo.

Al Dr. Isidoro García Cruz por su apoyo y colaboración.

Al Departamento de Supercómputo de la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA) de la UNAM por los recursos de cómputo.

Al proyecto de DGAPA (UNAM) IN-110609 por el financiamiento.

Al CONACyT por la beca (207815/217508) para realizar los estudios de Maestría.

Al proyecto CUDI-CONACyT 2007 “Diseño, Modelación, Síntesis y Caracterización por Microscopía Electrónica de Nanomateriales de Interés para la Industria Petrolera Nacional Mediante una Red Virtual Aplicada a la Manipulación Remota de Equipos de Microscopía y Servidores de última Generación: Primer GRID Téorico-Experimental de Laboratorios Compartidos en Ciencias de Materiales” por el financiamiento.

A los miembros del jurado que hicieron comentarios relevantes del trabajo.

A la Q.I. Ma. Cecilia Salcedo Luna por el apoyo en el análisis de las muestras por DRX de polvos.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por los análisis de DRX de ángulos bajos.

Al I.Q. Iván Puente por los análisis de microscopía, SEM-EDX y HRTEM.

GLOSARIO

Abreviatura	Significado	Por sus siglas en inglés
API	Instituto Estadounidense del Petróleo	American Petroleum Institute
HDS	Hidrodesulfuración	Hydrodesulfurization
EO	Óxido de etileno	
PO	Óxido de propileno	
TEOS	Tetraetilortosilicato	
BET	Brunauer-Emmett-Teller	
DBT	Dibenzotiofeno	
4-MDBT	4-Metildibenzotiofeno	
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno	
HID	Hidrogenación	
DSD	Desulfuración directa	
SMT	Sulfuros de metales de transición	
CUS	Sitios de coordinación insaturados	Coordinatively unsaturated sites
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	X-ray photoelectron spectroscopy
DFT	Teoría de funcionales de la densidad	Density Functional Theory
LDA	Aproximación de densidad local	Local-density Approximation
LSDA	Aproximación de densidad local de espín	Local-spin-density Approximation
GGA	Aproximación de gradiente generalizado	Generalized Gradient Approximation
EtOH	Etanol	
SEM	Microscopía electrónica de barrido	Scanning Electron Microscopy
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
EDX	Energía dispersiva de rayos X	Energy Dispersive X-ray
FID	Detector de ionización de flama	Flame Ionization Detector
DRX	Difracción de Rayos X	
TPR	Reducción a Temperatura Programada	Temperature Programmed Reduction
DRS UV-Vis	Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa	Diffuse Reflectance Spectroscopy Ultraviolet-Visible
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof	
S_{BET}	Área superficial por el método de BET	
S_{μ}	Área superficial de microporo	

ÍNDICE

Contenido	Página
1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. Catálisis heterogénea	4
2.2. SBA-15	6
2.3. Hidrodesulfuración (HDS)	8
2.4. Sulfuros de metales de transición (SMT)	13
2.5. CoMoS	17
2.6. NiMoS	21
3. Objetivo	25
4. Procedimiento experimental	26
4.1. Síntesis del SBA-15	26
4.2. Injertado químico de ZrO ₂	26
4.3. Preparación de catalizadores Ni(Co)Mo	26
4.4. Activación de catalizador	27
4.5. Evaluación de la actividad catalítica	27
4.6. Fisisorción de nitrógeno	28
4.7. Difracción de rayos X (DRX) de polvos	29
4.8. Difracción de rayos X de ángulos bajos	30
4.9. Reducción a temperatura programada (TPR)	30
4.10. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)	31
4.11. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	32
4.12. Metodología computacional	32
5. Resultados	33
5.1. Caracterización fisicoquímica	33
5.1.1. Fisisorción de nitrógeno	38
5.1.2. DRX de polvos	34
5.1.3. DRX de ángulos bajos	35
5.1.4. TPR	36
5.1.5. DRS UV-Vis	40
5.1.6. HRTEM	42

ÍNDICE

5.2. Evaluación de la actividad catalítica	47
5.3. Distribución de productos	51
5.3.1. Catalizador MoSBA-15	54
5.3.2. Catalizador NiMo/SBA-15	55
5.3.3. Catalizador CoMo/SBA-15	57
5.3.4. Catalizador Mo/ZrSBA-15	59
5.3.5. Catalizador NiMo/ZrSBA-15	60
5.3.6. Catalizador CoMo/ZrSBA-15	62
5.4 Cálculos teóricos	63
5.4.1. Cúmulos $XMo_{15}S_{30}$	63
5.4.2. Adsorción perpendicular del DBT	65
5.4.3. Adsorción perpendicular del 4,6-DMDBT	68
6. Discusión	71
7. Conclusiones	78
8. Bibliografía	79
9. Apéndices	88
9.1. Química computacional	83
9.2. Teoría de funcionales de la densidad (DFT)	83
9.3. Análisis poblacional	85
9.4. Orden de enlace	86
9.5. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	86
A1	89
A2	91
A3	92

RESUMEN

En el presente trabajo se abordó el problema de la HDS profunda con el objetivo de estudiar el efecto del promotor (Ni, Co) sobre la actividad y selectividad de la fase activa MoS_2 en el soporte nanoestructurado SBA-15

Para comprender mejor el efecto de los promotores en catalizadores derivados de MoS_2 , en soportes nanoestructurados tipo SBA-15 se modificó este material con ZrO_2 en la monocapa. Para apreciar el efecto del promotor con mayor detalle en ambos soportes, los catalizadores se caracterizaron por sus propiedades fisicoquímicas, utilizando diferentes técnicas. Las técnicas con alto potencial para aportar mayor información son los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), y las propiedades texturales analizadas por fisisorción de nitrógeno y difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos. Éstas relevaron por separado el efecto de los promotores en la fase activa, el análisis en conjunto permite observar cuáles son las principales propiedades modificadas por el promotor.

Se evaluó la actividad catalítica con los compuestos modelos de la HDS, en una mezcla de DBT y 4,6-DMDBT, de donde posteriormente se relacionaron la actividad y la selectividad de los catalizadores con las propiedades estudiadas.

El análisis de las rutas de reacción aporta detalles interesantes del proceso, la modificación de la reactividad de la fase activa por la incorporación del promotor en las rutas de reacción. Las rutas de reacción principales son la hidrogenación (HID) y para el caso de la eliminación directa del azufre de desulfuración directa (DSD). De los dos compuestos modelo, el DBT da mayor información de la ruta favorecida por los catalizadores al adicionar el promotor a la fase activa, es más evidente. La interacción de la molécula con la superficie es distinta para las dos rutas, pero la que presenta mayor diferencia entre las dos moléculas modelo (DBT y 4,6-DMDBT) es la DSD, por esta razón la adsorción teórica se centrará en analizar las propiedades principales de esta observación.

Para complementar el estudio se realizaron cálculos de estructura electrónica con DFT. La aproximación de la fase activa fue un modelo de cúmulo, modificando el átomo de molibdeno por un átomo de níquel y de cobalto en cada caso. Las propiedades de los cálculos de la adsorción del DBT y 4,6-DMDBT se relacionaron con la actividad catalítica, para dilucidar el efecto del promotor en términos electrónicos y de primeros principios. Las cargas de Mulliken y el orden de enlace de Mayer explicaron el proceso con mayor sentido. Esto permitió observar las limitaciones que conllevan los modelos teóricos, hechos por la aproximación empleada, y sus predicciones.



INTRODUCCIÓN

Los problemas relacionados con el ambiente por las modificaciones que el hombre provoca en su dinámica, debidas a sus actividades, necesitan cada día de regulaciones y restricciones más severas para su mejor conservación. Los diferentes actores involucrados deben reaccionar en su ámbito para propiciar la consecución de los objetivos que llevarán a conservarlo en mejores condiciones. Actualmente se ven algunos estragos que dejan el uso irresponsable de medidas, deteriorando los ecosistemas de muchas especies animales y vegetales, que nos han puesto a reflexionar consistentemente en las consecuencias generadas por acuerdos insuficientes.

El petróleo es una mezcla muy compleja que contiene compuestos de carbono que se utilizan para los motores de combustión interna, los productos principales de la combustión son dióxido de carbono y agua. Dentro de la mezcla del petróleo se encuentran compuestos orgánicos con azufre que al entrar en un motor producen óxidos de azufre que van a la atmósfera como contaminantes. Los niveles de azufre en el petróleo oscilan, en general, entre 1000 ppm y 30000 ppm. Se ha puesto de manifiesto que la contaminación por SO_x produce consecuencias no deseadas en el ambiente, lluvia ácida, alteraciones del genoma, enfermedades de las vías respiratorias, cáncer, etc. Las diferentes fracciones de petróleo, gas natural, diesel, turbosina contienen compuestos azufrados con distinta naturaleza química, desde mercaptanos alifáticos (fracciones menos pesadas) hasta dibenzotiofenos alquilsustituidos, naftobenzotiofenos (fracciones más pesadas) [1].

En México, la principal aportación al PIB la realiza PEMEX. El petróleo crudo mexicano tiene alto contenido de azufre que es necesario eliminar para poder aprovechar más sus componentes, entre mayor sea la calidad de los procesos de desulfuración mayor será el valor que puedan alcanzar. Las tres variedades de petróleo crudo para exportación son [2]:

- *Olmecca*: Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.
- *Itsmo*: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- *Maya*: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.

Los procesos de refinación deben volverse más eficientes para cumplir con las normas ambientales impuestas. Por la complejidad de los crudos mexicanos, la mejora de los catalizadores para hidrotreamiento servirá para tratar con mayor independencia nuestros propios recursos. Ahora que se propone la exploración de yacimientos en aguas profundas, el problema de llegar a ellos no sólo es extraer el petróleo, sino su tratamiento posterior. Los procesos de refinación para esos crudos deberán efectuarse en condiciones más severas, para aumentar la cantidad de compuestos utilizables.

El proceso de hidrosulfuración (HDS) proporciona una solución al problema de eliminación del azufre, ya que mantiene estructuras químicas similares a

las de los reactivos y cumple las expectativas para eliminar azufre con uso de hidrógeno y catalizador con temperatura elevada. Para mejorar la efectividad de eliminación de compuestos azufrados, existen varias soluciones que van desde manipulaciones operativas como modificación de parámetros del reactor, aumento de presión de hidrógeno, división del proceso en varias etapas o diseño de catalizadores más efectivos y selectivos a las condiciones convencionales de HDS. Para mejorar el catalizador de HDS se puede modificar uno o varios de sus componentes: fase activa, promotor, soporte o aditivo. Las modificaciones al catalizador conllevarían implementación sencilla, pues las condiciones de operación estándares de las refinerías no requerirían modificación alguna.

Los compuestos presentes en la eliminación del azufre presentan diferente reactividad a las mismas condiciones de HDS. Las estructuras químicas más sencillas para eliminación del azufre son las de los compuestos alifáticos, mientras que los compuestos aromáticos son los menos reactivos (refractarios), los derivados del tiofeno. Entre mayor número de anillos aromáticos se condensan alrededor del heterociclo con azufre, la rapidez de reacción disminuye considerablemente. Razón por la cual los compuestos modelo para la HDS profunda son los dibenzotiofenos. La eliminación de azufre de éstos últimos compuestos se efectúa por dos rutas principales, que son hidrogenación y desulfuración directa. El dibenzotiofeno y los alquilderivados en posiciones 1, 2, 8, 9 pueden reaccionar cuantitativamente a través de las dos rutas, mientras que los dibenzotiofenos con grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 sólo reaccionan cuantitativamente por la hidrogenación. El catalizador empleado puede modificar la relación entre las dos rutas principales, a pesar de que la energía de reacción de las moléculas favorecería las reacciones de hidrogenación sobre las de hidrogenólisis, ruptura enlace C-S, la primera de ellas la desulfuración directa, para ambas moléculas.

Los catalizadores heterogéneos más empleados en HDS son cristales de MoS_2 soportados en alúmina y promovidos con Ni o Co y modificados, opcionalmente, con flúor, fósforo o boro como aditivos. Adicionalmente se usa WS_2 como fase activa. TiO_2 , óxidos mixtos, carbón y zeolitas como soportes [3].

El tamaño de partícula en los catalizadores es fundamental en la actividad y selectividad de los procesos. Con el advenimiento de las nanociencias, el campo de la catálisis ha podido explotar sus métodos para diseñar catalizadores con tamaño de partícula óptimo [4]. Los soportes nanoestructurados son principalmente dos, los materiales ordenados de SiO_2 y las nanofibras o nanotubos de carbono [5]. Los óxidos de silicio nanoestructurados se han propuesto como soportes de los catalizadores para diversos procesos, entre ellos, la HDS. Los materiales mesoporosos conocidos como SBA-15 (SiO_2), son buenos candidatos por sus propiedades fisicoquímicas, su estabilidad mecánica y térmica para servir como soportes. La elevada área superficial que exponen estos materiales es uno de sus más altos atributos. En-

tre ellos, el SBA-15, con arreglo hexagonal es el que ha figurado como el más estudiado por sus propiedades texturales y facilidad para síntesis. La reactividad del SiO_2 permite modificar su superficie con óxidos metálicos como ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , etc., para cambiar las interacciones con la fase activa o con el promotor, y producir catalizadores más activos y selectivos.

El promotor juega un papel muy importante en la mejora de los catalizadores de HDS. Los efectos de éste se han estudiado por diversos métodos en catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se conocen algunas de sus características más relevantes. La presencia de níquel o cobalto en los catalizadores puede tener implicaciones en la dispersión de la fase activa, formación de fases cristalinas, efectos electrónicos, diferente actividad con las moléculas orgánicas por las rutas de eliminación de azufre al efectuar la catálisis.

Los estudios recientes sobre el promotor se han abordado desde el enfoque teórico o experimental, en algunos casos se han podido compaginar de manera congruente, los primeros para entender la participación del promotor en las propiedades electrónicas del catalizador, los segundos en las propiedades fisicoquímicas de la fase activa modificadas por su adición.



ANTECEDENTES

2.1. Catálisis heterogénea

Los sitios activos en un catalizador heterogéneo se encuentran en la superficie del mismo. Los catalizadores más eficientes tienen gran área superficial catalíticamente activa expuesta en el medio de reacción. Una manera de aumentar el área es teniendo partículas muy finas. Sin embargo, al calentar los catalizadores a temperaturas elevadas se aglomeran en partículas grandes e ineficientes por sinterización. Este proceso se observa en sólidos que tienen muy cercanos de sí mismos a otros vecinos, como se muestra en la Figura 2.1.1.a. El calor promueve que la fase activa aumente su tamaño, perdiendo al mismo tiempo, área superficial activa. La extensión de las partículas depende del catalizador, la temperatura y el tiempo de exposición al calor. Para los catalizadores más activos con partículas pequeñas se observa sinterización a temperaturas del orden de 100 °C; pero los óxidos generalmente son útiles a temperaturas elevadas sin pérdida de área superficial activa.

Si las partículas catalíticamente activas se pueden separar entre sí, se elimina el problema debido a la aglomeración causada por el aumento de temperatura o, por lo menos, se disminuye. La mejor manera de lograr esto es tener las partículas catalíticas fijas en la superficie de un soporte de material termoestable como se muestra en la Figura 2.1.1 [6].

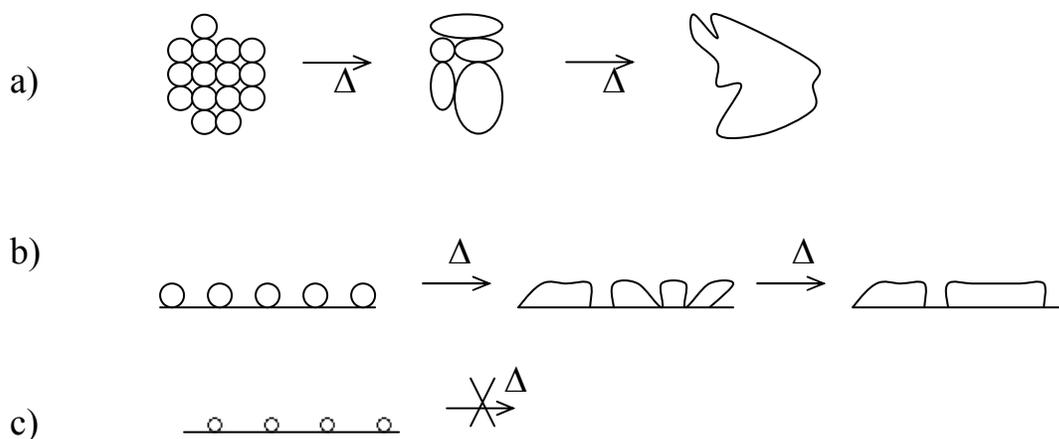


Figura 2.1.1. Efecto de la cantidad de catalizador y la presencia de un soporte en la sinterización del catalizador. a) Catalizador no soportado, b) Mucha cantidad de catalizador soportado, c) Poca cantidad de catalizador soportado.

El proceso catalítico comprende etapas bien establecidas por las reacciones en superficie. Atendiendo al camino energético seguido son: adsorción de los compuestos en la superficie por quimisorción, reacción en la superficie y desorción de los productos [7]. La eficiencia de un catalizador depende en gran medida de la

energía involucrada en los enlaces químicos entre la fase activa y el reactante, el valor de la energía de interacción debe ser óptimo, si es muy débil la interacción, la molécula ni siquiera podría adsorberse y si es muy fuerte, habría dificultad para la desorción, esto se conoce como el *principio de Sabatier*.

Los compuestos químicos con átomos nucleofílicos y electrones π en anillos pueden adsorberse en la superficie del catalizador de forma perpendicular, interacción directa del átomo con la superficie, o plana, la nube electrónica π de los anillos interactuando con la superficie. La energía de adsorción de la segunda interacción es mayor que la primera, debido al número de átomos implicados. El principal factor que influye en la proporción de éstos modos es la concentración de los compuestos, las reacciones a mayor densidad de moléculas aptas para interactuar tienden a adsorber a los compuestos perpendicularmente, hay competencia por sitios disponibles, mientras que las de menor concentración, lo hacen ocupando muchos sitios activos por cada molécula favoreciendo la adsorción más exotérmica, que es la plana [8].

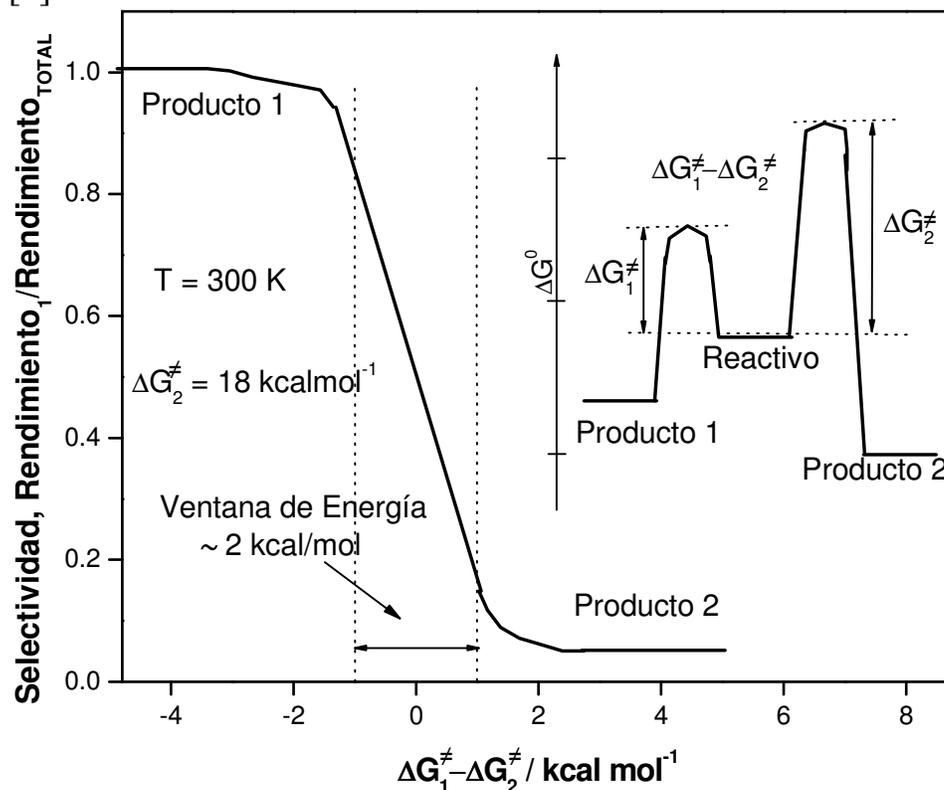


Figura 2.1.2. Selectividad en catálisis. Diferencia en energía de activación entre dos productos posibles. [9]

Un catalizador heterogéneo tiene como componentes principales fase activa, promotor, soporte y aditivos, en general. Por parte del catalizador son varias características que se deben cumplir para un correcto diseño. En cuanto a conversión y

selectividad, la energía implicada para una selectividad deseada debe contemplar las energías de activación de los probables productos como se muestra en la Figura 2.1.2 [9].

2.2. SBA-15

El uso de copolímeros anfifílicos de tres bloques, en la región del diagrama de fases donde se forman los cristales líquidos liotrópicos, para dirigir la organización de especies de sílice adoptando la estructura de los arreglos de las mesofases (Figura 2.2.1), permite sintetizar cuantitativamente materiales ordenados de SiO_2 , con tamaño de poro de hasta 300 Å, fracciones de volumen de poro de 0.85 cm^3/g y espesores de pared de sílice de 31 a 64 Å. El SBA-15 puede prepararse sobre un amplio intervalo de tamaño de poro uniforme y espesor de pared a diferentes temperaturas de reacción usando una variedad de copolímeros de tres bloques, con regiones hidrofóbicas e hidrofílicas, y por la adición de cosolvente orgánico.

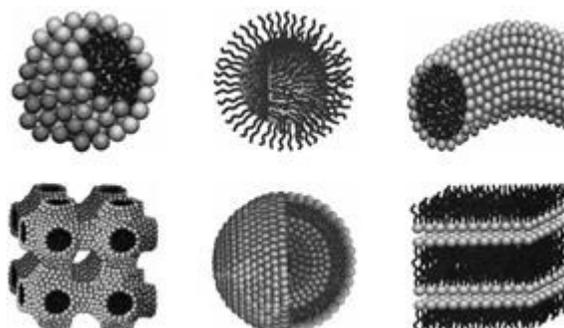


Figura 2.2.1. Mesofases formadas por cristales líquidos liotrópicos.

Las mezclas de copolímeros de tres bloques con un amplio intervalo de pesos moleculares usados en la síntesis de SBA-15, o copolímeros Pluronic están caracterizadas por ciertas fórmulas y pesos moleculares promedio. También son conocidos por contener cantidades apreciables de dibloques de copolímeros EO-PO e incluso cadenas libres de PO [10].

El mecanismo de la formación de SBA-15 está bien establecido desde su descubrimiento [11] y se esquematiza en la Figura 2.2.2. El copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno más usado, en el caso del SBA-15 es el Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$), se disuelve en medio ácido, alcanzando una estructura formada por la mesofase hexagonal. En ella como base para la construcción, se precipitan especies de sílice en solución de la fuente tetraetilortosilicato (TEOS) y se dejan en tratamiento hidrotérmico por diferentes lapsos, posteriormente el precipitado de sílice obtenido se filtra y lava. El sólido obtenido conserva el arreglo hexagonal de

la mesofase, para eliminar la fase orgánica se puede realizar reflujo en etanol o calcinación, siendo más empleada la segunda.

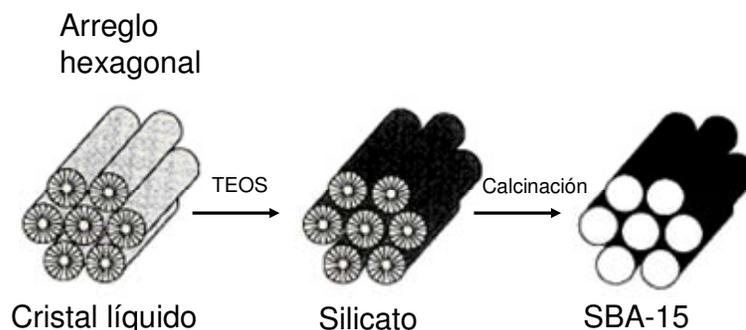


Figura 2.2.2. Formación del SBA-15.

Las propiedades texturales de los materiales SBA-15 sintetizados en un intervalo de tiempo y de temperatura son variables. Se pueden obtener materiales con área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) que puede variar entre 698-920 m^2/g , espesor de pared de 31-64 Å y diámetro de poro de 47-89 Å.

Se usa el copolímero Pluronic P123 por conveniencia de costo, solubilidad, eficiencia, toxicidad. Sin embargo, es posible utilizar otros tensoactivos, ya que las mesofases las pueden producir otras sustancias anfífilas, logrando materiales con diferencias en propiedades texturales manteniendo la organización estructural [12].

Las propiedades del óxido de silicio permiten aprovechar la reactividad de los grupos OH superficiales para efectuar reacciones ácido-base para incorporar diferentes compuestos y metales [13]. Un método útil para modificarlo es el injertado químico, donde las especies superficiales del SiO_2 reaccionan en una suspensión con alcóxidos metálicos disueltos, después se hidrolizan espontáneamente en la superficie y se calcinan para obtener los metales incorporados con óxidos Figura 2.2.3.

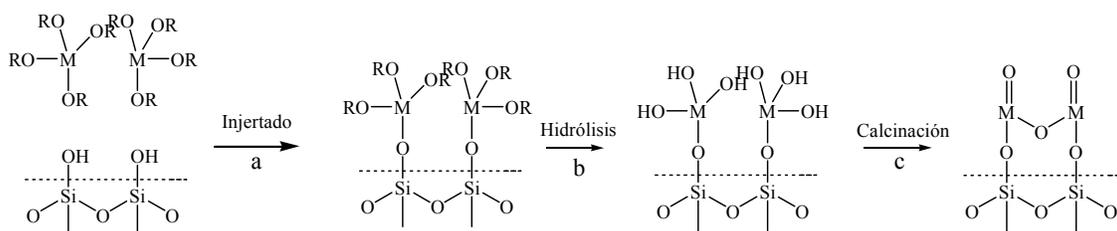


Figura 2.2.3. Diagrama de injertado de un alcóxido metálico en la superficie de sílice, a) el precursor metálico reacciona con los grupos OH de la superficie de SiO_2 , b) hidrólisis de alcóxido, c) formación del óxido metálico en la superficie.

El SBA-15 se ha usado como material nanoestructurado para procesos catalíticos diversos por su elevada área superficial, uniformidad de diámetro de poro, espesor de pared, y reactividad química. Algunos de los procesos donde ha servido de soporte es la síntesis de hidrocarburos por la reacción de Fischer-Tropsch [14], epoxidación de propeno [15], reducción de metano a niveles muy bajos por medio de oxidación catalítica [16-17], sustitución de catalizadores homogéneos por heterogéneos como en la reacción de Pauson-Khand, que consiste en la ciclización de alquinos y alquenos para producir derivados de la ciclopentenona [18], en procesos de oxidación de alcanos para producir alquenos, materias primas más útiles para la síntesis de distintos compuestos [19].

El SBA-15 es un soporte potencial para nuevos materiales catalíticos en la de HDS de fases activas como MoS_2 y WS_2 . El SiO_2 es poco eficiente como soporte de éste proceso por la paupérrima dispersión de la fase activa, por ello es útil modificarlo con alguno de los óxidos que propician mayor actividad como el TiO_2 y ZrO_2 , la desventaja de estos óxidos es que el área superficial es muy baja [20]. Las modificaciones en la superficie del SBA-15 con éstos, incrementan la actividad de la HDS profunda considerablemente [21], permitiendo incorporar MoO_3 con mayor dispersión a diferentes cargas que con el puro SBA-15 [22].

2.3. Hidrodesulfuración (HDS)

El petróleo es una mezcla muy compleja que contiene compuestos de carbono que se utilizan para los motores de combustión interna, los productos principales de la combustión son dióxido de carbono y agua. Aún no hay alternativas eficientes para sustituir los combustibles fósiles como fuente principal de energía. Dentro de la mezcla del petróleo se encuentran compuestos orgánicos con azufre que al entrar en un motor producen óxidos de azufre que van a la atmósfera como contaminantes. Los niveles de azufre en el petróleo oscilan, en general, entre 1000 ppm y 30000 ppm. Se ha puesto de manifiesto que la contaminación por SO_x produce consecuencias no deseadas en el ambiente, lluvia ácida, alteraciones del genoma, enfermedades de las vías respiratorias, cáncer, etc. Las diferentes fracciones de petróleo, gas natural, diesel, turbosina contienen compuestos con distinta naturaleza química, desde mercaptanos alifáticos (fracciones menos pesadas) hasta dibenzotiofenos alquil sustituidos, naftobenzotiofenos (fracciones más pesadas).

La naturaleza química de los compuestos presenta diferente comportamiento frente a las condiciones de eliminación de azufre, un estudio reciente [23] demuestra el carácter refractario de las moléculas más pesadas en términos de su estructura electrónica, aromaticidad y disposición espacial, impedimento estérico. Los compuestos menos pesados se convierten con mayor facilidad que los pesados (Figura

2.3.1). La energía de estabilización por resonancia aumenta con el número de anillos aromáticos condensados, el tiofeno es el único heterociclo aromático y del que se busca eliminar al azufre de ahí la mayor estabilidad y persistencia de los compuestos por reaccionar.

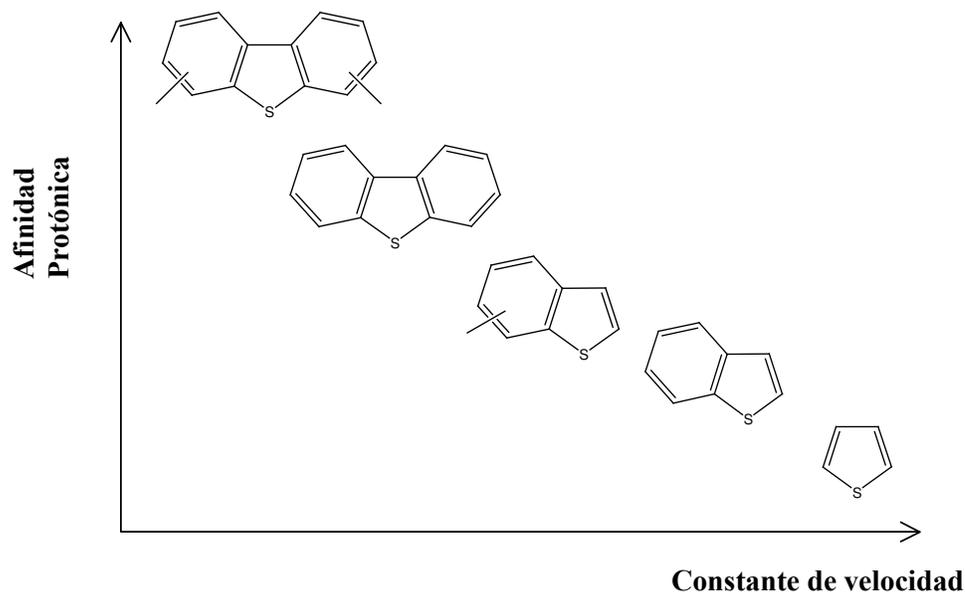


Figura 2.3.1. Afinidad protónica de compuestos organoazufrados presentes en el petróleo como función de la constante de velocidad de HDS. [23]

La aromaticidad de los compuestos disminuye cuando interactúan con un protón, modelo pequeño de superficie catalítica, el índice de aromaticidad por NICS se modifica principalmente en el anillo heterocíclico, por la densidad electrónica de los sistemas. En cuanto aumente el número de anillos deslocalizados, la densidad electrónica en el azufre se enriquece (Figura 2.3.2).

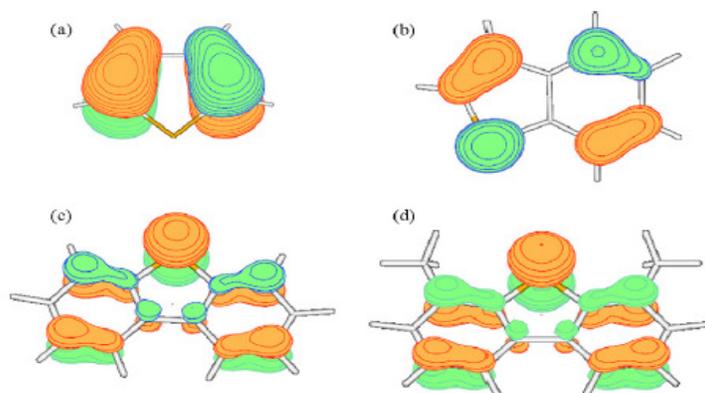


Figura 2.3.2. B3LYP/6-311++G(d,p) HOMO de compuestos con azufre (a) tiofeno, (b) benzotiofeno, (c) dibenzotiofeno, (d) 4,6-dimetildibenzotiofeno. [23]

La hidrosulfuración (HDS) es un proceso químico que busca disminuir el contenido de azufre presente en los combustibles, se realiza en presencia de un catalizador a temperatura elevada y con exceso de hidrógeno. La HDS convencional disminuye el contenido de azufre presente en diesel entre 350 y 500 ppm de S y la HDS profunda pretende llevarlo hasta 15 ppm de S. La reacción general consiste en



La reacción general puede modificarse por parámetros específicos en busca de mayor eficiencia en la conversión final de los compuestos con azufre. Existen varias posibilidades para lograrlo. En nivel industrial, la refinería puede aumentar la cantidad de hidrógeno, dividir el proceso en varias etapas, disminuir concentración de crudo, aumentar temperatura, etc. Otra alternativa es modificar alguno de los componentes del catalizador empleado (fase activa, promotor, soporte) y con esta alternativa las condiciones de operación quedan fijas, lo que implicaría menor costo operativo en su implementación [24].

El diesel contiene compuestos azufrados conocidos como refractarios, que presentan poca reactividad a la ruptura del enlace C-S. El proceso HDS que tiene como objetivo cumplir con las nuevas normas del contenido de azufre para este combustible se conoce como HDS profunda y comprende la eliminación de S de las moléculas refractarias por debajo de las 15 ppm de azufre. La mayor parte de estos compuestos están formados por anillos aromáticos condensados, con energía de estabilización por resonancia que varía por la posición y naturaleza de los sustituyentes. Los compuestos modelo para esta fracción son dibenzotiofenos alquilsustituidos.

La posición de los sustituyentes y el tamaño propician diferente comportamiento en HDS. El efecto de sustituyentes metilo en la reactividad de alquildibenzotiofenos en HDS ha sido investigado determinando los valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden. Los metilos en las posiciones 3 y 7 disminuyen la reactividad muy poco y 2 y 8 eliminan más rápido al azufre en comparación con dibenzotiofeno. Los compuestos modelo con menor reactividad en las condiciones convencionales son 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Con relación al dibenzotiofeno (DBT), la reactividad en HDS varía en el siguiente orden: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT [25]. Esto se ha adjudicado en muchos estudios a impedimento estérico por los metilos en posición adyacente al átomo de azufre del 4-MDBT y del 4,6-DMDBT. La desulfuración directa en DBT es muy alta, no así para los segundos. Los principales materiales como catalizadores de la HDS de los compuestos refractarios son óxidos

metálicos como soportes por su alta estabilidad térmica y mecánica. Hay una gran variedad de materiales que se han probado para eliminar el alto contenido de azufre en diesel, desde los compuestos conocidos hace tiempo hasta nuevos materiales recientemente sintetizados y caracterizados. El esquema de la Figura 2.3.3 exhibe los principales catalizadores con mayor potencial para eliminar el azufre con alta eficiencia [26].

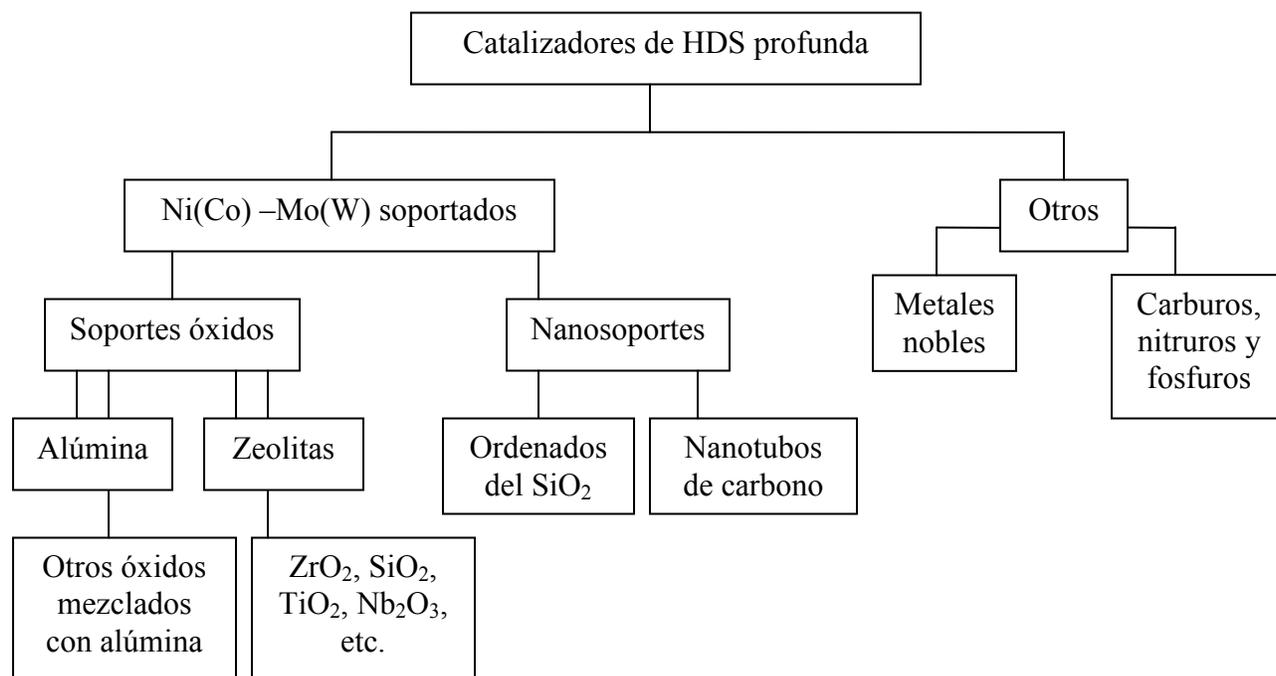


Figura 2.3.3. Diferentes opciones de catalizadores heterogéneos para la HDS profunda. [26]

El esquema de eliminación de azufre de los compuestos alquildibenzotiofenos comprende dos rutas principales (Figura 2.3.4), hidrogenación (HID) que consiste en la hidrogenación de un anillo aromático de la molécula que conserva el azufre en las moléculas y la hidrogenólisis posterior que es la ruptura del enlace C-S, y la desulfuración directa (DSD) donde el enlace C-S se rompe sin prehidrogenación [27-30]. La diferencia en la conversión de los alquilderivados del dibenzotiofeno radica en la posición de los sustituyentes que reaccionarán por distinta proporción de HID y DSD. El dibenzotiofeno tiene alta DSD, el bifenilo (BF) producto de esta ruta es un producto de gran cuantía, no así para el 4,6-DMDBT, los metilos en las posiciones adyacentes, impiden la adsorción perpendicular cuantitativa.

Los compuestos aromáticos para eliminar mediante HDS se pueden adsorber en la superficie del catalizador de las dos maneras, en forma perpendicular y horizontal, la primera será para reaccionar por hidrogenólisis y la segunda por hidroge-

nación. Estas posibilidades se deben a la estructura química de los compuestos aromáticos. La adsorción perpendicular se debe a que éstos compuestos poseen un heteroátomo de azufre con densidad electrónica que puede cederla directamente a la superficie y la adsorción plana se debe a la deslocalización electrónica de los electrones π de los anillos aromáticos, la diferencia de ambos tipos de adsorción se muestran en la Figura 2.3.5.

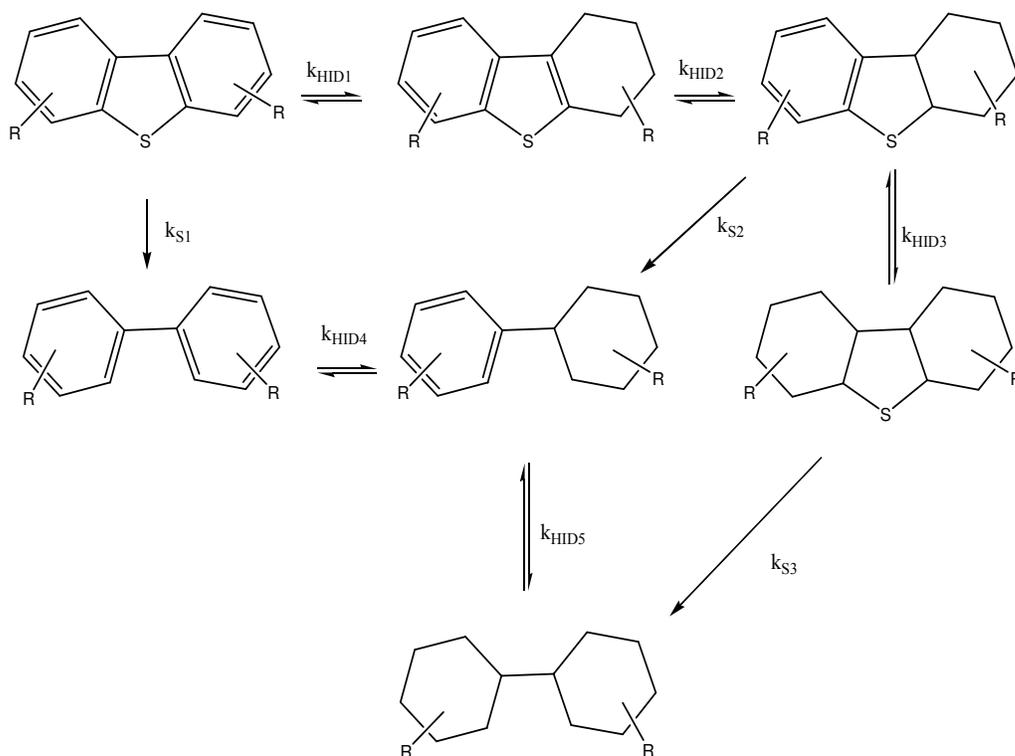


Figura 2.3.4. Esquema de HDS, dos principales rutas, hidrogenación (HID) e hidrogenólisis.

Los compuestos dibenzotiofénicos prefieren la adsorción plana a la perpendicular por la energía de adsorción mayor y por el esquema de reacción; las reacciones de hidrogenación son más exotérmicas que las de desulfuración [31]. No obstante, cuando la competencia por los sitios activos aumenta debido al aumento de la concentración de las moléculas azufradas, la adsorción preferente será la perpendicular. Este hecho beneficia al DBT y los alquilderivados en posiciones distintas a 4 y 6, la ruta de DSD permite lograr mayor conversión que hacerlo sólo por HID. Claramente un catalizador que logre optimizar estas dos rutas tendrá mayor eficiencia en eliminación de azufre que los convencionales (soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

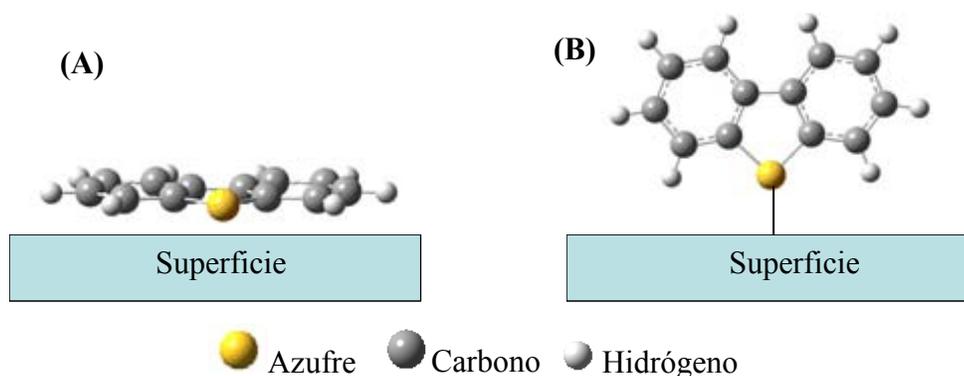


Figura 2.3.5. Adsorción de DBT en la superficie de un catalizador, (A) adsorción plana y (B) adsorción perpendicular.

2.4. Sulfuros de metales de transición (SMT)

Los catalizadores heterogéneos que más se han empleado en HDS son sulfuros de metales de transición (SMT) como fase activa, entre ellos se presentan diferencias debidas a factores como posición en la tabla periódica, densidad electrónica, etc. Las tendencias en la actividad de distintos metales de transición para la conversión del DBT se puede observar en la Figura 2.4.1.

Por la forma de ésta curva de distribución periódica, a esta gráfica se le conoce como curva de volcán, los máximos se presentan en las familias 8 y 9 de la tabla periódica y principalmente los periodos 5 y 6.

Una tendencia lineal entre los sulfuros se obtiene con el porcentaje de carácter d en los orbitales del metal, la tendencia es lineal, relacionado con la capacidad de participación de estos orbitales en la formación de enlaces con los electrones en orbitales p del azufre del DBT [32].

De acuerdo con el principio de Sabatier es posible ordenar los SMT por la energía de interacción entre el átomo de azufre y el metal en la fase activa, los metales más activos serán los que presenten energía óptima y se encontrarán a la mitad en el intervalo desde defecto y exceso de interacción [33]. El sulfuro más activo en conversión de DBT es RuS_2 , este metal es costoso, lo que implicaría cuestionar la eficiencia en el proceso empleándolo como catalizador, los sulfuros que le siguen también son caros. Ello llevó a buscar combinaciones que propiciaran conversión alta con catalizadores de bajo costo.

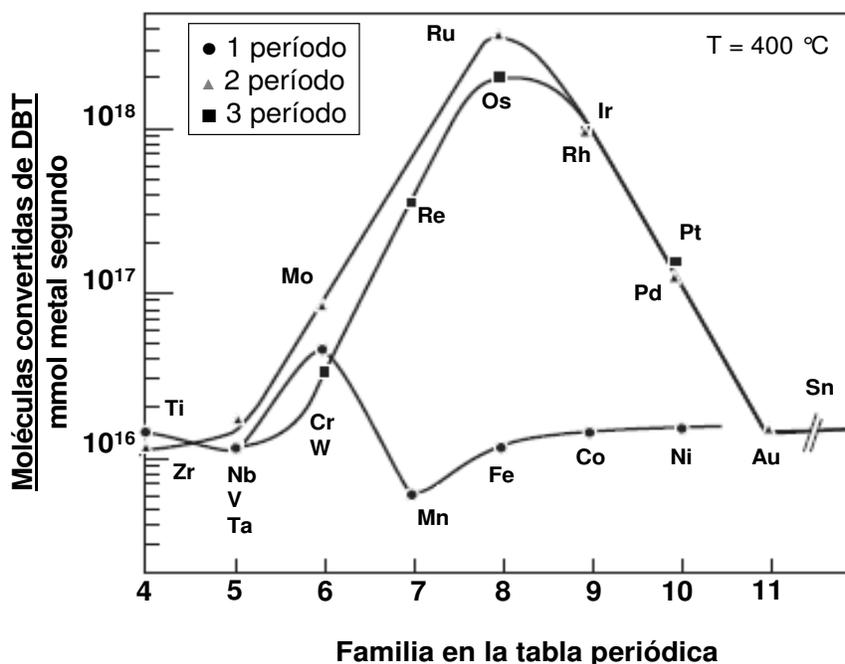


Figura 2.4.1. Conversión de DBT por sulfuros de metales de transición (SMT). [33]

Un estudio reciente [34] de las propiedades electrónicas de los sulfuros como bulto y superficie, muestra las diferencias observadas por la distribución de volcán observada experimentalmente. El análisis detallado reveló la idea de interacciones covalentes establecidas por los electrones en el nivel de Fermi por combinaciones de los estados enlazantes y antienlazantes. Los sulfuros más activos son los que exhiben carácter de semiconductor y la diferencia de energía entre la banda de conducción y la de valencia se encuentra muy cercana a 0 eV (Figura 2.4.2).

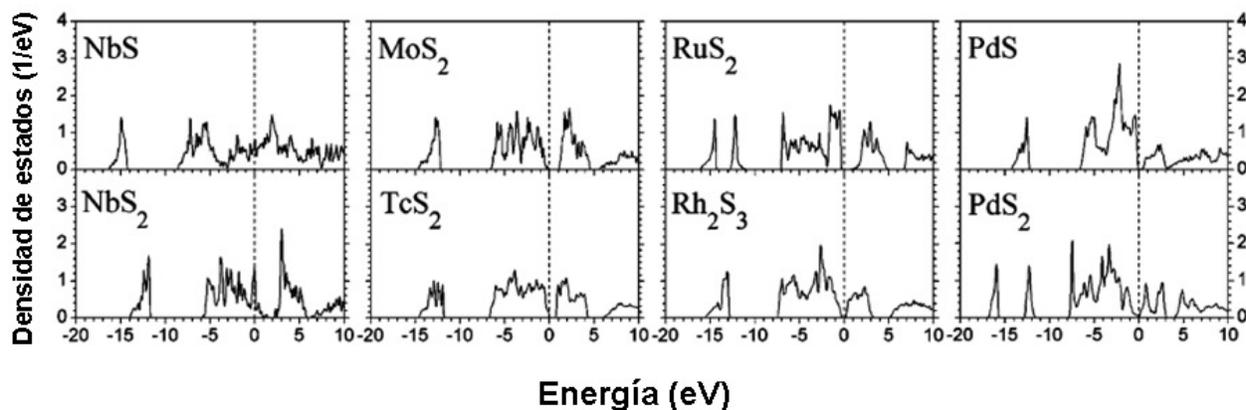


Figura 2.4.2. Densidad de estados de sulfuros de metales de transición del período 5. [34]

La simetría de los orbitales por sí misma también es importante. Sugiere que el enlace entre el azufre del anillo de tiofeno y el metal es preferentemente por interacción π .

La estructura más aceptada para el cúmulo de MoS_2 en los catalizadores soportados convencionales es la hexagonal con un borde de azufre y otro de molibdeno, proveniente de estudios hechos con microscopía de tunelaje, en sustratos de Au (111) han revelado la morfología a escala atómica del sulfuro de molibdeno con geometría triangular [35], en soportes más comunes como el grafito se ha observado un arreglo en forma hexagonal [36], corroborando los bordes y la presencia de defectos en la estructura que se designan como vacancias donde se puede adsorber el compuesto para desulfurarse (Figura 2.4.3).

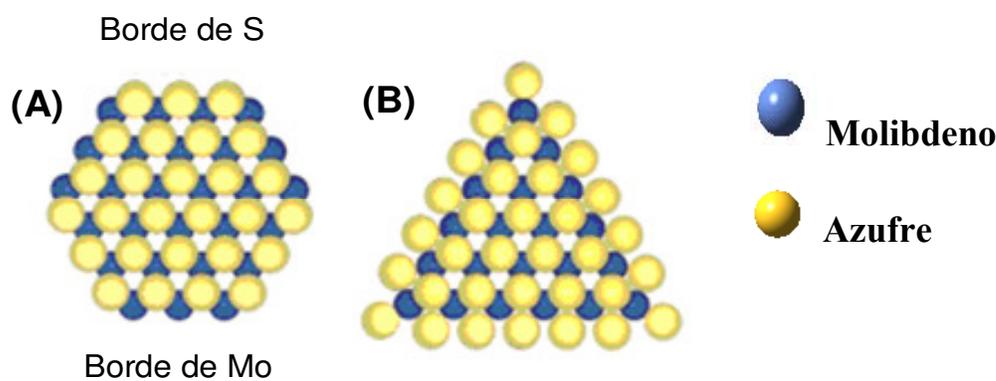


Figura 2.4.3. Cúmulos de MoS_2 (A) escala atómica por STM en grafito [36]. (B) escala atómica por STM en sustrato de Au (111) [37].

En el esquema de reacción considerado para HDS, los mecanismos propuestos requieren la participación de sitios de coordinación insaturados en los bordes de la fase activa de MoS_2 , donde el azufre de la molécula pueda adsorberse y reaccionar.

Hay evidencia experimental de formación de vacancias donde se muestra que las creadas son muy pequeñas y su número está influido sólo por incrementos en presión parcial de H_2 . El mecanismo de su formación debe tener gran influencia sobre toda la reacción de desulfuración. Además, dependiendo del tamaño y el sitio donde se crean los CUS más rápido, el modo de adsorción de la molécula orgánica puede cambiar. Esta diferencia es crucial para moléculas grandes, como los dibenzotiofenos sustituidos.

Un mecanismo para la formación de vacancias en presencia de hidrógeno propone varios intermediarios y estados de transición. La generación de vacancias es un proceso endotérmico [37]. El esquema general se presenta en la Figura 2.4.4.

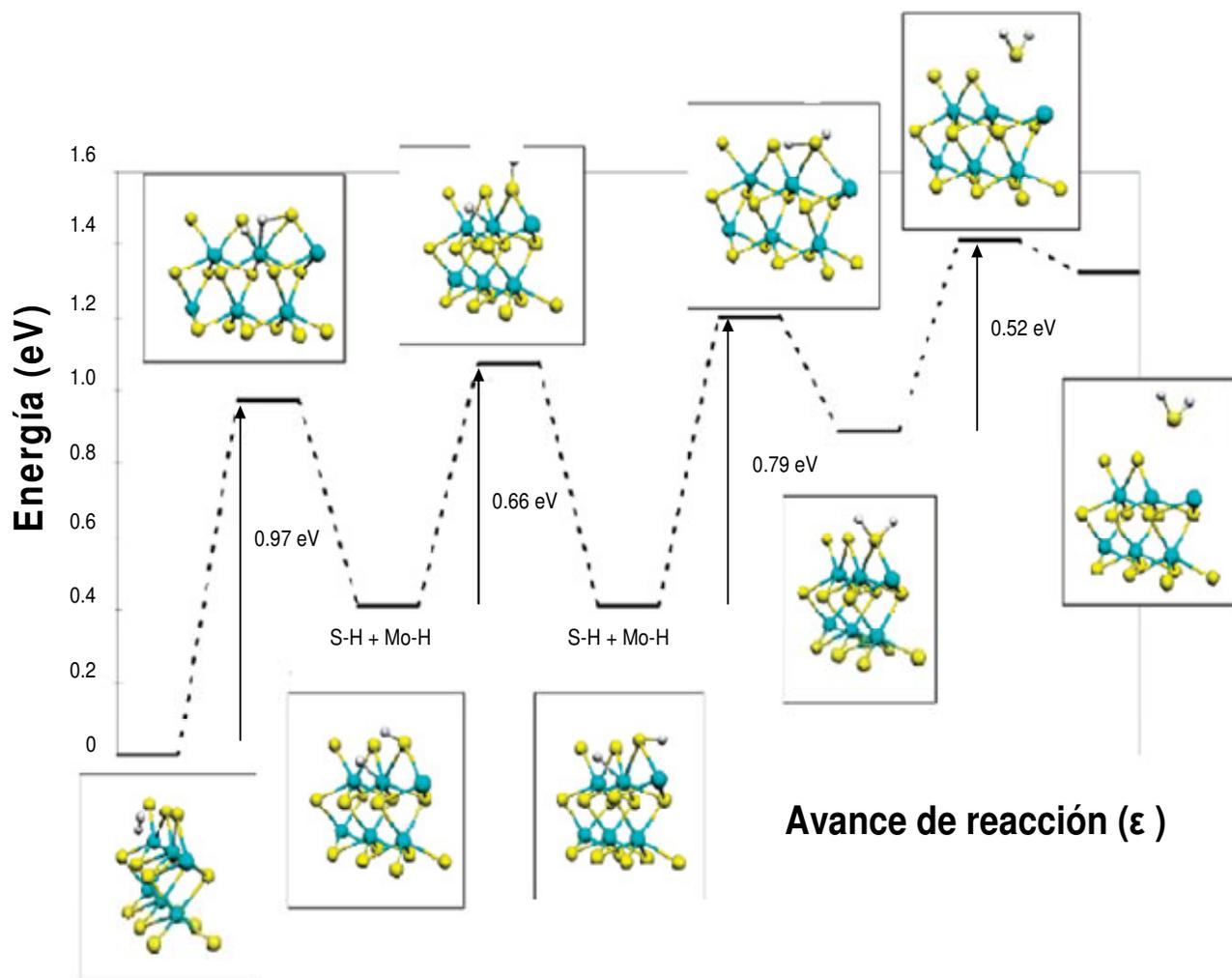


Figura 2.4.4. Formación de vacancia en MoS₂ en presencia de hidrógeno. Etapas, estructuras de intermediarios y estados de transición. [37]

Las fases activas más empleadas por su costo, manejo, eficiencia, etc. han sido sulfuro de molibdeno (MoS₂) y sulfuro de tungsteno (WS₂), usando como promotores cobalto y níquel. El efecto principal de estas combinaciones se ve en la sinergia entre los metales. La disminución en la energía del último orbital ocupado propicia que se tenga el mismo nivel de energía que el orbital de valencia del azufre en la molécula orgánica [38].

2.5. CoMoS

Los principales estudios por la incorporación del Co al MoS₂ se centran en propiedades morfológicas y electrónicas producidas a la fase activa por este metal [39-41]. El mecanismo de reacción que se ha propuesto para los compuestos es por radicales libres, los compuestos organosulfurados al interactuar con la superficie

del catalizador promovido por cobalto, con diferentes mercaptanos en catalizadores. Los pasos incluyen adsorción de los compuestos en la superficie del catalizador y la ruptura homolítica del enlace C-S en la molécula orgánica [42].

La fase activa propuesta para este catalizador es la incorporación de Co en los bordes del sulfuro de molibdeno por estudios realizados con microscopía de túnelaje (STM), de CoMoS soportado en oro [43]. La incorporación de Cobalto se da en tres espacios diferentes, formando fases de sulfuro de cobalto puro, mezclado con el soporte y formando la fase activa en HDS de CoMoS (Figura 2.5.1).

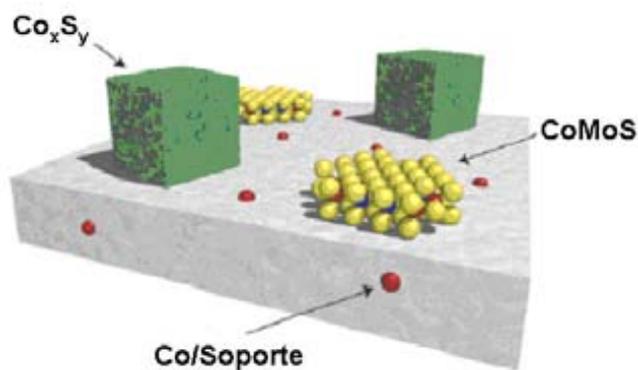


Figura 2.5.1. Incorporación de cobalto en MoS_2 soportado en $\gamma-Al_2O_3$.

El cobalto puede formar fases con el soporte, en el caso de $\gamma-Al_2O_3$ por difusión de Co al interior del soporte, demostrado en estudios de espectroscopia Mössbauer, y estas especies son muy estables en las condiciones de sulfuración [44].

Los estudios hechos con XPS muestran que el Co presenta dificultad de reducirse en condiciones que el molibdeno logra alta cuantitatividad, a temperatura de 500 °C, el Cobalto permanece 50 % como especies oxidadas, mientras que la fase activa alcanza la mayor proporción de especies sulfuradas desde 400 °C, temperatura normal a la cual se activan los catalizadores de hidrotratamiento. Esto se puede apreciar en la Figura 2.5.2, para un catalizador CoMo/SiO₂ [45].

Los estudios por adsorción de NO confirman el grado de oxidación de los catalizadores promovidos por Cobalto, el 45 % [46-47] de las especies de cobalto se encuentran como óxidos en lugar de sulfuros, lo que provoca disminución en la actividad catalítica por número de especies en estado de oxidación necesario para efectuar la coordinación en la HDS de los compuestos refractarios.

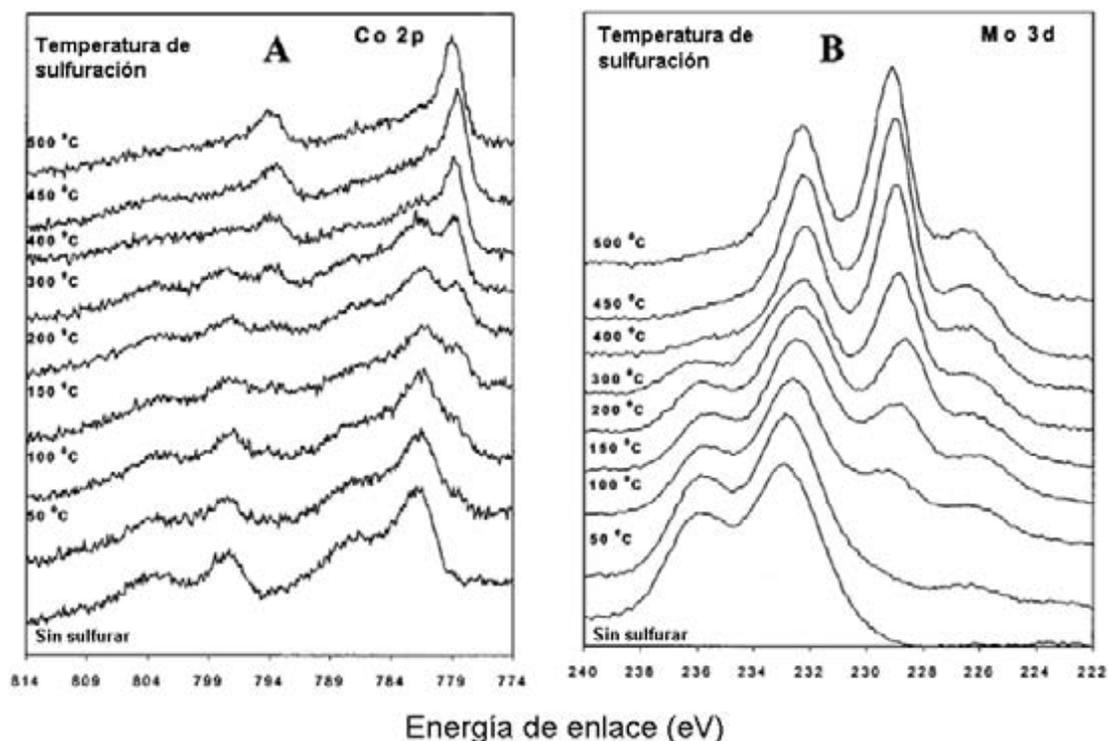


Figura 2.5.2. XPS de catalizador CoMo/SiO_2 a diferentes temperaturas de sulfuración. [45]

La formación de vacancias en los catalizadores promovidos por cobalto disminuye la energía de activación de cada paso en comparación con el catalizador sin promover de MoS_2 . Esto hace que la superficie tenga mayor capacidad para unirse al azufre de los compuestos de la HDS y eliminarles el azufre [48]. El diagrama del avance de reacción demuestra la ventaja de promover el catalizador para la formación de vacancias, se vuelve más sencillo; el número de intermediarios y estados de transición disminuye, los pasos son más exotérmicos y las barreras energéticas disminuyen Figura 2.5.3.

Los bordes principales de los cristales de MoS_2 son dos: el metálico y el del azufre, donde puede incorporarse el cobalto, se pueden estudiar mediante la energía de borde en función del potencial químico de las condiciones de reacción que puede expresarse como

$$\Delta\mu_S = \mu_{\text{H}_2\text{S}} - \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{S}\alpha} = f(T, p(\text{H}_2\text{S})/p(\text{H}_2))$$

En todos los diagramas termodinámicos el intervalo de $\Delta\mu_S$ se estableció con las condiciones de reacción de la HDS [49].

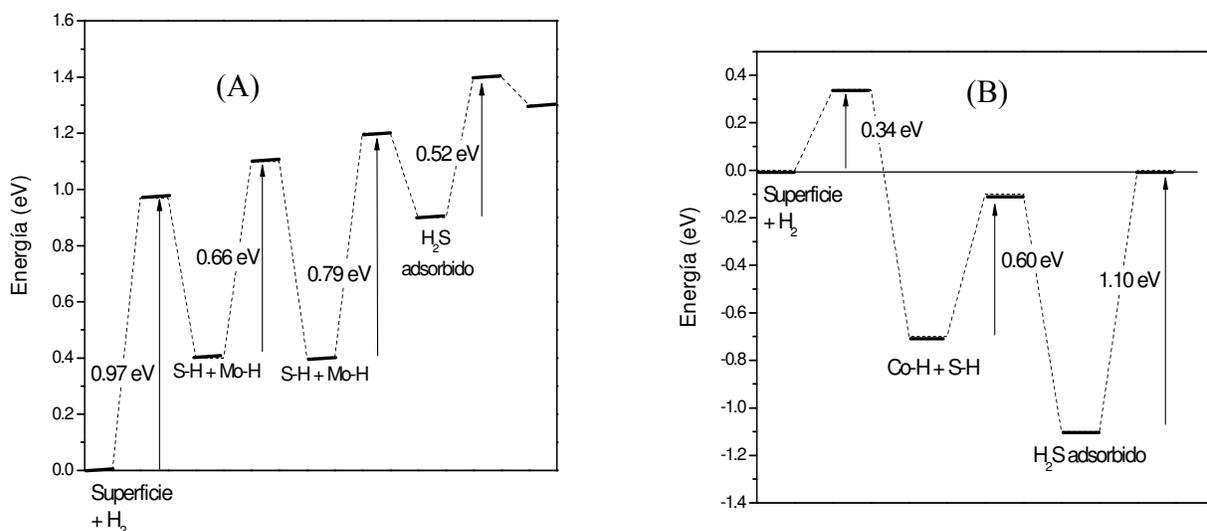


Figura 2.5.3. Formación de vacancias en (A) MoS₂ sin promover y del (B) MoS₂ promovido por cobalto. [48]

La energía implicada para su incorporación en las condiciones de la HDS, marcada con línea punteada vertical en el diagrama de la Figura 2.5.4, muestra casi la misma preferencia por ambos bordes a 50 % de Co, y a potencial químico mayor la diferencia a 100 % de Co empieza a estrecharse. Sin embargo, bajo las condiciones normales de sulfuración, el cobalto prefiere incorporarse al borde de azufre.

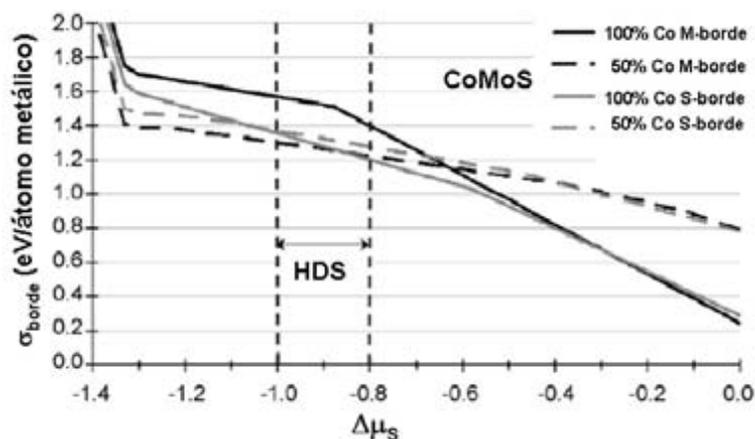


Figura 2.5.4. Diagrama de energía para los bordes de MoS₂ para la incorporación del cobalto en función del potencial químico. [49]

La ruta de reacción principal en los catalizadores MoS₂ promovidos por cobalto y soportados en alúmina en la HDS del DBT es la desulfuración directa, dan-

do como producto principal el bifenilo. La funcionalidad para hidrogenar del catalizador es menor. Al favorecer la ruta de DSD más que HID su actividad con el 4,6-DMDBT no es nada comparable por ser más propicia la ruta de HID para la desulfuración de este compuesto. La conversión alta de DBT se debe principalmente a la DSD. El esquema general para la HDS del dibenzotiofeno se muestra en la Figura 2.5.5.

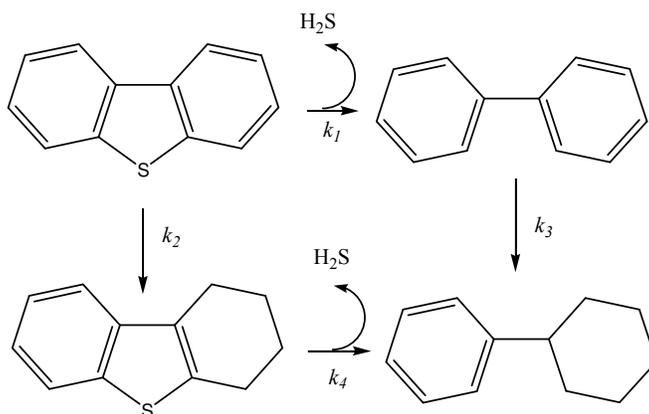


Figura 2.5.5. Esquema de reacción de HDS del DBT para el análisis cinético.

El análisis cinético del esquema de reacción del DBT se muestra en la Tabla 2.5, donde las constantes de rapidez (k_i) multiplicadas por las constantes de equilibrio de adsorción (K_i), dan una nueva constante ($k_i K_i = k_i'$) que representa el valor de la ruta de reacción.

Tabla 2.5. Constantes de rapidez para el esquema del DBT de la Figura 2.5.5 [50].

Constante de rapidez ($\times 10^{-4} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Mo/ γ -Al ₂ O ₃	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃
k_1'	3.2	42.8
k_2'	1.1	1.3
k_3'	1.5	0.5
k_4'	31.7	150.0
k_1'/k_2'	2.9	32.1
k_1'/k_3'	2.1	85.6
k_2'/k_4'	0.04	0.01

El valor de la k_1' , que corresponde a la DSD, aumenta más de diez veces, y el valor de la eliminación del azufre del compuesto prehidrogenado del DBT, el 4H-DBT es la más elevada, incrementándose con la incorporación del promotor [50].

Los catalizadores promovidos por cobalto presentan mayor inhibición por parte de los compuestos con nitrógeno presentes en el diesel, especialmente los compuestos aromáticos como la quinolina y el carbazol. La inhibición se nota por la supresión de los sitios ácidos en el catalizador, con mayor envenenamiento por parte de la quinolina. Estos compuestos suprimen más la ruta de HID que la DSD [51].

2.6. NiMoS

El papel del níquel como promotor también aumenta la actividad catalítica del MoS₂ en la HDS profunda. El catalizador soportado en γ -Al₂O₃ ha sido el más estudiado hasta la fecha [52-54].

Un modelo del níquel como promotor, basado en estudios de microscopía de tunelaje, propone dos roles adicionales [55]. El primero, la movilidad del promotor debería tener efectos al incrementar el acercamiento entre los reactivos e intermedios y los planos basales de la fase activa. Esto se deriva de los resultados de la formación de un complejo organometálico entre el níquel y el tiofeno. El segundo, este complejo debería ser móvil y podría dar a las moléculas el tránsito superficial a diferentes sitios potenciales para la reacción. Estos mecanismos son consistentes con las observaciones principales de estructuras, preparación y actividad de los catalizadores [56].

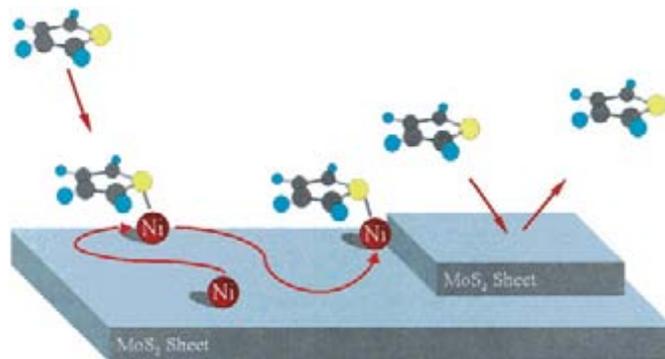


Figura 2.6.1. Mecanismo de difusión para tiofeno en MoS₂. La formación de los complejos entre el Ni-tiofeno, permite desplazarse por la superficie hasta encontrar un sitio reactivo para eliminar el azufre que permanece. [56]

El níquel puede formar cúmulos aislados de tres átomos Ni₃ en la estructura del MoS₂, observados como una isla en la superficie de la fase activa. Los resultados de estructura electrónica proponen que la densidad electrónica del níquel se transfiere a la banda *p* de los átomos de azufre expuestos [57]. Este modelo se esquematiza en la Figura 2.6.1.

La interacción entre la fase activa y el promotor tiene la magnitud apropiada para volver más sencilla la reducción de las especies de molibdeno soportadas que en el catalizador sin promover. La reducción se da a temperaturas menores porque el molibdeno interactúa menos con el soporte, por lo que las especies reaccionan con mayor cuantitatividad. También dependerá del soporte que se utilice, para que la interacción entre níquel y molibdeno logre reducir la mayor cantidad de especies, el soporte debe interactuar menos con la fase activa [58]. El problema observado con cobalto por la parcial reducción de las especies de molibdeno, no se observa al promover el catalizador con níquel, la mayor parte de los átomos de molibdeno se reducen para encontrarse en el estado de oxidación propicio para la fase activa.

El níquel modifica la densidad electrónica del molibdeno en los catalizadores promovidos. Un estudio del potencial electrostático y densidad electrónica, tomando el modelo NiMoS, con los átomos de níquel adyacentes al molibdeno donde se efectúa la catálisis, reveló el incremento de sitios ácidos de Lewis, volviendo al molibdeno mucho más ácido con respecto al catalizador sin promover. La adsorción teórica de piridina es de mayor magnitud en los catalizadores promovidos que sin promover, debido a simple reacción de ácido-base [59].

Al aumentar la densidad electrónica del MoS₂, por la adición del níquel, sobre el molibdeno donde se lleva a cabo la adsorción, favorece las reacciones de eliminación de azufre. Comparado con cobalto, que aumenta la ruta de DSD significativamente, para níquel las dos rutas, HID y DSD, se favorecen con la misma proporción. Esta peculiaridad lo hace buen promotor para catalizadores de HDS del 4,6-DMDBT donde la ruta principal es la HID. Al agregar el níquel, la DSD aumenta en comparación con la HID, pero no con la magnitud de CoMo [60], también observada en los catalizadores sin promover, la principal diferencia en comparación entre éstos se aprecia en las reacciones de hidrogenólisis, de ruptura del enlace C-S, de los intermediarios prehidrogenados. El catalizador sin promover mantiene presentes a los compuestos hidrogenados que conservan al azufre en sus estructuras sin efectuar la eliminación, la adición de níquel propicia romper enlaces C-S de los compuestos hidrogenados, logrando disminuir no sólo la cantidad de los compuestos modelo, sino eliminar con eficiencia el azufre del crudo [61].

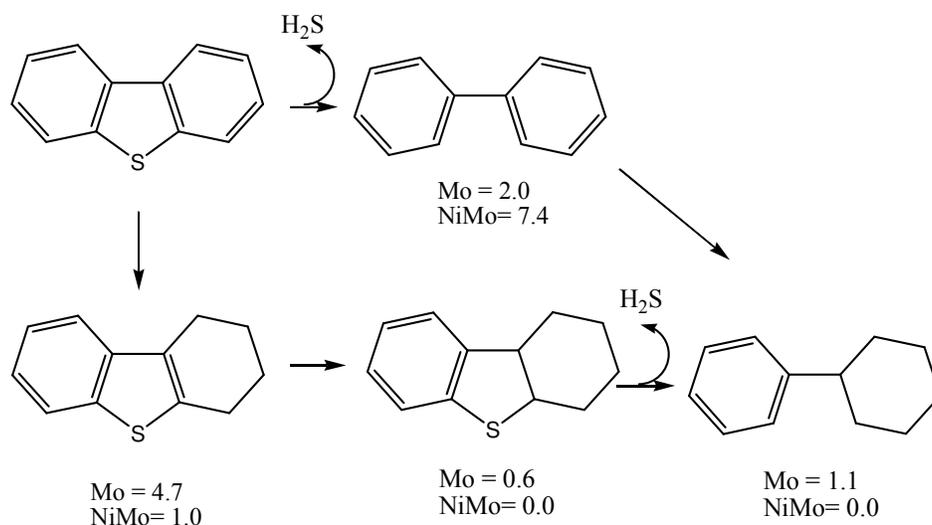


Figura 2.6.2. Cantidades molares de productos en la HDS del DBT de $\text{Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. $T = 340^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 3.0\text{ MPa}$. [60].

Los compuestos que compiten por los sitios activos, como los aromáticos con nitrógeno desactivan menos al catalizador promovido por níquel que al promovido por cobalto. El efecto de los aromáticos como piridina, quinolina, carbazol es disminuir la conversión del DBT y del 4,6-DMDBT, atribuyéndose al átomo de nitrógeno nucleofílico. Sin embargo, cuando se evaluó el catalizador $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en presencia de piperidina (el compuesto hidrogenado de la piridina), la conversión del DBT aumentó significativamente, lo que demuestra que el nitrógeno de la piperidina a baja concentración no inhibe los sitios activos. El BF, producto de la DSD, aumenta bastante aún a altas concentraciones del heterociclo [62].

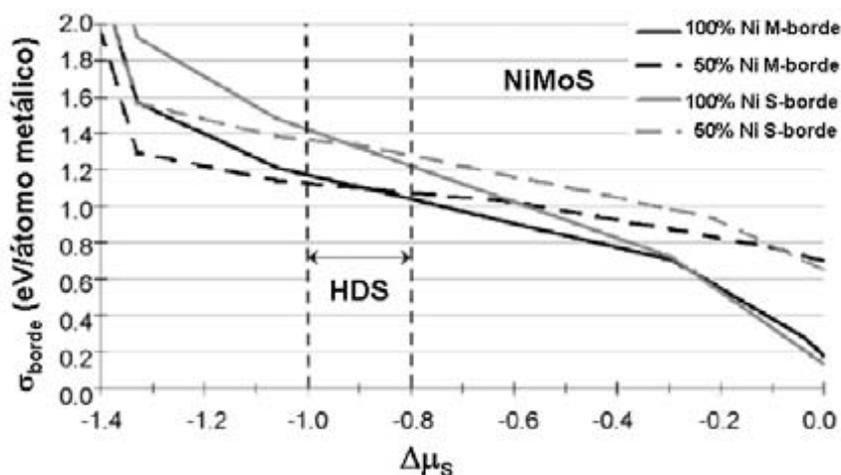
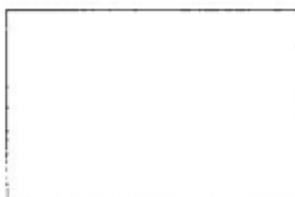


Figura 2.6.3. Diagrama de energía para los bordes de MoS_2 para la incorporación del níquel en función del potencial químico. [49]

La incorporación del níquel a la estructura del MoS₂ muestra diferencia en comparación con cobalto, en las condiciones normales de sulfuración, el níquel tiene mayor preferencia por incorporarse al borde metálico. La tendencia a 50 y 100 % de níquel en el borde se mantiene a diferentes valores de $\Delta\mu_s$ (Figura 2.6.3), a cualquier valor, el níquel se incorpora en el borde metálico [63].



OBJETIVO

Establecer un estudio sistemático del efecto de los promotores Ni y Co en el nanosoporte SBA-15 y el modificado con ZrO_2 , en catalizadores derivados del MoS_2 . Debido a la diferente naturaleza química de ambos óxidos, las interacciones entre soporte, fase activa y promotor deben aportar información del efecto de la adición del promotor en las propiedades químicas de los materiales.

Caracterizar los materiales sintetizados por medio de DRX de polvos, DRX de ángulos bajos y fisisorción de nitrógeno para observar las propiedades morfológicas y texturales de los óxidos; TPR para observar la participación del promotor en la temperatura de reducción y especies de molibdeno; DRS para la dispersión de MoO_3 modificada por cada promotor; HRTEM para la morfología de los sulfuros, la adición del níquel o cobalto cuánto altera la longitud y apilamiento de los sulfuros que se evaluarán en la HDS.

Evaluar los catalizadores sin promover y promovidos en ambos soportes en la HDS simultánea de los compuestos menos reactivos presentes en el diesel: DBT y 4,6-DMDBT para obtener información de actividad y selectividad para los catalizadores en cada soporte y la reactividad de las moléculas modificada por la adición de cada promotor.

Relacionar los productos de la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT identificados en la actividad de los catalizadores para estimar las proporciones de las rutas de eliminación del azufre de los compuestos aromáticos.

Dilucidar el efecto puramente electrónico del promotor sobre la fase activa MoS_2 mediante la aproximación de los catalizadores por un cúmulo bajo la teoría de funcionales de la densidad. El efecto del promotor se analizará por las diferentes propiedades electrónicas del cúmulo puro y al interactuar con los compuestos organoazufrados.



**PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL**

4.1. Síntesis de SBA-15

La síntesis del SBA-15 se realizó con el procedimiento establecido por Zhao et al. [11]. Se pesan 4 g del copolímero Pluronic P123 EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ masa molecular promedio de 5800 g/mol (Aldrich) y se disuelven en 30 mL de agua desionizada con agitación magnética constante. Se adicionan 120 mL de HCl (2M) durante 30 min. El tensoactivo se disuelve totalmente. Se aumenta la temperatura a 35 °C y se agregan 8.5 g de tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 99.99%). La temperatura y agitación se mantienen por 20 h. La agitación se suspende y la temperatura se aumenta a 80 °C y se mantienen durante 48 h. Al terminar la reacción, la mezcla alcanza la temperatura ambiente naturalmente, el sólido obtenido se filtra y lava varias veces con agua desionizada. El sólido se calcina a 550 °C por 6 h con velocidad de calentamiento de 0.8 °C/min, con rampa de 300 °C durante 30 min. La masa esperada de la reacción para 100 % de producto es 2.4618 g de SiO₂. Los rendimientos obtenidos fueron mayores de 90 %.

4.2. Injertado químico de ZrO₂

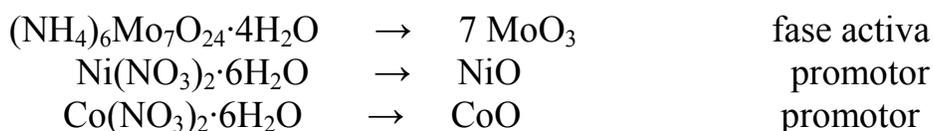
El injertado químico del ZrO₂ sobre el SBA-15 se realizó en etanol absoluto como disolvente (EtOH, Aldrich, 99.999 %). El SBA-15 calcinado se mantenía a 100 °C antes de injertarlo para evitar lo máximo posible adsorción de agua por SiO₂. El injertado se realizó suspendiendo al SBA-15 en 200 mL de etanol absoluto, con agitación constante se adicionaban 1.8 mL de *n*-propóxido de zirconio (IV) (Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄) (Fluka, al 70% en 1-propanol), a temperatura ambiente. La reacción se mantuvo por 8 h con agitación magnética constante con el fin de mantener en suspensión al SBA-15 para injertarlo.

El SBA-15 injertado se calcinó a 550 °C por 5 h con velocidad de 1.0 °C/min con rampa a 100 °C por 1 h. El sólido injertado se mantuvo a 100 °C después de calcinarlo. El material calcinado se analizó por SEM-EDX para cuantificar la cantidad de ZrO₂ incorporada, la cual corresponde, en el soporte de este estudio, con la monocapa de ZrO₂.

4.3. Preparación de catalizadores Ni(Co)Mo

Los catalizadores se prepararon por impregnación incipiente de la fase activa (Mo) y del promotor (Ni ó Co), por separado y en esa secuencia. El precursor de MoO₃ fue heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, (Merck 99 %), el precursor de NiO fue nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich) y el de CoO nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O, Baker).

Los catalizadores estudiados se prepararon con 12 % peso de la fase activa, 3 % en peso del promotor y el restante soporte, para obtener el porcentaje planeado de óxidos impregnados. La estequiometría se establece con las siguientes reacciones para fase activa y promotor.

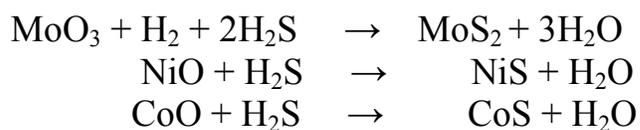


Primero se impregnó el precursor del Mo. El catalizador se secó a 100 °C por 6 h y se calcinó a 500 °C por 4 h utilizando la velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Posteriormente al catalizador se le impregnó el precursor de Ni ó Co, se secó y calcinó con las mismas condiciones aplicadas a la incorporación de la fase activa.

4.4. Activación de catalizador

Los catalizadores calcinados se activaron con una mezcla de H₂S/H₂ en reactor tubular de vidrio. Para todos los catalizadores se pesaron 0.15 g del catalizador previamente secado a 100 °C. La activación se hizo con la mezcla de H₂S/H₂ (15 % volumen de H₂S), manteniendo flujo continuo de 20 mL/s a T = 400 °C durante 6 h. Al finalizar se obtuvo un sólido de color negro, debido a la formación de MoS₂ y NiS o CoS. El sólido se dejaba en el reactor con atmósfera de N₂ hasta el día siguiente cuando se hacía la evaluación de la actividad catalítica para evitar su oxidación con el aire.

La activación del catalizador se describe con las siguientes reacciones químicas:



4.5. Evaluación de actividad catalítica

Para evaluar la actividad de los catalizadores en HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT se preparó una disolución de 2160 ppm de S de DBT (Aldrich) y 500 ppm de S de 4,6-DMDBT (Aldrich) en *n*-hexadecano.

El contenido total del catalizador activado se transfirió a 40 mL de la disolución de DBT y 4,6-DMDBT en un reactor por lote. Se cerró el reactor y se llenó con 70 atm de H₂. Se midió el volumen de la disolución final para cuantificar la cantidad de producto líquido después de la HDS.

La temperatura se llevó a 300 °C con agitación constante durante 8 h. El análisis de la actividad catalítica y distribución de productos, de reacción se hizo por cromatografía de gases tomando muestras de la mezcla reaccionante cada hora.

El cromatógrafo de gases utilizado es un Aligent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud, con un detector FID. Las condiciones de operación fueron:

- Temperatura inicial del horno: 90 °C (20 min).
- Velocidad de calentamiento: 20 °C/min.
- Temperatura final del horno: 200 °C (20 min).
- Temperatura del inyector: 180 °C.
- Temperatura del detector: 225 °C.
- Flujo de aire: 400 mL/min.
- Flujo de N₂: 14 mL/min.
- Flujo de H₂: 40 mL/min.
- Flujo de He: 1 mL/min.
- Presión de columna: 150 kPa.

Caracterización fisicoquímica

4.6. Fisisorción de Nitrógeno

A los sólidos sintetizados se les midió área superficial por fisisorción de nitrógeno utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Las propiedades texturales que se determinaron son: área superficial BET, distribución de diámetro de poro de adsorción y de desorción. Las muestras se desgasificaban previamente a la obtención de isoterma de adsorción de N₂ durante 3 h a 270 °C y vacío de 500 μmHg. La medición se hizo para los soportes y catalizadores utilizados en el presente trabajo en su estado oxidado.

El método de BET extiende la isoterma de Langmuir [64] para adsorción en múltiples capas, el resultado es:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c + 1)p}{c v_m p_0} \quad (4.6.1)$$

donde p_0 es la presión de vapor o de saturación y c es una constante para cada temperatura y cada equilibrio sólido-vapor.

De acuerdo con la ecuación (4.6.1) una gráfica $p/v(p_0-p)$ en función de p/p_0 da una línea recta. La ordenada al origen (I), junto con la pendiente de la línea recta (m),

proporciona dos ecuaciones con las que se puede obtener el valor del volumen de la monocapa (v_m).

$$I = \frac{1}{v_m c}$$

$$m = \frac{c - 1}{v_m c}$$

Resolviéndose para el volumen de gas correspondiente a la monocapa:

$$v_m = \frac{1}{I + m}$$

A partir de los datos disponibles se puede calcular el valor del área superficial de un sólido con la ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \frac{\sigma N_a v_m}{V}$$

donde:

S_{BET} = área específica de BET.

σ = área transversal de una molécula de N_2 ($16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$).

N_a = número de Avogadro.

v_m = volumen de monocapa de N_2 (mL/g).

V = volumen molar del gas adsorbido en condiciones normales (22.414 L/mol).

La distribución de diámetro de poro de adsorción y desorción se realizó con el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La gráfica de $dV/d\log D_p$ en función de diámetro de poro, D_p , proporciona la distribución de diámetro de poro.

El equipo utilizado fue ASAP 2000 de Micromeritics.

4.7. Difracción de rayos X de polvos (DRX polvos)

La técnica de DRX de polvos se usó para distinguir las fases cristalinas presentes en los sólidos desarrollados. El SBA-15 es un sólido amorfo, por lo que permite detectar la formación de fases cristalinas en la superficie del soporte debidas a la incorporación de óxidos metálicos (ZrO_2 , MoO_3 , NiO o CoO). Los aglomerados de tamaño suficiente, que se forman en la superficie del SBA-15 sin dispersarse bien se

identifican por el patrón de difracción con los planos cristalinos de mayor intensidad relacionándolos con los reportados en tablas.

Los soportes y catalizadores preparados en el presente trabajo fueron caracterizados por la técnica de DRX de polvos. El equipo utilizado fue un SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° (2θ) con velocidad de 1 ° (2θ)/min.

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

La identificación de mesofases es posible por los patrones característicos de los planos en ángulos bajos. La técnica confirma que el precursor SBA-15 de sílice pura es un material con ordenamiento de mesoporos hexagonal y que el arreglo del SBA-15 se conserva después del injertado con ZrO₂ y de la impregnación de la fase activa y del promotor.

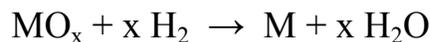
El arreglo de los poros del SBA-15 es hexagonal. Los planos que se identifican en DRX de ángulos bajos son el (100), (110) y (200). Siendo el primero el que se puede distinguir fácilmente en los sólidos modificados.

Por esta técnica se caracterizaron los soportes y catalizadores preparados con base en SBA-15 (con y sin ZrO₂). El equipo utilizado fue un BRUKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA.

4.9. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los experimentos de TPR proporcionan información de la temperatura a la que los metales se reducen al reaccionar con hidrógeno. Con el programa de reducción usado en este trabajo, es posible observar la temperatura de reducción y el consumo de hidrógeno para molibdeno, níquel y cobalto soportados.

La reacción química llevada a cabo en esta técnica es la reacción de óxido-reducción:



La reducción para los metales de este estudio se realizó con una mezcla de Ar/H₂, con velocidad de calentamiento de 10 °C/min, hasta alcanzar 1000 °C. Todas las pruebas se efectuaron en el equipo AutoChem II 2920 equipado con detector de conductividad térmica de Micromeritics.

4.10. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por espectroscopia de reflectancia difusa. El dato obtenido por esta técnica es la energía de borde de MoO_3 en los sólidos preparados, misma que está relacionada con la dispersión de MoO_3 en el sólido.

Esta prueba es importante en los catalizadores, para saber si el NiO o CoO tienen algún efecto en la dispersión de la fase activa en el sólido. La absorción de NiO se presenta a una longitud de onda mayor que 400 nm, lo que permite diferenciar bien las señales correspondientes a las especies Ni^{2+} de Mo^{6+} . La energía de borde de absorción (E_g), que se puede determinar a partir de los espectros de DRS de catalizadores de Mo, está relacionada con la dispersión de MoO_3 , de tal manera que a mayor energía MoO_3 está más disperso que a menor energía, donde se comienza a aglomerar mucho [65].

La figura 4.10 ilustra la relación entre energía de borde y dispersión de MoO_3 .

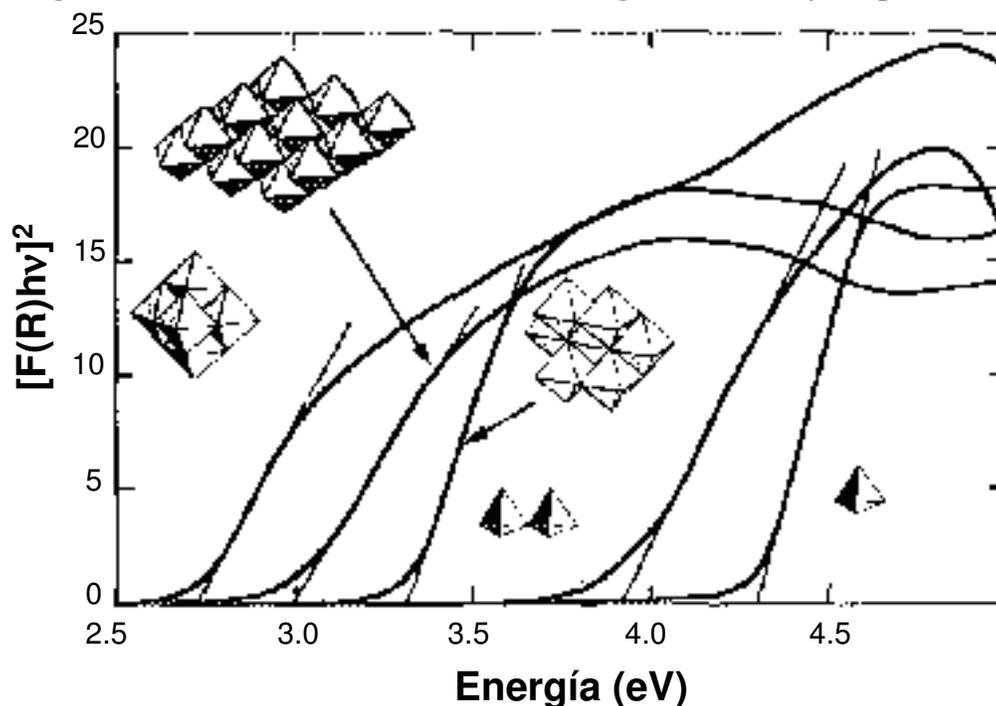


Fig. 4.10. Relación de la energía de borde con la dispersión de MoO_3 . [65]

Los espectros de DRS se obtuvieron en un espectrómetro Cary 5E UV-Vis-NIR Spectrophotometer marca Varian con aditamento Harrick Praying Mantis y usando politetrafluoroetileno como referencia.

4.11. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

El microscopio utilizado fue HRTEM 2010 JEOL a 200kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å. Los sólidos se dispersaron en *n*-heptano aplicando ultrasonido, la suspensión resultante se depositó sobre grafito.

Se tomaron varias micrografías en diferentes regiones para obtener una distribución estadística representativa de los sulfuros evaluados.

4.12. Metodología computacional

Para los cálculos de estructura electrónica de los cúmulos, las moléculas orgánicas y la adsorción se recurrió a la teoría de funcionales de la densidad (DFT) bajo la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con el funcional PBE [66] y el conjunto de funciones base DNP con el programa DMol³ [67].

La geometría de los cúmulos XMo₁₅S₃₀ (X = Mo, Ni y Co) se obtuvo de los datos de los parámetros cristalinos del 2H-MoS₂. Se tomó una porción para optimizar el cúmulo con el número de átomos que representase con coherencia las propiedades del sistema. La optimización de los cúmulos se realizó modificando el átomo adyacente al molibdeno con níquel o cobalto donde se efectuaría la interacción con el azufre de la molécula orgánica. Los átomos internos se mantuvieron fijos y sólo se relajaron los superficiales. Los cúmulos, el DBT y el 4,6-DMDBT se optimizaron por separado y con las geometrías optimizadas se optimizó la adsorción.

Con las geometrías optimizadas se calcularon las propiedades relevantes en este estudio, las cargas de Mulliken, el orden de enlace y la energía de los orbitales, todo con el mismo nivel de teoría.



RESULTADOS

5.1. Caracterización fisicoquímica

5.1.1. Fisisorción de nitrógeno

Los materiales sintetizados se caracterizaron por la técnica de fisisorción de nitrógeno. El método de preparación de los catalizadores es eficiente, conserva el arreglo mesoporoso provisto por el SBA-15, como se observa en la curva de histéresis. La modificación del SBA-15 con ZrO_2 disminuye el área superficial debido al injertado químico en la monocapa, también los diámetros de poro de adsorción y desorción. En la Tabla 5.1.1 se enlistan las propiedades texturales, donde se puede observar que la impregnación de fase activa y promotor también disminuye el área superficial.

Las curvas de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción conservan la forma característica del SBA-15, lo que indica que la incorporación de metales fue homogénea (Figura. 5.1.1). En las isothermas de los catalizadores soportados en SBA-15 se nota poca disminución del área para CoMo/SBA-15 en comparación con NiMo/SBA-15, que es el otro catalizador promovido. También presenta mayor volumen de adsorción que el precursor Mo/SBA-15. El aumento inesperado en el volumen de adsorción de N_2 para éste catalizador puede deberse a la formación de cristales en la superficie del catalizador.

Tabla 5.1.1. Propiedades texturales de los materiales.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	D_p (Å)
SBA-15	850	140	1.098	0.056	64
Mo/SBA-15	613	89	0.833	0.033	62
NiMo/SBA-15	578	86	0.811	0.033	60
CoMo/SBA-15	602	68	0.875	0.024	62
ZrSBA-15	516	99	0.679	0.040	56
Mo/ZrSBA-15	396	61	0.544	0.024	53
NiMo/ZrSBA-15	366	46	0.530	0.017	53
CoMo/ZrSBA-15	330	32	0.513	0.011	51

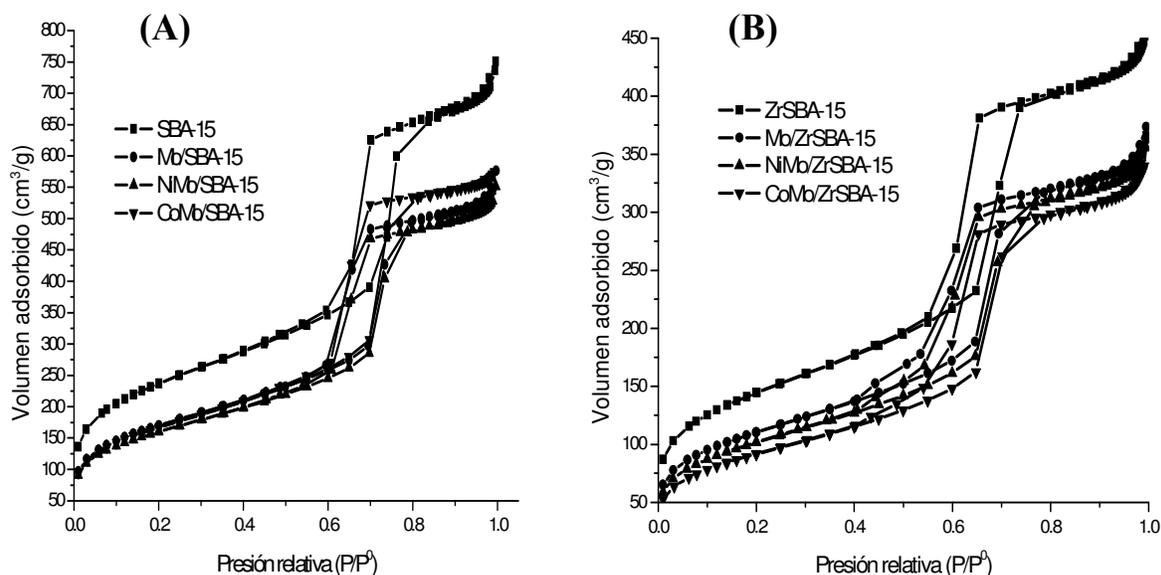


Figura 5.1.1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de catalizadores preparados soportados en SBA-15 (A), y en ZrSBA-15 (B).

El diámetro de poro de desorción para todos los materiales fue uniforme, y con un sólo valor, el injertado químico con ZrO_2 y la preparación de los catalizador disminuye el diámetro de poro, al igual que el área superficial. La obstrucción de poros por depósito de material (especies oxidadas de Mo, Ni o Co) en alguno de éstos no se observó. La adición de níquel o cobalto a los catalizadores de molibdeno soportados en materiales tipo SBA-15 estudiados en el presente trabajo resultó en menores cambios en las propiedades texturales cuando se utilizó como soporte el SBA-15 modificado con ZrO_2 .

5.1.2. DRX de polvos

Los catalizadores en su forma oxidada se analizaron por DRX de polvos. El soporte, SBA-15, del que derivan no presenta señales por ser un material amorfo (SiO_2). El soporte ZrSBA-15 preparado por el injertado químico de ZrO_2 en el soporte SBA-15 tampoco presentó señales, por lo que la incorporación fue homogénea. La incorporación de la fase activa y los promotores por impregnación también fue apropiada. La fase activa en ningún soporte presentó fases cristalinas, las interacciones entre Mo- SiO_2 (catalizadores soportados en SBA-15) o Mo- ZrO_2 (catalizadores soportados en ZrSBA-15) permiten dispersarlo sin aglomerarse en la superficie. El níquel también se dispersó en los dos soportes. El cobalto sólo logró dispersarse altamente en el soporte ZrSBA-15, pero en el SBA-15 se observaron seña-

les de fases cristalinas al incorporarlo. La fase identificada corresponde a una fase cristalina muy estable formada entre el Mo y el Co, β -CoMoO₄ (JCPDS 21-868).

La formación de éste compuesto entre el cobalto y el molibdeno en forma de óxidos se ha reportado en diversos estudios. En comparación con el MoO₃ (en bulto), el CoMoO₄ se reduce a menor temperatura [68], pero es más difícil de reducirlo que las especies de molibdeno dispersas. La formación del molibdato de cobalto puede ser la razón de los cambios observados en la forma de la curva de histéresis en la Figura 5.1.1 y del valor del área superficial, las especies expuestas en la superficie del CoMo/SBA-15 no obstruyeron los poros, la distribución de diámetro de poro fue uniforme. En los trabajos relacionados con cobalto como promotor en catalizadores soportados en SiO₂ se han obtenido la misma fase para materiales similares [69-70].

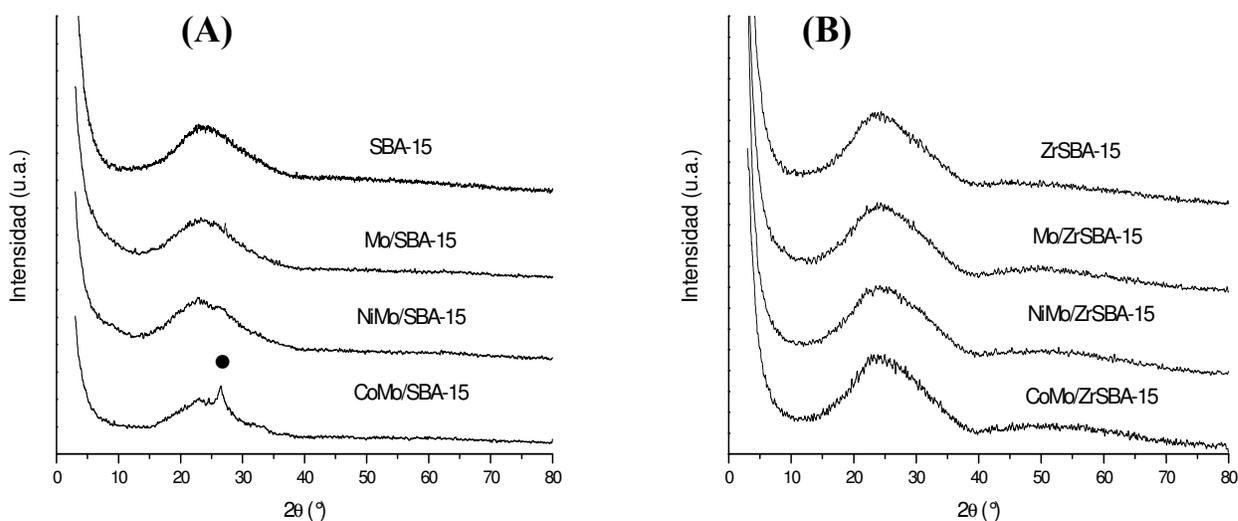


Figura 5.1.2. Difractogramas de catalizadores soportados en SBA-15 (A) y ZrSBA-15 (B). • β -CoMoO₄.

5.1.3. DRX de ángulos bajos

La formación de arreglos mesoporosos en materiales nanoestructurados se pueden observar por la técnica de difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.). Al soporte mesoporoso SBA-15 corresponden tres señales principales, que se asignan a los planos (100), (110) y (200) del arreglo hexagonal $p6mm$.

La modificación del soporte por injertado químico de ZrO₂ conserva el arreglo hexagonal mesoporoso, la difracción de los planos mantiene las señales con intensidad apreciable, para los tres planos característicos, en todos los casos.

En los catalizadores preparados por el método de impregnación también conservan el arreglo mesoporoso del soporte, la incorporación de la fase activa y ambos promotores mantiene inalterado el ordenamiento hexagonal de los poros (Figura 5.1.3).

La formación de la fase cristalina β -CoMoO₄ detectada por DRX de polvos prácticamente no alteró el arreglo hexagonal del SBA-15, las principales señales aparecen como en cualquiera de los demás catalizadores.

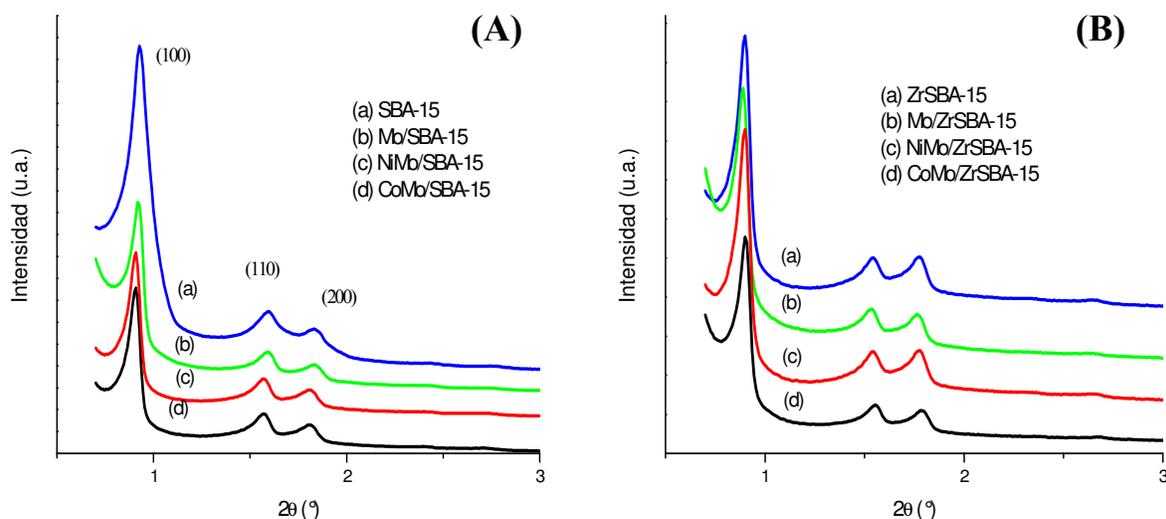


Figura 5.1.3. Patrones de DRX de ángulos bajos de catalizadores preparados en SBA-15 (A) y ZrSBA-15 (B).

5.1.4. TPR

El proceso de activación del catalizador de HDS se realiza normalmente a temperatura elevada (400 °C) en atmósfera reductora (H₂-H₂S). Por lo que los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR), ayudan a determinar la facilidad de reducción del molibdeno como óxido (MoO₃) a sulfuro (MoS₂), que será la especie de molibdeno útil como fase activa en la evaluación.

Los perfiles de TPR se muestran en la Figura 5.1.4a comparados para catalizadores promovidos y sin promover. La importancia notable a primera vista es el desplazamiento de temperatura de reducción al adicionar el promotor. El pico de reducción del catalizador sin promotor está alrededor de 460-480 °C, lo que se modifica muy poco al adicionar cobalto y bastante con níquel. El soporte parece no tener mucha importancia, más que para el caso de los catalizadores promovidos por níquel.

El efecto del promotor se aprecia muy bien para la reducción del molibdeno, con mayor énfasis para níquel en comparación con cobalto. El análisis de los termogramas de reducción indicó la presencia de las de las especies octaédricas dispersas y poliméricas del Mo^{6+} .

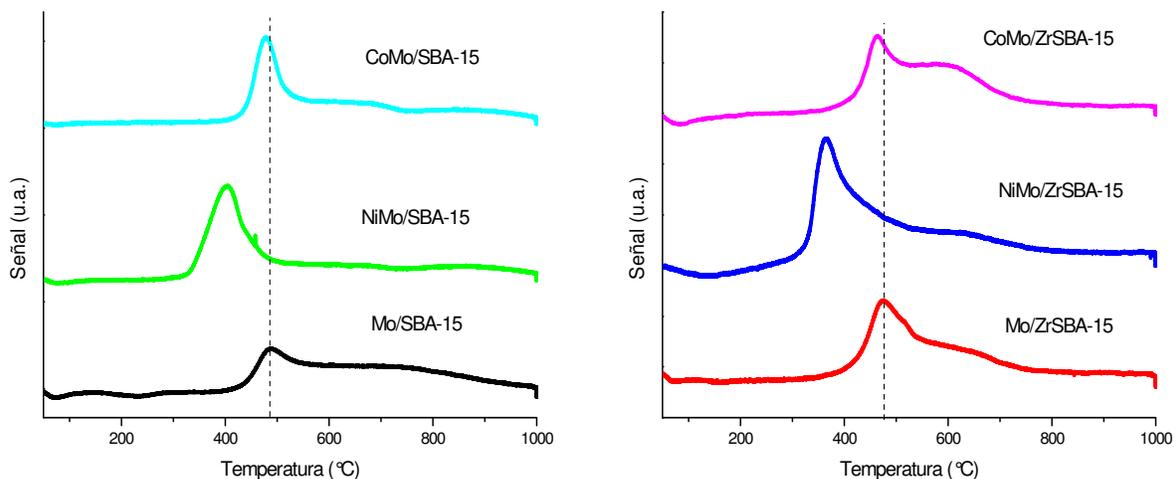


Figura 5.1.4a. Perfiles de TPR comparativos para los catalizadores de Molibdeno.

En la Figura 5.1.4b se puede observar mejor el efecto de adición de níquel en la reducción de las especies de molibdeno presentes sobre los dos soportes. Disminuye la cantidad de especies octaédricas poliméricas, aumentando el número de las más dispersas en ambos soportes por la disminución de la banda entre 600-800 °C y el incremento de la intensidad del consumo de hidrógeno en el intervalo de temperatura entre 300-500 °C. La reducción del níquel se modifica ligeramente en ambos soportes, por la diferencia en interacciones entre SiO_2 y $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$.

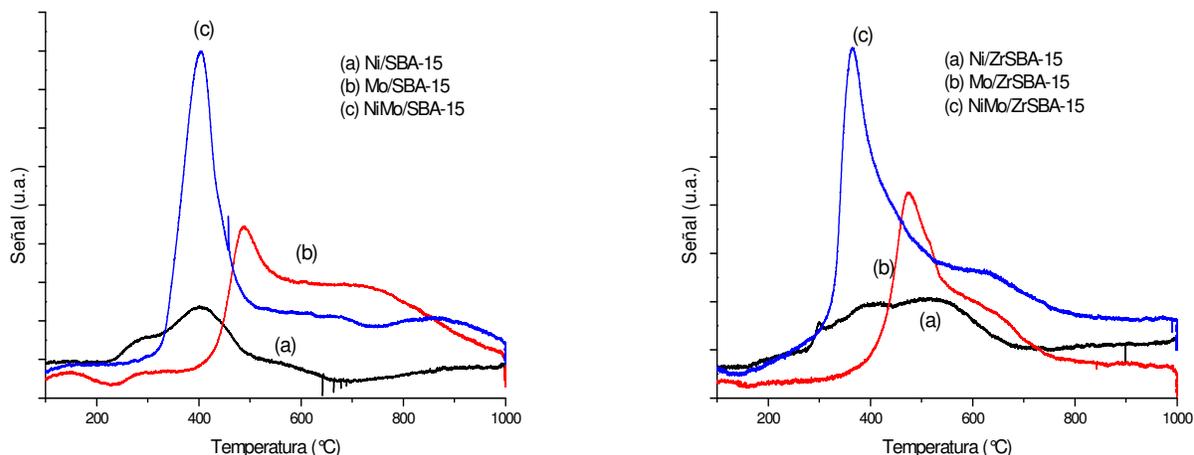


Figura 5.1.4b. Termogramas de catalizadores promovidos por níquel.

El efecto promotor de cobalto en la reducción del Mo^{6+} es menor. La Figura 5.1.4c muestra que en ambos soportes, la influencia de cobalto en la reducción del molibdeno es mínima. La temperatura de reducción disminuye ligeramente, casi la mantiene en el mismo valor. Sin embargo, se puede apreciar un cambio en la proporción de diferentes especies del Mo^{6+} entre el catalizador sin promover y el promovido por cobalto. En el catalizador CoMo/SBA-15 el efecto del promotor incrementa la proporción de las especies octaédricas poliméricas de molibdeno (pico máximo en $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) con respecto al catalizador sin promover Mo/SBA-15 . También se puede remarcar la aparición de un nuevo pico de reducción entre $800\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, que se puede atribuir a la primera etapa de reducción del Mo^{6+} tetraédrico (como en el $\beta\text{-CoMoO}_4$). La presencia de este último consumo de H_2 a altas temperaturas no es notorio cuando el soporte SBA-15 está modificado en la monocapa con ZrO_2 . La incorporación de la zirconia resulta en un aumento de la fuerza de interacción de los promotores (Ni, Co) con el soporte, lo que se evidencia por el desplazamiento de los picos de reducción de Ni y Co a temperaturas mayores. Al parecer este aumento de la interacción del Co con el soporte ZrSBA-15 impide la formación de la fase cristalina entre Mo y Co observada en el soporte de sílice pura (SBA-15).

La Tabla 5.1.4 muestra las temperaturas de reducción y el consumo de hidrógeno para los catalizadores. Los catalizadores promovidos por níquel presentan la menor temperatura de reducción de las series, siendo más marcada en el catalizador soportado en ZrSBA-15. En general, el molibdeno en los catalizadores soportados en ZrSBA-15 presenta temperaturas de reducción menores en comparación con los soportados en puro SBA-15.

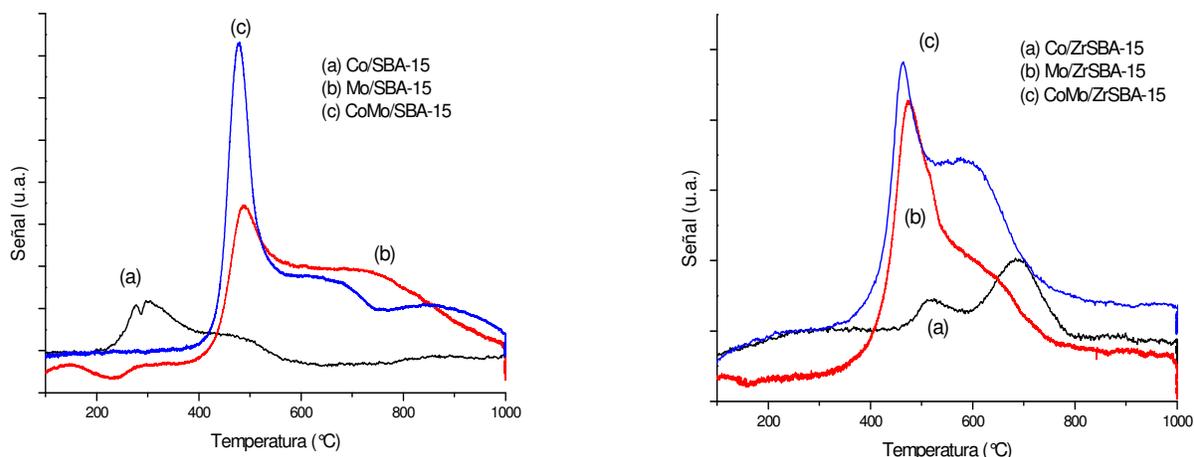


Figura 5.1.4c. Termogramas de catalizadores promovidos por cobalto.

Tabla 5.1.4. Temperatura de reducción y consumo de hidrógeno de materiales.

Catalizador	V (mL/g)	Temperatura del primer pico de reducción (°C)
Mo/SBA-15	33.8	490
NiMo/SBA-15	34.8	400
CoMo/SBA-15	32.5	479
Mo/ZrSBA-15	28.1	475
NiMo/ZrSBA-15	45.5	365
CoMo/ZrSBA-15	33.9	465

La mayor temperatura de reducción se presenta en Mo/SBA-15, casi 100 °C por encima de la temperatura habitual de reducción de activación, lo que lo hace un catalizador más difícil de activar. El Mo/ZrSBA-15 aunque se reduce a temperatura menor, sigue estando por encima de la temperatura usada. El consumo de hidrógeno para el Mo es mayor para el soportado en SBA-15, lo que nos habla de que en este catalizador se reduce una mayor cantidad de especies de Mo^{6+} . El catalizador Mo/ZrSBA-15 presenta el menor consumo de hidrógeno entre todos los catalizadores, lo que indica que después de TPR aún quedan muchas especies oxidadas.

Los catalizadores promovidos por níquel disminuyen alrededor de 90 °C la temperatura de reducción que los catalizadores de Mo sin promover. La menor temperatura se presenta en el soportado en ZrSBA-15, por debajo de la temperatura usada para su activación y el soportado en SBA-15 está justo en 400 °C. El efecto de níquel también se aprecia en el consumo de hidrógeno, con mayor énfasis en el

soportado en ZrSBA-15, al adicionar níquel la reducción del Mo es mucho más eficiente.

La incorporación del cobalto al Mo disminuye muy poco la temperatura de reducción, la mantiene por encima de la temperatura de activación del catalizador, la menor es para el soporte ZrSBA-15. El consumo de hidrógeno aumenta para ZrSBA-15 y disminuye para SBA-15. Se sabe que uno de los problemas que presentan los catalizadores promovidos por cobalto es su poco porcentaje de reducción del molibdeno debido a la formación de fases mixtas muy estables (como el β -CoMoO₄).

El efecto del promotor en los catalizadores soportados de Mo, por estos experimentos, demuestra la importancia de cada metal al interactuar con la fase activa y el soporte. El níquel presenta interacciones con la fase activa más relevantes que el cobalto, las interacciones de éste último con el soporte de SiO₂ provoca la formación de la fase cristalina imprevista entre Co-Mo detectada por DRX de polvos. La importancia de éstas interacciones se manifiestan en la disminución de la temperatura de reducción del molibdeno al promover con el níquel.

5.1.5. DRS UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa (DRS) UV-Vis muestran la diferencia entre las especies de Mo presentes en catalizadores no promovidos y promovidos por níquel y cobalto en ambos soportes. El efecto de la adición del promotor y de su naturaleza metálica es más notable en la serie de catalizadores soportados en SBA-15 de sílice pura que en ZrSBA-15 (Figura 5.1.5). El segundo soporte muestra el mismo espectro para el catalizador sin promover y el promovido por níquel, la dispersión y presencia de especies es similar.

En DRS es posible distinguir las señales de las especies tetraédricas y octaédricas de molibdeno. La absorción entre 250-280 nm corresponde a especies tetraédricas y entre 300-330 nm a octaédricas. Adicionalmente ambos tipos de especies absorben alrededor de 220-240 nm.

En los espectros de los catalizadores de Mo y CoMo soportados en SBA-15 es posible distinguir las dos diferentes especies de molibdeno. Al adicionar Ni al catalizador Mo/SBA-15 se disminuye la intensidad de la absorción en 250 nm y 300-330 nm, y aumenta la absorción entre 260-300 nm.

El rango de longitud de onda de absorción de los catalizadores soportados en ZrSBA-15 corresponde a especies tetraédricas de molibdeno y/u octaédricas muy dispersas.

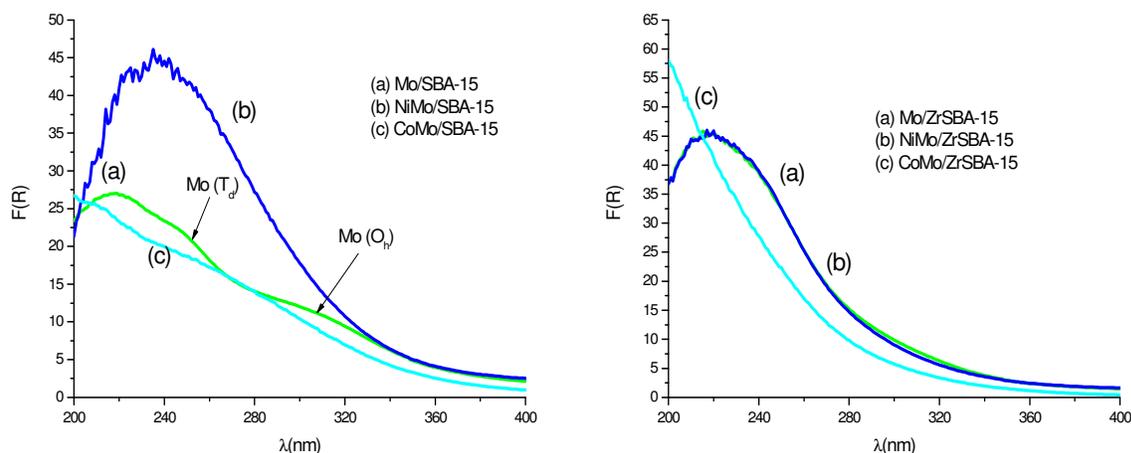


Figura 5.1.5. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis en SBA-15 y ZrSBA-15.

Tabla 5.1.5. Energía de borde de absorción (E_g) del óxido de molibdeno en los catalizadores soportados en materiales tipo SBA-15.

Catalizador	E_g (eV)
Mo/SBA-15	3.3
NiMo/SBA-15	3.5
CoMo/SBA-15	3.4
Mo/ZrSBA-15	3.5
NiMo/ZrSBA-15	3.7
CoMo/ZrSBA-15	3.8

La energía de borde de absorción da información muy relevante acerca de la dispersión del molibdeno en el soporte, los valores mayores corresponden a mayor dispersión y viceversa. El efecto del promotor hacia incrementar o disminuir la dispersión, Tabla 5.1.5, es muy importante en las propiedades morfológicas que tendrán los sulfuros de la fase activa en la evaluación de los catalizadores, los valores se pueden comparar con las especies reportadas en la Figura 4.10. La manera de obtener la energía de borde a partir del espectro se especifica en el Apéndice A2.

Como se vio por DRX de polvos, la fase cristalina β -CoMoO₄ formada por los óxidos de Co-Mo en el SBA-15, tiene efecto en la dispersión del precursor de la fase activa en el soporte. Es el que presenta la menor energía de borde, la menor dispersión entre todos los catalizadores promovidos. La señal en el patrón de difracción explica este valor, la aglomeración de esta nueva fase debe ser muy elevada para notarse en DRX.

El caso contrario ocurre con la adición de cobalto como promotor en el soporte ZrSBA-15, es el que presenta la fase activa más dispersa de toda la serie. Este catalizador no presentó señales de fases cristalinas en DRX de polvos. Al parecer, por la interacción fuerte de las fases oxidadas de CoO y MoO₃ con ZrO₂ evita la formación de la fase β -CoMoO₄. La dispersión que logra es la mayor en todos los catalizadores estudiados. Su espectro de DRS comparado con el catalizador sin promover y promovido por níquel, exhibe la diferencia (Figura 5.1.5). Este catalizador será el de menor tamaño de longitud y apilamiento de sulfuros.

La comparación de la energía de borde entre los catalizadores promovidos por níquel y sin promover muestra diferencias, que indican que la adición de Ni mejora la dispersión de Mo. Los catalizadores en ZrSBA-15 en general presentan mayores energías de borde, mayor dispersión que los catalizadores soportados en SBA-15, la modificación del SBA-15 con ZrO₂ en la monocapa, tiene efecto adecuado en el diseño de los catalizadores. El resultado más notorio se observa para el catalizador promovido por cobalto.

5.1.6. HRTEM

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) da información de dos aspectos importantes de la morfología de los sulfuros soportados, el número de pilas y la longitud en los dos soportes y debida los promotores. Las micrografías del sulfuro de molibdeno de los catalizadores evaluados en la HDS simultánea se analizaron por ésta técnica para obtener una distribución estadística de la longitud y apilamiento de los sulfuros por el efecto del promotor, para cada catalizador se tomaron varias en diferentes regiones. Las micrografías obtenidas son similares a las de la Figura 5.1.6a en donde las flechas indican las regiones donde se observan los sulfuros que se contabilizaban en cada catalizador, se eligieron como representativas de los seis catalizadores estudiados, con el objetivo de esquematizar las imágenes analizadas, de Mo/SBA-15 y NiMo/SBA-15.

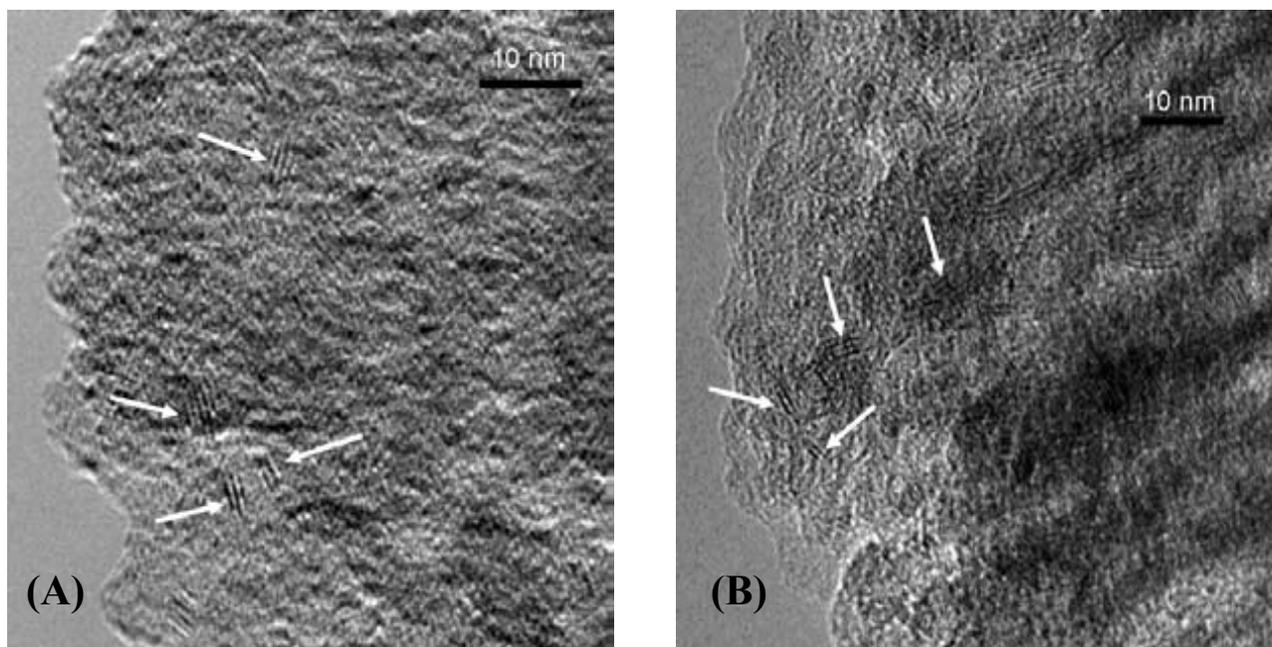


Figura 5.1.6a. Micrografías representativas para la distribución de longitud y apilamiento de los sulfuros, las flechas indican sulfuros en (A) Mo/SBA-15 y (B) NiMo/SBA-15.

Las principales propiedades morfológicas observadas por ésta técnica se modifican significativamente en los catalizadores sin promover y promovidos por níquel o cobalto, soportados en SBA-15. La longitud de sulfuros tiene mayor proporción entre 21-60 Å, con diferencias por el promotor. El catalizador sin promover mantiene población considerable en tamaños grandes, mayores a 60 Å (Figura 5.1.6b). El apilamiento tiene mucha distribución de 2-5 pilas, con diferentes porcentajes por el promotor (Figura 5.1.6c).

El catalizador MoS₂ sin promover soportado en SBA-15 provee los sulfuros de diferentes longitudes desde 21 a más de 80 Å, sin valor máximo bien definido como en los catalizadores promovidos; tiene muy poco porcentaje en tamaño pequeño. El número de pilas va desde uno hasta cinco con mayor proporción entre 2-3.

El níquel modifica la morfología de los sulfuros volviéndolos de menor longitud y mayor apilamiento, en comparación con el catalizador sin promover. La longitud de los sulfuros promovidos por Ni va de menos de 20 a 60 Å. La mayor proporción en longitud se observa en 21-40 Å. La población de cristales de MoS₂ más largos de 60 Å se anula por el efecto de este promotor. El número de pilas está entre 2-5, con proporción considerable de cristales de tres pilas. Se puede estable-

cer que el catalizador NiMo presenta partículas de MoS_2 más cortas y más apiladas que el catalizador sin promover.

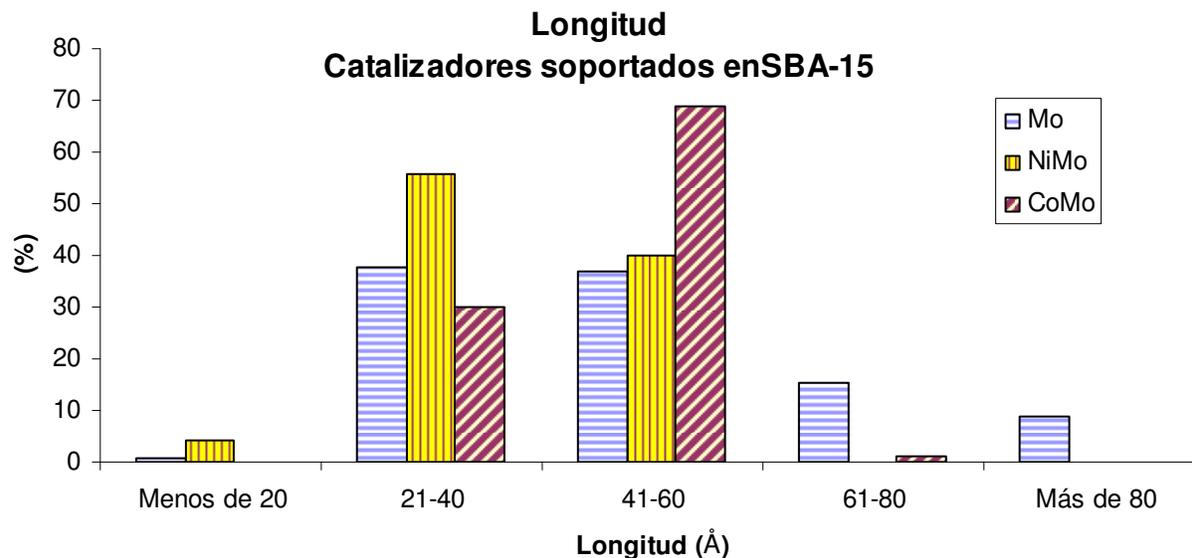


Figura 5.1.6b. Distribución de longitud de sulfuros de molibdeno soportados en SBA-15.

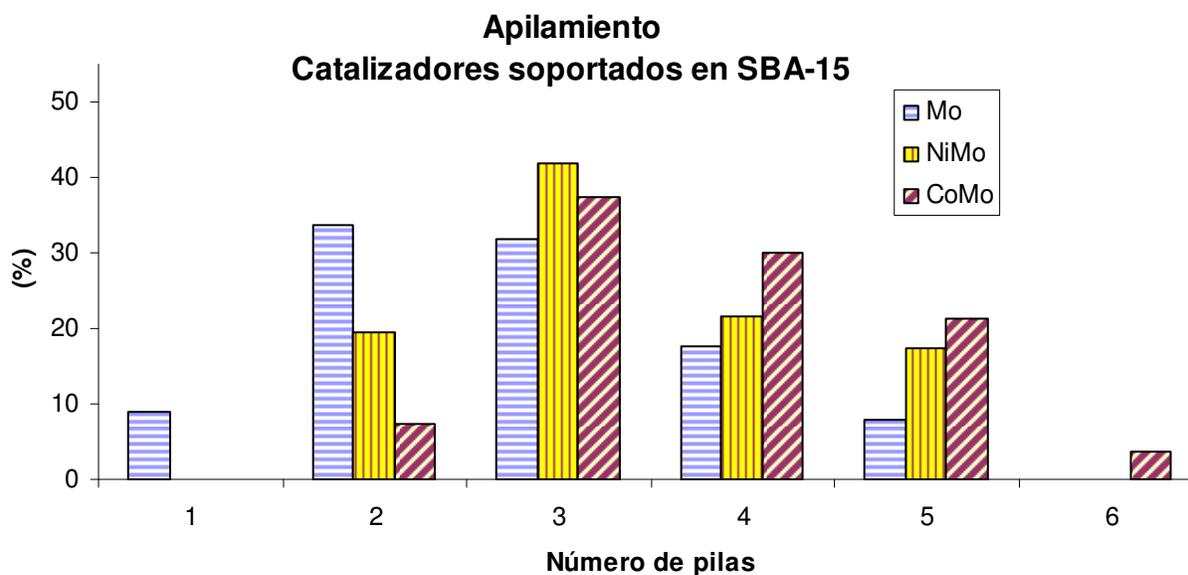


Figura 5.1.6c. Distribución de apilamiento de sulfuros de molibdeno soportados en SBA-15.

El catalizador promovido por cobalto también presenta cambios en la morfología de sulfuros de Mo en comparación con el catalizador Mo/SBA-15. En este

caso ambos, la longitud y el apilamiento, aumentan como resultado de la adición de éste promotor. Se obtiene alta proporción de cristales de 40-60 Å y con 3-5 pilas. Este resultado parece estar de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX de polvos donde se detectó la formación de la fase cristalina β -CoMoO₄.

En la serie de los catalizadores soportados en ZrSBA-15 también se aprecian diferencias en longitud y apilamiento entre el catalizador sin promover y promovido por níquel o cobalto. Se nota que la distribución tiene una mayor proporción en 21-40 Å de longitud para los tres catalizadores (Figura 5.1.6d). El número de pilas con máxima distribución está entre 2-3 (Figura 5.1.6e). Cabe mencionar que en este caso tanto el Ni como el Co, se comportan de manera similar mejorando la dispersión de MoS₂.

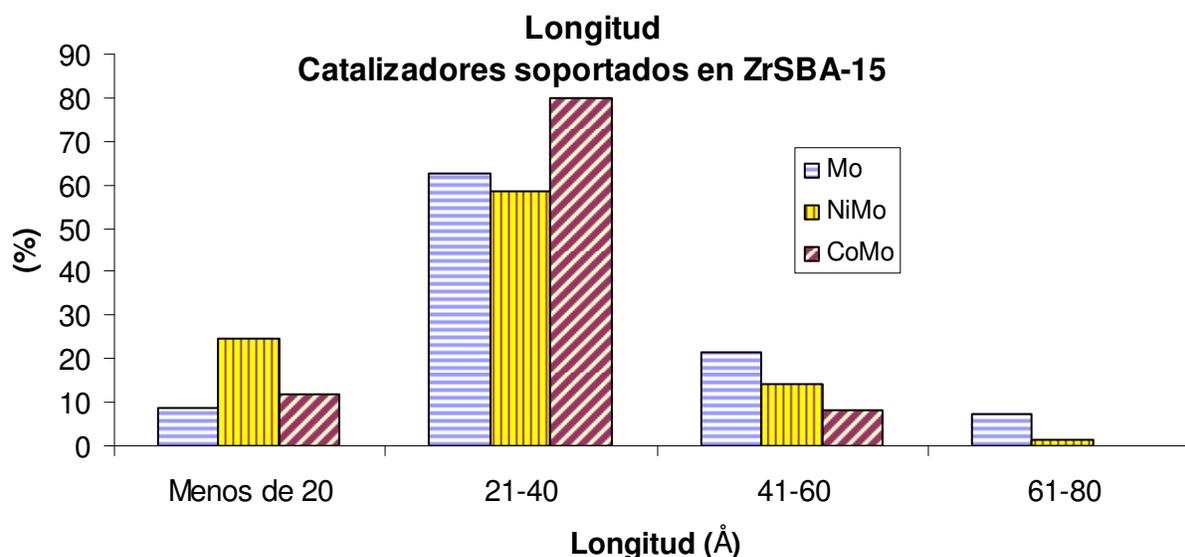


Figura 5.1.6d. Distribución de longitud de sulfuros de molibdeno soportados en ZrSBA-15.

El catalizador sin promover presenta mayor porcentaje en 41-80 Å de longitud, el tamaño de los sulfuros es mayor que para los catalizadores promovidos. Tiene distribución importante entre 21-40 Å como los catalizadores promovidos. El número de pilas con mayor porcentaje se presenta en dos, teniendo población considerable desde una a cuatro.

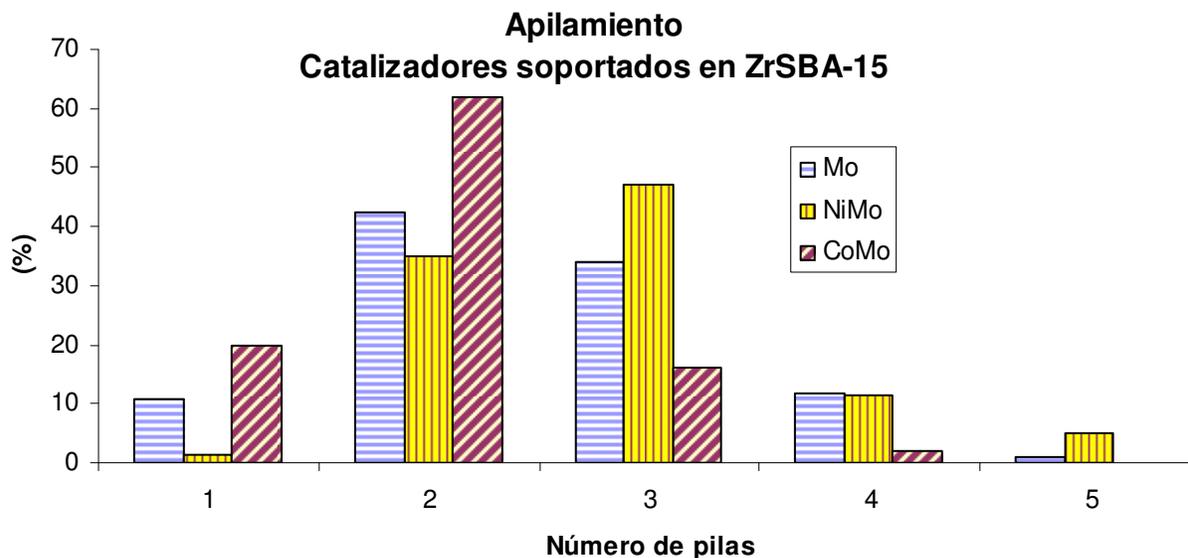


Figura 5.1.6e. Distribución de apilamiento de sulfuros de molibdeno soportados en ZrSBA-15.

Hay cambio en el tamaño de MoS_2 al promoverlo con níquel tanto en la longitud como en el apilamiento. Disminuye su longitud y aumenta el número de pilas. Presenta la mayor distribución en sulfuros con longitud menor a 20 \AA , similar en $20\text{-}40 \text{ \AA}$ y menor al aumentar la longitud. La máxima distribución de número de pilas se presenta en tres, y con considerable cantidad hasta cinco. El níquel disminuye la proporción de sulfuros cuasi aislados, es decir, una sola pila, casi es insignificante su proporción en comparación con MoS_2 y CoMoS .

Como se había visto en los experimentos de DRS, el MoS_2 con cobalto como promotor presenta distribución mayoritaria en número de pilas y longitud pequeñas. La energía de borde calculada a partir de los espectros de DRS, daba cuenta de la mayor dispersión del MoO_3 en CoMo/ZrSBA-15 , en la reducción, esta predicción se conservó. La distribución máxima se presenta en $21\text{-}40 \text{ \AA}$ de longitud y en 2 pilas. Es el que exhibe los sulfuros de molibdeno más aislados, mayor proporción, entre los otros dos catalizadores, en una pila. Entre los tres catalizadores es el que menos porcentaje tiene en número de pilas mayor a dos y en longitud mayor a 41 \AA .

Los soportes empleados intervienen en la morfología de los sulfuros dilucidando el papel del promotor en la modificación de la fase activa. El soporte modificado con ZrO_2 , ZrSBA-15 , dispersa mejor a la fase activa, por lo que los sulfuros son de menor longitud y menos apilados que el puro SBA-15 , efecto visto con DRS y TPR. Se puede decir que ambos promotores disminuyen la longitud de los sulfuros. El níquel aumenta la proporción de mayor apilamiento. El cobalto muestra di-

ferencia por el soporte, en el ZrSBA-15 vuelve a los catalizadores menos apilados y en SBA-15 más apilados incluso que níquel. El mayor apilamiento en CoMo/SBA-15 se puede adjudicar a la mala dispersión del promotor al adicionarse.

5.2. Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de las muestras preparadas fue evaluada en la HDS de la mezcla de los compuestos azufrados refractarios DBT y 4,6-DMDBT. Se observó que el promotor tiene efecto en la conversión final, las constantes de rapidez y la distribución de productos. La relación entre la ruta de desulfuración directa y de hidrogenación se modifica.

En los resultados experimentales de la evaluación de la actividad (Tabla 5.2.1) se observa que los catalizadores sin promover son los que convierten menos al DBT en comparación con los promovidos. Esto ilustra la importancia experimental del promotor en la actividad catalítica.

Tabla 5.2.1. Conversión de DBT y 4,6-DMDBT en 8 h.

Catalizador	DBT	4,6-DMDBT
Mo/SBA-15	35	38
NiMo/SBA-15	79	64
CoMo/SBA-15	44	25
Mo/ZrSBA-15	35	48
NiMo/ZrSBA-15	94	86
CoMo/ZrSBA-15	94	73

La mayor conversión la presenta níquel en ambos soportes para los dos compuestos. El efecto de este metal es muy notorio en la conversión del DBT para los dos soportes. Al 4,6-DMDBT lo convierten al doble en comparación con el catalizador sin promover, el catalizador soportado en SBA-15 aumenta la conversión llegando a más de 60 %, aún mantiene mucha cantidad de azufre en el compuesto refractario, pero el caso del soportado en ZrSBA-15 llega a eliminarlo casi al 90 %, lo que lo vuelve un excelente catalizador para la disminución del contenido de azufre en diesel, en una misma etapa puede eliminar el azufre de ambos compuestos en alta cantidad.

Los catalizadores promovidos por cobalto muestran la diferencia de conversión del DBT y 4,6-DMDBT por las interacciones observadas con el soporte. El CoMo/SBA-15 al formar un molibdato de cobalto tuvo consecuencias en la actividad. Así el catalizador Mo/SBA-15 promovido por Co mostró solamente un pequeño aumento en la conversión final del DBT en comparación con el catalizador no

promovido. Sin embargo, su actividad fue menor que el Mo/SBA-15 en la HDS del 4,6-DMDBT. Comportamiento adjudicado a la formación de un compuesto inactivo a la eliminación de azufre, disminuyendo la cantidad de sitios activos para la HDS.

Las curvas de conversión para los catalizadores soportados en SBA-15 muestran incremento con respecto al tiempo, observando la alta conversión con el catalizador promovido por níquel a cualquier hora para los dos compuestos organoazufrados (Figura 5.2.1). Por el tipo de curva y el análisis cinético por el método integral, la reacción obedece pseudo orden de reacción uno.

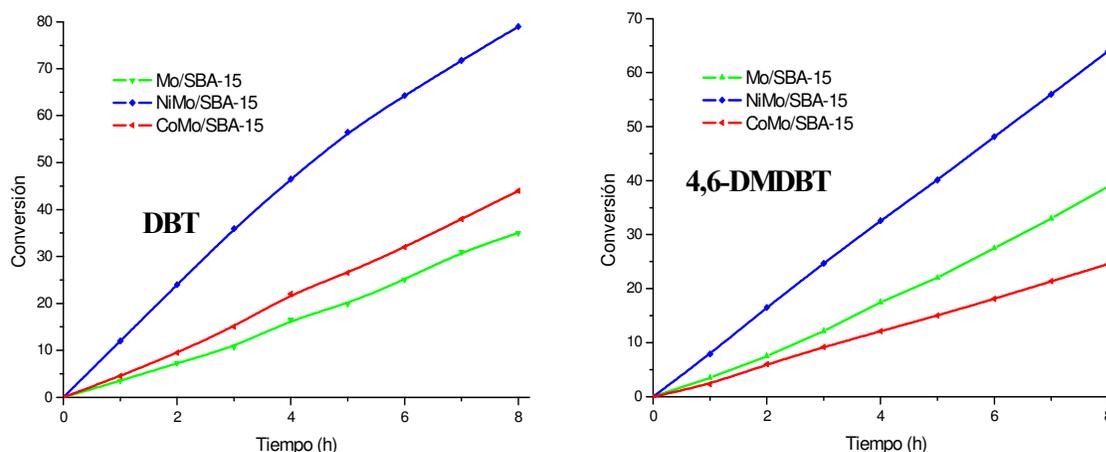


Figura 5.2.1. Conversión de DBT y 4,6-DMDBT obtenida con catalizadores soportados en SBA-15.

En los catalizadores soportados en ZrSBA-15 se observa claramente el efecto de adicionar promotor a la fase activa MoS_2 en la conversión de ambos, DBT y 4,6-DMDBT. La conversión también aumenta con respecto al tiempo, Figura 5.2.2. La tendencia observada es que el níquel convierte a cualquier hora más que cobalto y que molibdeno. La conversión final del DBT para NiMo y CoMo es la misma, se iguala, no así para el 4,6-DMDBT. La conversión mayor la presenta el catalizador promovido por níquel a cualquier hora y al final de la evaluación.

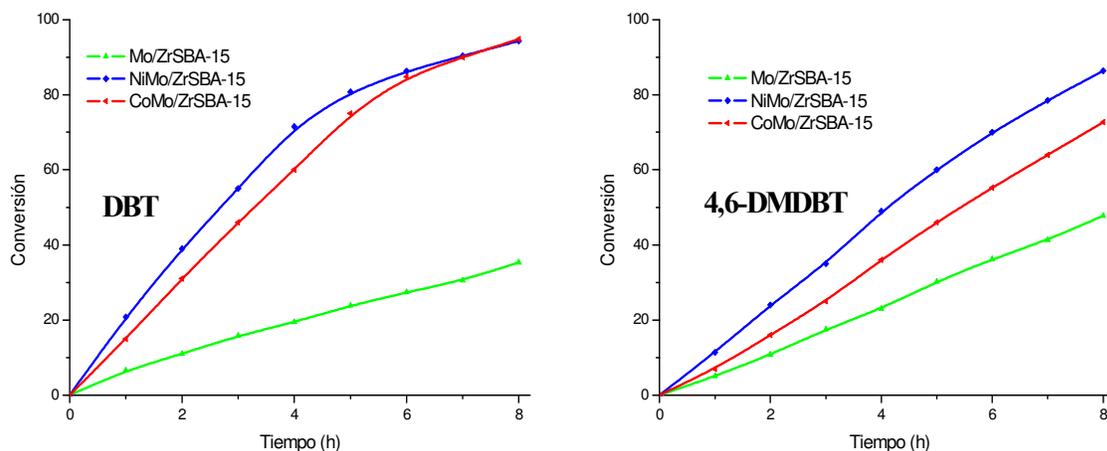


Figura 5.2.2. Conversión de DBT y 4,6-DMDBT obtenida con catalizadores soportados en ZrSBA-15.

La forma de las curvas y el análisis cinético por el método integral se ajustan a pseudo orden uno. Los catalizadores con elevada conversión en el caso del DBT: NiMo/ZrSBA-15 y CoMo/ZrSBA-15, sólo cumplen este orden de reacción a conversiones bajas, después de éstas, la complejidad del proceso de HDS no conserva el comportamiento, las reacciones de hidrogenación de los compuestos saturados alteran al mecanismo.

Las constantes de rapidez se obtuvieron por el método de velocidades iniciales. Se pueden comparar con las conversiones, los catalizadores con constantes de rapidez más altas presentan mayor conversión en la mayoría de los casos, Tabla 5.2.2.

Tabla 5.2.2. Constantes de rapidez para DBT y 4,6-DMDBT.

Catalizador	DBT $\left(\frac{L}{s \cdot g_{cat}}\right)$	4,6-DMDBT $\left(\frac{L}{s \cdot g_{cat}}\right)$
Mo/SBA-15	2.78×10^{-6}	3.15×10^{-6}
NiMo/SBA-15	8.89×10^{-6}	6.11×10^{-6}
CoMo/SBA-15	3.70×10^{-6}	2.13×10^{-6}
Mo/ZrSBA-15	3.51×10^{-6}	4.26×10^{-6}
NiMo/ZrSBA-15	12.90×10^{-6}	9.05×10^{-6}
CoMo/ZrSBA-15	11.11×10^{-6}	6.66×10^{-6}

Las constantes de rapidez son de mayor magnitud para el DBT que para el 4,6-DMDBT. El efecto del promotor para el primer compuesto en las constantes de rapidez en magnitud es $\text{NiMo} > \text{CoMo} > \text{Mo}$, notando la influencia del promotor en la parte cinética. Como era de esperarse por la conversión, la constante de rapidez más alta es para el catalizador NiMo/ZrSBA-15. En el caso del 4,6-DMDBT se vio que la actividad catalítica del CoMo/SBA-15 presentó discrepancia con lo esperado por la formación del compuesto cristalino $\beta\text{-CoMoO}_4$, por ello, la tendencia observada para el DBT, por efecto del promotor, se cumple también para los catalizadores soportados en ZrSBA-15.

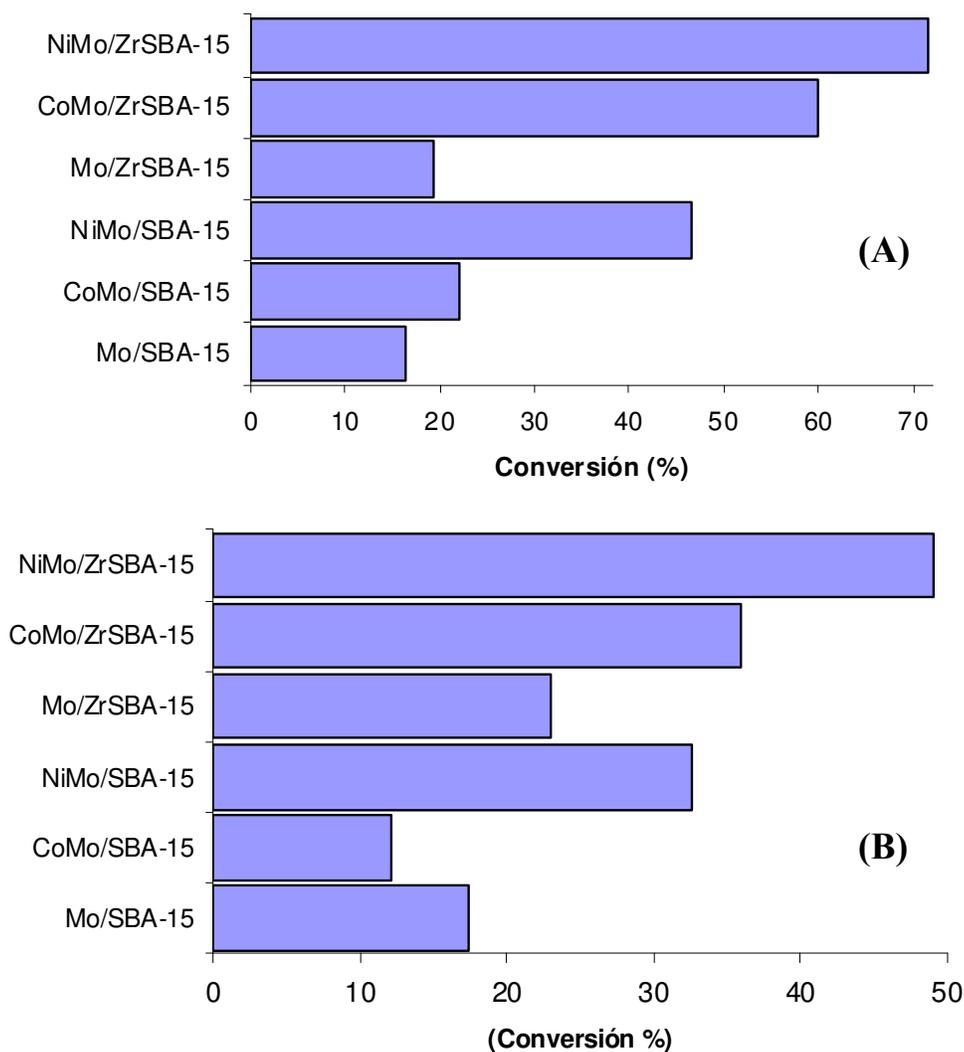


Figura 5.2.3. Conversión del DBT (A) y 4,6-DMDBT (B) en 4 h.

Un análisis de la conversión global para los catalizadores, a tiempo de conversión comparativo se muestra en la Figura 5.2.3, se tomó la mitad del tiempo de

evaluación, se aprecia claramente el incremento en conversión para DBT y 4,6-DMDBT debido al níquel.

5.3. Distribución de productos

Para obtener la información sobre las reacciones y rutas involucradas en el proceso de eliminación de S de los compuestos estudiados se analizó la distribución de productos para cada catalizador. No es suficiente observar la desaparición del reactante con respecto al tiempo, sino también la eliminación del azufre de los subproductos azufrados. La naturaleza química de los productos de reacción de la HDS observados es de suma importancia en el esclarecimiento del efecto del promotor, la relación de rutas de hidrogenación y desulfuración a lo largo del proceso ayudan a comprender el proceso catalítico. La preferencia por la adsorción perpendicular de los sistemas aromáticos sólo en DBT compite cuantitativamente contra la adsorción plana. Analizando los productos del DBT se pueden obtener conclusiones acerca de las rutas de reacción. El hidrocarburo, producido en la HDS del DBT, para identificar la ruta de hidrogenación es ciclohexibenceno (CHB) y para desulfuración directa bifenilo (BF). Conforme aumente la conversión, la proporción entre ellos varía según el catalizador estudiado. Para comprender la cuantitatividad comparativa, de las dos rutas, entre los catalizadores evaluados se obtuvo el porcentaje de producto a 30 % de conversión, Tabla 5.3.1.

Tabla 5.3.1. Productos de reacción del DBT a 30 % de conversión.

Catalizador	t_{30} (h)	Producto (%)				Relación de productos	
		4H-DBT	BF	CHB	DCH	4H-DBT /BF	BF/CHB
Mo/SBA-15	6.9	12.38	41.25	45.38	0.99	0.30	0.91
NiMo/SBA-15	2.5	0.00	50.00	50.00	0.00	0.00	1.00
CoMo/SBA-15	5.6	3.45	68.97	27.59	0.00	0.05	2.50
Mo/ZrSBA-15	6.8	17.86	35.71	42.86	3.57	0.50	0.83
NiMo/ZrSBA-15	1.5	6.90	41.38	51.72	0.00	0.17	0.80
CoMo/ZrSBA-15	1.9	3.33	73.33	23.33	0.00	0.05	3.14

Con las proporciones de los productos a conversión fija, puede observarse la diferencia entre las rutas para los catalizadores estudiados. En los dos soportes la reactividad del DBT impuesta por el promotor, por DSD o HID, lleva el mismo sentido. El catalizador sin promover produce la mayor cantidad del compuesto prehidrogenado (4H-DBT), sin eliminar el azufre, la hidrogenación es mayor, sólo los catalizadores sin promover tienen cantidad apreciable del DCH, la desulfuración de

los compuestos se incrementa al adicionar al promotor. Los catalizadores promovidos por rompen con mayor cuantitatividad los enlaces C-S de de los compuestos modelo y de sus productos hidrogenados.

La adición de níquel aumenta la desulfuración de los productos prehidrogenados, convierte a menor tiempo que cualquiera de la serie, la relación de BF/CHB es cercana a la unidad. Para el catalizador de mayor conversión es la menor relación, prefiriendo la conversión de intermediarios prehidrogenados a la DSD.

El cobalto invierte la relación de productos de DSD e HID, el producto principal en los dos soportes es BF, es por eso que la conversión del 4,6-DMDBT sea menor en comparación con la lograda con níquel. La relación BF/CHB es casi de tres. Hay demasiada diferencia entre níquel y cobalto por este cambio en la reactividad, que los cálculos no estiman, la similitud en la carga de molibdeno obtenida de los cálculos teóricos asignan un valor muy similar al cúmulo modificado por ambos promotores, esto se debe a que las propiedades morfológicas e interacciones no consideradas en el modelo teórico revelan su importancia.

El esquema de reacción general de la HDS profunda del DBT y 4,6-DMDBT de los catalizadores soportados en SBA-15 y ZrSBA-15, sin promotor y promovidos por níquel o cobalto se muestra en las Figuras 5.3a y 5.3b. La diferencia entre ellos radica únicamente en la cuantitatividad de cada reacción.

5.3a. DBT

El efecto de promotor se observó claramente en la hidrodesulfuración del DBT. El catalizador sin promover hidrogena a los compuestos dibenzotiofénicos sin eliminar el azufre cuantitativamente. Al promover el catalizador de Mo con cobalto se favorece más la ruta de DSD, mientras que el níquel logra una buena proporción entre la ruta de hidrogenación, la DSD y la hidrogenólisis de los compuestos prehidrogenados, eliminando al azufre con mejores resultados en ambos soportes.

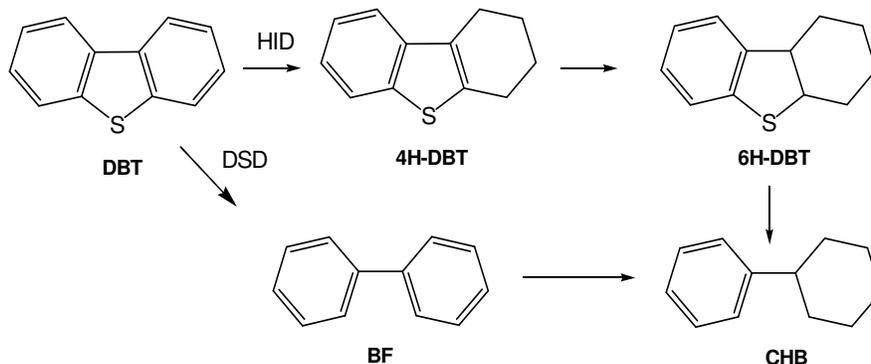


Figura 5.3a. Esquema de reacción del DBT.

La formación e hidrogenación del 6H-DBT es muy rápida por lo que este intermediario no se observa en los productos de reacción. Sin embargo, la producción del DCH antes de que el BF comience a hidrogenarse, que sólo se observa en el catalizador NiMo/ZrSBA-15, se debe a estos compuestos en el esquema de reacción.

5.3b. 4,6-DMDBT

El esquema de eliminación de azufre del 4,6-DMDBT es similar a la HDS del DBT, sin embargo, la ruta de DSD se da en menor proporción, la reacción principal es la hidrogenación de los anillos aromáticos, hasta el 6H-4,6-DMDBT, el compuesto para que la hidrogenólisis produzca el primer compuesto sin azufre.

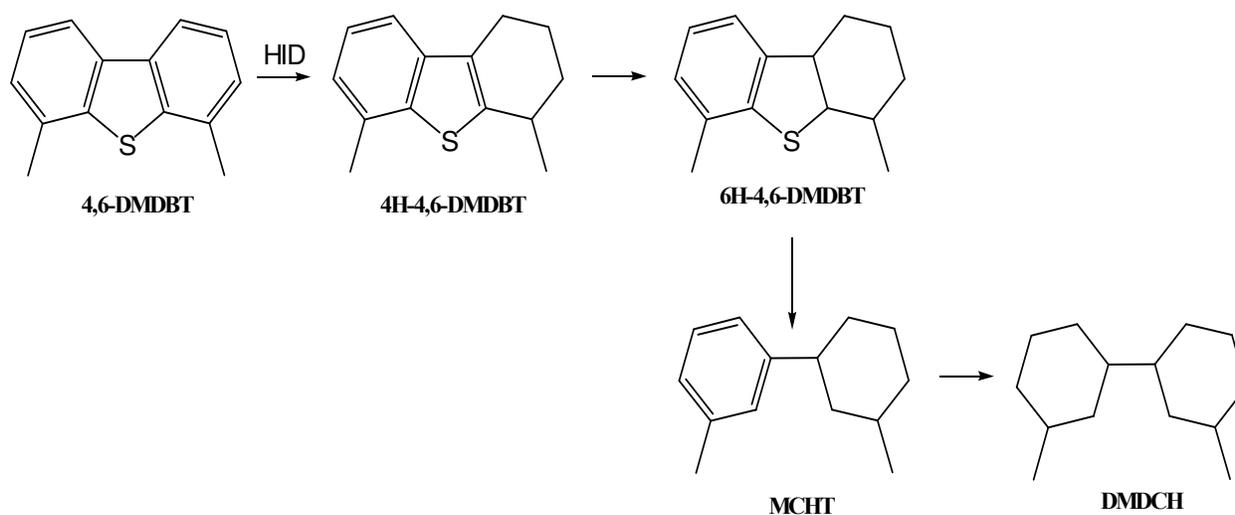


Figura 5.3b. Esquema de reacción del 4,6-DMDBT.

Para eliminar al azufre del 4,6-DMDBT se requieren de un balance óptimo de diferentes tipos de sitios, sitios de hidrogenación (para producir intermediarios prehidrogenados) y sitios de hidrogenólisis del enlace C-S (para obtener productos sin azufre), comparado con el DBT, que no presenta éstas restricciones por su reactividad particular, donde la reacción de HDS se realiza mediante ambas rutas (DSD e HID) o principalmente por la ruta de DSD, sin demeritar en alta cantidad el proceso de eliminación de azufre.

5.3.1. Catalizador Mo/SBA-15

Este catalizador dirige la reacción por ambas rutas (DSD y HID) casi en la misma proporción. Pero con menor capacidad para reaccionar por la hidrogenólisis.

El producto de la ruta de hidrogenación del DBT, ciclohexilbenceno (CHB) y el de desulfuración directa bifenilo (BF) aparece en porcentaje similar para este catalizador a cualquier conversión. Al transcurrir la conversión las primeras cinco horas de reacción el CHB se convierte en el producto formado en mayor cantidad (Figura 5.3.1a).

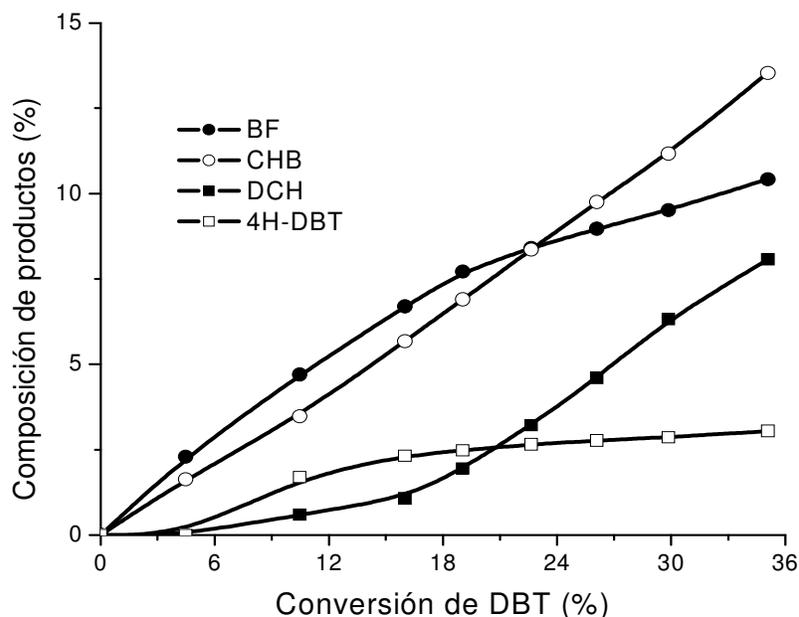


Figura 5.3.1a. Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador Mo/SBA-15.

Para el 4,6-DMDBT sólo se observan los productos de la ruta de hidrogenación. Los más apreciables son el producto hidrogenado sin desulfurar, tetrahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno (4H-4,6-DMDBT), el producto desulfurado de la ruta de hidrogenación, metilciclohexiltolueno (MCHT), y cantidad casi despreciable del producto de desulfuración directa (Figura 5.3.1b).

La conversión y la constante de rapidez en este catalizador para los dos compuestos, fueron muy similares, sin distinción por los metilos adyacentes al azufre del 4,6-DMDBT que contribuyen con densidad electrónica al sistema aromático e impedimento estérico que impide la adsorción para darse la desulfuración directa.

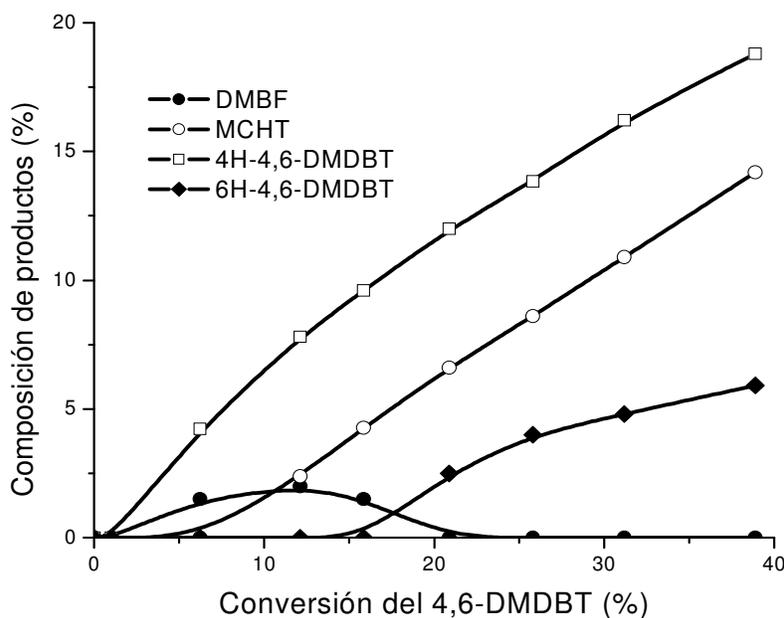


Figura 5.3.1b. Productos obtenidos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador Mo/SBA-15.

5.3.2. Catalizador NiMo/SBA-15

El catalizador promovido por níquel mantiene una buena proporción entre la ruta de hidrogenación e hidrogenólisis de los compuestos evaluados y los prehidrogenados. Aumenta la conversión para ambos compuestos y la constante de rapidez es la más elevada de la serie. La actividad catalítica abordada desde los productos principales, da cuenta de la relación entre hidrogenación y desulfuración, con un balance óptimo se pueden eliminar a ambos compuestos con mayor eficiencia.

La actividad del catalizador para la HDS del DBT es elevada. Ambas rutas de reacción la desulfuración directa para producir bifenilo (BF), la hidrogenación para producir ciclohexilbenceno (CHB) a elevadas conversiones, Figura 5.3.2a. Durante toda la evaluación se mantiene una relación muy cercana a la unidad. A conversiones finales, la cantidad del producto de hidrogenación (CHB) se hace mayor que para el producto de desulfuración directa (BF). El catalizador además de ser muy activo, es muy selectivo, sólo se presentan dos productos en la reacción, no presenta cantidad apreciable del 4H-DBT ni del DCH, que se puede adjudicar al aumento de sitios para hidrogenólisis que prefieren romper enlace C-S a hidrogenar a los hidrocarburos.

Al tener una proporción apropiada entre la ruta de DSD y la de HID, el 4,6-DMDBT se convierte en alta proporción. El efecto de níquel en esta ruta se nota en

la menor cantidad de productos prehidrogenados con azufre, el catalizador sin promover mantiene al hexahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno (6H-4,6-DMDBT) entre los productos, al agregar níquel este compuesto desaparece de los productos, aumentando la hidrogenólisis que lleva a la formación del MCHT (Figura 5.3.2b). El compuesto 4H-4,6-DMDBT se obtiene en pequeñas cantidades, y a conversiones elevadas tiende a desaparecer por completo.

El catalizador NiMo/SBA-15 fue el más activo de la serie, llevando a las mayores conversiones y constantes de rapidez. Por los productos se puede apreciar que la ruta de hidrogenólisis, ruptura del enlace C-S, aumenta en comparación con el catalizador sin promover.

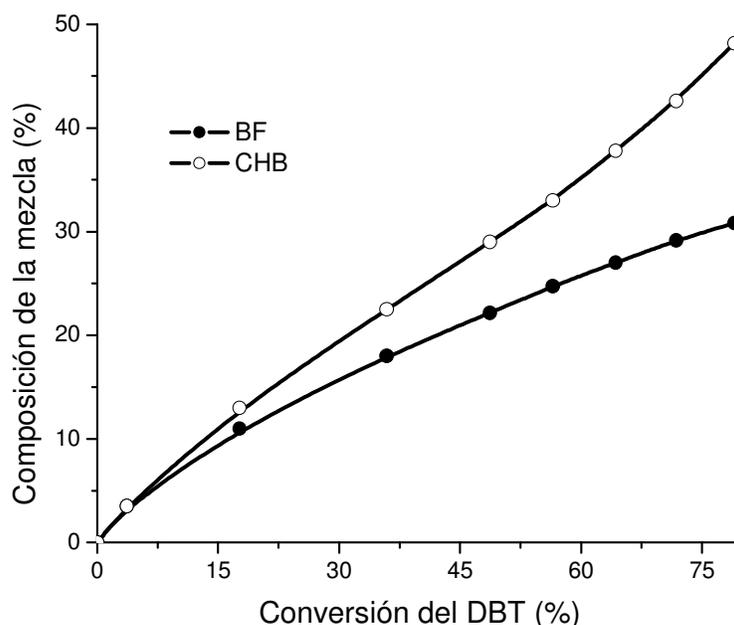


Figura 5.3.2a. Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador NiMo/SBA-15.

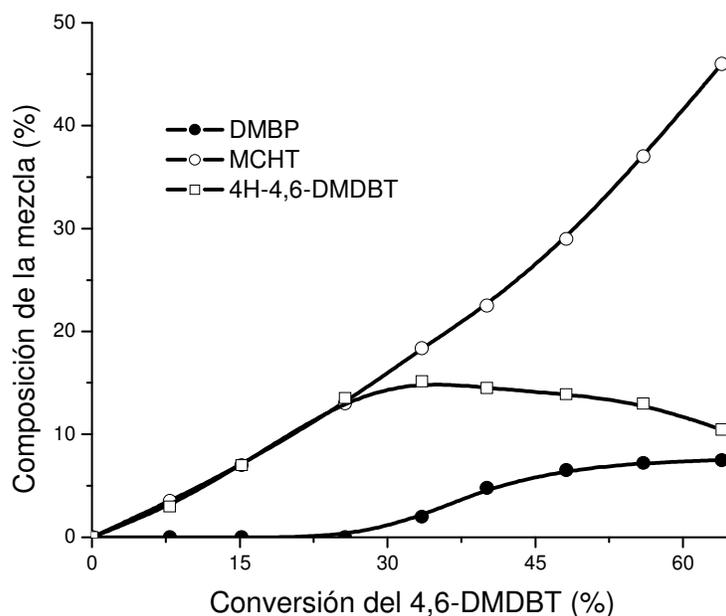


Figura 5.3.2b Productos obtenidos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo/SBA-15.

5.3.3. Catalizador CoMo/SBA-15

Desde la caracterización de este catalizador se observó que la interacción entre la fase activa y el promotor en el SBA-15 es tan fuerte que forma una nueva fase cristalina estable y detectable por DRX de polvos, lo que indica que esta fase está presente en forma de cristales grandes, en lugar de dispersarse con eficiencia. Se observó que con este catalizador la conversión para el DBT aumentó ligeramente en comparación con el catalizador sin promover, y del 4,6-DMDBT se disminuyó. Este último resultado no se esperaba, debido a que el efecto de la adición de Co resultó ser contrario a lo esperado al agregar un promotor.

Al promover el catalizador Mo/SBA-15 con cobalto, la HDS del DBT favorece la ruta de desulfuración directa, disminuye la hidrogenación, estableciendo la relación 5:2 en los productos principales (BF:CHB). El producto 4H-DBT se presenta en proporción muy pequeña.

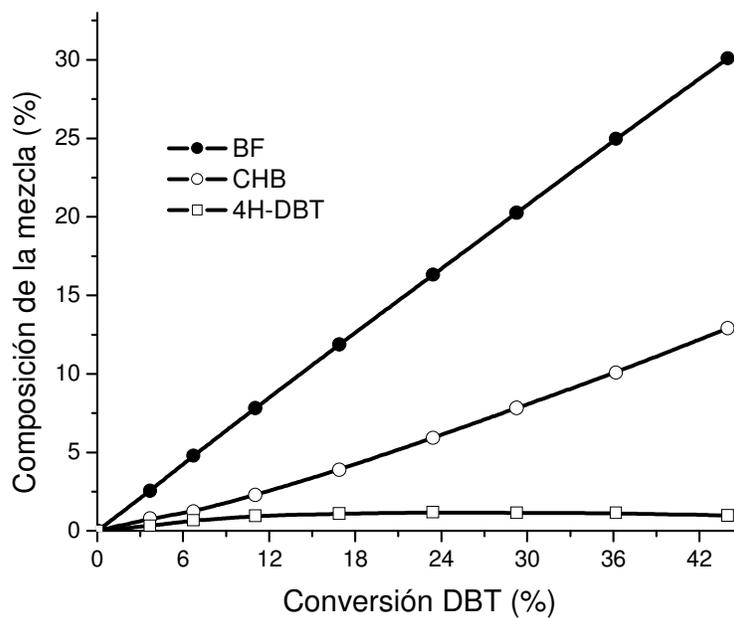


Figura 5.3.3a. Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador Co-Mo/SBA-15.

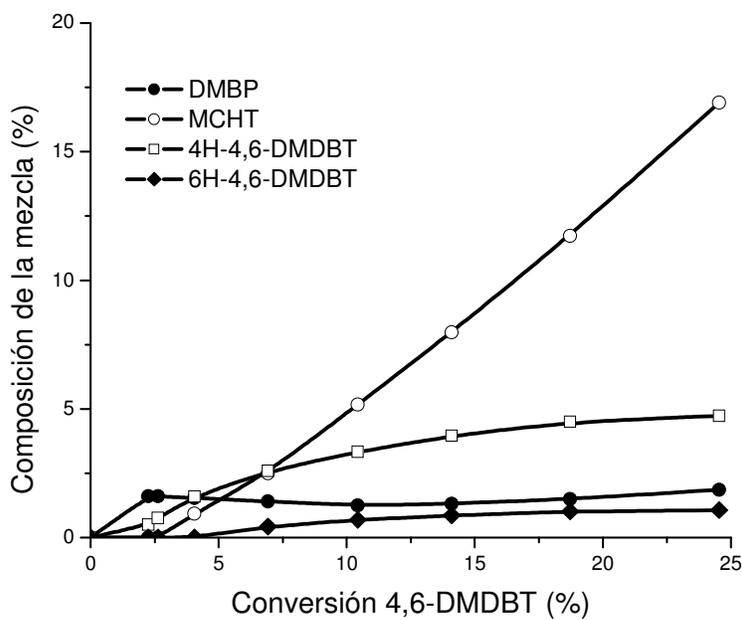


Figura 5.3.3b. Productos obtenidos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador CoMo/SBA-15.

5.3.4. Catalizador Mo/ZrSBA-15

Los catalizadores soportados en el SBA-15 modificado con ZrO_2 en la monocapa, mejoraron la actividad con respecto a los catalizadores similares soportados en puro SBA-15. El catalizador sin promover cambió la proporción de conversión de los compuestos azufrados, convirtiendo al 4,6-DMDBT en mayor cantidad que al DBT. Es un catalizador con altísima hidrogenación, muy poca hidrogenólisis, donde la proporción 4H-DBT/BF es la más alta de todas, y aunque elimina al DBT como molécula produce al intermediario hidrogenado 4H-DBT que mantiene al azufre sin eliminarse, del cual el azufre se elimina posteriormente.

A lo largo de la reacción, en los productos se mantiene gran cantidad de 4H-DBT. El CHB y el BF se presentan en una relación muy similar, pero no lo suficiente como en los catalizadores promovidos, donde la conversión cuantitativa del 4H-DBT produce mucho CHB.

Por la elevada hidrogenación era de esperar que convirtiera en mayor proporción al 4,6-DMDBT, y así sucedió. Es el único caso donde el 4,6-DMDBT se convierte más que el DBT. Pero al analizar los productos se observa mucha cantidad del 4H-4,6-DMDBT y sin que disminuya conforme aumenta la conversión. Por lo que la conversión mayor no corresponde a mayor eliminación de azufre.

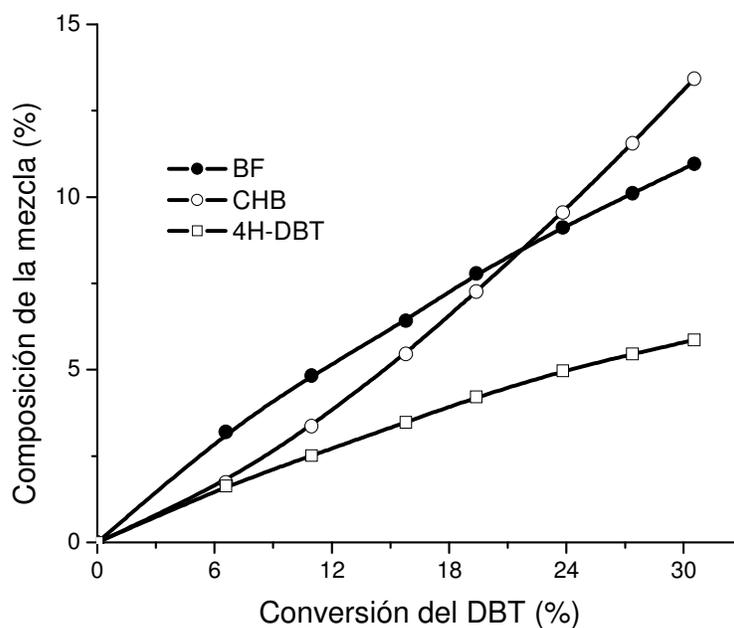


Figura 5.3.4a. Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador Mo/ZrSBA-15.

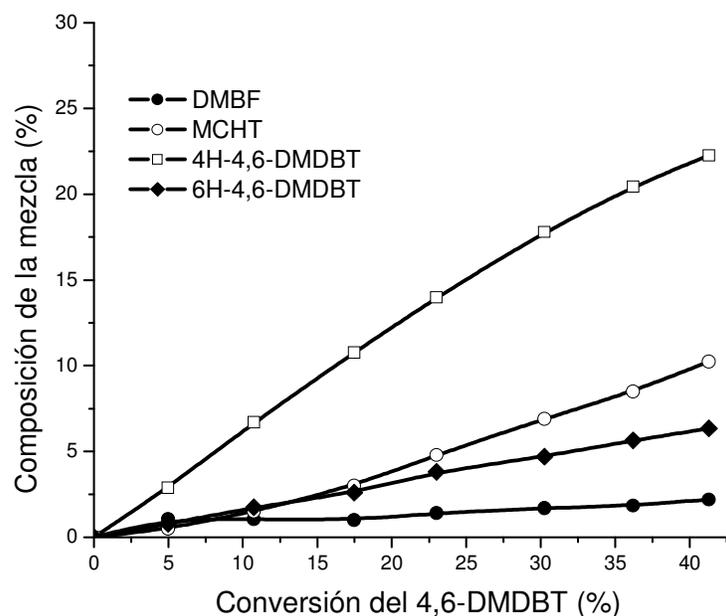


Figura 5.3.4b Productos obtenidos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador Mo/ZrSBA-15.

5.3.5. Catalizador NiMo/ZrSBA-15

La adición de ZrO_2 en el soporte del catalizador promovido por níquel aumenta en mucho la conversión de ambos compuestos azufrados. Al igual como en la serie de catalizadores soportados en SBA-15, el catalizador promovido por níquel, es el más activo de la serie a cualquier tiempo de estudio.

Los productos de la HDS del DBT son principalmente el BF y CHB, con relación, entre ellos, cercana a uno a conversiones menores de 60 %. A conversiones mayores, CHB se convierte al producto principal, Figura 5.3.5a. La alta actividad se adjudica a la proporción adecuada entre las dos rutas de reacción. La ruta de hidrogenación es muy elevada, pues a conversiones altas, cuando los compuestos aromáticos condensados cesan de hidrogenarse, el producto BF empieza a hidrogenarse, se nota por su disminución en la curva de productos de reacción. Este comportamiento sólo se observa en este catalizador, que es el más activo. El 4H-DBT desaparece totalmente a conversiones altas.

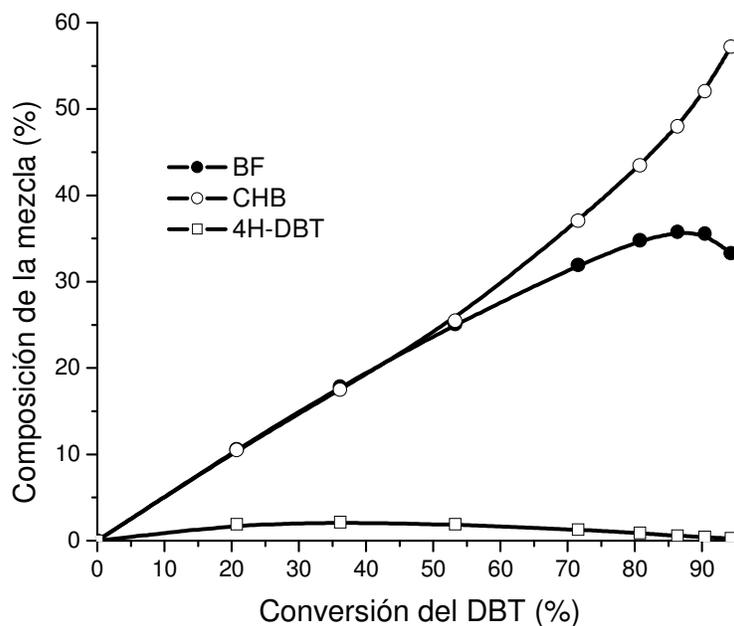


Figura 5.3.5a. Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador NiMo/ZrSBA-15.

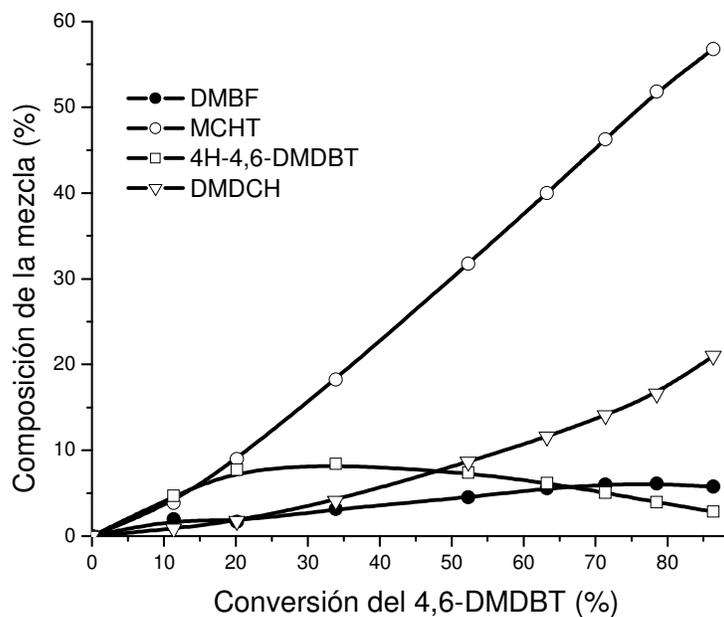


Figura 5.3.5b. Productos obtenidos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo/ZrSBA-15.

La actividad de catalizador NiMo/ZrSBA-15 en 4,6-DMDBT también resultó ser la más alta entre todos los catalizadores evaluados. Este resultado se puede atribuir

buir al efecto de níquel y de zirconia presentes en este catalizador, lo que le confiere alta habilidad hidrogenante. Por la reactividad de las moléculas, el catalizador con muchos sitios para hidrogenar, debería ser muy activo con el 4,6-DMDBT. El principal producto de la reacción es el MCHT que viene de la desulfuración del 6H-4,6-DMDBT, el producto de la ruta de DSD (Figura 5.3.5b).

En comparación con el catalizador sin promover, el níquel como promotor, además de hidrogenar, también propicia la hidrogenólisis, eliminando el azufre de los compuestos hidrogenados: el 4H- y el 6H-4,6-DMDBT desaparecen totalmente.

5.3.6. Catalizador CoMo/ZrSBA-15

La conversión y la constante de rapidez en este catalizador fueron menores que para el catalizador similar promovido por níquel para los dos compuestos (DBT y 4,6-DMDBT). La adición de Co al catalizador Mo/ZrSBA-15 mejoró su actividad en ambas reacciones de HDS.

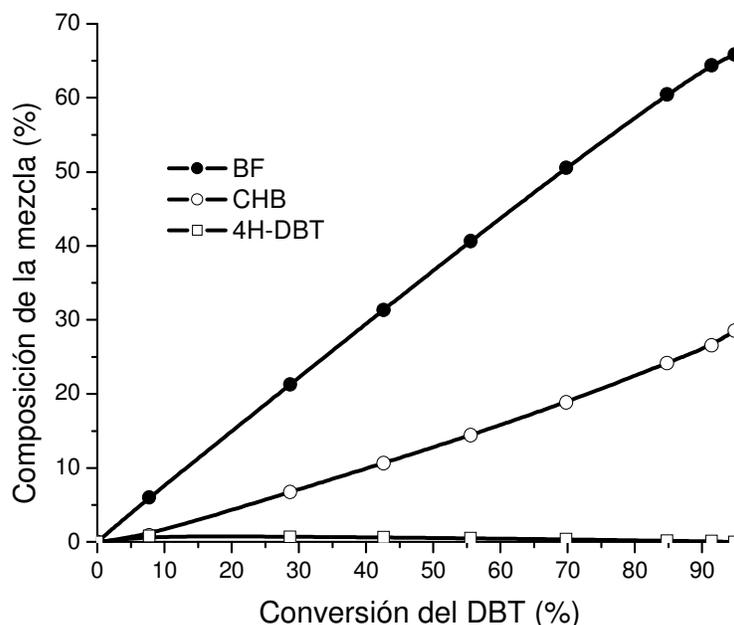


Figura 5.3.6a. Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador CoMo/ZrSBA-15.

La ruta principal de la HDS del DBT es la desulfuración directa, los productos de la ruta de HID se obtienen en cantidades pequeñas. El principal producto de obtenido a partir del DBT es el BF, en mayor proporción que el CHB, como se puede observar en la Figura 5.3.6a. Esta tendencia se conserva aún a elevada conversión. El producto de hidrogenación 4H-DBT se presenta en mínima cantidad. En

comparación con el catalizador soportado en puro SBA-15, se presenta la misma preferencia por la ruta de DSD, sólo que las conversiones obtenidas son mayores.

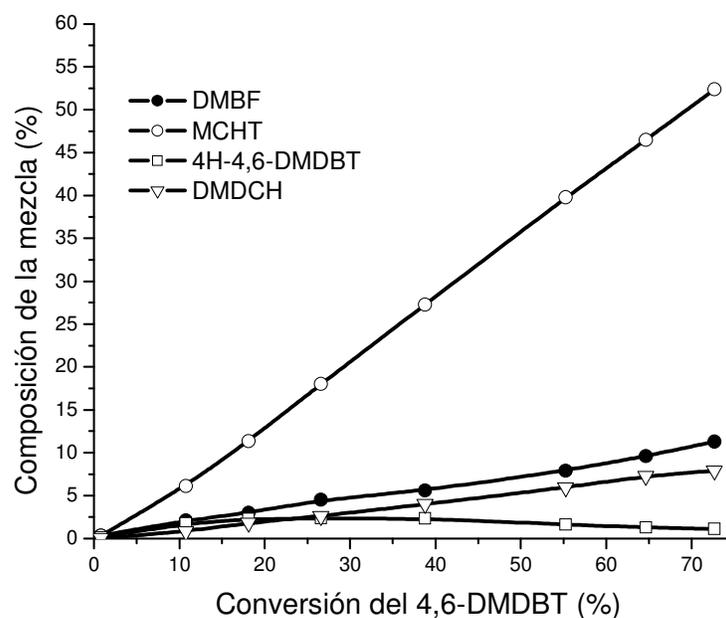


Figura 5.3.6b. Productos obtenidos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador *CoMo/ZrSBA-15*.

Al tener muchos sitios activos para la ruta de DSD, el catalizador no es muy adecuado para transformar el 4,6-DMDBT. Podría pensarse que al aumentar la cantidad del producto BF, el correspondiente al 4,6-DMDBT, el DMBF, también debería aumentar, lo cual no ocurre, y se debe, por una parte a los metilos en las posiciones 4 y 6 que limitan la adsorción y a la preferencia de los compuestos alquilsustituidos que prefieren la ruta de HID en vez de la DSD.

5.4. Cálculos teóricos

5.4.1. Cúmulos de $XMo_{15}S_{30}$

Para estudiar el efecto electrónico del promotor en el MoS_2 mediante cálculos *ab initio*, se tomaron los parámetros cristalinos experimentales de la estructura del $2H-MoS_2$, y se optimizaron tres capas con DFT. Esta aproximación se ha demostrado ser suficiente para representar el proceso catalítico para los sistemas de HDS de alquildibenzotiofenos en trabajos reportados [71-74].

En la Figura 5.4.1 se muestra la geometría optimizada para los cúmulos $XMo_{15}S_{30}$ donde X es molibdeno, níquel o cobalto. El resultado mantiene la geome-

tría proveniente de la estructura cristalina del 2H-MoS₂, lo que concuerda con la consideración que se asumió de preservar el arreglo de la estructura cristalina en la optimización para el cálculo de las propiedades y así establecer una relación consistente con los experimentos, por tratarse de sólidos.

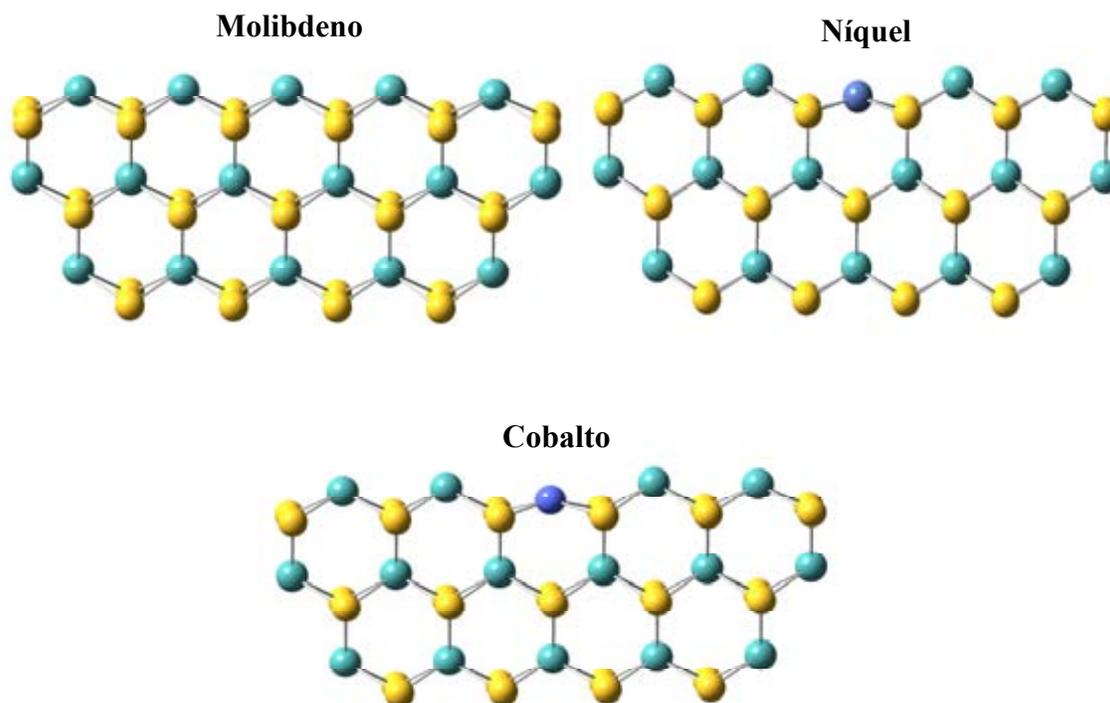


Figura 5.4.1. Geometrías optimizadas de cúmulo $XMo_{15}S_{30}$, donde $X = Mo, Ni$ ó Co .

El tamaño del cúmulo permite adsorber la molécula sobre la superficie sin que queden interacciones sin estimar, como podría ser el caso al reducir el tamaño de la estructura. Los cálculos teóricos (no mostrados) para adsorber la molécula sobre níquel o cobalto demostraron que el compuesto no presenta interacción con éstos átomos, jamás se acercó la molécula para poder reaccionar, en todos los casos se alejó. Por la proporción de los átomos del promotor en los catalizadores es coherente incorporar un átomo del promotor en la estructura de la fase activa. Para que ocurra la catálisis debe quedar molibdeno en la superficie para que este átomo metálico lleve a cabo la adsorción, al aumentar la cantidad de promotor, el catalizador pierde eficiencia.

La geometría mostrada en la Figura 5.4.1 indica que los átomos promotores disminuyen su posición relativa con respecto a molibdeno en la superficie. Debido a que los átomos adicionales tienen menor tamaño que el molibdeno que pertenece

a otro período en la tabla periódica, los átomos de Ni y Co se incorporan más al interior del cúmulo. La estructura mantiene la geometría hexagonal del 2H-MoS₂.

Por efecto geométrico de níquel y cobalto no se observa diferencia entre ambos. Los dos muestran similitudes en su adición a la estructura, preservando la estructura cristalina, y por su masa casi idéntica, ambos tienen la misma posición inferior en la superficie (Tabla 5.4.1a).

Tabla 5.4.1a. Distancias de enlaces en cúmulos.

Distancia	Mo ₁₆ S ₃₀ (Å)	NiMo ₁₅ S ₃₀ (Å)	CoMo ₁₅ S ₃₀ (Å)
Mo-S (sup)	2.36	2.35	2.36
Mo-S (bulto)	2.35	2.35	2.35
X-S (sup)	2.37	2.21	2.22

La diferencia observada más notable al adicionar níquel o cobalto es la modificación de la carga del molibdeno adyacente, donde se puede llevar a cabo la adsorción Tabla 5.4.1b. En ambos casos ésta aumenta, se hace más positiva, el molibdeno se vuelve más ácido. El promotor adyacente al átomo de molibdeno incrementa la carga, volviéndolo más ácido, condición que favorecerá la catálisis en la ruta de la desulfuración directa donde el átomo de azufre se comporta como una base por su par electrónico disponible.

Tabla 5.4.1b. Cargas de Mulliken de molibdeno en catalizador.

Cúmulo	Carga de Mulliken en Mo
Mo ₁₆ S ₃₀	0.528
NiMo ₁₅ S ₃₀	0.590
CoMo ₁₅ S ₃₀	0.585

5.4.2. Adsorción perpendicular DBT

La adsorción del DBT se estudió con las geometrías optimizadas de la molécula y del cúmulo, se optimizó la geometría para obtener la interacción entre ambas bajo el mismo nivel de teoría.

Al adsorber DBT en los cúmulos, tanto la molécula como el catalizador conservan sus geometrías precedentes de la primera optimización. El DBT se mantiene plano en sus anillos, debido a la aromaticidad, y la superficie mantiene sus distancias de enlaces, ángulos y arreglo espacial, Figura 5.4.2a.

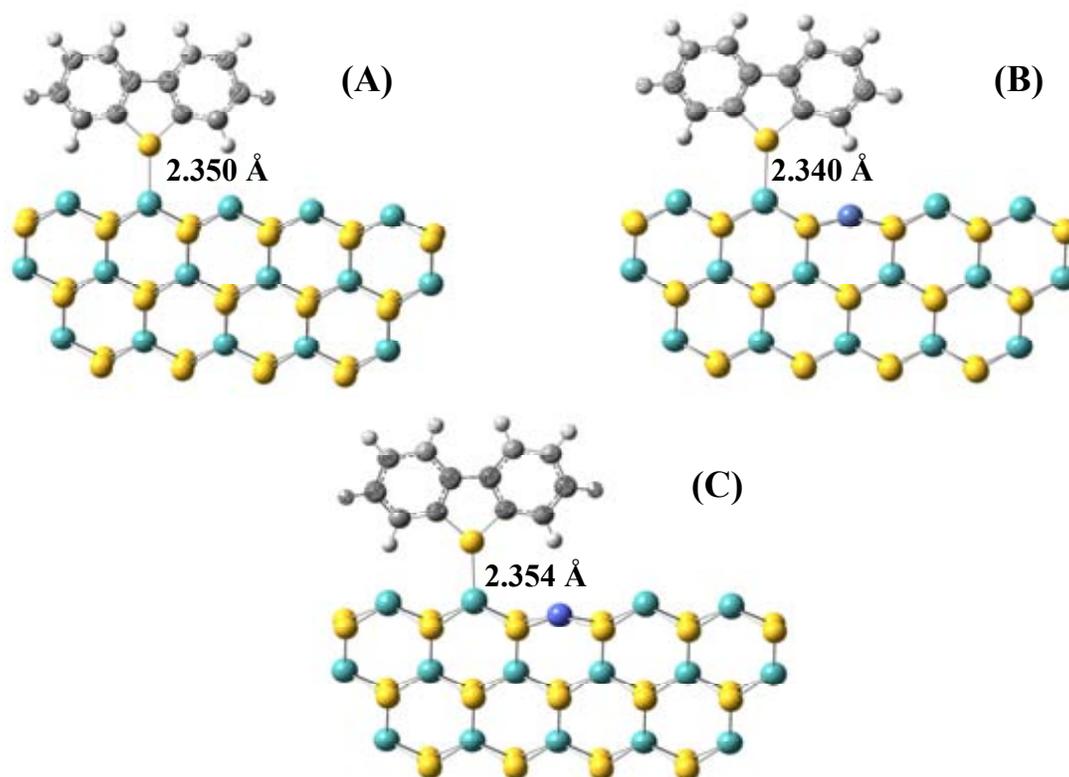


Figura 5.4.2a. Adsorción perpendicular del DBT en (A) $\text{Mo}_{16}\text{S}_{30}$, (B) $\text{NiMo}_{15}\text{S}_{30}$, (C) $\text{CoMo}_{15}\text{S}_{30}$.

La adsorción perpendicular del DBT en los cúmulos optimizados en los tres casos se da con la molécula reaccionando en plano con la superficie. La distancia entre el azufre del DBT y el molibdeno de la superficie es del orden de un enlace químico, son diferentes para cada catalizador.

La distancia de enlace del átomo de azufre del DBT y el molibdeno de los catalizadores $\text{Mo}_{16}\text{S}_{30}$ y $\text{NiMo}_{15}\text{S}_{30}$ donde se adsorbe la molécula, Mo-S (DBT), es menor que la distancia de molibdeno azufre superficial, Mo-S (sup). Sólo en $\text{CoMo}_{15}\text{S}_{30}$ se tiene la misma distancia. La distancia de enlace carbono-azufre en el DBT adsorbido se elonga más en el cúmulo promovido por cobalto, lo que hace coincidir con la mayor proporción de desulfuración directa del DBT en estos catalizadores, en comparación con la hidrogenación.

Tabla 5.4.2b. Geometría de adsorción del DBT sobre el átomo de molibdeno adyacente a modificación con Ni (Co).

Distancia	Mo ₁₆ S ₃₀ (Å)	NiMo ₁₅ S ₃₀ (Å)	CoMo ₁₅ S ₃₀ (Å)
Cα1-S (DBT)	1.774	1.759	1.773
Cα2-S (DBT)	1.776	1.760	1.780
Mo-S (DBT)	2.350	2.340	2.354
Mo-S (sup)	2.365	2.364	2.364
Mo-S (bulto)	2.354	2.350	2.350
X-S (sup)	2.365	2.210	2.220

La energía de adsorción se obtuvo para los tres cúmulos, mediante la energía de la molécula orgánica (E_S), la de cada cúmulo (E_{Mo}), y cuando se adsorbe la molécula (E_{S-Mo}) con la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = E_{S-Mo} - (E_S + E_{Mo})$$

Tabla 5.4.2c. Energía de adsorción, cargas y orden de enlace de DBT y cúmulos.

Cúmulo	Energía de adsorción (kJ mol ⁻¹)	Carga de Mulliken S (DBT)	Carga de Mulliken Mo (cúmulo)	Orden de enlace Mo-S
Mo ₁₆ S ₃₀	-43.71	-0.002	0.468	0.8817
NiMo ₁₅ S ₃₀	-28.94	-0.004	0.507	0.7961
CoMo ₁₅ S ₃₀	-38.15	0.001	0.509	0.8593

La energía de adsorción para los promotores demuestra ser menor que para el catalizador sin promover, el caso de níquel disminuye la energía de adsorción cerca de la mitad. Esta diferencia de valores, que estima la magnitud de interacción entre dos especies, proviene de la geometría inicial de los cúmulos. Como se observó en la sección anterior, los átomos promotores se sitúan por debajo del molibdeno en el eje de la superficie, y la interacción con un adsorbato debería disminuir por consideración geométrica.

El orden de enlace demuestra llevar la misma tendencia que la energía de adsorción, mayor para el catalizador sin promover. El orden de enlace nos estima el porcentaje total de enlace entre el Mo superficial y el azufre del DBT en los tres cúmulos, es muy cercano a la unidad.

El análisis poblacional de Mulliken permitió calcular la carga en molibdeno antes y después de la adsorción para los átomos que participan en la interacción, y

también para el azufre. Con esto se pudo estudiar el efecto del promotor en la transferencia de carga durante la catálisis para esclarecerlo. La carga de azufre del DBT disminuye, se vuelve menos negativa: con lo que cede densidad electrónica a la superficie, de su carga inicial -0.226 , en los tres catalizadores casi llega a cero, y la carga en Molibdeno donde se realiza la adsorción se volvió menos positiva, por el enriquecimiento electrónico del DBT.

5.4.3. Adsorción perpendicular 4,6-DMDBT

Con la misma metodología se optimizó la adsorción del 4,6-DMDBT en los tres cúmulos. El 4,6-DMDBT se adsorbió en los tres catalizadores de la misma manera que el DBT, lo que favorece el análisis en torno a la diferencia presentada entre ambos compuestos con respecto a la ruta de desulfuración directa, Figura 5.4.3a.

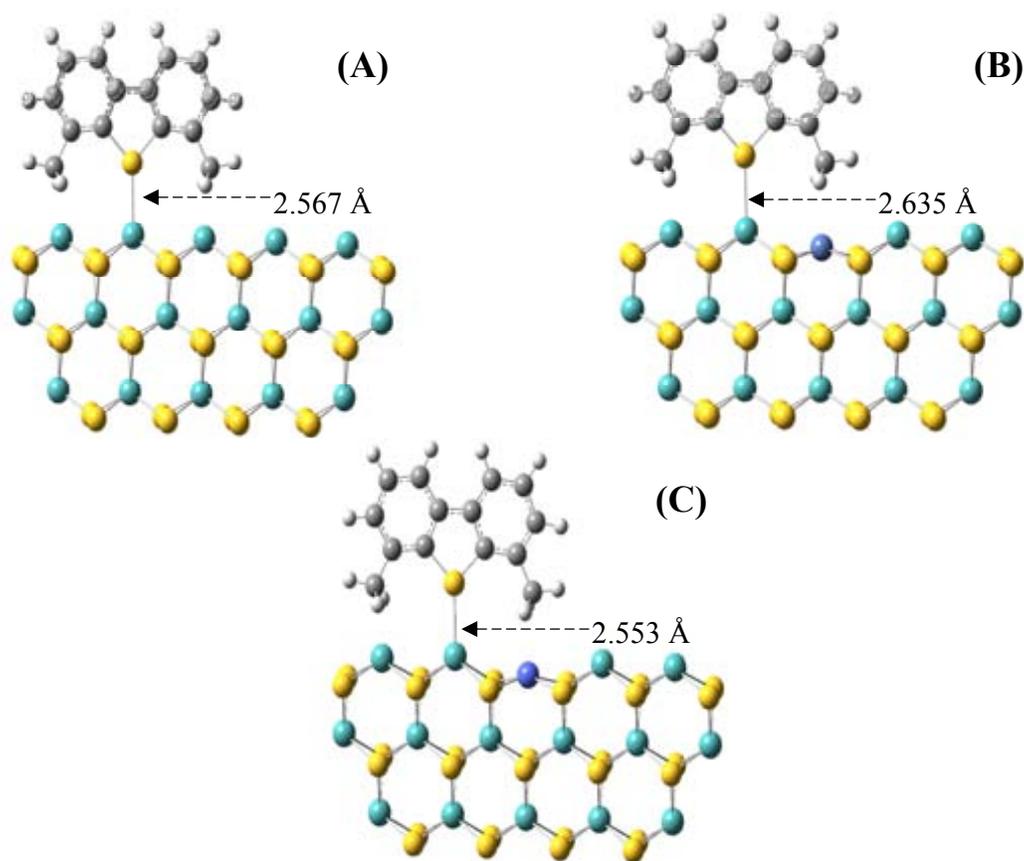


Figura 5.4.3a. Adsorción perpendicular del 4,6-DMDBT en (A) $Mo_{16}S_{30}$, (B) $NiMo_{15}S_{30}$, (C) $CoMo_{15}S_{30}$.

La geometría del 4,6-DMDBT en la adsorción mantiene la planaridad y la orientación de los hidrógenos del metilo, también los cúmulos mantienen su geometría inicial (Tabla 5.4.3a), como en el caso del DBT.

La diferencia observada en comparación con el DBT es la distancia entre el átomo de azufre del 4,6-DMDBT y el molibdeno de los cúmulos, en los tres casos se adsorbe a mayor distancia, por los metilos en las posiciones 4 y 6 que evitan mayor acercamiento. La distancia Mo-S (4,6-DMDBT) es mayor que la distancia Mo-S (sup), caso contrario a lo observado para el DBT, lo que implicaría menor energía de enlace. El cúmulo que más acerca al compuesto es el promovido por cobalto, el de níquel lo mantiene más lejos que incluso el catalizador sin promover.

Tabla 5.4.3a. Geometría de adsorción del 4,6-DMDBT sobre el átomo de molibdeno adyacente a modificación con Ni (Co).

Distancia	Mo ₁₆ S ₃₀ (Å)	NiMo ₁₅ S ₃₀ (Å)	CoMo ₁₅ S ₃₀ (Å)
C α 1-S (4,6-DMDBT)	1.815	1.808	1.810
C α 2-S (4,6-DMDBT)	1.821	1.809	1.816
Mo-S (4,6-DMDBT)	2.567	2.635	2.553
Mo-S (sup)	2.365	2.364	2.364
Mo-S (bulto)	2.354	2.350	2.350
X-S (sup)	2.365	2.212	2.220

La energía de adsorción del 4,6-DMDBT muestra la misma tendencia que para el DBT, la mayor energía se obtiene para el catalizador sin promover y la menor para el promovido por níquel. La energía de adsorción en Mo₁₆S₃₀ es muy cercana a la obtenida para el DBT, lo que se explica por el establecimiento interacciones entre los metilos y la superficie del catalizador. No obstante, la energía de adsorción para los catalizadores promovidos es demasiado baja, lo que se puede atribuir a la distancia de separación entre la molécula orgánica y la superficie del catalizador y la menor interacción entre los metilos y los átomos promotores por su ubicación geométrica.

La carga de Mulliken en azufre del 4,6-DMDBT disminuye menos que la del DBT, lo que muestra menor transferencia de carga entre la superficie del catalizador y la molécula orgánica. La carga inicial del azufre en 4,6-DMDBT es -0.227, comparada con la obtenida después de la adsorción disminuye por la interacción con el molibdeno, pero en menor cantidad para propiciar la desulfuración directa en comparación con el DBT, se nota que el cúmulo con mayor transferencia de carga es el promovido por cobalto. La carga en el molibdeno es casi idéntica a la observada en la adsorción del DBT, por lo que el compuesto es el que tiene mayor res-

ponsabilidad de la dificultad para efectuar la desulfuración directa, no el catalizador.

Tabla 5.4.3b. Energía de adsorción, cargas y orden de enlace de 4,6-DMDBT y cúmulos.

Cúmulo	Energía de adsorción (kJ mol ⁻¹)	Carga de Mulliken S (4,6-DMDBT)	Carga de Mulliken Mo (cúmulo)	Orden de enlace Mo-S
Mo ₁₆ S ₃₀	-43.59	-0.046	0.465	0.6361
NiMo ₁₅ S ₃₀	-9.95	-0.040	0.507	0.5409
CoMo ₁₅ S ₃₀	-19.88	-0.036	0.501	0.6298

El orden de enlace entre el molibdeno de la superficie y el azufre del 4,6-DMDBT en los tres cúmulos es menor que para el DBT, dada la mayor distancia al efectuarse la adsorción. El que presenta el menor orden de enlace es el catalizador promovido por níquel, que a su vez es el de la menor energía de adsorción.

El efecto electrónico directo de los promotores Ni y Co en el MoS₂ en la HDS, se nota principalmente en el incremento de carga al molibdeno donde se efectuará la catálisis. En la tabla 5.4.1b se observó que el molibdeno se hace más ácido al adicionar estos átomos. Cuando se efectúa la adsorción del DBT y del 4,6-DMDBT las cargas en el molibdeno superficial disminuyen en la misma proporción al interactuar con el compuesto organosulfurado.

Los cálculos teóricos predicen la mayor dificultad para eliminar el azufre del 4,6-DMDBT en comparación con el DBT por la ruta de DSD, la energía de adsorción, la transferencia de carga y el orden de enlace, apuntan a mayor conversión del segundo. La dificultad de eliminación del azufre del primero lo vuelve el compuesto modelo. También los cálculos teóricos predicen mayor transferencia de carga entre la superficie del catalizador promovido y el compuesto organoazufrado que sin promover. Esto indica que se debe observar mayores conversiones en los catalizadores promovidos.



DISCUSIÓN

El soporte nanoestructurado SBA-15 posee un área superficial bastante elevada, ordenamiento regular de poros de diámetro uniforme lo que lo hace atractivo para utilizarlo como soporte de catalizadores. Es posible modificarlo con metales por reacciones químicas en la superficie con los grupos OH del SiO₂. La adición de ZrO₂ en la monocapa mejora la actividad catalítica de los catalizadores, lo que permitió estudiar el efecto de la naturaleza del soporte sobre los promotores estudiados. Se observaron algunas tendencias similares y diferencias entre los catalizadores sin promover y los promovidos en ambos soportes.

La preparación de los catalizadores fue realizada de manera apropiada. El ZrO₂ se incorporó homogéneamente en la superficie del SBA-15 conservando alta área superficial. La mayor ventaja obtenida con esta incorporación es la dispersión de la fase activa en el soporte, el ZrSBA-15 genera los sólidos más dispersos, que tendrán consecuencias en las propiedades fisicoquímicas de los materiales, y en la actividad catalítica.

El catalizador sin promover es el de mayor área superficial y diámetro de poro en cualquiera de los soportes. La curva de histéresis mantuvo su forma para los catalizadores sin promover y promovidos por níquel y cobalto. La diferencia entre los dos promotores se observó en SBA-15 por la formación de una fase cristalina de tamaño detectable por DRX de polvos entre el cobalto y el molibdeno, no observada al promover con níquel. La formación de β -CoMoO₄, en el catalizador Co-Mo/SBA-15 indica que el SiO₂ no permite una mejoría considerable en el catalizador al agregar el cobalto.

Los planos cristalinos detectados por DRX de ángulos bajos confirman que de la mesoestructura hexagonal impuesta por el SBA-15 se mantiene después de modificarlo con ZrO₂ en la superficie. Los catalizadores preparados en los dos soportes, mantienen el arreglo hexagonal de poros. Los cristales de la fase cristalina β -CoMoO₄ se localizan en la superficie externa de las partículas de SBA-15 manteniendo la estructura y la geometría ordenada de los mesoporos.

Los experimentos de reducción a temperatura programada arrojaron información importante sobre el efecto del promotor en el MoS₂. Se puede observar la diferencia entre el níquel y cobalto en la temperatura de reducción del molibdeno en los soportes, se observa la misma tendencia en los dos, sólo que en ZrSBA-15 al estar más disperso el MoO₃, la temperatura de reducción es menor para especies semejantes. Entre menor sea la temperatura de reducción mejor será la activación de los catalizadores a una temperatura fija. La primera etapa de reducción, asignada a la reacción de Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺, está cercana a los 400 °C, con el promotor se observa la modificación de esta temperatura.

El níquel como promotor disminuye la temperatura de reducción del molibdeno en casi 100 °C comparándolo con el catalizador sin promover. El cobalto disminuye muy poco la temperatura de reducción de las especies de Mo, es mínima en

comparación con el catalizador sin promover en los dos soportes. El efecto de níquel es benéfico en la activación del catalizador en las condiciones a las que se activa 400 °C, se garantiza la activación con mayor eficiencia. Las especies de molibdeno por el níquel se vuelven de mayor cantidad para octaédricas y casi desaparecen las poliméricas, mientras que el cobalto mantiene las especies poliméricas que se observan en el catalizador sin promover en los dos soportes.

Los espectros de DRS permiten calcular la energía de borde de los catalizadores sin promover y promovidos por los dos metales. El valor de la energía de borde se relaciona directamente con la dispersión del MoO_3 , entre mayor sea el valor de ésta, mayor será la dispersión. Por la formación del $\beta\text{-CoMoO}_4$ la energía de borde del CoMo/SBA-15 corresponde a la menor dispersión, era de esperarse al detectarlo por DRX de polvos, el tamaño de cristal es tan grande que lo permite. El valor de energía de borde al promover con níquel es muy similar al de los catalizadores sin promover en ambos soportes, en ZrSBA-15 está más disperso el MoO_3 . El ZrSBA-15 permite dispersar bien al catalizador promovido por cobalto, la energía de borde del catalizador CoMo/ZrSBA-15 es la mayor de los catalizadores en este soporte.

Las principales especies detectadas por DRS en los soportes estudiados son las tetraédricas y las octaédricas, las primeras de mayor dispersión que las segundas. El intervalo de longitud onda para cada una puede distinguirlas con claridad. Los catalizadores soportados en SBA-15 presentan especies octaédricas y tetraédricas, pudiendo distinguirlas en el catalizador sin promover y el promovido por cobalto, el de níquel las disminuye bastante y la banda de absorción se extiende en un intervalo de longitud de onda amplio. En los catalizadores soportados en ZrSBA-15 están presentes las especies tetraédricas y las octaédricas dispersas de Mo. La forma de los espectros para el catalizador sin promover y promovido por níquel son idénticas. El espectro del CoMo/ZrSBA-15 se desplaza por completo a menor longitud de onda, lo que indica que las especies de Mo están más dispersas.

Las micrografías HRTEM de catalizadores sulfurados permiten observar la morfología de los sulfuros sin promotor y con níquel y cobalto. En los dos soportes se observan partículas de MoS_2 formadas por pilas de longitud en el orden de los nanómetros.

La distribución estadística de tamaño de sulfuros y apilamiento observada en las micrografías de sulfuros por HRTEM permitió cuantificar con mayor exactitud el efecto del promotor en la morfología de los sulfuros que se probaron en la HDS simultánea. El tamaño de sulfuros en el soporte SBA-15 es mayor que el de los correspondientes en ZrSBA-15 . La longitud de los sulfuros en SBA-15 estuvo entre 21-60 Å, mientras que en ZrSBA-15 entre 21-40 Å. El apilamiento en los catalizadores soportados en SBA-15 se encontró en el rango de 2-5 pilas y en ZrSBA-15 en 1-3.

En general, se observó que el promotor disminuye la longitud de los sulfuros en comparación con el catalizador sin promover en ambos soportes. El apilamiento varía dependiendo de cada promotor. El tamaño de los sulfuros tiene relación directa con la energía de borde calculada para las especies oxidadas precursoras del MoS_2 , el catalizador que presentó mayor energía de borde CoMo/ZrSBA-15 es el menos apilado y de menor longitud.

Todas las propiedades fisicoquímicas aportaron información acerca de la fase activa y el promotor de los catalizadores evaluados en la HDS simultánea del DBT y 4,6-DMDBT. El orden de reacción para los catalizadores estudiados fue de pseudo orden uno, dada la complejidad del mecanismo de reacción no puede interpretarse en términos de la molecularidad, porque no es una reacción elemental. Las constantes de rapidez más grandes se obtuvieron también con los catalizadores promovidos por níquel en cada serie.

La modificación de la actividad del MoS_2 por la adición de níquel o cobalto tiene efectos en la mayor o menor conversión de las moléculas refractarias con azufre. La reactividad cuantitativa del DBT ante las dos rutas principales de la HDS fue indicadora del proceso inducido por cada promotor, en el 4,6-DMDBT no se podría apreciar tan claramente. Los catalizadores que convirtieron más fueron los soportados en ZrSBA-15 en comparación con los de SBA-15 , la modificación por medio de ZrO_2 en la superficie tuvo efectos provechosos en la actividad catalítica, por las propiedades observadas en las pruebas de caracterización. Los catalizadores promovidos por níquel fueron los más activos en cada soporte para las dos moléculas modelo, el promover con este metal aumenta la actividad en ambos soportes. El efecto de la adición de níquel fue distinto al de cobalto, que en ZrSBA-15 incrementó la actividad en comparación con el catalizador sin promover, mientras que en el soporte SBA-15 la adición del cobalto disminuye la actividad del catalizador con respecto al no promovido para el 4,6-DMDBT. La eliminación de azufre de las moléculas modelo con el catalizador NiMo/ZrSBA-15 es bastante elevada, se propone que es un catalizador potencial para resolver el problema del contenido de azufre en diesel establecido por las normas ambientales vigentes en muchos países. Este catalizador permite eliminar el azufre de las moléculas con diferente reactividad en la HDS en un sólo proceso sin necesidad de modificar las condiciones operativas de temperatura y presión a las utilizadas actualmente en los procesos industriales de refinación.

La relación de rutas y los cambios inducidos por la adición del promotor en la HDS simultánea es relevante para identificar la alta conversión con la reactividad del molibdeno en los catalizadores sin promover y promovidos por níquel y cobalto. Al ser dos las rutas principales de reacción y tener compuestos con azufre aromáticos, la reacción de DSD es la menos favorecida por energía, y las de hidroge-

nación las más favorecidas, y el objetivo de emplear a los catalizadores es eliminar el azufre de los compuestos más que simplemente hidrogenarlos.

El análisis de productos es útil para establecer la preferencia de rutas impuesta por el promotor en comparación con el catalizador sin promover. Se observó que el MoS₂ sin promover prefiere hidrogenar a los compuestos aromáticos más que desulfurarlos, las reacciones de hidrogenólisis de los intermediarios hidrogenados están menos favorecidas con respecto a las de hidrogenación. Por ello, la conversión final es aparente porque no revela la eliminación de azufre sino sólo la conversión de la molécula modelo en otros productos (algunos con azufre sin eliminar). En el catalizador sin promover a diferente conversión se sigue manteniendo el azufre en las moléculas orgánicas, es alta la proporción de estos compuestos en la mezcla sin desulfurarse.

La adición de níquel como promotor provoca aumento en las reacciones de hidrogenólisis tanto del DBT como de los productos prehidrogenados, a conversiones mayores a 50 % los productos con azufre se convierten casi completamente a hidrocarburos sin azufre. Este promotor logra una buena proporción entre las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. El catalizador más activo de todos, Ni-Mo/ZrSBA-15, llega a una conversión, cuando casi se termina el DBT, en que la reacción de hidrogenación de BF es cuantitativa, es tal su poder que la actividad continúa con la hidrogenación de los productos sin azufre insaturados.

En cuanto a la incorporación del cobalto a los catalizadores Mo/SBA-15 y Mo/ZrSBA-15 las pruebas de caracterización mostraron diferencias importantes para los dos soportes estudiados. Sobre el soporte de sílice pura se observó la formación de la fase cristalina de CoMoO₄. Al contrario, sobre el soporte ZrSBA-15 la incorporación de cobalto fue más homogénea, lo que permitió observar con mayor claridad el efecto de éste metal como promotor. El cobalto favorece más la ruta de DSD sobre la hidrogenación, comparado con el catalizador sin promover y el promovido por níquel, la hidrogenación es muy poca. El principal compuesto de la HDS del DBT es el BF, producto de la DSD, los compuestos hidrogenados rápidamente reaccionan por hidrogenólisis para romper el enlace nuevo C-S.

Las rutas principales de reacción de los dos compuestos estudiados DBT y 4,6-DMDBT son distintas, el DBT puede reaccionar cuantitativamente ambas rutas DSD y HID, mientras que el 4,6-DMDBT sólo lo puede hacer por HID, la DSD es muy baja. El primer producto que puede reaccionar por hidrogenólisis es el 6H-4,6-DMDBT para producir el MCHT.

La diferencia de rutas debida al promotor adicionado al Mo tiene relación directa con la conversión del 4,6-DMDBT. Éste compuesto no puede reaccionar cuantitativamente por la ruta de DSD que prefiere el cobalto y por eso las conversiones comparadas con el níquel como promotor son menores. Por otro lado, la simple hidrogenación no logra cumplir con el contenido permitido de azufre en die-

sel como lo observado con el catalizador sin promover. La elevada eliminación de azufre por parte del catalizador promovido por níquel radica en la correcta proporción entre los sitios activos para hidrogenación e hidrogenólisis, es decir, permite hidrogenar al 4,6-DMDBT y al mismo tiempo romper el enlace C-S de los intermediarios con eficiencia. Lo observado por la actividad de los catalizadores con respecto a las rutas de reacción del DBT se cumple para la reactividad del 4,6-DMDBT, pero permite aclararlo con lucidez por la cuantitatividad de la ruta de DSD del el primero.

Los resultados de los cálculos teóricos para los cúmulos de MoS₂, y modificados en la superficie por cobalto y níquel como promotores, permiten comparar el efecto electrónico del promotor en el catalizador modelado mediante DFT. La elección de modificar el átomo adyacente al molibdeno que adsorbe a las moléculas con azufre es para estimar el efecto de la modificación por un metal diferente al molibdeno. La carga de Mulliken en molibdeno aumenta al adicionar al promotor, el átomo de molibdeno se vuelve más ácido con lo que favorecerá las interacciones con bases en mayor magnitud que sin la adición del promotor. El efecto electrónico de níquel y cobalto por la carga de molibdeno es el mismo, no hay distinción de adicionar uno u otro, la contribución electrónica es muy similar. Esto significa que la adición del promotor debe de aumentar la fuerza de interacción electrónica en la adsorción perpendicular de las moléculas azufradas por los pares del azufre.

Al adsorber teóricamente las moléculas de DBT y 4,6-DMDBT en los cúmulos modificados, las propiedades electrónicas indican que se establece un mecanismo de transferencia de carga entre la superficie del catalizador y la molécula orgánica, como una reacción ácido-base. La carga de las moléculas orgánicas se vuelve menos negativa y la carga del molibdeno en los catalizadores menos positiva, la densidad electrónica dirige la reacción hacia la ruta de DSD.

Como en las propiedades electrónicas de los cúmulos aislados, al adsorber DBT y 4,6-DMDBT, la adición de promotor mantiene la mayor acidez de molibdeno, mejorando la transferencia de carga entre éste y la molécula que en el catalizador sin promover, pero no se aprecia diferencia entre el níquel y el cobalto, en ambos compuestos la transferencia de carga es idéntica entre ellos. Sin embargo, sí hay diferencia en la transferencia de carga por los dos compuestos, el DBT logra mayor transferencia que el 4,6-DMDBT, el primero permite ceder mayor carga que el segundo, la carga en la adsorción es muy cercana a cero, mientras que el 4,6-DMDBT conserva bastante sin cederla al molibdeno.

La energía de adsorción debida a la modificación por los promotores no permite establecer comparaciones coherentes, debido a la diferencia en la geometría del catalizador sin promover y los promovidos. La energía de adsorción es menor para los segundos, que se puede adjudicar al área de contacto por ser menor en los promotores.

La distancia entre el azufre del DBT y el molibdeno del cúmulo es menor que la del 4,6-DMDBT y el molibdeno del cúmulo, la interacción por esta diferencia está más favorecida para el primero. El orden de enlace del DBT y el molibdeno es mayor que para el 4,6-DMDBT. El efecto del promotor, en el orden de enlace, por la geometría parece que es menor que para el catalizador sin promover, el orden de enlace para ambas moléculas es menor para el catalizador promovido por níquel y cobalto que sin promover.

Con las propiedades electrónicas se puede comprender la diferencia del promotor por la transferencia de carga entre el átomo de molibdeno del catalizador y la molécula orgánica. Se observa que en la modificación de la fase activa MoS_2 por el promotor es indistinto si se agrega níquel o cobalto. Además, la estructura de las moléculas orgánicas sí tiene importancia en las interacciones para efectuar la catálisis, la menor reactividad para eliminación de azufre por desulfuración directa del 4,6-DMDBT se debe a que conserva carga, lo que no se observa para el DBT, que disminuye casi a cero. El análisis por la energía de adsorción no tiene coherencia con los resultados experimentales, sería mayor la conversión para el catalizador sin promover que para los promovidos. El orden de enlace nos permite establecer comparación entre las moléculas que se transforman sobre un mismo catalizador, en cualquiera es mayor para DBT que para 4,6-DMDBT, mas no explica la diferencia por promover por níquel o cobalto.

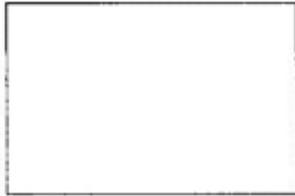
La aproximación del catalizador por un cúmulo tiene restricciones a sulfuros de molibdeno de tamaño pequeño; en catalizadores de bulto, las predicciones y propiedades estudiadas no se deben cumplir por los límites intrínsecos del modelo. Fue pertinente la aproximación por el tamaño obtenido por los soportes estudiados en este trabajo experimentalmente. Otra cosa que se debe destacar es que se están despreciando las interacciones del catalizador con el soporte, para el objetivo del trabajo que fue estudiar el efecto del promotor, se consideró pertinente. Las predicciones teóricas se compararon con los resultados experimentales y esto permitió limitar el modelo teórico por las consideraciones de la aproximación que lo soportan. Las propiedades morfológicas son muy importantes en el rol del promotor en la HDS profunda de ambos compuestos. Electrónicamente no se pudieron distinguir las particularidades del níquel y del cobalto, experimentalmente son diversas tanto en las propiedades fisicoquímicas de los materiales como en la actividad frente a los compuestos refractarios.

La química computacional permite modelar procesos difíciles de estudiar experimentalmente, como es en el área de catálisis. En la HDS profunda la aproximación del catalizador por un cúmulo reactivo en la HDS proporciona resultados importantes en torno al rol electrónico del promotor para la ruta que vuelve diferente al DBT del 4,6-DMDBT. Los cálculos predicen la modificación de la carga en molibdeno por el promotor, pero no hay diferencia entre uno y otro, los compuestos

estudiados en la HDS simultánea son los responsables de la menor eliminación del azufre por DSD, la transferencia de carga en los procesos catalíticos debe contemplarse para mejorar la explicación de las reacciones complejas, para poder descartarlo, primero se debería plantear como probable en rigor.

La posibilidad de conjuntar los resultados obtenidos por cálculos a primeros principios y los experimentos debe ser muy prudente, el conocimiento de las restricciones de los modelos y la relación de propiedades electrónicas con actividad o propiedades fisicoquímicas de los compuestos o catalizadores, jamás es inmediata ni arbitraria. Por las pruebas de caracterización realizadas se pudieron establecer las diferencias presentadas en los soportes por los cúmulos entre ambos promotores, la morfología en los catalizadores es de suma importancia. En recientes estudios se ha probado que los cálculos teóricos vuelven más sencilla la búsqueda de materiales que mejoren los procesos de incumbencia, son una grande ayuda, entendiéndolos como guías fehacientes, el siguiente paso para las pruebas son características morfológicas y de técnicas de preparación, pero se reducen las posibilidades sobremañera.

Es importante la colaboración de ambas ramas de la Química, la experimental y la teórica, para entendimiento y comprensión de los eventos catalíticos, primero en un plano de explicación, y en un rango más ambicioso, explotar el poder predictivo de la teoría para reducir los probables experimentos y apuntar hacia los materiales con mayores ventajas para encontrar soluciones concretas.



CONCLUSIONES

La adición de los promotores Ni y Co en MoS₂ como catalizadores de la HDS profunda implica varias contribuciones que modifican las propiedades intrínsecas del MoS₂, principalmente electrónicas y morfológicas.

El efecto del promotor en los catalizadores soportados debe incrementar la actividad de la fase activa, a menos que las interacciones entre el soporte sean muy débiles o muy fuertes que limiten el efecto sinérgico. Las interacciones del cobalto con el soporte de SiO₂ son muy débiles y se favorece la formación de un compuesto estable en la superficie, fenómeno eliminado al modificar al soporte con ZrO₂. El níquel presentó interacciones apropiadas en ambos óxidos, por lo que el efecto promotor de éste átomo aumenta la actividad catalítica en la HDS de los dos compuestos evaluados.

Adicionar un promotor al Mo modifica la temperatura de reducción. Las especies más dispersas de molibdeno presentan mayor proporción. Cambia la morfología de los sulfuros, de menor longitud y menor apilamiento. Propiedades que se relacionan con la actividad catalítica frente a los compuestos modelo. Se observa que el cobalto aumenta la ruta de desulfuración directa, las reacciones de hidrogenólisis, mientras que el níquel manifiesta una relación muy estrecha entre la hidrogenación y la hidrogenólisis.

Los catalizadores promovidos por el níquel fueron los más activos en ambos soportes. La formación de una fase cristalina en la superficie del soporte es contraproducente para el efecto sinérgico. Como el cobalto aumenta la ruta de desulfuración directa, la eliminación de azufre del DBT se puede comparar con la observada al promover por níquel, pero no para el 4,6-DMDBT por la mayor cuantitatividad de las rutas para cada compuesto.

Los cálculos teóricos aportan propiedades electrónicas importantes, sólo abordables mediante estas metodologías, sólo que se deben analizar con cautela, la energía de adsorción contempla interacciones del sistema en conjunto, no de interacciones entre los átomos de interés. La aproximación del catalizador por un cúmulo demostró ser restringida. Intentar relacionar cálculos teóricos con observaciones experimentales deben contemplar además del tipo de propiedades, las limitaciones del modelo.



BIBLIOGRAFÍA

1. K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe. *Appl. Catal. A*, 189 (1999) 205-215.
2. www.imp.mx
3. F. Dumeignil, J.-F. Paul, E. Veilly, E. W. Qian, A. Ishihara, E. Payen, T. Kabe. *Appl. Catal. A: General* 289 (2005) 51-58.
4. A.T. Bell, *Science*, 299 (2003) 1688-1691.
5. K.P. de Jong, *Oil & Gas Sci. Tech. – Rev. IFP*, 61 (2006) 527-534.
6. R. Augustine. “*Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*”. Marcel Dekker Inc., 2000.
7. F. Zaera, *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 129-136.
8. J. Kubota, F. Zaera. *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 11115-11116
9. F. Zaera, *J. Phys. Chem. B.*, 106 (2002) 4043-4052.
10. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Science*, 279 (1998) 548-552.
11. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024-6036.
12. K. Flodström, V. Alfredsson. *Micropor. Mesop. Mater.*, 59 (2003) 167–176.
13. R. K. Iler. “*The chemistry of silica*” John Wiley & Sons, 1979.
14. A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz. *J. Catal.*, 220 (2003) 486–499.
15. E. Sacaliuc, A. M. Beale, B. M. Weckhuysen, T. A. Nijhuis. *J. Catal.*, 248 (2007) 235-248.
16. G. Laugel, J. Arichi, M. Molière, A. Kiennemann, F. Garin, B. Louis. *Catal. Today*, 138 (2008) 38–42.
17. F. Yin, S. Ji, P. Wu, F. Zhao, C. Li. *J. Catal.*, 257 (2008) 108–116.
18. S.-W. Kim, S. U. Son, S. I. Lee, T. Hyeon, Y. K. Chung. *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 1550-1551.
19. Y.-M. Liu, Y. Cao, S.-R. Yan, W.-L. Dai, K.-N. Fan. *Catal. Lett.*, 88 (2003) 61-67.
20. Y. Ji, P. Afanasiev, M. Vrinat, W. Li, C. Li. *Appl. Cat. A: General*, 257 (2004) 157-164.
21. O. Y. Gutiérrez, G. A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova. *Catal. Today*, 116 (2006) 485-497.
22. O. Y. Gutiérrez, F. Pérez, G. A. Fuentes, X. Bokhimi, T. Klimova. *Catal. Today*, 130 (2008) 292–301.
23. I. García-Cruz, D. Valencia, T. Klimova, R. Oviedo-Roa, J. M. Martínez-Magadán, R. Gómez-Balderas, F. Illas. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 281 (2008) 79–84.
24. H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massot. “*Hydrotreating Catalysis*”. Springer-Verlag, 1996.
25. M. J. Girgis, B. C. Gates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2021-2058.

26. B. J. Bej, S. K. Maity, U. T. Turaga. *Energy & Fuels*, 18 (2004) 1227-1237.
27. V. Vanrysselberghe, G. F. Froment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 3311-3318.
28. V. Vanrysselberghe, R. Le Gall, G. F. Froment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 1235-1242.
29. P. Schacht, G. Hernández, L. Cedeño, J. H. Mendoza, S. Ramírez, L. García, J. Ancheyta. *Energy & Fuels*, 17 (2003) 81-86.
30. X. Li, A. Wang, M. Egorova, R. Prins. *J. Catal.*, 250 (2007) 283-293.
31. H. Yang, C. Fairbridge, Z. Ring. *Energy & Fuels*, 17 (2003) 387-398.
32. T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli. *J. Catal.*, 67 (1981) 430-445.
33. H. Toulhoat, P. Raybaud, S. Kasztelan, G. Kresse, J. Hafner. *Catal. Today*, 50 (1999) 629-636.
34. R. Oviedo-Roa, J.M. Martínez-Magadán, F. Illas. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 7951-7966.
35. S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher. *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000) 951-954.
36. J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 13950-13958.
37. J.-F. Paul, E. Payen. *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 4057-4064.
38. R.R. Chianelli. *Oil & Gas Sci. Tech. – Rev. IFP*, 61 (2006) 503-513.
39. R. Prins, V.H.J. de Beer, G.A. Somarjai. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31 (1989) 1-41.
40. S. Harris, R. R. Chianelli. *J. Catal.*, 98 (1986) 17-31.
41. V. H. J. De Beer, J. C. Duchet, R. Prins. *J. Catal.*, 72 (1981) 369-372.
42. E. D. Keenan, M. D. Curtis. *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 842-843.
43. J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher. *J. Catal.*, 249 (2007) 220–233.
44. M. W. J. Crajé, V. H. J. Debeer, J. A. R. Vanveen, A. M. Vanderkraan. *J. Catal.*, 143 (1993) 601–615.
45. L. Coulier. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19 (2001) 1510-1515.
46. Y. Okamoto Masatoshi Kawano, Takeshi Kubota. *Chem. Commun.*, 9 (2003) 1086-1087.
47. Y. Okamoto, M. Kawano, T. Kawabata, T. Kubota, I. Hiromitsu. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 288-296.
48. A. Travert, H. Nakamura, R. A. van Santen, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen. *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 7084-7095.
49. E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud. *Catal. Today*, 130 (2008) 160–169.
50. H. Farag. *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1815-1821.

51. C. Kwak, J. J. Lee, J. S. Bae, S. H. Moon. *Appl. Cat. B: Environmental*, 35 (2001) 59-68.
52. V. L. S. Teixeira da Silva, R. Frety, M. Schmal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 1692-1699.
53. C. E. Ramos-Galván, G. Sandoval-Robles, A. Castillo-Mares, J. M. Domínguez. *Appl. Cat. A: General*, 150 (1997) 37-52.
54. W. R. A. M. Robinson, J. A. R. van Veen, V. H. J. de Beer, R. A. van Santen. *Fuel Proc. Tech.*, 61 (1999) 89-101.
55. J. G. Kushmerick, P. S. Weiss. *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10094-10097.
56. J. G. Kushmerick, S. A. Kandel, P. Han, J. A. Johnson, P. S. Weiss. *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 2980-2988.
57. C. Papageorgopoulos, M. Kamaratos. *Surf. Sci.*, 164 (1985) 353-366.
58. Lianglong Qu, W. Zhang, P. J. Kooyman, R. Prins. *J. Catal.*, 215 (2003) 7-13.
59. Y. Aray, J. Rodríguez, A. B. Vidal, S. Coll. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 271 (2007) 105-116.
60. F. Bataille, J.-L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan. *J. Catal.*, 191 (2000) 409-422.
61. O. Y. Gutiérrez, D. Valencia, G. A. Fuentes, T. Klimova. *J. Catal.*, 249 (2007) 140-153.
62. M. Egorova, R. Prins. *Catal. Lett.*, 92 (2004) 87-91.
63. M. Sun, A. E. Nelson, J. Adjaye. *J. Catal.*, 226 (2004) 32-40.
64. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
65. R. S. Weber. *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 470-474.
66. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865-3868.
67. B. Delley. *J. Chem. Phys.*, 92 (1990) 508-517.
68. J. A. Rodríguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, J. L. Brito. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 770-781.
69. T. A. Zepeda, J. L. G. Fierro, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G. A. Fuentes, T. Halachev. *Chem. Mater.*, 17 (2005) 4062-4073.
70. R. Nava, R. A. Ortega, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J. L. G. Fierro. *Catal. Today*, 127 (2007) 70-84.
71. X. Ma, H. H. Schobert, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 160 (2000) 409-427.
72. S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, J. Hafner, F. Hutschka, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 127 (1999) 327-334.
73. T. Song, Z. Zhang, J. Chen, Z. Ring, H. Yang, Y. Zheng, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 2344-2349.
74. H. Yang, C. Fairbridge, J. Chen, Z. Ring, *Catal. Lett.*, 97 (2004) 217-222.

75. C. J. Cramer. "Essentials of Computational Chemistry". John Wiley & Sons. 2002
76. S. D. Peyerimhoff. "Interactions in Molecules Electronic and Steric Effects". Wiley-VCH. 2003.
77. H. C. Kang, W. H. Weinberg. *Chem. Rev.*, 95 (1995) 667-676.
78. P. Hohenberg, W. Khon. *Phys. Rev. B*, 136 (1964) 864-871.
79. W. Khon, L. J. Sham. *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 1133-1138.
80. I. N. Levine. "Química Cuántica" Pearson educación, 2001.
81. D. Shindo, K. Hiraga. High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science. Springer. 1999.



APÉNDICES

9.1. Química Computacional

La aplicación de los postulados de la mecánica cuántica para explicar las reacciones químicas ha sido de gran ayuda en la comprensión de problemas que involucran dificultades experimentales o debidas a la misma naturaleza del enlace químico, establecidos por los átomos en la Química.

A la fecha han podido darse explicaciones consistentes de mecanismos de reacción muy complejos en trayectorias de reacción de muchas etapas. Que antes quedaban en especulación por realizarse en lapsos muy breves o tener cabida en lugares remotos como atmósfera, células o el mar o por las interacciones difíciles de describir por métodos sencillos que ignoraran la naturaleza ondulatoria de la materia.

La mecánica cuántica no relativista postula que la energía de un sistema (E) se puede obtener como un valor propio al resolver la ecuación de Schrödinger, obteniendo la función propia del operador hamiltoniano.

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Las aplicaciones de la química cuántica en sistemas electrónicos, con átomos definidos, por medio de programas de computación para resolver las ecuaciones de las aproximaciones a la ecuación de valores propios se denomina química computacional. Los primeros trabajos en este campo fueron en química orgánica y con niveles bajos de teoría, los métodos semiempíricos. Con el aumento en poder de cómputo se han implementado códigos más específicos, con lo que la química computacional ha conquistado un panorama de mayor amplitud en química, tales como electroquímica, bioquímica, superficies, catálisis, etc.

Es claro que dependiendo del campo estudiado serán las necesidades de cómputo y los códigos adecuados, es imposible que un sólo programa sea apto para la enorme diversidad de problemas que intenta abarcar. Hacerlo puede conducir a falsas interpretaciones o generación de ficciones por las limitaciones inherentes para las que se diseñaron los programas. Los problemas más complejos requieren alto poder de cómputo para poder resolver las ecuaciones y que las soluciones se generen en tiempo razonable [75-77].

9.2. Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Dentro de los métodos mecánico-cuánticos para obtener propiedades electrónicas para compuestos químicos, la teoría de funcionales de la densidad ofrece una herramienta útil y de confianza. El fundamento principal de esta teoría es que conociendo la densidad electrónica del sistema, puede expresarse la energía de este como un funcional de la densidad, al estar relacionada con el número de electrones en el espacio. Esta idea había sido propuesta antes por otros físicos,

pero nunca culminada. Se fundamenta en dos teoremas básicos enunciados por Hohenberg y Kohn [78].

Teorema uno. A la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema no degenerado de varios electrones, le corresponde un potencial externo o un múltiplo suyo, exclusivamente. Un potencial externo sólo puede asignarse a un sólo estado del sistema y fija un único funcional. Como consecuencia se deriva que la energía del estado fundamental se puede obtener a partir de la densidad electrónica del estado fundamental como un funcional de la densidad, $E = E[\rho(r)]$.

Teorema dos. El funcional $E[\rho(r)]$ toma su valor mínimo correspondiente a la energía del estado fundamental para la densidad electrónica exacta del sistema. La energía como funcional de la densidad se puede obtener mediante el principio variacional.

De los teoremas de Hohenberg y Kohn se derivan las ecuaciones explícitas que incluyen los términos del hamiltoniano para la energía del sistema ecuación 1. Dentro de ellos surge uno de los términos más importantes en toda la DFT (y otras teorías) que es la energía de intercambio y correlación, la que se aproxima por diferentes funcionales, que en general, llevan las siglas de quienes los desarrollaron.

$$E[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + T_s[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (1)$$

Donde $v(r)$ es el potencial externo, $\rho(r)$ la densidad electrónica, $T_s[\rho(r)]$ es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con densidad $\rho(r)$, y $E_{xc}[\rho(r)]$ es la energía de intercambio y correlación electrónica.

Con los teoremas enunciados anteriormente se sentaron las bases para su posible implementación, pero no se aclara de qué manera se obtiene la densidad electrónica para luego expresar a la energía como un funcional de ella. Poco tiempo después se establecieron las bases para obtener el valor de la densidad electrónica por Kohn y Sham [79] quienes proponen resolver las ecuaciones para un sistema de partículas interactuantes en términos de un sistema de partículas independientes, a través de ciclos autoconsistentes. Kohn y Sham también dan las primeras aproximaciones a la energía de intercambio y correlación, de las cuales surgirán más tarde las principales aproximaciones: de densidad local (LDA), de densidad local de espín (LSDA) y de gradiente generalizado (GGA).

9.3. Análisis poblacional

Debido a que no hay un procedimiento único para asociar el número de electrones correspondientes a cada átomo dentro de una molécula, existen diversas técnicas de análisis de población que intentan asignar la carga electrónica de cada átomo que constituye una molécula. El procedimiento más empleado es el análisis de población de autoconsistente de Mulliken, el cual parte de la definición de la densidad de carga, como se muestra en la ecuación (2) y el número total de electrones N de una función de onda monodeterminantal.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \Phi_{\mu}(\vec{r}) \Phi_{\nu}^*(\vec{r}) \quad (2)$$

$$N = 2 \sum_i^{N/2} \int d\vec{r} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3)$$

donde $P_{\mu\nu}$ es la matriz de ocupación que distribuye el número total de electrones en orbitales moleculares, ψ_i , doblemente ocupados, estos orbitales moleculares se expanden en función de orbitales atómicos, Φ_{μ} , para obtener:

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\nu} = \text{tr} PS \quad (4)$$

S la matriz de traslape o solapamiento y $(PS)_{\mu\nu}$ se puede interpretar como el número de electrones asociados al orbital atómico, Φ_{μ} . De esta manera, al asumir que las funciones de base están centradas en un núcleo atómico, el número de electrones asociados al átomo A será la suma de la ecuación (4) sobre todas las funciones de base centradas en ese átomo: por lo tanto la carga asociada a cada átomo q_A , se calcula de la siguiente manera:

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\nu} \quad (5)$$

Z_A es la carga del núcleo atómico de A y el índice de la sumatoria indica que se suman todas las funciones de base centradas en A . Este análisis de población se caracteriza por obtenerse en cada ciclo de autoconsistencia, razón por la cual es el análisis más común en asignación de cargas atómicas, pero tiene el inconveniente de depender del tamaño de la base utilizada [80].

9.4. Orden de enlace

El orden de enlace es el número de enlaces formales establecidos entre dos átomos unidos. En la molécula de oxígeno ($O=O$) el orden de enlace es igual a dos. La asignación del orden de enlace entre átomos en moléculas sencillas no es complicado, sin embargo, en contextos más específicos, interacciones intermoleculares e intramoleculares, mecanismos de reacción, moléculas confinadas, etc., puede tener valores diferentes a números enteros. Un ejemplo común es el orden de enlace entre los carbonos en el benceno, donde el valor del orden de enlace se encuentra entre un sencillo y uno doble.

9.5. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Dentro de los principios básicos de la microscopía está la formación de imágenes, que se puede entender con un diagrama de las lentes ópticas objetivas, como se muestra en la Figura 1. La interacción del haz de electrones, por los espaciamientos de los planos cristalinos produce patrones de difracción que cumplen con la ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (6)$$

El modo de operación del microscopio en imagen o cristalográfico están relacionados mediante la transformada de Fourier, que puede viajar del espacio real al espacio recíproco y viceversa. El modo de imagen trabaja con el espacio real, mientras que el patrón de difracción se obtiene en el espacio recíproco (Figura 9.5.1).

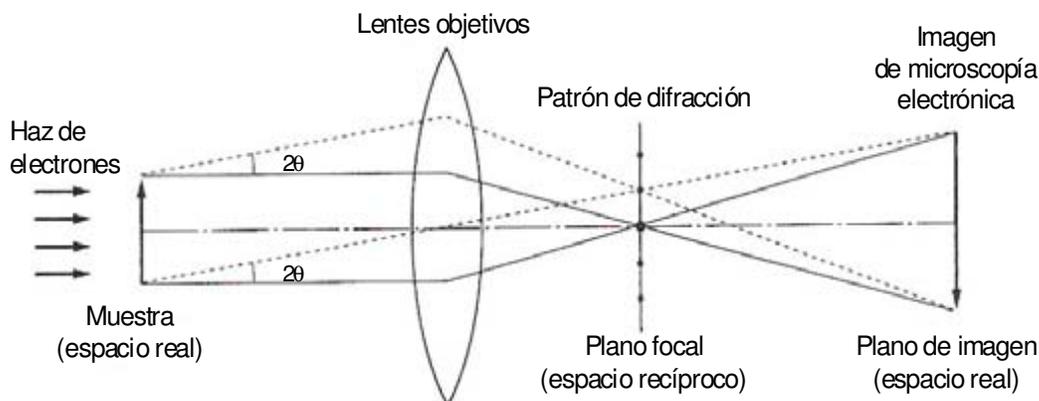


Figura 9.5.1. Diagrama del rayo óptico con una lente óptica objetiva mostrando el proceso de formación de imágenes en microscopía electrónica.

Para investigar la imagen en el microscopio electrónico, primero debe observarse el patrón de difracción. Por el paso del haz de electrones transmitido o

los haces difractados a través de la apertura objetiva y el cambio a modo de imagen, puede observarse la imagen aumentando el contraste, y precipitados y defectos de la red pueden identificarse con suma facilidad. Como se muestra en la Figura 9.5.2.a, el modo de observación usando el haz transmitido se llama del método de campo claro, y la imagen observada es una imagen de campo claro. Cuando se selecciona un haz difractado, (Figura 9.5.2.b) se conoce como método de campo oscuro, y la imagen observada se llama imagen de campo oscuro. El contraste en estas imágenes se atribuye al cambio de amplitud del haz transmitido o el haz difractado contra absorción y dispersión en la muestra. El contraste de la imagen se conoce como el contraste absorción-difracción o la amplitud de contraste.

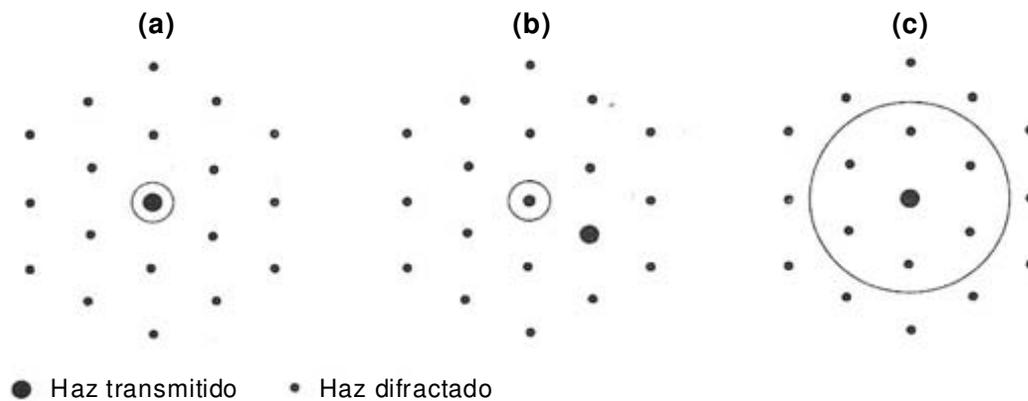


Figura 9.5.2. Tres modos de observación en microscopía electrónica usando una apertura objetiva. El centro de la apertura objetiva se asume en el eje óptico. a. Método de campo claro; b método de campo oscuro; c microscopía electrónica de alta resolución.

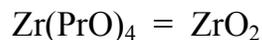
También es posible formar imágenes del microscopio electrónico por seleccionar más de dos haces en el plano focal anterior usando una apertura objetiva larga, como se muestra en la Figura 9.5.2.c. Este modo de observación se conoce como microscopía electrónica de alta resolución, y la imagen observada es una imagen de microscopio electrónico de alta resolución. Los contrastes en las imágenes de alta resolución se forman por la diferencia de fases de los haces transmitidos y difractados, este contraste en imágenes se llama contraste de fase. La observación de imágenes de alta resolución bajo condiciones de iluminación donde el haz transmitido es paralelo al eje óptico de los lentes objetivos se llama método de iluminación axial, mientras que se llama método de iluminación fuera del eje cuando el haz transmitido está en ángulo con el eje óptico. El primer método es el más empleado en general.

Las imágenes de alta resolución resultan de la interferencia del electrón que se dispersa en la muestra y se afecta por las aberraciones en los lentes electrónicos. Con el fin de encontrar las condiciones de imagen óptimas y la inter-

pretación apropiada de las imágenes de alta resolución, se debe entender el proceso de dispersión electrónica en una muestra así como el proceso de imágenes a través de los lentes electrónicos [81].

Modificación de SBA-15 con ZrO₂

Estequiometría de reacción



0.5 g de ZrO₂ corresponden a 4.05 mmol, reacción 1:1, el volumen necesario del precursor es:

$$(4.05 \times 10^{-3} \text{ mol})(327.58 \text{ g/mol}) \left(\frac{1 \text{ ml}}{1.058 \text{ g}} \right) = 1.256 \text{ mL}$$

El Zr(PrO)₄ está al 70 %,

$$1.265 \text{ mL} \left(\frac{100}{70} \right) = 1.8 \text{ mL}$$

Impregnación de Mo al soporte

Los cálculos se hacen para 1 g de catalizador.

La impregnación obedece a la reacción,



Los cálculos para de MoO₃ se hicieron con la estequiometría 1:7 entre el precursor y la fase activa.

$$m_{\text{precursor}} = \left(\frac{0.12 \text{ g}}{143.94 \text{ g/mol}} \right) \left(\frac{1}{7} \right) (1235.86 \text{ g/mol}) = 0.1471 \text{ g}$$

Impregnación de Ni al soporte

Los cálculos para impregnar Ni se hacen de manera similar al Mo, con la estequiometría 1:1:



$$m_{\text{precursor}} = \left(\frac{0.03\text{g}}{74.69\text{g/mol}} \right) \left(\frac{1}{1} \right) (290.81\text{g/mol}) = 0.1167\text{g}$$

Impregnación de Co al soporte

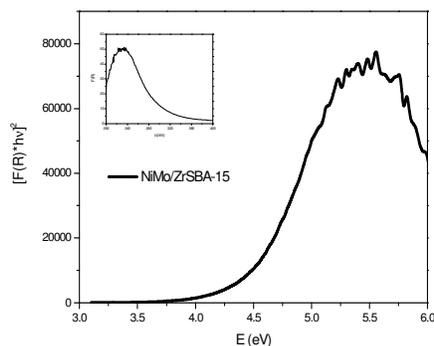
Los cálculos para impregnar Co se hacen de manera similar al Mo, con la estequiometría 1:1:



$$m_{\text{precursor}} = \left(\frac{0.03\text{g}}{74.93\text{g/mol}} \right) \left(\frac{1}{1} \right) (291.05\text{g/mol}) = 0.1165\text{g}$$

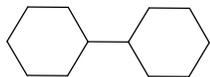
Cálculo de energía de borde

El procedimiento se realizó como el propuesto en [65] se transformó el espectro y se trazó una línea que intersectara a las abscisas.

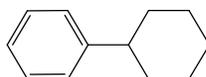


La parte lineal se toma y se traza una línea que intersecta al eje; se tomaron la mayor cantidad de puntos y se obtuvo la ecuación de la recta, haciendo $y = 0$, el valor obtenido es la energía de borde.

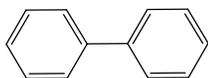
El mismo procedimiento se siguió para los demás catalizadores sin promover y promovidos por Ni y Co.

Productos presentes en la mezcla de reacción*HDS de DBT*

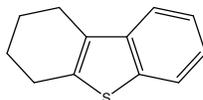
DCH Diciclohexilo



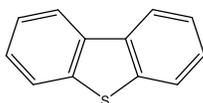
CHB Ciclohexilbenceno



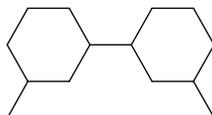
BF Bifenilo



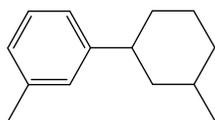
4H-DBT Tetrahidrodibenzotiofeno



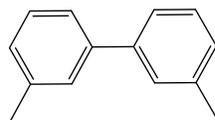
DBT Dibenzotiofeno

HDS de 4,6-DMDBT

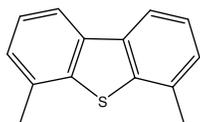
DMDCH Dimetildiciclohexilo



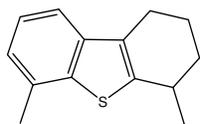
MCHT Metilciclohexiltolueno



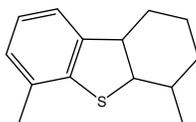
DMBF Dimetilbifenilo



4,6-DMDBT 4,6-Dimetildibenzotiofeno



4H-4,6-DMDBT Tetrahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno



6H-4,6-DMDBT Hexahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno