



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

DESARROLLO DE CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN PREPARADOS A PARTIR  
DE HETEROPOLIÁCIDOS SOPORTADOS EN SBA-15 MODIFICADO CON Al, Zr Y Ti.

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. LILIA YOLANDA LIZAMA HOTH



TUTORA: DRA. TATIANA EUGENIEVNA  
KLIMOVA BERESTNEVA

2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

---

# Índice

---

Capítulo 1	Introducción General	1
Capítulo 2	Estructura del catalizador y mecanismo de reacción de HDS	18
Capítulo 3	Materiales mesoestructurados y su aplicación como soportes catalíticos	43
Capítulo 4	Marco contextual del proyecto	57
Capítulo 5	Catalizadores NiW y NiPW soportados en SBA-15 y $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65
Capítulo 6	Catalizadores NiPW soportados en SBA-15 modificado con Al, Ti y Zr	100
Capítulo 7	Comentarios finales y perspectivas	143
	Fundamentos teóricos de los métodos de caracterización	146
	Publicaciones	177
	Currículum Vitae	178

---

# Prefacio

---

El trabajo descrito en esta Tesis fue llevado a cabo en el laboratorio 222 del edificio “E” de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la supervisión de la Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva, entre los semestres 2006-2 y 2010-1.

Expreso mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de Doctorado y al proyecto IN-110609 de la DGAPA-UNAM por el apoyo financiero otorgado para la realización de la etapa experimental de este trabajo.

Quisiera agradecer también a toda la gente que de una manera u otra contribuyó con el desarrollo del presente trabajo. A mi asesora, la Dra. Tatiana Klimova, por ser una parte fundamental en mi formación profesional, por brindarme, desde hace muchos años, su guía experta y apoyo en todo momento. ¡Gracias Dra.! A los miembros de mi Comité Tutelar; el Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita y el Dr. Manuel F. Rubio Arroyo, por los valiosos comentarios y observaciones que realizaron a lo largo del desarrollo del presente proyecto, mostrando siempre un gran interés. A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna por su colaboración en la realización de los análisis de rayos X de polvos. Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por su colaboración en la realización de los análisis de difracción de rayos X de ángulos bajos. Al I. Q. Iván Puente Lee por su colaboración en los análisis de microscopía electrónica de transmisión y de barrido. Finalmente, quisiera agradecer a todos mis compañeros del laboratorio 222, por hacer del trabajo diario una actividad agradable.

México DF, octubre de 2009

Lilia Y. Lizama Hoth

---

# Resumen

---

Actualmente, la creciente demanda de combustibles más limpios impone la necesidad de mejorar los procesos de hidrotratamiento (HDT), mediante los cuales se remueven del crudo los principales elementos precursores de contaminantes atmosféricos. El gran interés por la eliminación de azufre contenido en las distintas fracciones del petróleo obedece tanto a los efectos adversos de los  $\text{SO}_x$  en el ambiente como al impacto económico que representa al afectar la durabilidad de equipo industrial y convertidores catalíticos. Con el fin de cumplir con una normatividad cada vez más estricta en cuanto al contenido de azufre en combustibles, la investigación sobre hidrodesulfuración (HDS) profunda se ha convertido en un tema de gran importancia a nivel mundial. A pesar de que es posible alcanzar niveles bajos de azufre con los catalizadores que en la actualidad existen en el mercado, el proceso debe llevarse a cabo bajo condiciones severas (*i.e.* mayor presión y temperatura y/o menor velocidad del flujo (LHSV)), lo cual tiene consecuencias adversas como formación de coque y decremento en la eficiencia del proceso. Es por lo anterior que el desarrollo de catalizadores nuevos, más activos y capaces de desulfurar las moléculas menos reactivas en las condiciones actuales de HDS es una tarea vigente.

Es en este contexto donde se sitúa el presente proyecto, el cual se enfocó en el desarrollo de nuevos catalizadores para la hidrodesulfuración ultraprofunda del diesel mediante el estudio fundamental de sistemas catalíticos con distintas características con el fin de establecer relaciones composición-estructura-actividad. La primera parte de este trabajo consistió en la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de una serie de catalizadores con el objetivo de estudiar el efecto del precursor catalítico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{24}$ ), la naturaleza del soporte,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y SBA-15 (Santa Barbara Amorphous # 15) y la temperatura de calcinación sobre el desempeño de los catalizadores. Se encontró que el uso del heteropoliácido (HPA) como precursor resulta en la obtención

de catalizadores con mayor actividad que los obtenidos a partir de una sal convencional. El SBA-15 es un material más adecuado para soportar el HPA que la  $Al_2O_3$  ya que se logra conservar su estructura característica hasta la etapa de activación del catalizador y de esta manera se puede partir de un precursor en estado oxidado con distribución más homogénea para dar lugar a sulfuros bien dispersos. Una vez obtenidos los parámetros más favorables (combinación precursor-soporte-temperatura de calcinación), en la segunda parte del proyecto se propuso el optimizar la dispersión del precursor catalítico mediante la incorporación de puntos de anclaje (Al, Ti o Zr) al soporte de sílice SBA-15. Estos catalizadores fueron caracterizados y probados en las reacciones de HDS de dibenzotiofeno (DBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) e hidrogenación (HID) de naftaleno, obteniéndose una actividad catalítica sobresaliente aun con una cantidad de fase activa mucho menor que la contenida en los catalizadores convencionales. Los resultados obtenidos en este proyecto permiten proponer algunas de las formulaciones catalíticas como opciones viables para catalizadores de HDS ultraprofunda de diesel.

---

# Abstract

---

Nowadays, the growing demand for cleaner transport fuels drives the need to improve hydrotreating (HDT) processes. In particular, sulfur removal from fossil fuels is strongly desirable not only due to the well-known environmental implications of SO<sub>x</sub> pollution but also because of the adverse effects that sulfur presence has on the durability of refinery equipment and catalytic converters. As a result of the extensive research that has been carried out in academic institutions and catalyst and petroleum companies, nowadays a number of catalysts with improved activity and selectivity are available in the market. Even though the production of ultra-low sulfur diesel can be achieved, the process needs to be carried out under more severe conditions (*i.e.* higher hydrogen pressure, higher reaction temperature and/ or lower liquid hourly space velocity (LHSV)), which yield some negative consequences such as coke formation and reduced hydrotreating efficiency. Therefore, the development of more active catalysts, able to desulfurize refractory sulfur-containing molecules operating in a cost-effective manner is still an actual task.

For these reasons, the present project is focused on the development of new catalysts for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of diesel by means of a fundamental study of different catalytic formulations in order to establish the corresponding composition-structure-activity relationships. In the first part of this work, a series of Ni-promoted W HDS catalysts was prepared in order to study the effects of the active phase precursor (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>24</sub>), nature of the support (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SBA-15) and calcination temperature. It was found that Keggin structure is preserved in the oxide precursor supported on SBA-15, whereas it is partially destroyed on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> due to the strong interaction of parent HPA with this support. The catalysts supported on SBA-15 showed better catalytic performance than those supported on  $\gamma$ -alumina and the use of

heteropolyacid precursor resulted in a further increase in catalytic activity, which was attributed to the homogenous distribution of the catalyst in the oxide and sulfide phases. Once the most favourable parameters were established (precursor-support-calcination temperature), on the second part of the project, with the aim of improving catalysts' performance by promoting a better dispersion of the active phase, we grafted the surface of SBA-15 with Al, Ti and Zr in order to create more defined anchoring points for the Keggin units. These catalysts were characterized and tested in HDS of dibenzothiophene (DBT), 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) and hydrogenation (HYD) of naphthalene, showing an outstanding catalytic performance even with a much lower active phase content compared to conventional catalysts.

The results obtained in this project allow us to propose some of the catalytic formulations studied as viable options for ultra-deep HDS catalysts for the diesel fraction.



# 1

---

## Introducción General

---

Este capítulo presenta una introducción general al trabajo descrito en esta Tesis. La primera parte describe los principios básicos de la catálisis. Posteriormente se enfocará a los conceptos principales del proceso de hidrot ratamiento dentro de la refinería, haciendo énfasis en HDS profunda.

### 1.1. Catálisis Heterogénea

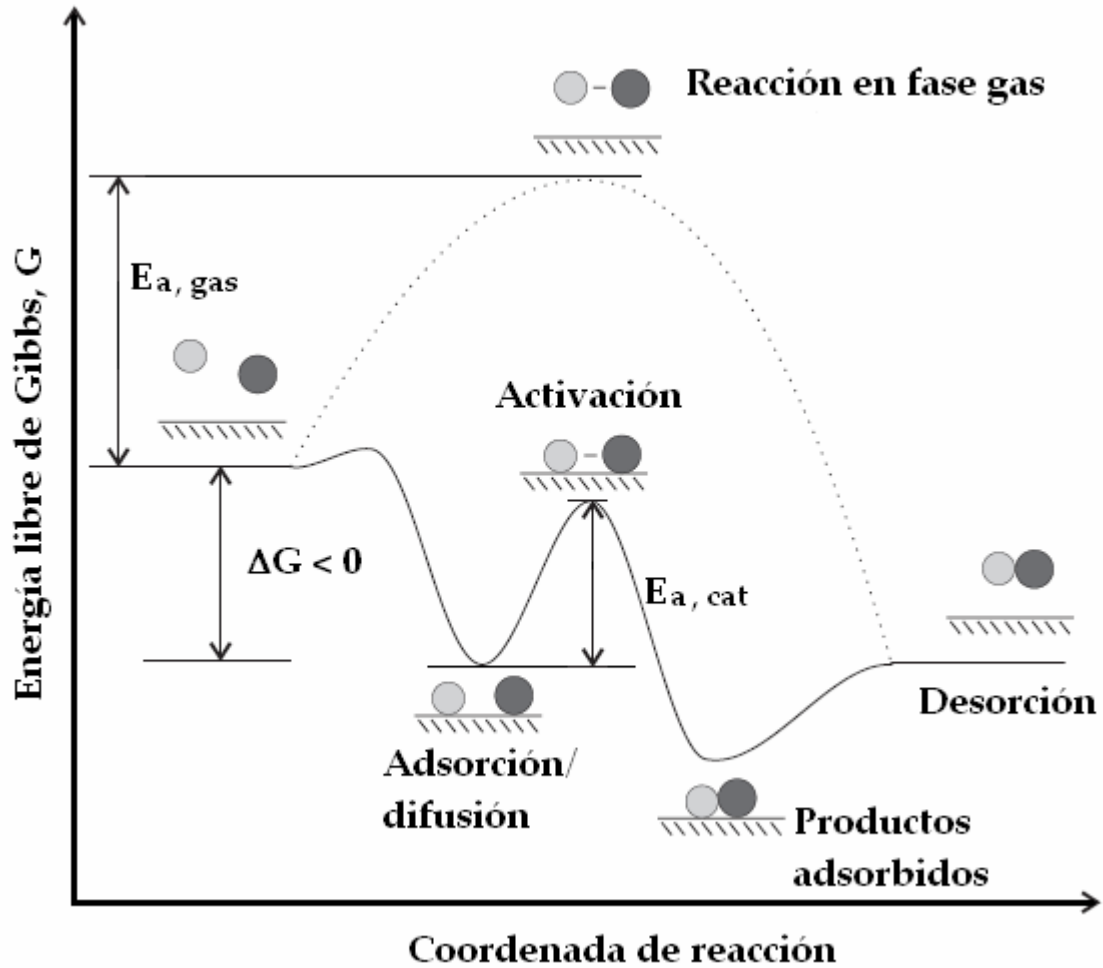
La primera introducción a la palabra “catálisis” fue hecha por Berzelius en 1836, mientras que, en 1895, Ostwald presentó la primera definición correcta de un catalizador, describiéndolo como “una sustancia que cambia la velocidad de una reacción sin aparecer en los productos”.

Un catalizador se define como una sustancia que acelera una reacción química sin consumirse durante la misma y sin afectar su equilibrio. En la mayoría de los procesos catalíticos heterogéneos, los reactivos en fase líquida o gas son transformados

heterogéneamente en la superficie de un sólido (catalizador). Una reacción catalítica procede mediante la formación de enlaces entre el catalizador y las moléculas de los reactivos (i.e. adsorción), de manera que puedan reaccionar y generar un producto en particular, el cual se desprende del catalizador (i.e. desorción) sin alterarlo de manera que éste pueda seguir reaccionando con el siguiente grupo de moléculas. De hecho, se puede describir a una reacción catalítica como un evento cíclico en el cual el catalizador participa y se recupera en su forma original al final del ciclo. Un catalizador no puede alterar el equilibrio químico de una reacción, sólo crea un mecanismo de reacción más favorable al disminuir la barrera de activación ( $E_{a, \text{cat}}$ ) en comparación con la barrera de la reacción en fase gas ( $E_{a, \text{gas}}$ ) o líquida sin catalizador y por lo tanto, aumentando la velocidad de la reacción (Fig. 1.1). Como consecuencia, la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas y presiones menores, lo cual disminuye el costo y energía utilizada. Más aun, si para cierto tipo de reacción existen diferentes mecanismos que pueden generar varios productos, el catalizador puede disminuir la energía de activación únicamente para cierto mecanismo, alterando la selectividad de la reacción. En general, un catalizador eficiente aumenta el rendimiento del producto deseado mientras disminuye el de los otros productos, lo cual presenta grandes ventajas por razones tanto económicas como ambientales [1].

Aproximadamente un 80 % de los productos químicos han estado en contacto con uno o más catalizadores. Mientras que la producción de catalizadores representa una pequeña porción de la producción mundial, casi un 25 % de la producción mundial utiliza catalizadores en sus procesos. La catálisis juega un papel fundamental en el desarrollo de la sociedad moderna al proveer combustibles, comodidades, productos químicos y farmacéuticos y los medios para la producción de energía. Otra aplicación importante de la catálisis se concentra en la prevención de la contaminación. La conciencia social para la preservación del ambiente ha impuesto el desarrollo de muchas tecnologías basadas en catalizadores, incluyendo los catalizadores de tres vías para reducir la contaminación por motores de combustión, los catalizadores "DeNO<sub>x</sub>" para plantas productoras de energía y

una variedad de procesos para mejorar y purificar los combustibles fósiles para el transporte [2, 3].



*Fig. 1.1. Esquema de una reacción catalizada por un catalizador sólido y su contraparte sin catalizador (línea punteada).*

El mercado de catalizadores se puede dividir en tres grupos principales: i.e. refinación de petróleo (e.g. hidrotratamiento), catalizadores para limpiar el ambiente (e.g. catalizadores en el automóvil) y elaboración de productos químicos (e.g. polimerización, gas de síntesis, oxidación, entre otros). Debido a la actividad y costos elevados (i.e. metales preciosos) de los catalizadores para automóviles, los catalizadores destinados a limpieza ambiental dominan el mercado en términos de ventas, mientras que en términos de

volumen, los catalizadores destinados a la refinería son los dominantes [4]. Uno de los procesos catalíticos más importantes en la refinería es el hidrotratamiento del crudo, el cual se lleva a cabo con el objetivo de reducir las emisiones a la atmósfera de  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$ , importantes contribuyentes a la lluvia ácida. La eliminación de azufre del diesel por medio de hidrotratamiento (i.e. hidrodesulfuración) es el tema central del presente trabajo.

### 1.2. Hidrotratamiento en la refinería

Una refinería moderna es una empresa altamente integrada cuyo objetivo principal es la producción eficiente y en altos rendimientos de productos valiosos a partir de una alimentación de petróleo crudo de composición variable. Lo anterior se logra mediante la utilización de diferentes procesos físicos y químicos como destilación, extracción, reformación, hidrogenación y craqueo. Los productos principales son el gas licuado de petróleo, gasolina, combustible para aviones, diesel, lubricantes bitumen y productos petroquímicos. La energía y el hidrógeno utilizados en los procesos de refinación también se producen en la refinería [5].

Debido a su gran densidad energética y estado físico conveniente, los productos derivados del petróleo se consumen actualmente en grandes cantidades. Los combustibles para el transporte constituyen la mayor parte de los productos derivados del petróleo y actualmente se encuentran bajo estricto escrutinio debido a la contaminación que generan al ser quemados. Los contaminantes principales incluyen a los  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , partículas, olefinas e hidrocarburos aromáticos.

El hidrotratamiento comprende una variedad de procesos catalíticos de hidrogenación en los cuales hidrocarburos insaturados se saturan y se remueven S (hidrodesulfuración), N (hidrodesnitrogenación), O (hidrodesoxigenación) y metales (hidrodesmetalización) de las diferentes corrientes en la refinería. El objetivo del hidrotratamiento es el disminuir emisiones de contaminantes a la atmósfera, evitar el

envenenamiento de metales nobles y catalizadores ácidos utilizados en la reformación catalítica y craqueo y mejorar la calidad del combustible [6].

La figura 2.2 ilustra el esquema general de una refinería hipotética.

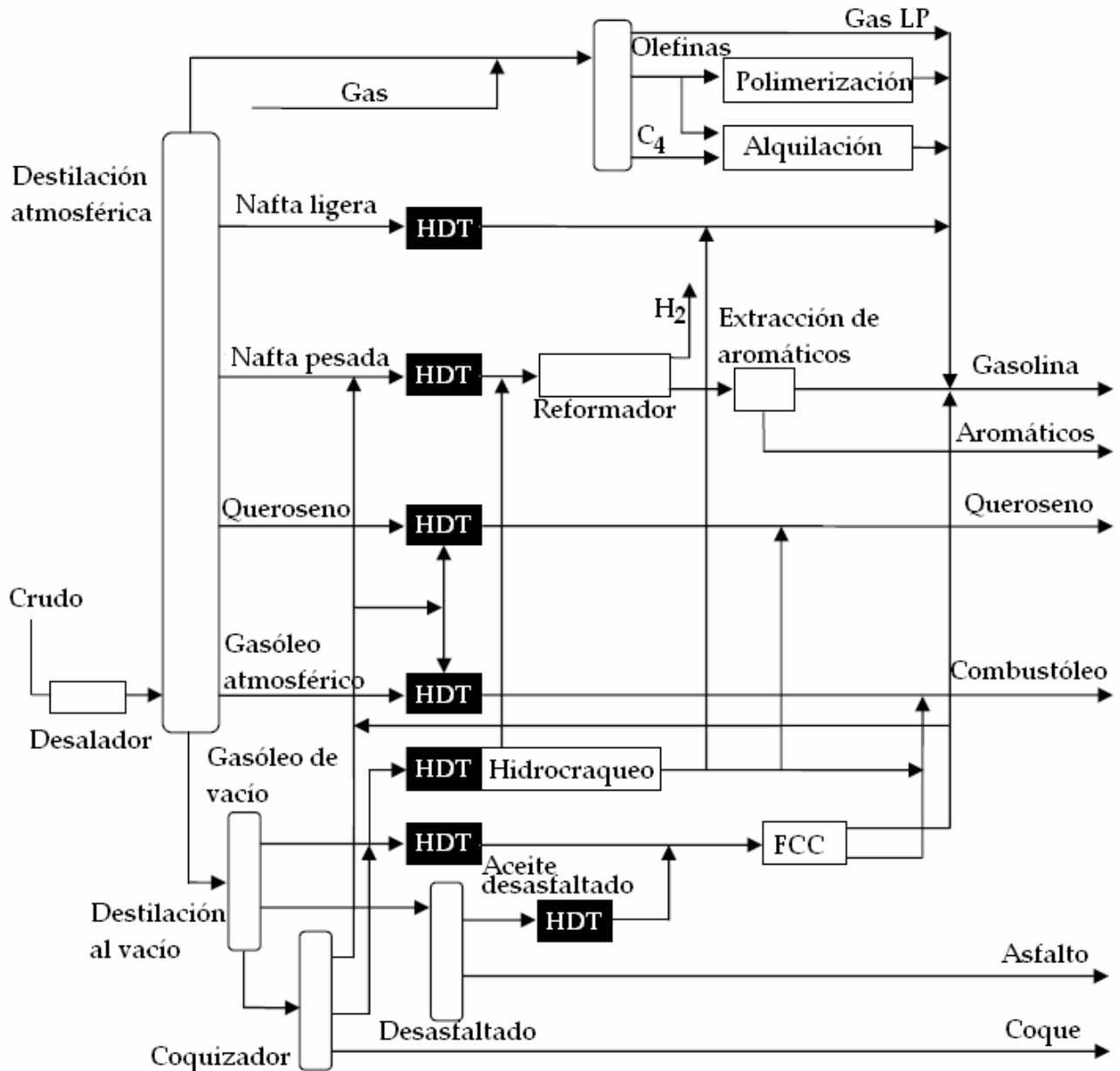


Fig. 1.2. Esquema de una refinería hipotética ilustrando las aplicaciones del hidrotratamiento (HDT). Adaptado de [6].

Típicamente, el crudo desalado se separa en sus diferentes fracciones por destilación. Las fracciones resultantes se caracterizan por los intervalos de sus puntos de ebullición (Tabla 1.1). La destilación atmosférica usualmente termina en  $\sim 360$  °C. La fracción resultante (residuo atmosférico) se separa mediante una destilación al vacío generando el gasóleo de vacío (VGO) y el residuo de vacío. El residuo atmosférico puede ser la fracción dominante en crudos pesados, en cuyo caso, su conversión a productos más ligeros es muy importante.

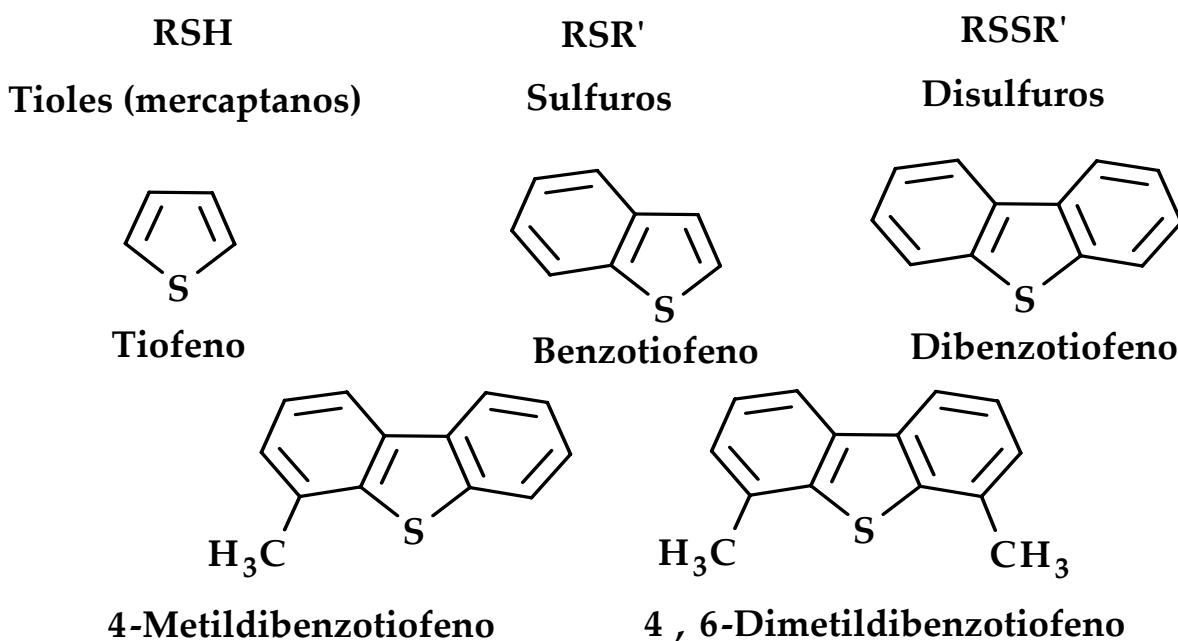
**Tabla 1.1.** Algunas propiedades de los productos principales de la destilación del crudo [6].

	Nafta	Queroseno	Gasóleo	Residuo atm.	Gasóleo de vacío	Residuo de vacío
Punto de ebullición (°C)	40-180	180-230	230-360	343 +	343-500	500 +
% de S	0.01-0.05	0.1-0.3	0.5-1.5	2.5-5	1.5-3	3-6
% de N	0.001	0.01	0.01-0.05	0.2-0.5	0.05-0.3	0.3-0.6

El tipo y la concentración de compuestos con heteroátomos varía significativamente entre las diferentes fracciones del petróleo y, de igual manera, varían sus necesidades de hidrotratamiento. Se utilizan diferentes reacciones para tratar las diferentes corrientes dependiendo del propósito principal y las propiedades de éstas. Por ejemplo, se aplica HDS antes de la reformación catalítica y HDN antes del hidrocraqueo para evitar el envenenamiento de los catalizadores respectivos, mientras que HDM se utiliza antes del craqueo catalítico (FCC) para evitar la deposición de metales sobre el catalizador de FCC (Fig. 1.2) [6]. Las estructuras que contienen los heteroátomos se distribuyen en todas las fracciones del crudo, pero generalmente presentan mayor concentración y mayor dificultad

de eliminación en las fracciones de mayor punto de ebullición y en los residuos no volátiles (Tabla 1.1).

Las moléculas presentes en el crudo que contienen azufre se clasifican en dos tipos; no heterocíclicas y heterocíclicas. Las primeras comprenden tioles, sulfuros y disulfuros. Los heterociclos son principalmente tiofenos con uno o más anillos aromáticos y sus derivados alquílicos o arílicos. Algunos ejemplos de estos compuestos se presentan en la figura 1.3.



*Fig. 1.3. Ejemplos de compuestos azufrados presentes en el petróleo [6].*

En general, la eliminación de azufre de las diferentes fracciones del crudo es el proceso de mayor importancia debido a que los compuestos azufrados son generalmente venenos e inhibidores dentro de otros procesos catalíticos, además de sus efectos adversos en el ambiente. Durante los procesos de HDS también se remueven las impurezas que contienen nitrógeno y esto ayuda a los procesos sucesivos en los que se emplea catálisis ácida, debido a que los compuestos con N son básicos y envenenan a los catalizadores ácidos, además de ser precursores de la formación de coque en estos catalizadores [7]. La

disminución del contenido de compuestos aromáticos por medio de hidrotratamiento se conoce como hidrodesaromatización (HDA). Las reacciones de HDA ocurren durante los procesos de HDS y HDN, sin embargo, para mejorar la calidad de los combustibles generalmente se requiere un proceso de HDA después de los procesos iniciales de HDS y/o HDN. Las regulaciones ambientales actuales y las propuestas para un futuro cercano hacen un énfasis especial en la reducción mayor de contenido de aromáticos en los combustibles [8].

### **1.3. Hidrodesulfuración profunda**

El objetivo principal de la legislación propuesta recientemente es la reducción del contenido de azufre de los combustibles utilizados en el transporte con el fin de disminuir la contaminación por los SO<sub>x</sub> generados por los vehículos que utilizan combustibles derivados del petróleo [5, 6]. Actualmente, el diesel es utilizado como la fuente principal de energía para barcos, trenes, camiones y algunos automóviles. En principio, el diesel es un combustible más atractivo que la gasolina debido a que presenta una relación de compresión mayor y una mayor eficiencia. Sin embargo, el uso de diesel en grandes proporciones trae consigo algunos problemas ambientales como la formación de hollín, smog y partículas. La desulfuración profunda del diesel es una meta clave para mejorar la calidad del aire.

Actualmente, las especificaciones que regulan el contenido de azufre en diesel en EUA, Japón, Europa y México son cada vez más estrictas. Por ejemplo, en EUA, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) implementó un límite de 15 ppm de azufre a partir de junio de 2006 [9]. Más aún, la Unión Europea (UE) limitó el contenido de azufre en combustibles para uso vehicular a 10 ppm a partir de 2005 [10] y se espera que para el presente año esta norma se modifique a niveles más bajos. En México, la Norma Oficial que dicta las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005) establece que a partir de septiembre de este



año, en todo el país, el diesel destinado al sector vehicular debe presentar un máximo de 15 ppm de azufre [11].

El problema de la remoción profunda de azufre del diesel se vuelve cada vez más serio debido, tanto a las regulaciones ambientales cada vez menos permisivas como a los cada vez más altos contenidos de azufre en el crudo. Otro interés primordial para la obtención de diesel con “cero azufre” es la posibilidad de su uso como combustible en tecnologías nuevas como las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico [12].

Básicamente, la hidrodesulfuración profunda de diesel comprende la eliminación de compuestos refractarios como 4-MDBT, 4,6-DMDBT y 4,6,X-TMDBTs. Dicha HDS profunda es difícil debido a la baja reactividad de estas especies azufradas y la fuerte inhibición por especies coexistentes como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  (producidos a partir de los compuestos azufrados y nitrogenados presentes en la corriente), compuestos nitrogenados y aromáticos, especialmente cuando el nivel de azufre debe bajar de 300 ppm [7].

Existen cuatro propuestas principales para llegar a una HDS profunda del crudo:

1. La introducción de más sitios activos al catalizador al aumentar la concentración de la fase activa.
2. La remoción de inhibidores previa o durante la HDS.
3. El desarrollo de catalizadores avanzados que introduzcan rutas de reacción alternativas y menos propensos a la inhibición.
4. La introducción de dos capas sucesivas de catalizador para remover las especies reactivas y ~ 80 % de las especies refractarias en la primera capa, y desulfurar el resto de las especies refractarias a niveles menores de 10 ppm en presencia de inhibidores, así como los compuestos nitrogenados y aromáticos en la segunda capa [7].

Actualmente, el primer método es la opción comercial más utilizada. La segunda aproximación se ha planteado como un proceso de HDS en dos etapas, como también se ha

propuesto la remoción de especies nitrogenadas antes de la HDS con sílice, sílice-alúmina o carbón activado. La remoción de compuestos azufrados posterior a la HDS (i.e. por desulfuración mediante adsorción) también puede bajar el contenido de azufre a niveles menores de 10 ppm, sin embargo, debido a que la capacidad de este proceso es limitada, su aplicación se encuentra restringida a la preparación de combustibles ultra limpios para celdas de combustible [7].

La tercera propuesta utilizando nuevos catalizadores presenta un gran potencial, ha sido investigado extensamente y será discutida en la sección 1.4.2.

#### **1.4. Tecnologías catalíticas en HDS**

Debido a su importancia, existe un gran interés en el desarrollo y comercialización de tecnologías catalíticas para HDS. Éstas comprenden el hidrotratamiento convencional, hidrotratamiento con catalizadores avanzados y/o el diseño de reactores y la combinación de HDT con algún proceso adicional para cumplir con las especificaciones de los combustibles. La HDS del crudo en la refinería, llevada a cabo a temperaturas elevadas y presión parcial de hidrógeno en presencia de un catalizador, convierte a los compuestos orgánicos azufrados en sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos (Fig. 1.4) [6, 13].

##### **1.4.1. HDS con catalizador convencional**

El proceso convencional de HDS se lleva a cabo en presencia de un catalizador con base en Ni(Co)Mo en estado sulfurado y soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [5-7, 12, 13]. Su desempeño en términos de nivel de desulfuración, actividad y selectividad depende de las propiedades del catalizador utilizado (fase activa, concentración, soporte, ruta de síntesis), las condiciones de reacción (procedimiento de activación, temperatura, presión parcial de  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ), naturaleza y concentración de los compuestos azufrados y otros compuestos así como el diseño del reactor y del proceso.

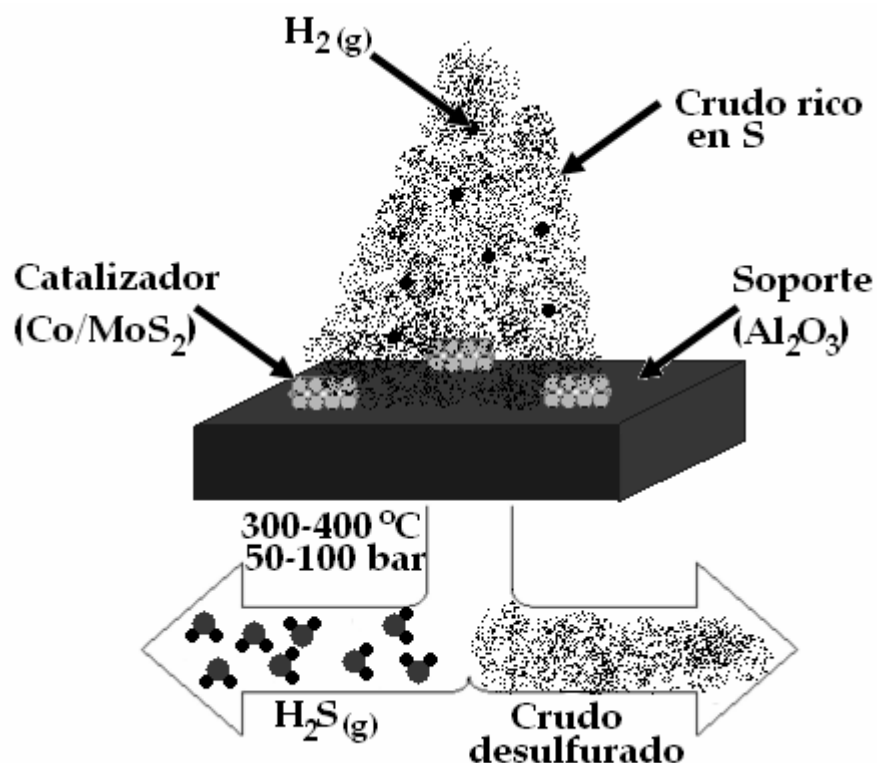


Fig. 1.4. Ilustración del proceso de HDS.

Como ya se mencionó anteriormente, la reactividad de los compuestos orgánicos azufrados varía dependiendo de su estructura y del ambiente local del azufre. La fracción del crudo con bajo punto de ebullición contiene principalmente compuestos orgánicos alifáticos como mercaptanos, sulfuros y disulfuros. Estos compuestos son altamente reactivos en procesos de HDS convencionales y pueden ser removidos completamente del crudo con facilidad. Para fracciones con alto punto de ebullición como la nafta pesada y diesel obtenidos en la destilación y nafta ligera obtenida por FCC predominan compuestos como los tiofenos, benzotiofenos y sus derivados alquilados. Los compuestos con tiofeno son más difíciles de desulfurar mediante HDS que los mercaptanos y disulfuros. Las fracciones pesadas mezcladas a la gasolina y diesel – nafta obtenida del coquizador, el fondo de la nafta FCC y el diesel obtenido en FCC y del coquizador- contienen principalmente benzotiofenos, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos, así como

compuestos azufrados polinucleares, i.e. las moléculas menos reactivas en HDS. La reactividad de los compuestos azufrados en HDS es la siguiente; tiofeno > tiofeno alquilado > benzotiofeno > dibenzotiofeno y dibenzotiofeno alquilado sin sustituyentes en las posiciones 4 y 6 > alquil-dibenzotiofeno con sustituyentes en las posiciones 4 y 6 [7, 12, 14, 15]. La HDS avanzada está enfocada a la eliminación del azufre de los compuestos menos reactivos.

#### 1.4.2. Catalizadores de HDS avanzados

Un catalizador de HDT “ideal” debe ser capaz de remover azufre, nitrógeno y en casos específicos, metales de las corrientes de la refinería. Al mismo tiempo, éste debe mejorar otras especificaciones del combustible como el número de octano/cetano<sup>a</sup> o contenido de aromáticos, llegando así a la obtención de combustibles de alta calidad que cumplan con los estándares de la legislación ambiental.

Para mejorar un catalizador de HDS, todos los pasos del procedimiento de preparación deben ser considerados. Los parámetros clave son el precursor catalítico de la fase activa, la naturaleza de la fase activa, el soporte y los procedimientos sintéticos y postsintéticos a que se somete el catalizador. La naturaleza de la fase activa puede ser modificada al cambiar la cantidad del componente activo, introduciendo aditivos y cambiando el componente activo. Aditivos como el fósforo [16-20] y flúor [21-25] han recibido particular atención. En algunos estudios, se han reemplazado los sulfuros de metales de transición por nitruros [26, 27] o carburos [28-31]. Los metales nobles también han sido propuestos como fases activas para HDS en una segunda etapa del proceso [32].

El uso de soportes ácidos produce una mejora en la capacidad hidrogenante del catalizador, promueve la migración de metilos y disminuye la inhibición por H<sub>2</sub>S, sin

---

<sup>a</sup> El número de cetano corresponde al porcentaje en volumen de hexadecano en una mezcla de referencia (hexadecano/2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonano) con igual punto de inflamación que el hidrocarburo sometido a prueba. Generalmente presenta valores entre 40 y 55.

embargo, se presenta el envenenamiento de estos catalizadores por coque y la inhibición por  $\text{NH}_3$ . El uso de soportes alternativos como titania, zirconia [33-37], carbón [38, 39], sílice [40, 41], sílice-alúmina [42] y materiales mesoporosos de sílice (discutidos en el capítulo 3) son opciones promisorias al soporte convencional de alúmina, donde la interacción de la fase activa con el soporte es muy fuerte y dificulta la obtención de la fase sulfurada [7].

La combinación de nuevas especies catalíticas con soportes avanzados como la sílice-alúmina amorfa (ASA) resulta en una mayor actividad que la que se obtiene con el catalizador convencional [5]. La aplicación de catalizadores con base en metales nobles soportados en ASA en una segunda etapa para HDS profunda es una alternativa promisoriosa [32]. Los catalizadores con base en Pt y PtPd son muy activos en HDS de gasóleo directo pretratado bajo condiciones industriales, logrando reducir el contenido de azufre a 6 ppm y, simultáneamente, reducir el contenido de aromáticos a un 25 % de la cantidad inicial [5]. Sin embargo, cuando los niveles de azufre son elevados, los catalizadores de metales nobles soportados en ASA se envenenan por azufre y catalizadores como NiW/ASA se prefieren para HDS y HDA profunda. La aplicación de metales nobles en HDS profunda es factible siempre y cuando la mayoría de los compuestos azufrados y el  $\text{H}_2\text{S}$  hayan sido removidos de la corriente del proceso. Una opción para mejorar la resistencia de los metales nobles al envenenamiento por S es la de soportarlos en matrices con distribución de poro bimodal y tener dos tipos de sitios activos. El primer tipo de sitios, situados en los poros grandes, es accesible a los compuestos organoazufrados y es sensible a inhibición por S, mientras que el segundo tipo de sitios, localizados en poros pequeños, no es accesible para moléculas azufradas voluminosas y es resistente al envenenamiento por  $\text{H}_2\text{S}$ . Debido a que el hidrógeno puede acceder a los poros pequeños, éste puede ser adsorbido disociativamente y transportado en la malla porosa para regenerar los sitios envenenados de los metales nobles en los poros grandes [5].

Actualmente, existen algunos catalizadores avanzados en la industria con los que se puede llegar a niveles bajos de azufre [5, 15]. Aplicando una nueva tecnología de manufactura, Akzo Nobel introdujo en 1998 una serie de catalizadores de NiMo y CoMo denominados STARS (Super Type II Active Reaction Sites). Bajo condiciones usuales de HDS, estos catalizadores reducen significativamente el nivel de azufre, además de reducir el contenido de compuestos poliaromáticos y mejorar el número de cetano y densidad del diesel. Ambos catalizadores NiMo y CoMo pueden ser usados para desulfuración profunda, sin embargo, su eficiencia está determinada por las características de la corriente a tratar. Los resultados comerciales de los catalizadores STARS parecen prometedores, mostrando un alto nivel de desulfuración durante corridas largas de hasta 400 días en operación y llegando a niveles de azufre de ~ 20 ppm. Además de los catalizadores STARS, Akzo Nobel ha introducido al mercado una serie de catalizadores de hidrotratamiento muy activos, denominados NEBULA (NEw BULk Activity). En estas nuevas formulaciones, las cuales también son activas en su forma sulfurada, la fase activa es de distinta naturaleza que el catalizador de HDS convencional y no se encuentra soportada, es decir, es un catalizador másico. Sin embargo, el consumo de hidrógeno con estos catalizadores es relativamente alto y su uso es recomendable para HDT de diesel bajo condiciones severas (i.e. presiones altas). Empleando un método similar i.e. la modificación de la ruta de preparación de los catalizadores para mejorar la actividad catalítica, Criterion Catalysts and Technologies creó la familia de catalizadores denominados CENTINEL, a los cuales se les atribuye tener una actividad y selectividad superiores y ser altamente hidrogenantes. A presiones de H<sub>2</sub> bajas y para corrientes con niveles de azufre elevados, se prefiere el uso de catalizadores CoMo CENTINEL, mientras que para presiones altas y contenido de azufre por debajo de 50 ppm, se utiliza el catalizador NiMo CENTINEL. Por su parte, Haldor Topsøe ha desarrollado una nueva generación de catalizadores llamados BRIM™, los cuales presentan una actividad superior en HDT que los catalizadores de generaciones anteriores. Estos catalizadores presentan sitios de tipo I y II (ver capítulo 2)

para desulfuración directa combinados con sitios de pre-hidrogenación (sitios Brim). Los catalizadores BRIM™ presentan una actividad más alta en HDS, HDN y saturación de aromáticos que el catalizador convencional de NiMo y aumentan el rendimiento de la gasolina producida en unidades de FCC [43].

### 1.5. Comentarios finales

Para mejorar la calidad del aire, especialmente en zonas densamente pobladas como la Ciudad de México, la reducción de emisiones que generan los vehículos motorizados juega un papel esencial. La reducción de las emisiones en motores que utilizan diesel es un problema complejo con varias soluciones posibles. Una de estas soluciones es la mejora de la calidad del combustible, especialmente mediante la reducción de azufre y contenido de aromáticos (i.e. aumentando el número de cetano). Reducciones extremas en el contenido de azufre tendrán un gran impacto en los costos y la tecnología para la producción de diesel. Hasta hace poco, los niveles de contenido de azufre podían ser alcanzados con la tecnología existente, pero los nuevos niveles requieren cambios más drásticos en el proceso de HDT. Más aun, debido a la demanda creciente de diesel, se necesita el uso de corrientes de baja calidad para lograr producir las cantidades de diesel requeridas.

En conjunto con las nuevas tecnologías de HDS, han emergido diversas tecnologías alternativas con la finalidad de obtener combustibles que cumplan con las legislaciones presentes y las propuestas para un futuro cercano. La aplicación de la destilación catalítica en conjunto con HDS es una de ellas. La adsorción reactiva, en la cual el átomo de azufre es removido de las moléculas por medio de un adsorbente y el hidrocarburo desulfurado se reincorpora al producto final es aplicable en casi todos los puntos de la refinería donde se requiere la desulfuración. Debido a su gran flexibilidad en el diseño de reactores y condiciones de proceso, la adsorción reactiva puede ser adaptada a corrientes con diferentes propiedades y composiciones. La oxidación selectiva de compuestos azufrados a hidrocarburos y productos azufrados volátiles podría ser otra alternativa, ya que tiene

como ventaja que se emplea aire en lugar de hidrógeno para llevarse a cabo. Sin embargo, la factibilidad termodinámica de este proceso en presencia de diferentes sistemas catalíticos, así como la purificación de los productos deben aun ser evaluadas.

Para aplicar alguna de las tecnologías emergentes, es necesario llevar un estudio exhaustivo de la ingeniería de la reacción. Finalmente, cabe señalar que la reestructuración de los reactores catalíticos es también un tema con gran potencial.

## 1.6. Referencias

- [1] R.A. van Santen, J.W. Niemantsverdriet, *Chemical Kinetics and Catalysis*, Plenum, New York, 1995.
- [2] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Editores) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
- [3] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, 1992.
- [4] R. J. Farrauto, C. H. Bartholomew, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Blackie Academic & Professional, London, 1997.
- [5] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* **82** (2003) 607.
- [6] H. Topsøe, S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
- [7] I. Mochida, K. H. Choi, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **47** (2004) 145.
- [8] T. G. Kaufmann, A. Kaldor, G. F. Stuntz, M. C. Kerby, L. L. Ansell, *Catal. Today* **62** (2000) 77.
- [9] Federal Register. Rules and Regulations, Part III *Environmental Protection Agency*. (May 1, 2006 ) **71**, number 83.
- [10] R. Zeisler, K. E. Murphy, D. A. Becker, W. C. Davis, W. R. Nelly, S. E. Long, J. R. Sieber, *Anal. Bioanal. Chem.* **386** (2006) 1137.
- [11] Diario Oficial de la Federación, *Especificaciones de los combustibles fósiles para protección ambiental* (30 de enero de 2006) pag. 64.
- [12] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B* **41** (2003) 207.
- [13] D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* **42** (1998) 345.
- [14] B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* **16** (1997) 3213.
- [15] C. Song, *Catal. Today* **86** (2003) 211.
- [16] R.E. Tischer, N.K. Narain, G.J. Stiegel, D.L. Cillo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** (1987) 422.
- [17] S. Eijsbouts, J.N.M. van Gestel, J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer, R. Prins, *J. Catal.* **131** (1991) 412.



- 
- [18] J.A.R. van Veen, H.A. Colijn, P. Hendriks, A.J. van Welsenenes, *Fuel Process. Technol.* **35** (1993) 137.
- [19] C. Papadopoulou, H. Matralis, A. Lycourghiotis, P. Grange, B. Delmon, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **89** (1993) 3157.
- [20] V. Zuzaniuk, R. Prins, *J. Catal.* **219** (2003) 85.
- [21] K. Jiratova, M. Kraus, *Appl. Catal.* **27** (1986) 21.
- [22] C. Kwak, J.J. Lee, J.S. Bae, K. Choi, S.H. Moon, *Appl. Catal. A* **200** (2000) 233.
- [23] H. Kim, J.J. Lee, S.H. Moon, *Appl. Catal. B* **44** (2003) 287.
- [24] W.P. Zhang, M.Y. Sun, R. Prins, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 10977.
- [25] V. Schwartz, M.Y. Sun, R. Prins, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 2597.
- [26] D.W. Kim, D.K. Lee, S.K. Ihm, *Catal. Lett.* **43** (1997) 91.
- [27] M. Nagai, Y. Goto, H. Ishii, S. Omi, *Appl. Catal. A* **192** (2000) 189.
- [28] D.J. Sajkowski, S.T. Oyama, *Appl. Catal. A* **134** (1996) 339.
- [29] V. Schwartz, S.T. Oyama, J.G.G. Chen, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 8800.
- [30] P. Da Costa, C. Potvin, J.M. Manoli, J.L. Lemberton, G. Perot, G. Djega-Mariadassou, *J. Mol. Catal. A* **184** (2002) 323.
- [31] P. Da Costa, C. Potvin, J.M. Manoli, M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, *Catal. Lett.* **86** (2003) 133.
- [32] H.R. Reinhoudt, R. Troost, A.D. van Langeveld, S.T. Sie, J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn, *Fuel Process. Technol.* **61** (1999) 133.
- [33] J.G. Weissman, E.I. Ko, S. Kaytal, *Appl. Catal. A* **94** (1993) 45.
- [34] M.J. Vissenberg, Y. van der Meer, E.J.M. Hensen, V.H.J. de Beer, A.M. van der Kraan, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *J. Catal.* **198** (2001) 151.
- [35] L. Coulier, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Catal. Lett.* **79** (2002) 149.
- [36] S.K. Maity, M.S. Rana, S.K. Bej, J. Ancheyta-Juarez, G.M. Dhar, T. Rao, *Catal. Lett.* **72** (2001) 115.
- [37] P. Afanasiev, M. Cattenot, C. Geantet, N. Matsubayashi, K. Sato, S. Shimada, *Appl. Catal. A* **237** (2002) 227.
- [38] H. Farag, D.D. Whitehurst, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catal. Today* **50** (1999) 9.
- [39] E.J.M. Hensen, Y. van der Meer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal. A* **322** (2007) 16.
- [40] Y.I. Yermakov, A.N. Startsev, V.A. Burmistrov, *Appl. Catal.* **11** (1984) 1.
- [41] A.A. Spozhakina, N.G. Kostova, I.N. Yuchnovski, D.M. Shopov, T.M. Yurieva, T.K. Shochireva, *Appl. Catal.* **39** (1988) 333.
- [42] L. Qu, W. Zhang, P.J. Kooyman, R. Prins, *J. Catal.* **215** (2003) 7.
- [43] L. Skyam, H. Topoe, *Hydroc. Eng.* **14** (2009) 48.

# 2

---

## Estructura del Catalizador y Mecanismo de la Reacción de HDS

---

### 2.1. Introducción

Los catalizadores de HDT se originaron en los años 1920s, cuando investigadores alemanes desarrollaron catalizadores con base en sulfuros metálicos no soportados para la licuefacción del carbón. Sin embargo, no fue sino hasta los 70's que las estructuras de estos catalizadores y los mecanismos de su acción catalítica comenzaron a esclarecerse. Se estableció que, bajo las condiciones de reacción, la mayor parte del molibdeno en catalizadores de HDT se encuentra presente como partículas pequeñas de  $\text{MoS}_2$  en los poros del soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, no fue sino hasta los 80's que la localización de los promotores de Ni y Co en estos catalizadores comenzó a ser elucidada.

El tipo de catalizador o combinación de catalizadores utilizados para procesos de HDT depende principalmente de la reacción específica y los requerimientos del proceso.

En general, los catalizadores de HDT consisten de sulfuros mixtos de CoMo, NiMo o NiW soportados en matrices de área específica elevada como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1-4]. Generalmente, los catalizadores con base en CoMo se prefieren para reacciones de HDS, mientras que los catalizadores NiMo son excelentes en HDN e hidrogenación (HID) [1]. Los catalizadores NiW se utilizan para hidrocrackeo, hidrogenación de aromáticos a concentraciones bajas de  $\text{H}_2\text{S}$  y para HDS de dibenzotiofenos alquilados [5]. La combinación CoW no se utiliza comúnmente en aplicaciones industriales. Cuando el  $\text{MoS}_2$  se encuentra soportado en alúmina, éste tiene una actividad mucho mayor para la remoción de S, N y O que los sulfuros de níquel y cobalto. Por lo tanto, el sulfuro de molibdeno se considera como el catalizador. Por otro lado, las fases sulfuradas de CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan una actividad considerablemente mayor que Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Consecuentemente, el cobalto y el níquel se consideran promotores [1-4]. La elección del soporte con base en alúmina se debe a su balance en términos de área específica (200-300  $\text{m}^2/\text{g}$ ), control del tamaño de poros, alta dispersión de las fases sulfuradas debido a su gran afinidad por éstas, resistencia mecánica y costo [6]. Como ya se mencionó anteriormente, los catalizadores de hidrotratamiento son de los más aplicados en la industria y, por lo tanto, constituyen un área de investigación y desarrollo muy extensa. En la literatura se encuentra un importante número de revisiones bibliográficas que resumen la vasta información que existe acerca de los catalizadores de HDT [1, 3, 6, 7].

### 2.2. Estructura del catalizador

#### 2.2.1. Precursor en estado oxidado

Generalmente, los catalizadores de HDT se preparan mediante procedimientos sucesivos de impregnación incipiente o mediante coimpregnación [1, 3, 4, 8]. En el primer método, el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se impregna primero con una solución acuosa de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , y posteriormente se seca y se calcina. El material resultante se impregna con una solución acuosa de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , se seca y se calcina. Una alternativa muy

utilizada en la industria es aquella en la que ambos precursores de la fase activa son impregnados simultáneamente con el fin de acortar el procedimiento de preparación y bajar los costos de operación, y posteriormente se lleva a cabo el procedimiento de secado y calcinación.

La naturaleza y estructura detalladas de las especies de molibdeno presentes en el precursor en catalizadores Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado oxidado han sido tema de extensos estudios. La interacción fuerte que se establece entre el molibdeno y los grupos hidroxilo en la superficie de la alúmina favorece la formación de una monocapa de MoO<sub>3</sub> [9, 10]. Massoth [11] sugirió que el MoO<sub>3</sub> está presente como pequeñas cadenas más que como una monocapa bidimensional bien definida. Esto también lo demuestran estudios combinados de <sup>1</sup>H-NMR y quimisorción a temperatura baja [12] y numerosas pruebas de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy) [13-15]. Dichas pruebas muestran que el Mo está presente en estructuras sin un orden significativo más allá de la primera esfera de coordinación.

La investigación acerca de catalizadores promovidos por Ni o Co confirmó que existe una interacción entre el Mo y el Ni o Co en el catalizador en estado oxidado, de ahí que el orden de impregnación de las especies –primero Mo y luego Ni o Co o viceversa– juega un papel importante en la actividad final de los catalizadores sulfurados. Los catalizadores en los cuales el soporte se impregna primero con Mo presentan, invariablemente, una mayor actividad catalítica. Se ha sugerido que los cationes de Ni o Co interactúan con la fase de polimolibdato formando un heteropolimolibdato [16, 17]. Este tema ha sido objeto de discusión de varias publicaciones; se ha observado que las bandas de infrarrojo de NO adsorbido en CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se desplazan de aquellas de NO adsorbido en Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18], y las señales de Raman observadas para especies de óxido de molibdeno polimérico disminuyen cuando aumenta la carga de Co en catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19]. Estos resultados sugieren que los cationes de Ni y Co interactúan con las especies de MoO<sub>x</sub> altamente polimerizadas para formar especies en las que el Ni o Co y el Mo se encuentran

en proximidad y de esta manera están bien posicionados para formar la fase activa de Ni(Co)-Mo-S (discutida en la sección 2.2.2) durante la sulfuración. De esta manera, los iones de Ni o Co interactúan menos con el soporte y, por lo tanto, pueden ser aprovechados de manera más eficiente. La razón de la interacción de los cationes de Ni y Co con los oxoaniones de Mo o las especies de Mo poliméricas es que el punto isoeléctrico (PIE) de los óxidos de Mo es mucho más bajo que aquél de la superficie de la alúmina. Bajo las condiciones normales de impregnación (pH ~ 5), los óxidos de Mo están cargados negativamente, atrayendo a los cationes, mientras que la superficie de la alúmina está cargada positivamente.

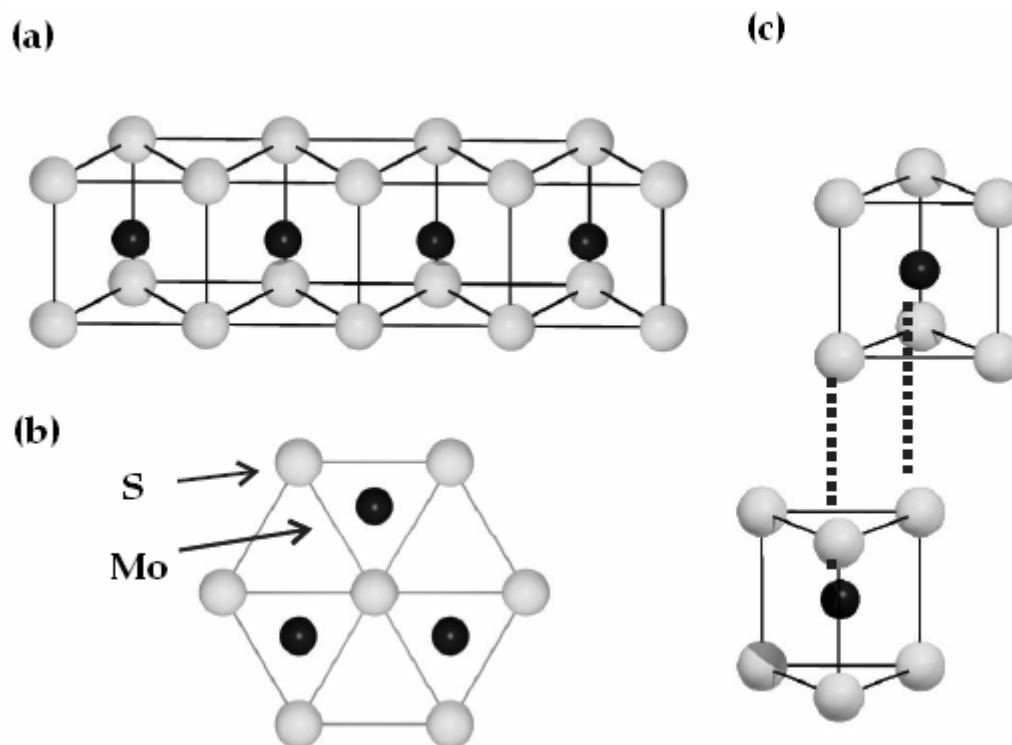
### 2.2.2. Catalizador en estado sulfurado

Numerosos trabajos se han enfocado en poder relacionar las propiedades macroscópicas fundamentales como actividad catalítica y selectividad con las propiedades microscópicas, i.e. composición del catalizador, estructura electrónica y geométrica. La técnica de EXAFS *in situ* aplicada a los catalizadores ha arrojado información valiosa acerca de la composición, el número de coordinación promedio local y las distancias interatómicas de tipos individuales de átomos en las partículas del catalizador. Se ha encontrado que la fase activa está presente como partículas de MoS<sub>2</sub> de tamaños en el orden de 20 Å [20, 21]. Es por esta razón que los cúmulos de MoS<sub>2</sub> son normalmente considerados como el punto de partida para la elaboración de modelos del catalizador de HDT.

### Estructura del catalizador de MoS<sub>2</sub> no promovido

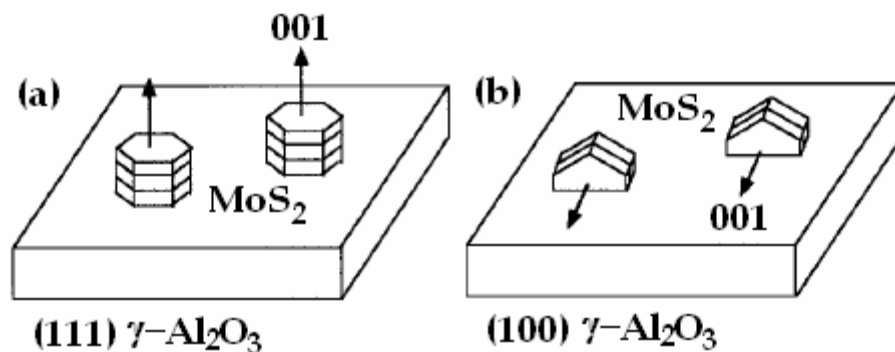
El sulfuro de molibdeno consiste de capas de S-Mo-S unidas entre sí por fuerzas de van der Waals. En la figura 2.1 se ilustra una celda unitaria del cristal de MoS<sub>2</sub>. Cada bloque consiste de tres capas con dos planos de S con empaquetamiento compacto y

geometría hexagonal y un plano intermedio de átomos de Mo, coordinados en forma de un antiprisma trigonal con seis átomos de S.



**Fig. 2.1.** Ilustración de la estructura cristalina de la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ). Vista lateral de una capa de S-Mo-S (a). En cada bloque, la red de S (y Mo) presenta un arreglo hexagonal con distancias en el plano  $d_{\text{S-S}}$  o  $d_{\text{Mo-Mo}}$  igual a 3.15 Å [22] (b). La distancia entre capas de Mo es de 6.15 Å (c).

En un catalizador de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , los sulfuros de molibdeno crecen con dimensiones relativamente grandes en el plano paralelo al plano basal (001) en comparación con la altura o plano perpendicular al plano basal [1, 3, 23]. Investigaciones realizadas en catalizadores modelo (i.e. cristales de  $\text{MoS}_2$  crecidos en películas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  soportadas en superficies de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) han demostrado que el  $\text{MoS}_2$  crece con su plano basal paralelo a la superficie (111) de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y perpendicular a la superficie (100). Esta observación sugiere que las orillas de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  se encuentran unidas a la superficie (100) de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mediante enlaces Mo-O-Al (Fig. 2.2.) [24].



*Fig. 2.2. Efecto de la orientación del soporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la microestructura de los cristales de  $\text{MoS}_2$ ; unidos por el plano basal en la superficie (111) (a) y unidos en los bordes en la superficie (100) de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) [24].*

El catalizador tradicional consiste principalmente de estructuras bidimensionales, no apiladas (i.e. monocapas). Las estructuras apiladas sólo se observan a temperaturas de sulfuración elevadas. De hecho, los catalizadores preparados a temperaturas altas generalmente presentan mayor actividad en HDS profunda y se ha sugerido que esta reactividad modificada se debe a estos cristales apilados, en contraste con la monocapa [1, 25].

Se sabe que el plano basal de los cristales de  $\text{MoS}_2$  es catalíticamente inactivo, por lo que la actividad en el proceso de HDS está asociada con los sitios localizados en las terminaciones de los cristales [1, 26]. Daage y Chianelli (1994) [26] propusieron un modelo estructural conocido como modelo “rim-edge” (borde-orilla) donde la partícula de catalizador puede describirse como un conjunto de discos apilados (Fig. 2.3.). Este modelo postula que hay distintos tipos de sitios. Los sitios en la base se consideran inertes, la hidrogenólisis (DSD, ver sección 2.3) se lleva a cabo tanto en los sitios borde como en los sitios orilla y la hidrogenación (HID) se lleva a cabo sólo en los sitios borde. Estos resultados indican que la morfología de los cúmulos de  $\text{MoS}_2$ , en particular la relación  $L_c/L_a$  (grosor /dimensión lateral) afectan el desempeño catalítico, independientemente de la presencia de un promotor.

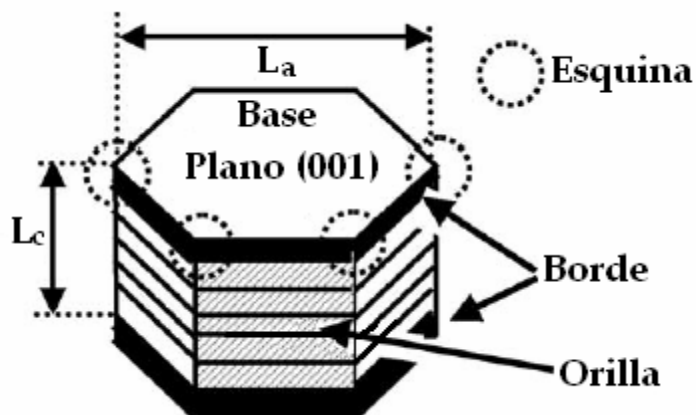


Fig. 2.3. Representación del modelo "rim-edge" para un cristalito de MoS<sub>2</sub> [26].

Debido a que la morfología de la fase sulfurada determina la naturaleza de las orillas/ bordes expuestos, el estudio de ésta es un aspecto muy importante para poder entender la reactividad del catalizador. Desafortunadamente, debido a la naturaleza irregular del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del tamaño pequeño de los cristalitos de MoS<sub>2</sub>, una caracterización completa y detallada de la fase activa está lejos del alcance de técnicas de caracterización como la microscopía electrónica.

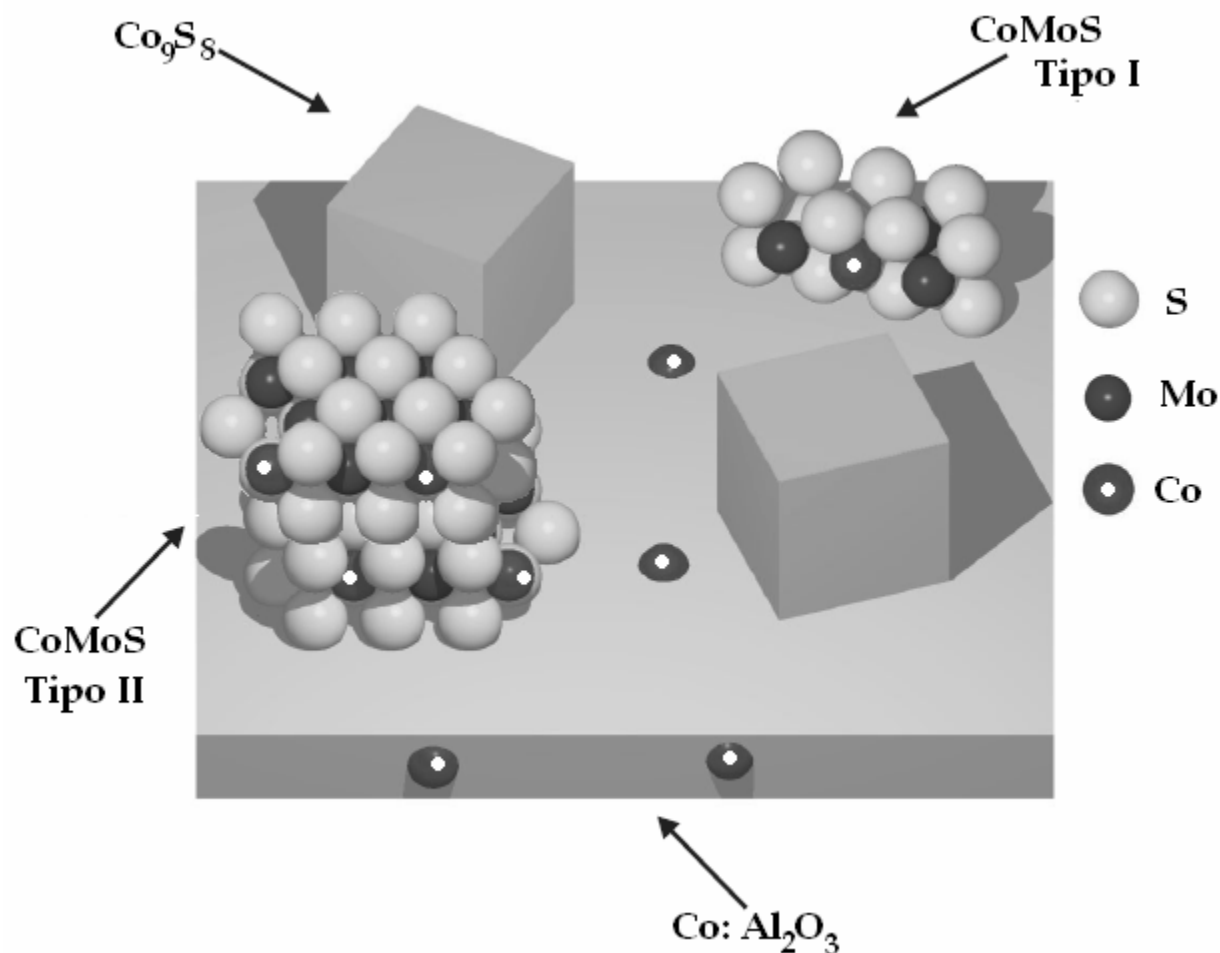
### Estructura del catalizador de MoS<sub>2</sub> promovido

A pesar de la extensa investigación, la estructura de la fase activa de los catalizadores de HDS ha sido objeto de debate. Voorhoeve [27] propuso que los átomos de Co se encontraban intercalados entre las capas de MoS<sub>2</sub> ("modelo de intercalación"), mientras que Farragher y Cossee [28] sugirieron que los iones del promotor se encontraban de manera alternada en las orillas de los cristales de MoS<sub>2</sub> ("modelo de pseudointercalación"). Alternativamente, Delmon [29] propuso el modelo del "control remoto" o "contacto sinérgico", en el cual el contacto físico entre fases de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y MoS<sub>2</sub> es la explicación para el efecto del promotor; la fase de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> causa la difusión interfacial del hidrógeno adsorbido (i.e. *spillover*), mejorando así la actividad de la fase de MoS<sub>2</sub>.



Ratnasamy y Sivasanker [30] propusieron por primera vez el modelo más aceptado en la actualidad, llamado "Co-Mo-S", en el cual los átomos de Co decoran las orillas de las capas de MoS<sub>2</sub>. Sin embargo, Topsøe y Topsøe [31] fueron quienes encontraron la evidencia experimental, por medio de espectroscopia de infrarrojo de NO adsorbido, para respaldar dicho modelo. Por medio de espectroscopia Mössbauer de emisión (MES), Topsøe y col. [32-34] asignaron una señal específica del Co a la fase "Co-Mo-S", la cual es diferente de la obtenida para el sulfuro de cobalto Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Wivel y col. [33] observaron una correlación lineal entre la cantidad de iones de Co presentes en esta fase "Co-Mo-S" y la actividad del catalizador en HDS de tiofeno. La observación directa de los átomos del promotor en las orillas de los cristales de MoS<sub>2</sub> fue obtenida por Microscopía Electrónica Analítica [35]. Estrictamente hablando, el término "Co-Mo-S" debe utilizarse exclusivamente para describir la estructura local de las orillas de los cristallitos de MoS<sub>2</sub> que consisten de átomos de Co, Mo y S. Una descripción de estos sistemas con Co monoatómico en las orillas de los cristales de MoS<sub>2</sub> fue realizada por mediciones de espectroscopia Mössbauer por Crajé y col. [36]. Ellos demostraron que las pequeñas partículas de CoS<sub>x</sub> localizadas en las orillas del MoS<sub>2</sub> difieren en tamaño y ordenamiento, dependiendo de parámetros como temperatura de sulfuración, relación Co/Mo y soporte catalítico utilizado. Crajé también propone que el número de átomos de Co involucrados en una partícula de sulfuro de Co para una relación Co/Mo elevada llega a ser tan grande que se puede formar una fase de tipo Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. En esta situación límite, el modelo de contacto sinérgico puede aplicar [7].

En el caso de los catalizadores de HDS soportados en alúmina, existen indicaciones de la existencia de dos diferentes tipos de fases que contienen estructuras tipo "Co(Ni)-Mo-S" [37, 38]. Las estructuras de "tipo I" se caracterizan porque el Mo no se encuentra sulfurado en su totalidad y se encuentra unido al soporte por enlaces Mo-O-Al, mientras que las estructuras de "tipo II", más activas, se encuentran totalmente sulfuradas. Se ha sugerido que la diferencia en el grado de sulfuración de los MoS<sub>x</sub> afecta directamente la



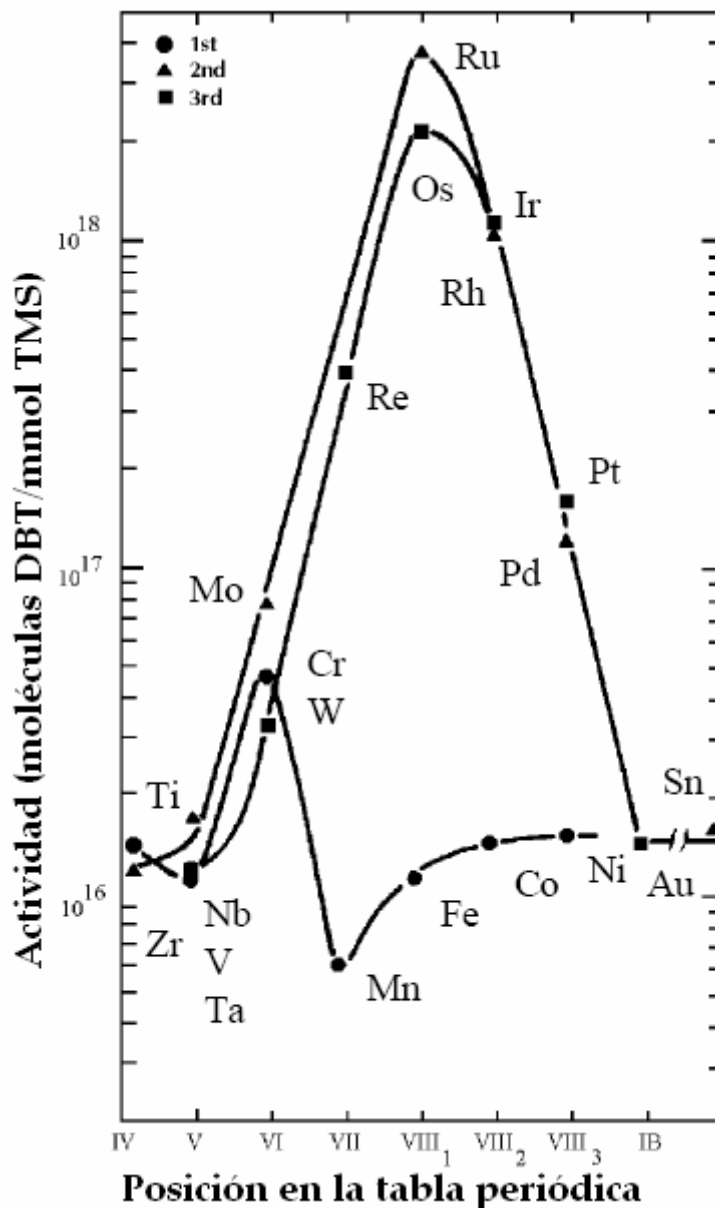
*Fig. 2.4. Esquema representativo de las diferentes fases sulfuradas presentes en los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Adaptado de [1]).*

actividad catalítica. Mientras que por las técnicas convencionales de preparación de catalizadores se obtienen estructuras tipo I, las estructuras de tipo II pueden obtenerse al utilizar mayor temperatura de calcinación, como lo demostraron Candia y col. [37] para catalizadores CoMo soportados en  $\eta$ -alúmina. El uso de soportes catalíticos que presenten menor interacción con la fase activa (i.e. sílice, carbón, entre otros) puede también promover la formación de estructuras de tipo II. Van Veen y col. [38] encontraron que dichas estructuras soportadas en carbón exhibían una actividad catalítica en HDS de tiofeno en fase gas del doble en comparación con estructuras similares (i.e. tipo II)

soportadas en alúmina, demostrando que existe un efecto adicional del soporte sobre la fase activa.

Otras explicaciones acerca de la alta actividad catalítica en HDS con catalizadores bimetalicos incluyen el antes mencionado modelo de “control remoto” [29], el modelo de *Bond Energy* estudiado por Nørskov, Clausen y Topsøe [39, 40], y los cambios en la densidad electrónica entre el Mo y el promotor propuestos por Harris y Chianelli [41, 42] y Smit y Johnson [43–45]. El modelo *Bond Energy* describe la energía del enlace metal-azufre (M-S) para los sulfuros de metales de transición (TMS) 3d, 4d y 5d y concluye que una alta actividad catalítica está relacionada con una baja energía de enlace M-S para los TMS [39]. De acuerdo con este modelo, la alta actividad en HDS para TMS es consecuencia de que la baja energía M-S promueve la creación de un gran número de vacancias de azufre. El efecto sinérgico entre el Co(Ni) y el Mo se explicó mediante una ocupación intermedia de los orbitales d en estos sulfuros mixtos, la cual es similar a la que presentan los sulfuros de los metales de transición más activos [39, 40].

El origen de las tendencias de actividad catalítica en HDS de los TMS con respecto a su posición en la tabla periódica ha sido también un extenso tema de investigación. Los trabajos de Pecoraro y Chianelli [46] mostraron que muchos TMS son activos en HDS de dibenzotiofeno, especialmente los metales 4d y 5d, exhibiendo una tendencia en actividad de tipo volcán (fig. 2.5).



*Fig. 2.5. Curvas de tipo volcán que describen las tendencias periódicas en HDS para TMS; obtenidas para HDS de DBT en un reactor batch a 637 K y 30 bar con catalizadores no soportados [46].*

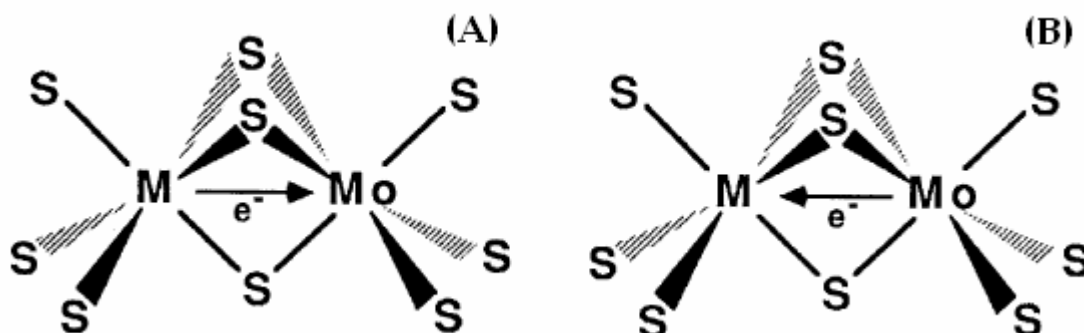
Tendencias periódicas similares fueron observadas más tarde para una variedad de otras reacciones relacionadas con el HDT [47-54]. Pecoraro y Chianelli propusieron que las tendencias periódicas en actividad catalítica podían ser explicadas por el principio de Sabatier (i.e. una energía de enlace óptima), mientras que cálculos teóricos derivaron parámetros que correlacionan la estructura electrónica de los TMS con la actividad en HDS

[53]. El trabajo de Nørskov, Clausen y Topsøe [55] sugiere que una energía de enlace M-S baja y, como consecuencia, un número de vacancias alto, es la base para una buena actividad catalítica. En todos los casos, la energía del enlace M-S parece ser el factor determinante que explica las tendencias en HDS a lo largo de la tabla periódica.

A pesar de que sulfuros como el de rutenio y osmio presentan una gran actividad intrínseca en HDS, los catalizadores comerciales no están constituidos por estas unidades sino por sulfuros de molibdeno promovidos por Ni o Co. Existe un gran número de estudios enfocados a dilucidar el origen del efecto del promotor, en particular, la hipótesis del efecto electrónico ha sido una de las más aceptadas y será discutida a continuación.

Uno de los primeros trabajos en los que se plantea la idea de que el promotor ejerce su efecto en las orillas del catalizador fue presentado por Farragher y Cossee [28], siguiendo el estudio inicial de Voorhoeve y Stuver [27]. Esta idea fue sustentada más tarde por Topsøe y Topsøe [31] y Kasztelan y col. [56], utilizando un modelo geométrico. En estos estudios, el efecto sinérgico del Co o Ni en catalizadores de  $\text{MoS}_2$  para reacciones de HDS fue atribuido a un efecto promotor electrónico. Utilizando la misma metodología empleada en estudios de sulfuros binarios, Harris y Chianelli realizaron cálculos en cúmulos de  $\text{MoM'S}_9$  variando la naturaleza del metal (M') 3d desde V hasta Zn [42]. Como se observa en la figura 2.6, ambos metales se encuentran en coordinación octaédrica unidos a seis átomos de azufre, tres de los cuales se comparten entre dos metales. Estudios de EXAFS realizados por Clausen y col. [57] y Louwers y Prins [58] dieron como resultado que el Co podría estar presente en la fase "Co-Mo-S" de forma pentacoordinada, siendo este un resultado razonable, dada la incertidumbre en la obtención de números de coordinación por esta técnica. En realidad, aún existe controversia en cuanto al número de coordinación en el Co. Ledoux y col. [59] mostraron que el catalizador CoMo soportado en carbón presenta un ambiente local "mixto" formado por Co hexacoordinado compartiendo cuatro átomos de azufre con los átomos de Mo por un lado y compartiendo otro átomo de

azufre con un Co en geometría tetraédrica (distorsionada) en el otro lado, llevando a un número de coordinación “promedio” de 5 para el Co.



*Fig. 2.6. Cúmulos  $MoM'S_9^{n-}$  utilizados por Harris y Chianelli [42] para cálculos de orbitales moleculares. Se presentan dos casos; el de promoción de Co por donación de  $e^-$  al Mo (A) y envenenamiento por Cu por oxidación del Mo (B).*

En el cluster  $MoM'S_9^{n-}$  se observa que para Ni y Co existe una transferencia de carga neta de los orbitales d parcialmente llenos de estos elementos a los orbitales del Mo, reduciéndolo, mientras que el efecto contrario se observa para el Cu, donde hay una oxidación formal del Mo. El efecto de envenenamiento de los catalizadores de HDS por Cu ha sido también confirmado experimentalmente. De acuerdo con su estudio previo, Harris y col. propusieron que esta donación de electrones va a aumentar el número de electrones en el HOMO del Mo, ocupando orbitales de antienlace y de esta manera debilitando el enlace Mo-S. Esta transferencia de electrones también disminuirá la ocupación de orbitales de antienlace en el Co, aumentando la fuerza del enlace Co-S. Un átomo de azufre compartido entre el Mo y el Co presentará una fuerza de enlace M-S intermedia y, según la interpretación de Sabatier de las tendencias periódicas, se explica su buen desempeño en HDS [60]. Este efecto de debilitamiento del enlace M-S por el Co es bien aceptado como razón de su efecto promotor y ha sido confirmado tanto por cálculos teóricos como por técnicas experimentales.

Topsøe y col. [61] y Mijoin y col. [62] observaron un aumento en la basicidad de los clusters mixtos de Co, Mo y S con respecto al MoS<sub>2</sub>. Este resultado va de acuerdo con el hecho de que los sulfuros de NiMo y CoMo son menos estables que el MoS<sub>2</sub> i.e. los átomos de S están unidos al metal con menor fuerza, aumentando su carácter básico [63]. Lo anterior también demuestra claramente que el efecto promotor tiene un origen electrónico, el cual modifica la naturaleza del mismo sitio activo.

### 2.3. Mecanismo de la reacción de HDS

Como ya se había mencionado en el capítulo 1, la facilidad para eliminar el azufre de una corriente de petróleo depende de la estructura de los compuestos azufrados presentes. La razón de dicho comportamiento es que existen distintas rutas por las cuales el azufre puede ser removido de una molécula y dicha ruta cambia dependiendo de la estructura del compuesto.

El esquema de reacción (Fig. 2.7.) presenta los dos mecanismos principales para HDS del 4, 6-DMDBT. El primero es el llamado desulfuración directa (DSD), en el cual el átomo de azufre es removido de la estructura y reemplazado por hidrógeno sin la hidrogenación de ningún enlace doble carbono-carbono. La segunda es la llamada ruta de hidrogenación previa a desulfuración (HID) y asume que cuando menos un anillo aromático adyacente al anillo que contiene el azufre sufre una hidrogenación previa a la remoción del azufre. Adicionalmente, el anillo aromático puede ser hidrogenado posterior a la eliminación de azufre [64].

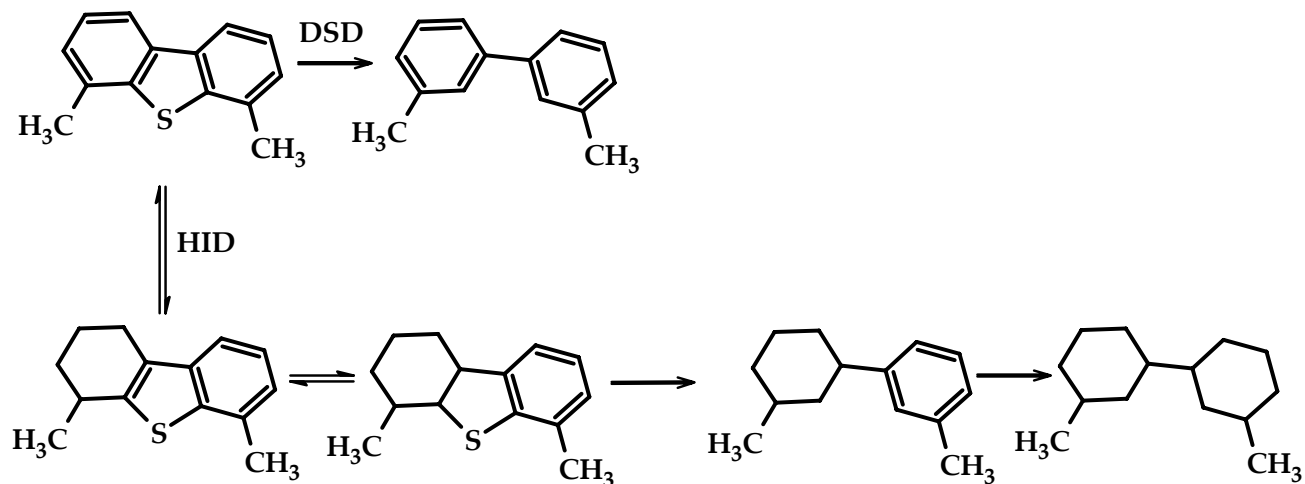
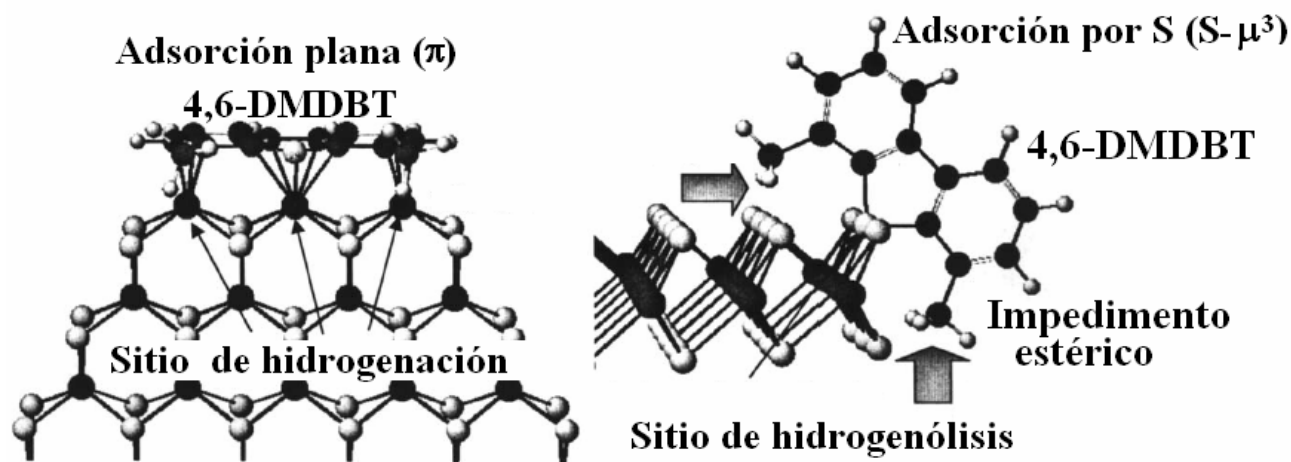


Fig. 2.7. Esquema de reacción de HDS para 4,6-DMDBT.

Algunos autores proponen que hay dos tipos de sitios diferentes en donde ocurren las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Kabe y col. [65, 66] propusieron que el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT son adsorbidos en la superficie del catalizador a través de los electrones  $\pi$  de los anillos aromáticos con mayor fuerza que en el caso del DBT y que la ruptura del enlace C-S de los DBTs se encuentra afectada por impedimento estérico de los grupos metilo en posiciones 4 y 6. Por medio de cálculos teóricos de la conformación y propiedades electrónicas de algunos compuestos azufrados y sus intermediarios, Ma y col. [67, 68] demostraron que el mecanismo de hidrogenación favorece la desulfuración de compuestos refractarios al disminuir el impedimento estérico de los grupos metilo y al aumentar la densidad electrónica en el átomo de azufre de los compuestos azufrados. Debido a que la desulfuración de algunos compuestos azufrados ocurre predominantemente por el mecanismo de HID, la inhibición por los compuestos aromáticos a la HDS de compuestos refractarios al competir por los mismos sitios de HID se hace más fuerte en HDS profunda [69]. El H<sub>2</sub>S producido a partir de los compuestos reactivos en las primeras etapas de la reacción es otro de los principales inhibidores para la HDS de compuestos refractarios [70, 71]. Por medio de cálculos teóricos y simulación computacional de los sitios activos en la superficie del catalizador y su interacción con los compuestos azufrados



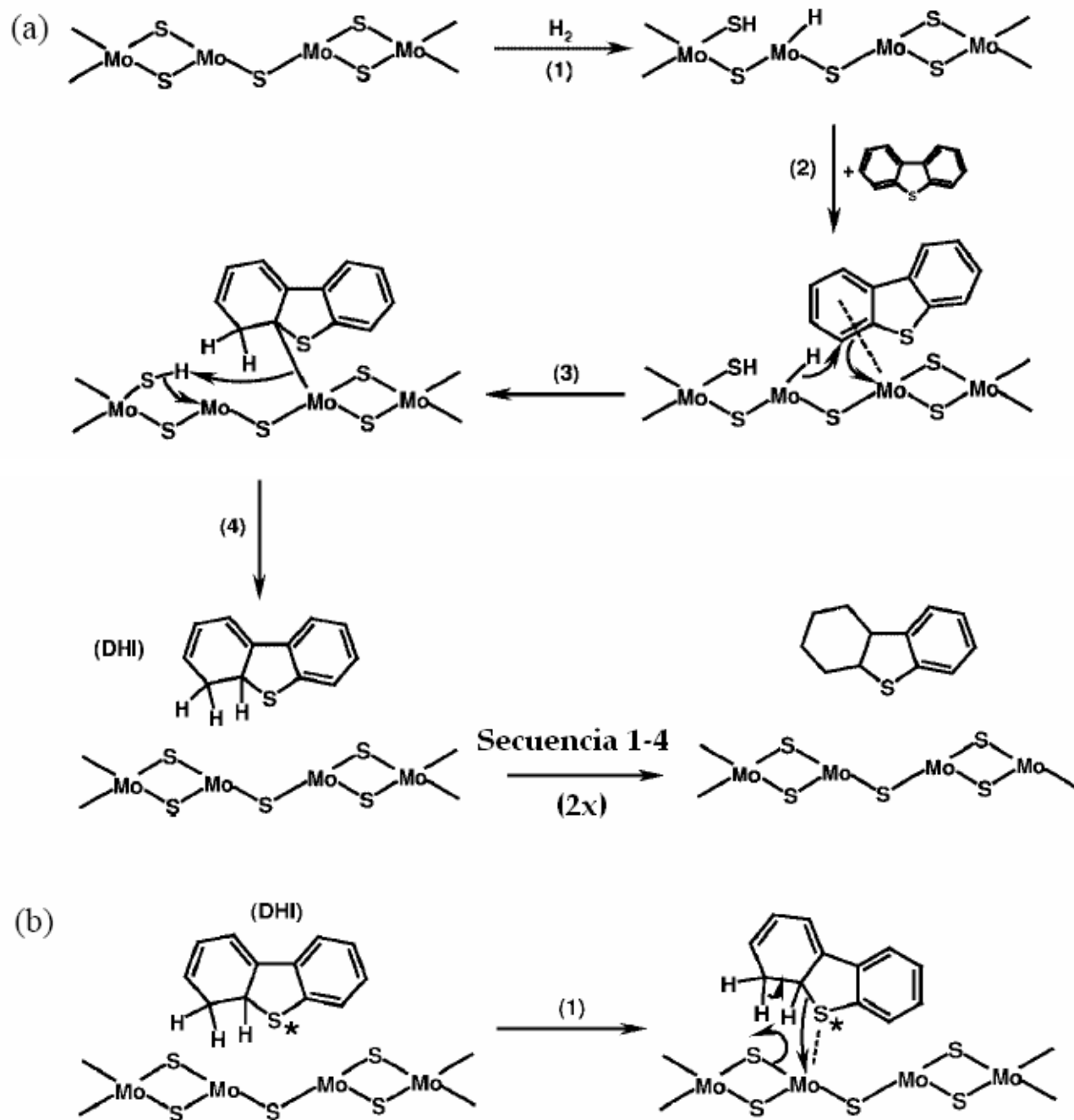
se han propuesto dos tipos de patrones de quimisorción del 4,6-DMDBT en  $\text{MoS}_2$ ; la adsorción plana ( $\pi$ ) y la adsorción de tipo S- $\mu^3$  (Fig. 2.8.). Cálculos semiempíricos se han llevado a cabo para ilustrar la diferencia en los patrones de quimisorción entre DBT y 4,6-DMDBT. Ambas moléculas pueden interactuar bien por quimisorción plana con el plano  $30\bar{3}0$  del cristal de  $\text{MoS}_2$ . La quimisorción de 4,6-dialquildibenzotiofenos es diferente que para DBT, ya que la adsorción S- $\mu^3$  se dificulta debido a impedimento estérico de los grupos alquilo en dichas posiciones. Es de esperarse que dicho impedimento estérico aumente con el tamaño de los grupos alquilo. Milenkovic y col. [72] sintetizaron varias especies de alquildibenzotiofenos con grupos voluminosos en las posiciones 4 y 6 y analizaron su comportamiento frente a catalizadores  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en un reactor batch, demostrando que su reactividad se relaciona con el impedimento estérico cerca del átomo de azufre.

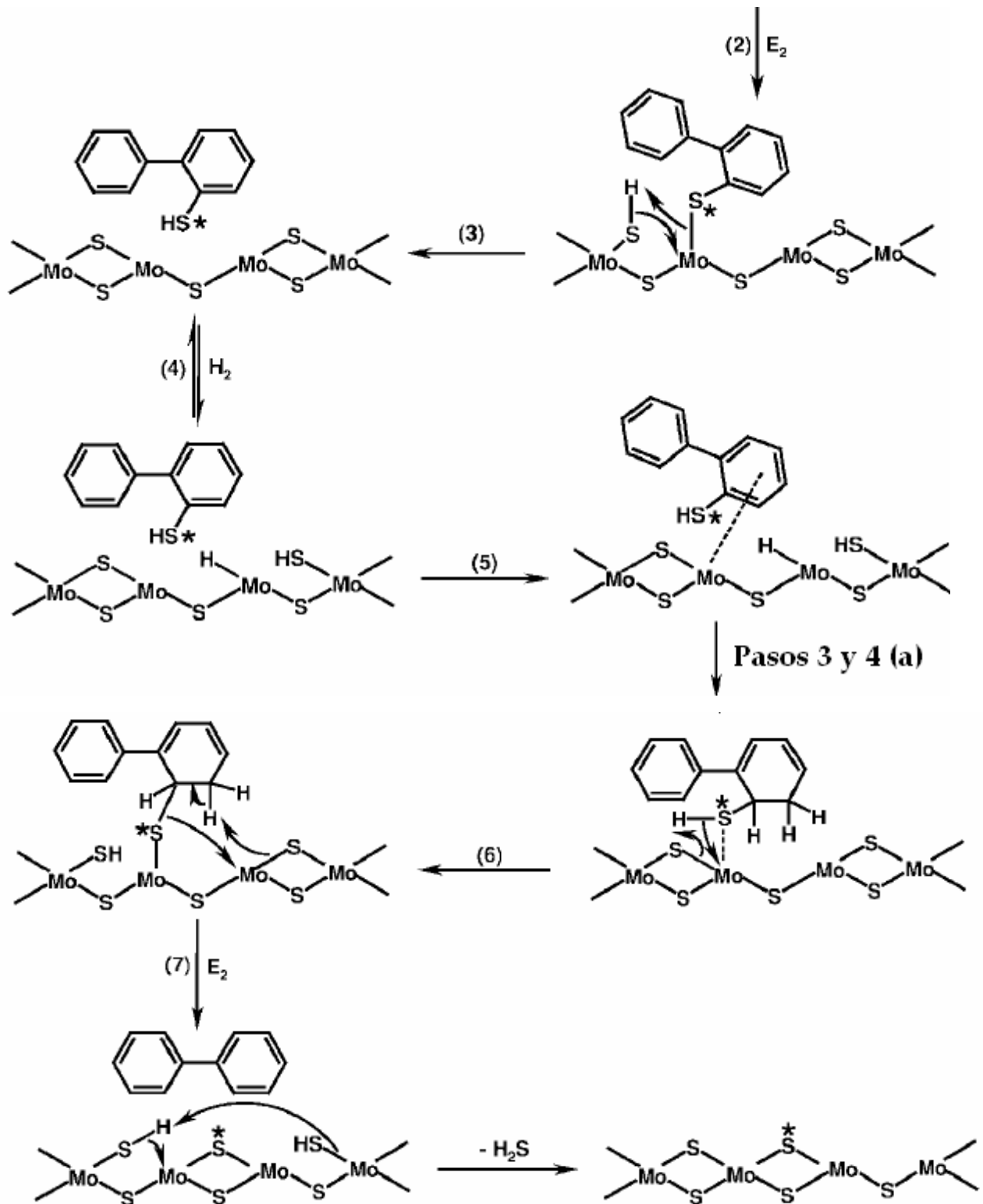


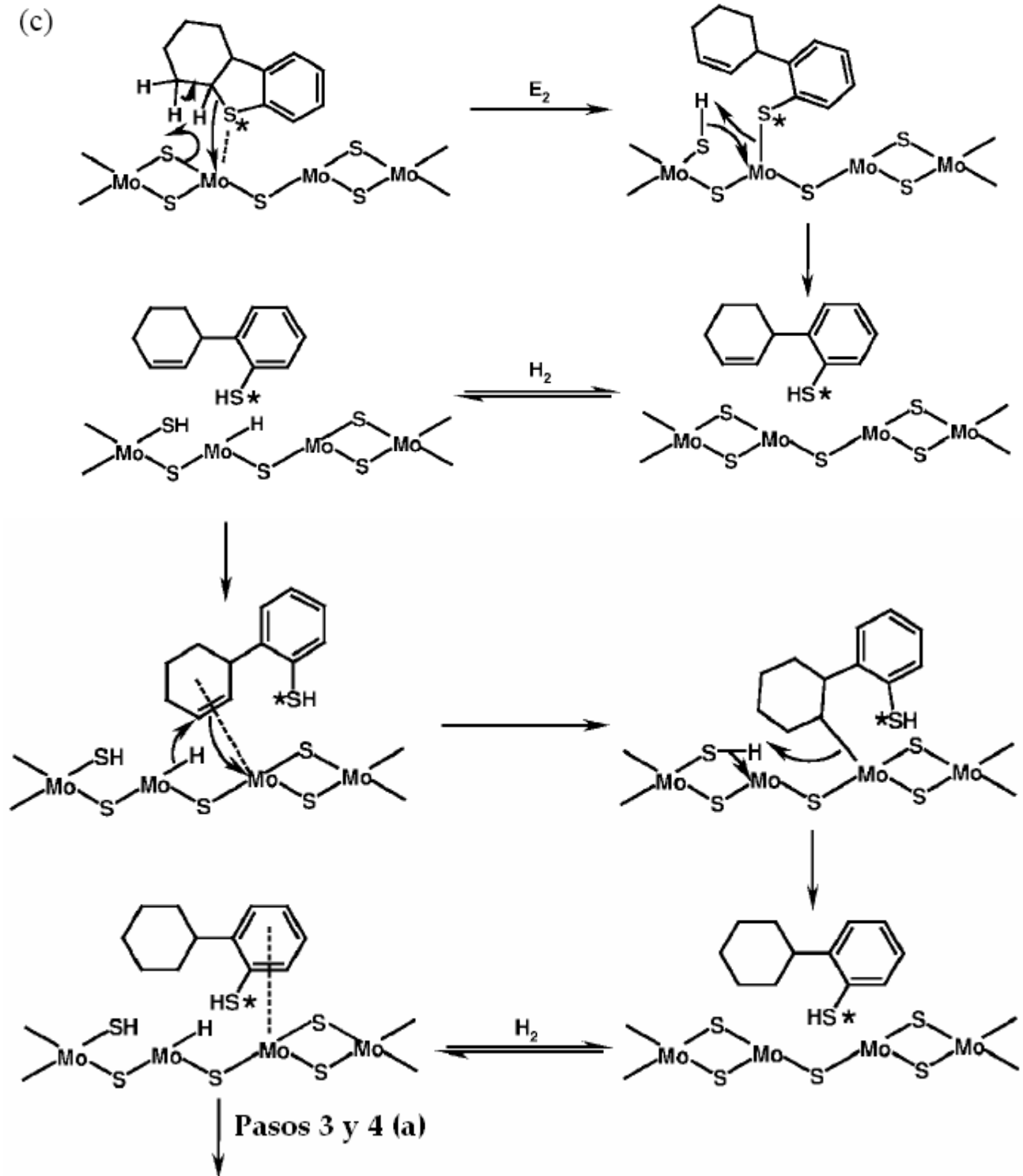
*Fig. 2.8. Conformaciones para la adsorción de 4,6-DMDBT en los sitios de hidrogenación e hidrogenólisis [65].*

Mijoin y col. [73] proponen un mecanismo detallado para la HDS de DBT, el cual se presenta en la fig. 2.9. Con propósitos de simplificación, se representa el centro catalítico como una vacancia de azufre asociada a dos átomos de Mo y un anión de azufre adyacente [74, 75]. En este caso no se considerará la segunda vacancia necesaria para adsorber las moléculas por enlaces  $\pi$  de uno de los anillos bencénicos. En la secuencia (a) se describe la

hidrogenación del DBT para obtener uno de los dihidrointermediarios (DHDBT). Tomando en consideración ambos, cálculos teóricos [76] y modelos cinéticos [75], así como resultados experimentales [77, 78] se asume que el primer paso de la reacción es la disociación heterolítica del  $H_2$  en la cual el protón se adsorbe en un anión de azufre y el hidruro en un átomo de Mo coordinativamente insaturado. El segundo paso es la adsorción del DBT a través de sus anillos aromáticos en la misma vacancia de S (la posición de coordinación libre del segundo átomo de Mo). Este proceso polariza a los electrones del anillo aromático y hace posible la adición de un H con carácter de hidruro [75] (paso 3). Este paso es seguido por la adición de un protón adsorbido en el anión de S y el DHDBT puede desorberse. Si el DHDBT se readsorbe en un centro donde hay  $H_2$  disponible, la ruta de HID puede proceder mediante la formación del tetrahydro- y, eventualmente, el hexahidrointermediario. Si el DHDBT sigue adsorbido en el mismo centro donde no hay más  $H_2$  disponible o si se adsorbe en otro centro de características similares, el proceso de DSD puede ocurrir (b). Después de la adsorción del DHDBT (a través del átomo de S), la ruptura del enlace C-S con la restitución de la aromaticidad puede ocurrir (paso 2 (b)). Después, el intermediario tiofenol puede desorberse (paso 3) y debe readsorberse a través del anillo aromático con el grupo SH en un centro donde hay  $H_2$  disociado disponible (paso 5). Después de la hidrogenación del enlace doble relacionado con el grupo SH, el nuevo intermediario puede readsorberse por el S en un centro sin  $H_2$  (paso 6) y la segunda ruptura del enlace C-S puede ocurrir (paso 7). El centro sin  $H_2$  se recupera después de la desorción de  $H_2S$ . De acuerdo con este esquema, el átomo de azufre que es removido no es aquel que proviene de la molécula orgánica, sino un átomo presente inicialmente en el catalizador [79]. En la sección (c) se presenta una posible secuencia de reacción para la transformación del HHDBT a ciclohexilbenceno (CHB). En este esquema se propone primero una ruptura del enlace C-S en el lado del anillo saturado y después la ruptura del enlace C-S para eliminar el grupo SH del anillo e involucra los mismos pasos elementales que (a) y (b).







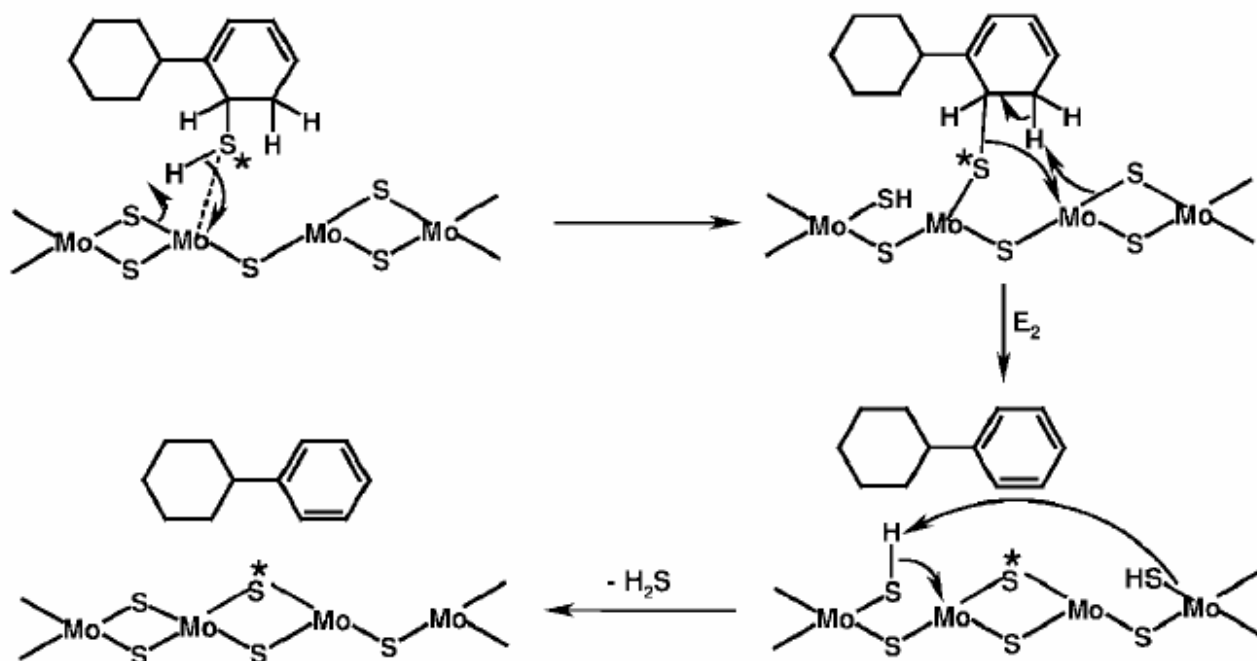


Fig. 2.9. HDS de DBT en un catalizador de MoS<sub>2</sub>. Mecanismo de HID (a); Mecanismo de DSD (b). Átomo de S que proviene de la molécula orgánica (\*) [73].

Tomando como base este mecanismo, Bataille y col. [74] realizaron un estudio del mecanismo de reacción de HDS de algunos compuestos de tipo alquildibenzotiofenos, en el cual proponen distintos efectos, además del impedimento estérico antes mencionado, que pueden producir los metilos en posiciones 4 y 6:

- Efecto sobre la adsorción del 4,6-DMDBT. Debido a que la presencia de los metilos sólo afecta la ruta de DDS y ambas rutas tienen un intermediario común, se plantea que ni la adsorción del reactivo ni la formación del DHDMDBT son los pasos afectados, pero probablemente la primera ruptura del enlace C-S sí lo es. Al observar el mecanismo de hidrogenólisis para el DBT (fig. 2.9.) se puede ratificar porqué la presencia de metilos en posiciones 4 y 6 altera la reactividad de su derivado alquilado (4,6-DMDBT).
- Efectos electrónicos sobre la labilidad del protón que participa en la hidrogenólisis del enlace C-S. Como se muestra en la figura 2.10, un protón, además del S, debe estar en contacto con el catalizador para poder llevar a cabo la reacción de eliminación, lo cual se dificulta cuando hay un grupo metilo en posición 4. Aunado a esto, en el caso del

4,6-DMDBT sólo hay un protón disponible (en lugar de 2 como en el caso del DBT), que además es menos ácido, por lo tanto la eliminación es menos favorecida.

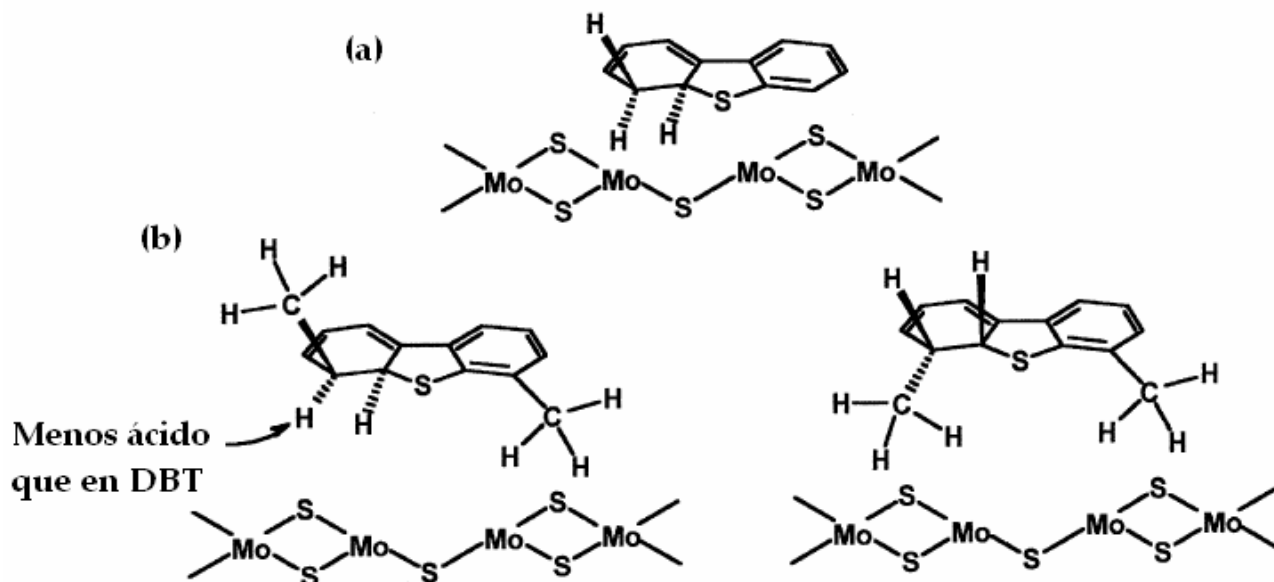


Fig. 2.10. Acercamiento de los intermediarios de DBT (a) y 4,6-DMDBT (b) al centro catalítico [74].

## 2.4 Referencias

- [1] H. Topsøe, S. Clausen, F. E. Massoth, *HIDrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
- [2] T. C. Ho, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **30** (1988) 117.
- [3] R. Prins, V. H. J. de Beer, G. A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **31** (1989) 1.
- [4] R. Prins, *Adv. Catal.* **46** (2002) 399.
- [5] A. Stanislaus, B. H. Cooper, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **36** (1994) 75.
- [6] I. Mochida, K. H. Choi, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **47** (2004) 145.
- [7] S. Eijbouts, *Appl. Catal. A.* **158** (1997) 53.
- [8] R. R. Chianelli, M. Daage, M. J. Ledoux, *Adv. Catal.* **40** (1994) 177.
- [9] G. C. A. Schuit, B. C. Gates, *AIChE J.* **19** (1973) 417.
- [10] F. E. Massoth, *Adv. Catal.* **27** (1978) 265.
- [11] F. E. Massoth, *J. Catal.* **36** (1975) 164.
- [12] H. Kraus, R. Prins, *J. Catal.* **164** (1996) 260.
- [13] N. S. Chiu, S. H. Bauer, M. F. L. Johnson, *J. Catal.* **89** (1984) 226.
- [14] T. G. Parham, R. P. Merrill, *J. Catal.* **85** (1984) 295.

- [15] B. S. Clausen, B. Lengeler, H. Topsøe, *Polyhedron* **5** (1986) 199.
- [16] S. Kasztelan, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 1503.
- [17] M. Adachi, C. Contescu, J. A. Schwarz, *J. Catal.* **162** (1996) 66.
- [18] N. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* **75** (1982) 354.
- [19] X. Gao, Q. Xin, *Catal. Lett.* **18** (1993) 409.
- [20] T. G. Parham, R. P. Merrill, *J. Catal.* **85** (1984) 295.
- [21] B. S. Clausen, B. Lengeler, R. Candia, J. Als-Nielsen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90** (1981) 1249.
- [22] R. Dickinson, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923) 1466.
- [23] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. Bonnelle, *Appl. Catal.* **13** (1984) 127.
- [24] Y. Sakashita, T. Yoneda, *J. Catal.* **185** (1999) 487.
- [25] H. Topsøe and B. S. Clausen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26** (1984) 395.
- [26] M. Daage and R. R. Chianelli, *J. Catal.* **149** (1994) 414.
- [27] R. J. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuiiver, *J. Catal.* **23** (1971) 228.
- [28] A. L. Farragher, P. Cossee, *Proc. 5th Int. Congress on Catalysis* (J.W. Hightower, Ed.), Elsevier, Amsterdam, (1973) 1301.
- [29] B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **88** (1979) 979.
- [30] P. Ratnasamy, S. Sivasanker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **22** (1980) 401.
- [31] N. Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* **84** (1983) 386.
- [32] H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *J. Catal.* **68** (1981) 433.
- [33] C. Wivel, R. Candia, B. S. Clausen, S. Mørup, H. Topsøe, *J. Catal.* **68** (1981) 453.
- [34] C. Wivel, B. S. Clausen, R. Candia, S. Mørup, H. Topsøe, *J. Catal.* **87** (1984) 497.
- [35] O. Sørensen, B. S. Clausen, R. Candia, H. Topsøe, *Appl. Catal.* **13** (1985) 363.
- [36] M. W. J. Crajé, S. P. A. Louwers, V. H. J. de Beer, R. Prins, A. M. van der Kraan, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 5445.
- [37] R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N. Y. Topsøe, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93** (1984) 763.
- [38] J.A.R Van Veen, E. Gerkema, A. M. Van der Kraan, A. Knoester, *J. Chem. Soc. Commun.* (1987) 1684.
- [39] J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* **13** (1992) 1.
- [40] H. Topsøe, B. S. Clausen, N. Y. Topsøe, J. Hyldtoft, J. K. Nørskov, *Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* **38** (1993) 638.
- [41] S. Harris, R. R. J. Chianelli, *J. Catal.* **86** (1984) 400.
- [42] S. Harris, R. R. J. Chianelli, *J. Catal.* **98** (1986) 17.
- [43] T. S. Smit, K. H. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **212** (1993) 525.
- [44] T. S. Smit, K. H. Johnson, *J. Mol. Catal.* **91** (1994) 207.
- [45] T. S. Smit, K. H. Johnson, K.H., *Catal. Lett.* **28** (1994) 361.
- [46] T. A. Pecoraro, R. R. J. Chianelli, *J. Catal.* **67** (1981) 430.



- [47] J. P. R. Vissers, C. K. Groot, E. M. Van Oers, V. H. J. De Beer, R. Prins, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93** (1984) 813.
- [48] M. J. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini, P. J. Panissod, *J. Catal.* **102** (1986) 275.
- [49] R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, T. R. Halbert, V. H. Pan, E. I. Stiefel, *J. Catal.* **86** (1984) 226.
- [50] M. Lacroix, N. Boutarfa, C. Guillard, M. Vrinat, M. Breyse, *J. Catal.* **120** (1989) 473.
- [51] S. Eijsbouts, V. J. H. De Beer, R. Prins, *J. Catal.* **109** (1988) 217.
- [52] S. Eijsbouts, V. J. H. De Beer, R. Prins, *J. Catal.* **127** (1991) 619.
- [53] C. Sudhakar, S. Eijsbouts, V. J. H. De Beer, R. Prins, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **96** (1987) 885.
- [54] S. Eijsbouts, C. Sudhakar, V. J. H. De Beer, R. Prins, *J. Catal.* **127** (1991) 605.
- [55] H. Topsøe, B. S. Clausen, N. Y. Topsøe, J. K. Nørskov, C. V. Ovesen, C. J. H. Jacobsen, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **104** (1995) 283.
- [56] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **89** (1984) 807.
- [57] B.S. Clausen, W. Niemann, P. Zeuthen, H. Topsøe, *Prep. Div. Petrol., Am. Chem. Soc.* **35** (1990) 208.
- [58] S.P.A. Louwers, R. Prins, *Prep. Div. Petrol., Am. Chem. Soc.* **35** (1990) 211.
- [59] M.J. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini, P. Panissod, *J. Catal.* **96** (1985) 189.
- [60] R.R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat, *Appl. Catal. A* **227** (2002) 83.
- [61] H. Topsøe, B.S. Clausen, N.Y. Topsøe, E. Pedersen, W. Niemann, A. Müller, H. Bögge, B. Lengeler, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1** (1987) 2157.
- [62] J. Mijoin, V. Thévenin, N. Garcia Aguirre, H. Yuze, J. Wang, W.Z. Li, G. Pérot, J.L. Lemberon, *Appl. Catal. A* **180** (1999) 95.
- [63] R.R. Chianelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26** (1984) 361.
- [64] D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.*, **42** (1998) 345.
- [65] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B* **41** (2003) 207.
- [66] T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, *Appl. Catal. A* **97** (1993) L1.
- [67] X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 748.
- [68] X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, *Energy Fuels* **9** (1995) 33.
- [69] H. Farag, K. Sakanishi, I. Mochida, D.D. Whitehurst, *Energy Fuels* **13** (1999) 449.
- [70] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem.* **33** (1994) 218.
- [71] T. Isoda, X. Ma, S. Nagao, I. Mochida, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **38** (1995) 25.
- [72] A. Milenkovic, M. Macaud, E. Schulz, T. Koltai, D. Loffreda, M. Vrinat, M. Lemaire, *C.R. Acad. Sci.*, **3** (2000) 459.
- [73] J. Mijoin, G. Pérot, F. Bataille, J. L. Lemberon, M. Breyse, S. Kasztelan, *Catal. Lett.* **71** (2001) 139.
- [74] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, *J. Catal.* **191** (2000) 409.
- [75] S. Kasztelan, D. Guillaume, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 203.

- [76] A. B. Anderson, Z. Y. Al-Saigh, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 803.
- [77] C. Thomas, L. Vivier, J. L. Lemberon, S. Kasztelan, G. Pérot, *J. Catal.* **167** (1997) 1.
- [78] E. J. M. Hensen, G. M. H. J. Lardinois, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen, *J. Catal.* **187** (1999) 95.
- [79] T. Kabe, W. Qian, W. Wang, A. Ishihara, *Catal. Today* **29** (1996) 197.

# 3

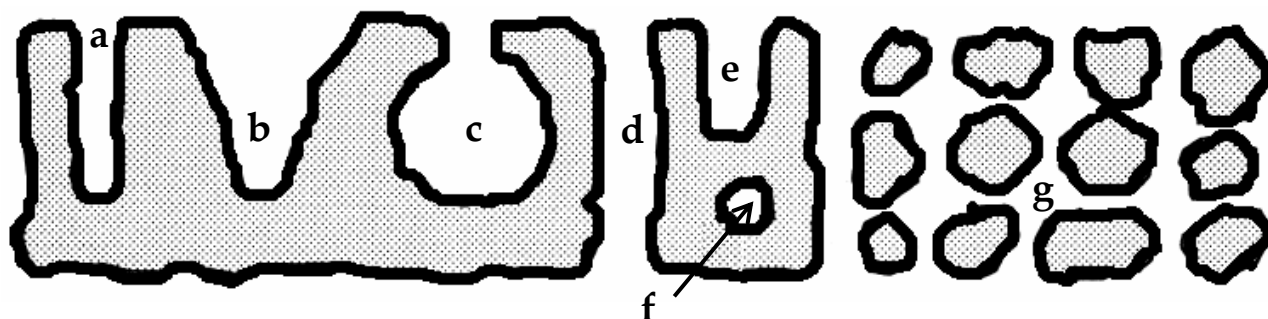
---

## Materialēs Mesozestructurados y su Aplicación como Soportes Catalíticos

---

### 3.1 Materiales porosos

Un material poroso es aquel que contiene cavidades, canales o intersticios. La importancia científica y tecnológica de estos materiales radica en la gran diversidad de aplicaciones que ofrece la presencia de espacios vacíos con dimensiones controlables a escala atómica, molecular o nanométrica. Según la definición de la IUPAC, los poros pueden clasificarse en tres tipos de acuerdo con su tamaño; microporos ( $< 2$  nm), mesoporos (de 2 a 50 nm) y macroporos ( $> 50$  nm) [1]. Los poros pueden tener formas regulares o, más comúnmente, irregulares como se ilustra en la fig. 3.1.



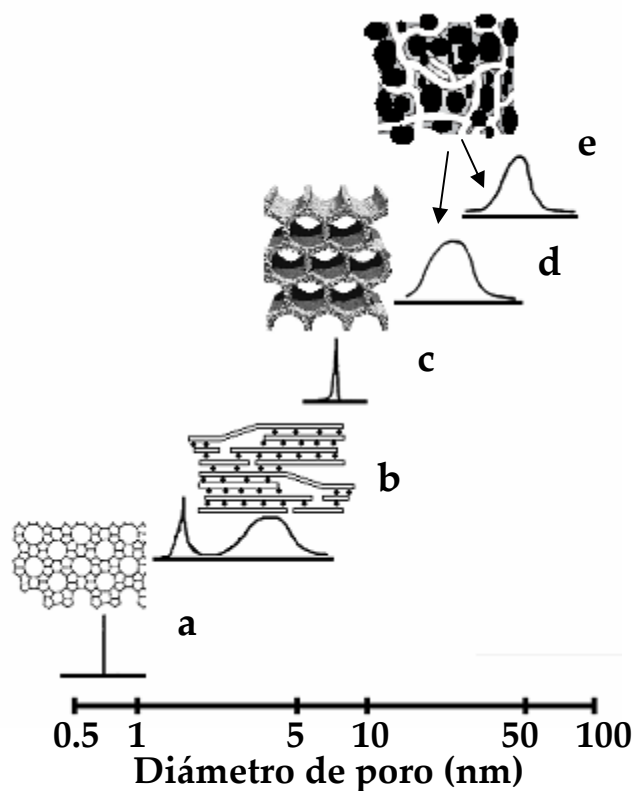
*Fig. 3.1. Poros con formas distintas. Cilindro (a); embudo (b); tintero (c); poro abierto (d); poro ciego (e); poro cerrado (f) y red porosa (g) [2].*

Sin duda, los materiales porosos más conocidos son los aluminosilicatos cristalinos con estructura tridimensional abierta denominados zeolitas, los cuales presentan tamaños de poro sumamente uniformes y pueden ser de origen natural o sintético. Desde hace aproximadamente 60 años, la investigación enfocada en la síntesis de estas mallas moleculares ha dado como resultado que hoy en día existan más de 150 tipos de estructuras de zeolitas sintéticas [3], las cuales presentan distintas composiciones, estructuras cristalinas y tamaños de poro. Debido a su distribución de poros tan uniforme, estos materiales cristalinos tienen la capacidad de separar moléculas con base en su tamaño y de llevar a cabo reacciones catalíticas en el interior de los poros. Sin embargo, las zeolitas y los zeotipos (mallas moleculares similares a las zeolitas pero compuestas por elementos distintos al Si y Al), presentan una estructura microporosa por lo que sus aplicaciones en catálisis se limitan a procesos que comprenden moléculas relativamente pequeñas.

A partir de la crisis de petróleo en los años 70 y debido a la creciente conciencia en cuanto a aspectos ambientales, se hizo evidente la necesidad de rediseñar algunos procesos industriales con el fin de evitar el uso de sustancias dañinas y la generación de desechos tóxicos. El reemplazo de los catalizadores homogéneos por catalizadores sólidos se convirtió en uno de los pasos clave en el desarrollo de procesos ecológicos para refinación de petróleo y producción de químicos. Uno de los objetivos que se planteó en esa época fue el de obtener materiales con poros uniformes más grandes que los de las zeolitas, con el fin de permitir el flujo de moléculas voluminosas dentro de la red [4].

La dificultad para sintetizar zeolitas con canales y cavidades más grandes trajo consigo el surgimiento de un nuevo grupo de materiales denominados “arcillas pilareadas” (PILCs) [5], las cuales presentan una estructura en capas con pilares (*i.e.* Al, Fe, Ti, Zr, entre otros) insertados en la región intralamelar a manera de crear espacios definidos o poros. Sin embargo, estas estructuras presentan una baja estabilidad y una distribución del tamaño de los poros muy heterogénea, además de seguir siendo esencialmente microporosas [6].

La síntesis del primer material mesoporoso ordenado fue detallada en 1969 por medio de una patente [7], sin embargo por falta de análisis, las cualidades sobresalientes de este material no fueron reconocidas y dicha malla molecular sólo quedó descrita como “una sílice de baja densidad obtenida por hidrólisis de un tetraalquil silicato en presencia de un tensoactivo catiónico” [7].



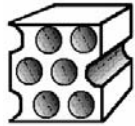
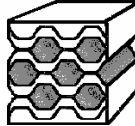
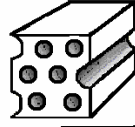
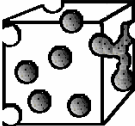
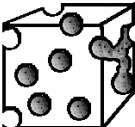
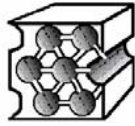

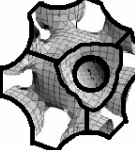
**Fig. 3.2.** Ejemplos de materiales con distintos tamaños y distribuciones de poros: Zeolita (a); PILC (b); material mesoporoso ordenado (c); gel poroso (d) y vidrio poroso (e). Adaptado de [8].

Fue hasta 1992 cuando científicos de Mobil Oil Corporation reportaron la síntesis de una familia de materiales mesoporosos ordenados con una distribución de tamaño de poros uniforme y con área específica y volumen de poro elevados, los *M41S* [9, 10]. Dichas mallas moleculares fueron obtenidas mediante la hidrólisis y condensación de precursores inorgánicos (proceso sol-gel) en presencia de micelas de surfactante, las cuales actúan como agentes directores de estructura. A diferencia de las zeolitas, estos materiales (y en general, la mayoría de los materiales mesoporosos de sílice pura) no tienen un orden a nivel atómico o cristalinidad en las paredes de sílice, sin embargo presentan un orden en cuanto a la disposición espacial de los poros. La familia de los *M41S* está conformada por materiales con diversas estructuras, las cuales reproducen la fase del cristal líquido que forman las micelas de la plantilla correspondiente; hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) y lamelar (MCM-50). Estas mallas moleculares representan el primer ejemplo de materiales mesoporosos cuyas propiedades físicas pueden ser diseñadas mediante el control de las condiciones de síntesis, resultando en un gran número de aplicaciones en catálisis, separación y adsorción.

Ciertamente, el descubrimiento de los materiales MCM representa un gran avance en la ciencia e ingeniería de materiales y a partir de entonces ha habido un progreso significativo en el desarrollo de nuevos sólidos mesoestructurados basados en mecanismos de plantilla similares. Dependiendo de las condiciones de síntesis, el precursor de sílice y el tipo de surfactante se pueden sintetizar otros materiales mesoporosos (*i.e.* HMS, MSU, KIT, SBA, entre otros) con características diferentes a los MCM, como se ilustra en la tabla 3.1.

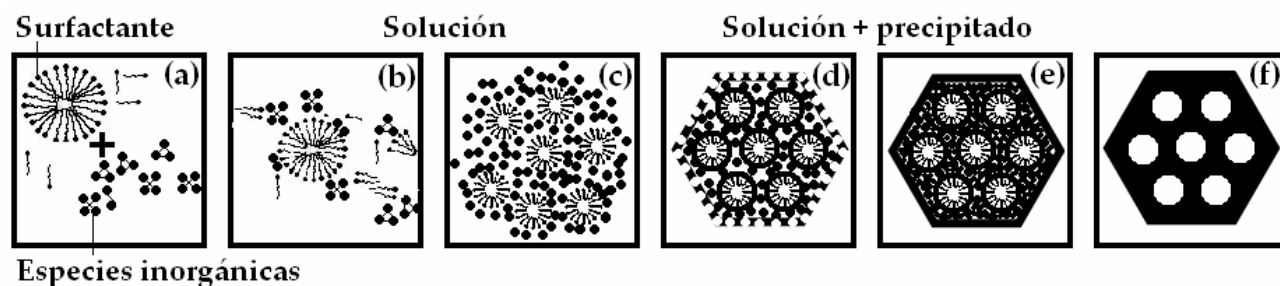
En general, el diámetro de poro de los materiales mesoestructurados puede modularse en un intervalo de 2 a 30 nm mediante la elección del surfactante (plantilla), controlando las condiciones de reacción y agregando aditivos como codisolventes, sales inorgánicas o agentes ensanchadores.

**Tabla. 3.1.** Silicatos mesoestructurados sintetizados utilizando plantillas de surfactantes.

Nombre de la mesofase	Precursor de SiO <sub>2</sub>	Plantilla (surfactante)	Condiciones de reacción	Año y ref.	D <sub>p</sub> (nm)	Modelo estructural
MCM-41 <i>Mobil Composition of Matter</i>	Silicato de sodio	Halogenuros de alquil-trimetil amonio	373 K, x días Medio básico	1991 [9, 10]	2-10	
FSM-16 <i>Folded Sheet Material</i>	Kanemita	Halogenuros de alquil-trimetil amonio	T <sub>amb</sub> , 6 h Medio básico	1994 [11]	2-10	
MSU-H <i>Michigan State University</i>	TEOS	EO <sub>n</sub>	T <sub>amb</sub> , x días Medio neutro	1995 [12]	2-15	
HMS <i>Hexagonal Mesoporous Silica</i>	TEOS	Aminas primarias	T <sub>amb</sub> , 18 h Medio ácido/básico	1995 [13]	2-10	
KIT-1 <i>Korea Advanced Institute of Science and Technology</i>	Sílice coloidal	Halogenuros de alquil-trimetil amonio	373 K, x días, EDTA Medio básico	1996 [14]	2-10	
SBA-15  SBA-16 <i>Santa Barbara Amorphous</i>	TEOS	EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub>  EO <sub>106</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>106</sub>	Síntesis térmica, 24 h Medio ácido	1998 [15, 16]	5-30	 
FDU-1 <i>Fudan University</i>	TEOS	EO <sub>39</sub> BO <sub>47</sub> EO <sub>39</sub>	T <sub>amb</sub> , 24 h Medio ácido	2001 [17]	10-15	

### 3.2 Mecanismo de síntesis de materiales mesoporosos

En términos generales, la mayoría de los métodos sintéticos para la formación de materiales mesoporosos inorgánicos se basan en la organización de plantillas orgánicas, alrededor de las cuales se puede condensar el precursor inorgánico. En la figura 3.3 se ilustra la ruta principal para la obtención de materiales mesoporosos.



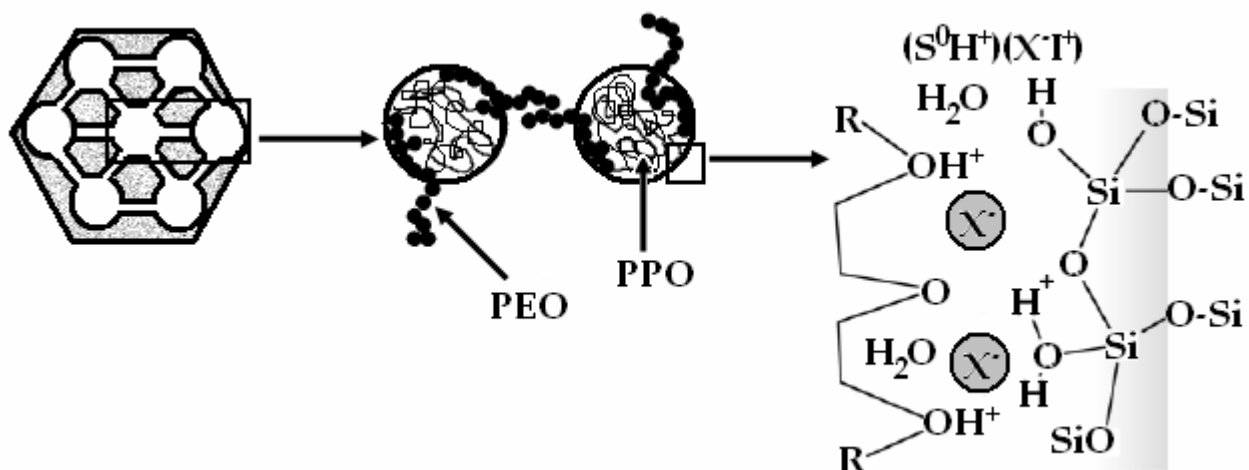
*Fig. 3.3. Ruta de "autoensamble cooperativo" para la obtención de materiales de sílice mesoestructurada con estructura hexagonal. Adaptado de [18].*

Este mecanismo propuesto por Stucky y col. [19, 20] es el más aceptado actualmente y se establece con base en las interacciones entre silicatos y surfactantes para formar composites mesoestructurados. Los polianiones de silicato interactúan con los surfactantes por medio de fuerzas coulómbicas (Fig. 3.3 (b)). Dichos silicatos en la interfase se polimerizan y se entrecruzan, provocando un mayor cambio en la densidad de carga de las capas inorgánicas (Fig. 3.3 (c)). A medida que procede la reacción, los arreglos del surfactante y la densidad de carga entre especies orgánicas e inorgánicas producen influencias mutuas, gobernando el proceso de ensamble. La mesofase resultante (Fig. 3.3 (e)) es el arreglo con la menor energía interfacial [18-20].

El mecanismo de formación del SBA-15, templado por surfactantes no-iónicos, fue investigado por Goldfarb y col. [21, 22] por medio de diversas técnicas *in situ*. Se encontró que existe una transformación continua de micelas esferoidales en micelas elongadas. Posteriormente, estas micelas en forma de hilo forman agregados con dimensiones similares a las encontradas en la mesofase de sílice resultante. La elongación de las micelas



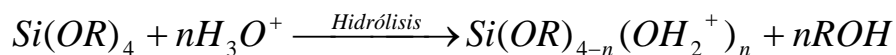
es consecuencia de una reducción en la polaridad y contenido de agua entre las micelas debido a la adsorción y polimerización de las especies de silicato. Previo al tratamiento hidrotérmico, la mayoría de las cadenas de PEO se insertan en las redes de silicatos, lo cual genera los microporos observados al remover la plantilla (Fig. 3.4).



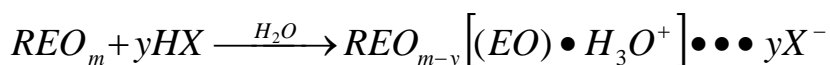
**Fig. 3.4.** Representación de la generación de microporos en el SBA-15 e interacciones en la interfase sílice (I)/surfactante (S) en presencia de un ácido (HX). Adaptado de [23, 24].

Dentro de este esquema general de síntesis, existen distintos mecanismos mediados principalmente por las diferentes interacciones (*i.e.* electrostáticas, Van der Waals, puentes de H, entre otras) que se pueden establecer entre el surfactante, la entidad inorgánica y el disolvente. Stucky y col. [19, 20] proponen cuatro rutas sintéticas principales, las cuales son;  $S^+I^-$ ,  $S^-I^+$ ,  $S^+X^-I^+$ , y  $S^-X^+I^-$ , donde  $S^+$  = cationes del surfactante,  $S^-$  = aniones del surfactante,  $I^+$  = cationes del precursor inorgánico,  $I^-$  = aniones del precursor inorgánico,  $X^+$  = contraiones catiónicos y  $X^-$  = contraiones aniónicos. Zhao y col. [16] postularon que el ensamblaje de sílice mesoporosa dirigido por surfactantes no iónicos como los polímeros de tres bloques en medio ácido, ocurre mediante una interacción de tipo  $(S^0H^+)(X^-I^+)$ , la cual se ilustra en la figura 3.4 y se detalla a continuación.

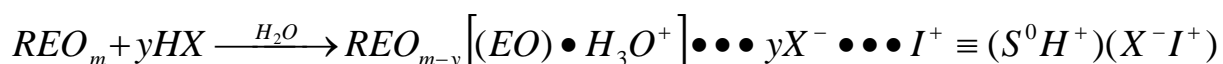
El primer paso de la síntesis de materiales mesoestructurados a partir de polímeros de tres bloques (i.e. SBAs) consiste en la hidrólisis del precursor de sílice (alcoxisilano) seguido de una oligomerización parcial:



En medio ácido, la parte polar del surfactante (EO) se asocia con iones hidronio:



donde R= PPO y X= Cl, Br, NO<sub>3</sub>, entre otros. Se propone que las unidades EO con carga asociada y las especies catiónicas de sílice se ensamblan mediante una combinación de fuerzas electrostáticas, puentes de hidrógeno e interacciones de Van der Waals:



### 3.3. Materiales mesoestructurados en catálisis

Uno de los principales aspectos que se debe tomar en cuenta para la aplicación de un material en la industria es su estabilidad (térmica, hidrotérmica y mecánica) a las condiciones críticas que prevalecen en los procesos a gran escala. Generalmente, los polvos son comprimidos, y deben resistir condiciones de reacción y regeneración extremas. Los materiales de la familia de los M41S se colapsan cuando se comprimen mecánicamente y presentan una baja estabilidad hidrotérmica debido a que los silicatos que conforman sus delgadas paredes se hidrolizan en presencia de agua hirviendo o vapor [6]. La estabilidad estructural de los materiales de sílice mesoporosa puede mejorarse al aumentar el espesor de pared o el orden local de las paredes amorfas [25]. También se ha reportado que la modificación de materiales de tipo MCM de sílice con heteroátomos como Al tiene como resultado una mejora en la estabilidad hidrotérmica y mecánica [6].

Desde su descubrimiento en 1998, el material SBA-15 ha llamado la atención en cuanto a su aplicación como soporte catalítico debido a su geometría bien definida, área específica elevada, que permite tener una alta concentración de sitios activos por gramo de

material, y diámetro de poros que puede ser ajustado en un intervalo de 5 a 30 nm, permitiendo el alojamiento de reactivos y productos voluminosos en su interior y facilitando los procesos de transferencia de materia [15, 16]. Debido a sus paredes gruesas, con espesores de 3 a 6 nm, este material posee una gran resistencia mecánica. Chytil y col. [26] reportaron que a presiones tan altas como 191 MPa, el 60 % de la estructura del SBA-15 permanece intacta. Este resultado es relevante con respecto a las condiciones industriales para la fabricación de *pellets*, ya que éstas se obtienen comúnmente a presiones en el intervalo de 10 a 400 MPa [26]. Adicionalmente, el material SBA-15 presenta una estabilidad térmica mucho mayor que materiales como MCM-41 o HMS, así como una estabilidad hidrotérmica superior, soportando atmósferas saturadas de humedad a 100 °C en presiones autogeneradas [6].

Los materiales de sílice mesoestructurada como tal, no son comúnmente utilizados como catalizadores; es necesaria la introducción de la función catalítica por medio de la incorporación de sitios activos en la superficie interna del material, ya sea por métodos de síntesis directa o postsintéticos.

El uso de materiales mesoporosos en catálisis ácida, vía la incorporación de Al ha recibido particular interés, junto con una amplia gama de aplicaciones que derivan de la impregnación de diversos metales. En términos de catálisis ácida, se han obtenido resultados favorables utilizando Al-MCM-41 en reacciones de alquilación de moléculas voluminosas que no se pueden llevar a cabo en ambientes restringidos como las zeolitas [27]. La incorporación de Ti o V en silicatos mesoporosos resulta en catalizadores de oxidación selectiva efectivos y de especial interés para moléculas voluminosas [28]. Más allá de la incorporación de estos elementos, una gran variedad de metales y complejos metálicos han sido estudiados con resultados promisorios en su aplicación como catalizadores.

#### **3.3.1. Materiales mesoporosos como soportes en HDS**

Corma y col. [29] prepararon catalizadores de NiMo soportados en materiales de tipo MCM-41 con el objetivo de probarlos en reacciones de hidrocraqueo. Se encontró que estos materiales fueron efectivos también para reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación, mostrando mejores resultados que los obtenidos con otros catalizadores soportados en zeolitas y/o en sílice-alúmina amorfa con la misma carga metálica. Estos resultados se atribuyeron a la presencia de un área específica mayor, mesoporos uniformes y una acidez moderada (debido a la presencia de Al). Reddy y col. [30] utilizaron aluminosilicatos de tipo MCM-41 como soportes para catalizadores con base en CoMo y los probaron en HDS de residuos de petróleo. Los resultados obtenidos mostraron que estos catalizadores presentan características favorables para su uso en HDS, sin embargo, debido a su tamaño de poro (i.e. 28 Å) estos catalizadores presentan limitaciones para tratar moléculas voluminosas como los asfaltenos. Posteriormente Chiranjeevi y col. [31] probaron catalizadores de Ni(Co)W soportados en HMS y Al-HMS en HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno y los compararon con sus análogos soportados en alúmina obteniendo una actividad catalítica sobresaliente, la cual fue atribuida a la gran dispersión de las fases activas que se logra en este tipo de soportes mesoestructurados de área elevada. Landau y col. [32] lograron depositar cargas elevadas de la fase activa (CoMo) en Al-MCM-41 por medio de ultrasonido, obteniendo catalizadores 1.7 veces más activos que el catalizador comercial en HDS de DBT. Wang y col. [33] probaron catalizadores de NiMo soportados en MCM-41 de sílice en HDS de DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT y diesel con contenido de azufre elevado, obteniendo actividades altas en todos los casos, demostrando la factibilidad de su uso como catalizadores de HDS ultraprofunda.

En nuestro grupo de investigación, se han probado distintos materiales de sílice mesoestructurada y sus derivados modificados con diferentes heteroátomos como soportes para catalizadores con base en Ni(Co)Mo(W). Se encontró que cuando se modifica el soporte MCM-41 con aluminio, aumenta la actividad de los catalizadores de NiMo con respecto a su análogo de sílice en la reacción de HDS de DBT, probablemente debido a una

mejor dispersión de la fase activa. Adicionalmente, se encontraron productos de craqueo formados en sitios ácidos por la presencia de Al en los soportes [34]. Posteriormente, se realizaron pruebas con catalizadores de NiMo en soportes de tipo MCM-41 modificada con fósforo en la reacción de HDS de DBT, obteniendo un desempeño catalítico inferior al obtenido con el catalizador convencional (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Sin embargo para 4,6-DMDBT se observó una mejora considerable en actividad catalítica con la formulación NiMo/P-MCM-41, debido a un aumento en la ruta de HID [35].

En la búsqueda de un soporte con mayor tamaño de poro y mejor resistencia, se propuso el uso de materiales SBA-16 modificada con Al [36] y Ti [37] como soportes para catalizadores de NiMo, obteniendo resultados superiores en HDS de 4,6-DMDBT que con sus análogos soportados en MCM-41, Al-MCM-41 y SBA-16 de sílice pura. En el caso de los catalizadores NiMo/Al-SBA-16 se observó un aumento en la interacción del soporte con la fase activa, con lo cual se obtuvo una mayor dispersión. Además, el carácter bifuncional del catalizador (i.e. debido a la introducción de la funcionalidad ácida por la presencia de Al) promovió la isomerización de la molécula de 4,6-DMDBT, reubicando los metilos de las posiciones 4 y 6, obteniendo, de esta manera, una mayor cantidad de especies susceptibles a desulfurarse con mayor facilidad. Para los catalizadores NiMo/Ti-SBA-16 se observó igualmente una mayor dispersión de la fase activa que la obtenida con su análogo NiMo/SBA-16 y la mejora en actividad se atribuyó a un aumento en la ruta de HID por la incorporación de Ti al soporte.

Con la finalidad de optimizar las características de los catalizadores destinados a la remoción de azufre de las moléculas más refractarias, se probó el material SBA-15, una malla molecular con poros más grandes que el MCM-41 y el SBA-16, como soporte catalítico. Como primer resultado, se obtuvo que con catalizadores de NiMo soportados en SBA-15 de sílice pura se observó un incremento en la actividad catalítica en HDS de 4, 6-DMDBT con respecto a sus análogos soportados en alúmina, MCM-41, SBA-16 y sílice amorfa, mientras que con estos últimos se obtenían actividades catalíticas muy similares

entre sí. Posteriormente, con el fin de mejorar la dispersión de las fases activas en el soporte, se procedió a modificar la superficie del SBA-15 con Al [38], Ti [39] y Zr [40]. En los tres casos se demostró que los heteroátomos incorporados funcionaron como puntos de anclaje para la fase activa, mejorando su dispersión, obteniéndose una actividad catalítica mayor que con su análogo soportado en SBA-15 de sílice pura. Adicionalmente, en el caso del soporte Al-SBA-15, la presencia de sitios ácidos promovió otras rutas de reacción como la isomerización y el craqueo. En el caso de los catalizadores soportados en Ti- y Zr-SBA-15 se observó un aumento en la capacidad hidrogenante de los catalizadores con respecto a su análogo NiMo/SBA-15.

Recientemente se realizó la síntesis de catalizadores de Ni(Co)Mo(W) soportados en SBA-15 preparados a partir de precursores de la fase activa no convencionales (i.e. heteropoliácidos de Keggin) [41]. Se demostró que dicho soporte presenta características favorables para alojar las unidades de Keggin en su interior, dando como resultado catalizadores activos en HDS de 4,6-DMDBT, siendo la combinación NiW la de mejor desempeño en toda la serie.

Tomando como base los resultados discutidos anteriormente, en el presente trabajo se propone realizar un estudio comparativo entre el soporte convencional ( $\gamma$ -alúmina) y el soporte SBA-15 para la preparación de catalizadores con base en NiW obtenidos a partir de distintos precursores (capítulo 5) y analizar el efecto de la modificación de la superficie del SBA-15 con distintos puntos de anclaje (Al, Ti y Zr) en las características de catalizadores de NiW preparados a partir de HPAs de Keggin sobre la actividad y selectividad en HDS de moléculas refractarias (capítulo 6).

#### 3.4 Referencias

- [1] J. Roquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, D. F. Ramsay, W. Sing, K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.* **66** (1994) 1739.
- [2] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* **41** (1998) 207.

- [3] Ch. Baerlocher, B. McCusker, Zürich, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6<sup>th</sup> Edition, Elsevier 2007.
- [4] P. Van Der Voort, C. Vercaemst, D. Schaubroeck, F. Verpoort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 347.
- [5] T. J. Pinnavaia, *Science* **220** (1983) 365.
- [6] T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E. F. Vansant, *Adv. Colloid Interface Sci.* **103** (2003) 121.
- [7] V. Chiola, J.E. Ritsko, C.D. Vanderpool, US Patent No. 3,556,725, 1971.
- [8] G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sánchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **102** (2002) 4093.
- [9] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710.
- [10] J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- [11] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84** (1994) 357.
- [12] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* **269** (1995) 1242.
- [13] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* **267** (1995) 865.
- [14] R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko, C.H. Shin, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 17718.
- [15] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **279** (1998) 548.
- [16] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6024.
- [17] C. Yu, Y. Yu, L. Miao, D. Zhao, *Micropor. Mesopor. Mater.* **44-45** (2001) 65.
- [18] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2821.
- [19] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature* **368** (1994) 317.
- [20] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1176.
- [21] S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1739.
- [22] S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Talmon, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 3366.
- [23] G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8** (2003) 109.
- [24] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* **17** (2001) 8328.
- [25] R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 10204.
- [26] S. Chytil, L. Haugland, E. A. Blekkan, *Micropor. Mesopor. Mater.* **111** (2008) 134.
- [27] E. Armengol, M. L. Cano, A. Corma, H. Garcia, M. T. Navarro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 519.
- [28] J. S. Beck, J. C. Vartuli, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1** (1996) 76.

- [29] A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J. B. Montón, *J. Catal.* **153** (1995) 25.
- [30] K. M. Reddy, B. Wei, C. Song, *Catal. Today* **43** (1998) 261.
- [31] T. Chiranjeevi, P. Kumar, S.K. Maity, M.S. Rana, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao, *Micropor. Mesopor. Mater.* **44-45** (2001) 547.
- [32] M. V. Landau, L. Vradman, M. Herskowitz, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Catal.* **201** (2001) 22.
- [33] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, P. Yao, *J. Catal.* **210** (2002) 319.
- [34] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, *Appl. Catal. A* **240** (2003) 29.
- [35] J. M. Herrera, J. Reyes, P. Roquero, T. Klimova, *Micropor. Mesopor. Mater.* **83** (2005) 283.
- [36] T. Klimova, L. Lizama, J. C. Amezcua, P. Roquero, E. Terrés, J. Navarrete, J. M. Domínguez, *Catal. Today* **98** (2004) 141.
- [37] J. C. Amezcua, L. Lizama, C. Salcedo, I. Puente, J. M. Domínguez, T. Klimova *Catal. Today* **107-108** (2005) 578.
- [38] T. Klimova, J. Reyes, O. Gutiérrez, L. Lizama *Appl. Catal. A* **355** (2008) 159.
- [39] L. Lizama, J. C. Amezcua, T. Klimova *Stud. Surf. Sci. Catal.* **174** (2008) 1351.
- [40] O. Y. Gutiérrez, D. Valencia, G. A. Fuentes, T. Klimova, *J. Catal.* **249** (2007) 140.
- [41] L. Lizama, J.C. Amezcua, R. Reséndiz, S. Guzmán, G.A. Fuentes, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **165** (2007) 799.



# 4

---

## Marco Contextual del Proyecto

---

Debido a la demanda creciente de combustibles fósiles cada vez más limpios con el objetivo de reducir las emisiones de contaminantes al ambiente, actualmente se buscan nuevas alternativas para mejorar los procesos de hidrotratamiento (HDT). Las especificaciones en cuanto a contenido de azufre en el diesel son cada vez más estrictas y para la mayoría de los países se requerirá, en un futuro cercano, una reducción en los límites aceptados actualmente, es decir, que se reemplace el diesel ultra-bajo en azufre (ULSD, S < 50 ppm) por el diesel libre de azufre (SFD, S < 10 ppm) [1]. Aunado a los efectos ambientales adversos de la contaminación por SO<sub>x</sub>, la eliminación de azufre es altamente deseable para aumentar la durabilidad del equipo en la refinería y para minimizar el envenenamiento de otros catalizadores que utilizan metales nobles en su formulación. Cabe destacar que algunas tecnologías nuevas, como las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM) que utilizan combustibles a base de hidrocarburos, también requerirán el uso de gasolina y diesel con “cero azufre” [2].

Además del contenido de azufre en diesel, existen nuevos requerimientos en cuanto al índice de cetano, la densidad y el contenido de poliaromáticos en dicho combustible. Algunos avances recientes, tecnologías emergentes y factores clave en la eliminación de azufre e hidrogenación profunda del combustible diesel, así como la química involucrada en estos procesos se discuten en las Refs. [2-5].

Se sabe que los catalizadores de HDS convencional, Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son capaces de eliminar una fracción significativa del azufre que contienen los destilados de petróleo destinados al transporte, los cuales conservan un contenido de azufre entre 300 y 500 ppm. La clave para la desulfuración ultraprofunda es la remoción de los compuestos de azufre refractarios, como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y, particularmente, el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) que se encuentran en el diesel [1-7]. A pesar de que existen diferentes propuestas para cumplir con este propósito, incluyendo procesos alternativos a la HDS (i.e. adsorción, extracción, rutas oxidativas e incluso biológicas, entre otras), parece que mientras los niveles de azufre requeridos sean de alrededor de 10 ppm, las opciones de HDT clásicas seguirán siendo las más efectivas para la producción de combustibles con bajo contenido de azufre y compuestos aromáticos [4, 5].

El diseño de catalizadores ha sido uno de los puntos clave en la investigación básica y a nivel industrial enfocada a la mejora de los procesos de HDS. Como resultado de estos esfuerzos, algunas compañías (i.e. Akzo Nobel, Criterion, Haldor-Topsøe y Süd-Chemie entre otras) han lanzado al mercado una serie de catalizadores de HDS cada vez más activos y selectivos. La información acerca de los nuevos catalizadores comerciales desarrollados para HDS ultraprofunda ha sido discutida en el capítulo 1. Además del uso de estos catalizadores altamente activos, la producción de combustibles con bajo contenido de azufre requiere de la aplicación de condiciones de operación severas como altas temperaturas y presiones, lo cual puede causar una baja en el rendimiento, deterioro del producto y una rápida desactivación del catalizador por formación de coque, además de un aumento en el costo del proceso [3, 8]. Debido a que la contribución del costo del

catalizador al costo total de producción es de alrededor del 0.5 % [9], es evidente que el desarrollo de nuevos catalizadores, más activos y capaces de desulfurar a los compuestos con azufre más refractarios de manera económicamente viable es aún un gran reto.

Con el fin de mejorar la actividad de los catalizadores en HDS ultraprofunda, los diferentes enfoques se han centrado en el diseño de formulaciones catalíticas que sean capaces de remover el azufre del 4,6-DMDBT [10]. La HDS de 4,6-DMDBT ocurre preferentemente por la ruta de hidrogenación (HID), en la cual uno de los anillos fenilo es prehidrogenado, generando compuestos con menor impedimento estérico para llevar a cabo la ruptura de los enlaces C-S [2, 4, 11]. Es por lo anterior que el mejoramiento de la habilidad hidrogenante de los catalizadores se ha propuesto para lograr una HDS ultraprofunda. El uso de metales nobles (i.e. Pt, Pd, Ru, Rh, combinaciones entre ellos o su adición a catalizadores de NiMo) como catalizadores de HDS altamente hidrogenantes ha arrojado resultados interesantes [12-14]. También se sabe que los catalizadores con base en NiW presentan una actividad en hidrogenación más alta que sus análogos de NiMo y CoMo y presentan algunas ventajas en la conversión de dibenzotiofenos refractarios bajo condiciones de reacción severas [10, 15, 16]. Sin embargo, los catalizadores de W son utilizados menos comúnmente en HDT debido a su costo y mal desempeño en procesos convencionales de HDS [16]. La baja actividad de estos catalizadores se relaciona con el hecho de que los precursores de la fase activa de tungsteno en estado oxidado soportados en alúmina son especies que presentan una mayor dificultad para su activación que sus análogos de Mo [15-20]. Este comportamiento es consecuencia de dos factores principales; los enlaces W-O en los óxidos de tungsteno son relativamente fuertes, por lo tanto son difíciles de romper y formar los sulfuros correspondientes a temperaturas menores a 400 °C [21] además de que la fuerte interacción de estos óxidos con el soporte de alúmina por medio de enlaces W-O-Al dificulta aún más el proceso de activación de los catalizadores [22].

Debido a que hay una clara influencia del soporte catalítico sobre la activación del catalizador [23], se ha propuesto el uso de diversos soportes (i.e.  $\text{TiO}_2$  [24], HMS [25], carbón [16], entre otros) como alternativas a la alúmina para catalizadores de NiW, obteniendo buenos resultados. En la referencia [26] se discuten algunos resultados generales con respecto a nuevos soportes catalíticos y sus efectos en HDS. Recientemente, en nuestro grupo de investigación se probó el material SBA-15 como soporte para catalizadores de NiW, dando como resultado la formación de precursores  $\text{WO}_x$  que se lograban reducir a temperaturas menores que sus análogos soportados en alúmina, logrando una actividad mayor en HDS de 4,6-DMDBT [27].

La introducción de aditivos como el fósforo a la formulación catalítica es otra práctica común en la industria. En algunos casos, se ha observado una mejora en la actividad catalítica para catalizadores de Mo soportados en alúmina con la adición de fósforo [6]. Kwak y col. [28] observaron que el fósforo modifica el comportamiento catalítico de catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de dos maneras: al incrementar la cantidad de sitios activos por una mejor dispersión de la fase activa y al aumentar la acidez de Brönsted. Estos efectos dan como resultado distintas distribuciones de productos dependiente de la molécula modelo con la que realiza la reacción. En HDS de tiofeno, el fósforo incrementa la conversión de manera general. En HDS de DBT, el fósforo aumenta la conversión por la promoción de la ruta de HID. Sin embargo, en HDS de 4,6-DMDBT, la adición de fósforo aumenta la ruta de DSD debido a que el aumento en la acidez del catalizador promueve la migración de los grupos metilo en posiciones 4 y 6, aumentando la cantidad de moléculas de 4,6-DMDBT susceptibles a ser desulfuradas directamente.

En un primer intento de asociar todos los elementos del catalizador de HDS (i.e. Mo (W), P e incluso Ni (Co)) en una sola entidad, se propuso el uso de heteropoliácidos para la preparación de la solución de impregnación [29-36]. Se encontró que cuando se depositan HPAs de Keggin en alúmina, su estructura característica se destruye y el comportamiento catalítico de estos catalizadores resulta similar al de sus análogos convencionales [31]. Shafi

y col. [33] demostraron que el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  soportado en sílice es un precursor catalítico eficiente ya que da lugar a catalizadores activos en HDS de DBT, con un desempeño comparable con el de un catalizador comercial de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  bajo condiciones similares a las industriales. Pawelec y col. [35] encontraron que los ácidos fosfomolibdico y fosfotúngstico soportados en sílice mesoporosa (HMS) modificada con Al, Ti o Zr son también buenos precursores de la fase activa para catalizadores de HDS para DBT.

Debido a que no encontramos ningún trabajo publicado acerca de la aplicación de HPAs en HDS ultraprofunda, en nuestro grupo de investigación se realizó la síntesis y caracterización de una serie de catalizadores con base en Mo y W promovidos por Ni o Co, soportados en SBA-15 utilizando HPAs como precursores y se realizaron pruebas de HDS para 4,6-DMDBT [37]. Encontramos que tanto los catalizadores de Mo como los de W promovidos por Ni podían ser activados a temperaturas bajas (aprox. 400 °C) y mostraron actividades superiores a las obtenidas con el catalizador de referencia  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Recientemente, comparamos catalizadores de NiW y NiMo soportados en SBA-15 obtenidos a partir de distintos precursores; sales convencionales de amonio vs. HPAs [38]. Se encontró que la utilización de entidades con una estructura molecular definida (i.e. HPAs de Keggin) como precursores catalíticos da como resultado una distribución más homogénea de los precursores en estado oxidado y sulfurado y mayor actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT que sus análogos convencionales.

En este trabajo se realizó la preparación de diversos catalizadores a partir de precursores y soportes no convencionales, su caracterización y se probó su posible aplicación en HDS ultraprofunda.

El capítulo 5 comprende un estudio comparativo entre distintos soportes y precursores catalíticos en el que se persigue, principalmente, establecer el efecto de la conservación de la estructura de Keggin hasta la etapa de activación de los catalizadores en su actividad catalítica. Para lograr lo anterior, se utilizan dos soportes con naturaleza química distinta ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y SBA-15 de sílice) y distintos tratamientos térmicos para poder

descomponer la estructura del HPA mediante dos mecanismos principales; por interacción con el soporte y por efecto de la temperatura. En esta sección se probará que el uso del material SBA-15 como soporte de catalizadores obtenidos a partir de HPAs es adecuado, sin embargo, la formulación catalítica propuesta hasta este punto es susceptible a mejorarse.

El capítulo 6 se enfoca en la optimización de la morfología de los catalizadores de HDS por medio del uso del HPA de Keggin  $H_3PW_{12}O_{40}$  como precursor y materiales SBA-15 modificados con Al, Ti y Zr como soportes catalíticos. En esta sección se hablará del papel de los heteroátomos Al, Ti, Zr como puntos de anclaje en el soporte y se probará que, aun a bajas cargas de fase activa, es posible obtener catalizadores activos en HDS ultraprofunda al utilizar el soporte adecuado.

### 4.1 Hipótesis

La utilización de un precursor catalítico que integre a la fase activa (W) con un aditivo (P) en una sola entidad de morfología definida y tamaño adecuado (heteropoliácido de Keggin), soportado en una matriz con la cual tenga una interacción tal que no destruya la estructura del precursor pero sí promueva su dispersión hasta la etapa de activación resultará en la obtención de catalizadores altamente activos en hidrodesulfuración de las moléculas más refractarias.

### 4.2. Objetivos

Obtener catalizadores altamente activos en hidrodesulfuración ultraprofunda por medio del control de la morfología de los precursores en estado oxidado, encontrando la combinación óptima de soporte-precursor de fase activa-condiciones de tratamiento térmico.

Para lograr lo anterior se proponen dos series de experimentos con los siguientes objetivos particulares:

- Realizar una comparación entre catalizadores preparados a partir del ácido fosfotúngstico pero con distintas características en cuanto a su integridad; utilizando dos soportes con naturaleza química distinta ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y SBA-15 de sílice pura) y distintos tratamientos térmicos para poder descomponer la estructura del HPA mediante dos mecanismos principales; por interacción con el soporte y por efecto de la temperatura (capítulo 5).
- Realizar la modificación del soporte SBA-15 con puntos de anclaje (Al, Ti y Zr) para lograr una optimización en la homogeneidad de los catalizadores de HDS preparados a partir de heteropoliácidos de Keggin (capítulo 6).

### 4.3 Referencias

- [1] Y. Yoshimura, M. Toba, H. Farag, K. Sakanishi, *Catal. Surv. Asia* **8** (2004) 47.
- [2] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B* **41** (2003) 207.
- [3] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A* **189** (1999) 205.
- [4] C. Song, *Catal. Today* **86** (2003) 211.
- [5] E. Ito, J.A.R. van Veen, *Catal. Today* **116** (2006) 446.
- [6] H. Topsøe, S. Clausen, F.E. Massoth, *HIDrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
- [7] B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* **16** (1997) 3213.
- [8] T. Fujikawa, H. Kimura, K. Kiriya, K. Hagiwara, *Catal. Today* **111** (2006) 188.
- [9] A. N. Startsev, I. I. Zakharov, *Russ. Chem. Rev.* **72** (2003) 517.
- [10] S.K. Bej, S.K. Maity, U.T. Turaga, *Energy Fuels* **18** (2004) 1227.
- [11] G. Pérot, *Catal. Today* **86** (2003) 111.
- [12] A. Niquille-Röthlisberger, R. Prins, *J. Catal.* **242** (2006) 207.
- [13] A. Ishihara, F. Dumeignil, J. Lee, K. Mitsunashi, E. W. Qian, T. Kabe, *Appl. Catal. A* **289** (2005) 163.
- [14] L. I. Meriño, A. Centeno, S. A. Giraldo, *Appl. Catal. A* **197** (2000) 61.
- [15] A. Spojakina, R. Palcheva, K. Jiratova, G. Tyuliev, L. Petrov, *Catal. Lett.* **104** (2005) 45.
- [16] E.J.M. Hensen, Y. van der Meer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal. A* **322** (2007) 16.
- [17] C. H. Kim, W. L. Yoon, I. C. Lee, S. I. Woo, *Appl. Catal. A* **144** (1996) 159.
- [18] M. Breyse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. de Mourgues, J. L. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimbold, S. Kasztelan, J. P. Bonelle, S. Housni, J. Bachelier, J.C. Duchet, *Catal. Today* **4** (1988) 39.

- 
- [19] H. R. Reinhoudt, A. D. van Langeveld, P. J. Kooyman, R. M. Stockmann, R. Prins, H. W. Zandbergen, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **179** (1998) 443.
- [20] H. R. Reinhoudt, R. Troost, A. D. van Langeveld, J. A. R. van Veen, S. T. Sie, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **203** (2001) 509.
- [21] A. J. van der Vlies, R. Prins, Th. Weber, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 9277.
- [22] Y. van der Meer, E. J. M. Hensen, J. A. R. van Veen, A. M. van der Kraan *J. Catal.* **228** (2004) 433.
- [23] L. Coulier, G. Kishan, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 5897.
- [24] M.J. Vissenberg, Y. van der Meer, E.J.M. Hensen, V.H.J. de Beer, A.M. van der Kraan, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *J. Catal.* **198** (2001) 151.
- [25] T. Chiranjeevi, P. Kumar, S. K. Maity, M. S. Rana, G. Murali Dhar, T. S. R. Prasada Rao, *Micropor. Mesopor. Mater.* **44-45** (2001) 547.
- [26] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* **86** (2003) 5.
- [27] L. Lizama, M. Pérez, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **174** (2008) 1251.
- [28] C. Kwak, M. Y. Kim, K. Choi, S. H. Moon, *Appl. Catal. A* **185** (1999) 19.
- [29] S. Damyanova, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* **144** (1996) 59.
- [30] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, *Chem. Lett.* **12** (1997) 1259.
- [31] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, *Catal. Today* **45** (1998) 277.
- [32] A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *J. Catal.* **188** (1999) 102.
- [33] R. Shafi, M. Rafiq, H. Siddiqui, G.J. Hutchings, E.G. Derouane, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A* **204** (2000) 251.
- [34] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *Appl. Catal. A* **217** (2001) 173.
- [35] B. Pawelec, S. Damyanova, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz, L. Petrov, *J. Catal.* **223** (2004) 86.
- [36] P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen, *Appl. Catal. A* **322** (2007) 33.
- [37] L. Lizama, J.C. Amezcua, R. Reséndiz, S. Guzmán, G.A. Fuentes, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **165** (2007) 799.
- [38] L. Lizama, T. Klimova, *Appl. Catal. B* **82** (2008) 139.



# 5

---

## Catalizadores NiW y NiPW Soportados en SBA-15 y $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*

---

### *Resumen*

Se prepararon varias series de catalizadores con base en W promovidos por Ni y soportados en SBA-15 o  $\gamma$ -alúmina utilizando dos precursores de la fase activa diferentes; un heteropoliácido (HPA) de Keggin, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, y metatungstato de amonio (MTA), (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, y llevando a cabo distintos tratamientos térmicos. Los catalizadores fueron caracterizados por fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos (DRX), reducción a temperatura programada (RTP), resonancia magnética nuclear de fósforo (<sup>31</sup>P MAS RMN) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR). Finalmente, los catalizadores fueron evaluados en la reacción de

---

\* Parte de este capítulo se encuentra publicado como: L. Lizama, M. Pérez, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **174** (2008) 1251.

hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Se encontró que la unidad de Keggin conserva su estructura cuando es soportada en SBA-15 y sólo se descompone parcialmente cuando se trata a temperaturas altas. Por el contrario, cuando los HPAs son soportados en  $\gamma$ -alúmina, se observa una fuerte distorsión de las unidades de Keggin incluso antes de llevar a cabo cualquier tratamiento térmico. Los catalizadores soportados en SBA-15 presentaron mayor actividad que sus análogos de alúmina, independientemente del precursor utilizado. El catalizador NiPW/SBA calcinado a 350 °C presentó la actividad catalítica más alta en HDS de 4,6-DMDBT con un aumento en la ruta de hidrogenación (HID), lo cual fue atribuido a una morfología adecuada de la fase activa lograda a partir de la conservación de la estructura del precursor en estado oxidado hasta la etapa de activación.

### 5.1. Introducción

Actualmente, la necesidad de mejorar la remoción de azufre de las fracciones de diesel por medio de hidrodesulfuración (HDS) ultraprofunda se debe a la demanda creciente de combustibles más limpios impuesta por legislaciones ambientales cada vez más estrictas. Muchos de los esfuerzos realizados al respecto se enfocan en el diseño de catalizadores de HDS más activos mediante el uso de nuevos soportes o precursores de fase activa. A la fecha, existen pocos reportes acerca de la aplicación de heteropoliácidos (HPAs) en la preparación de catalizadores para HDS ultraprofunda [1]. Se han utilizado diferentes materiales (i.e.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) como soportes para HPAs, dando como resultado catalizadores activos en HDS de tiofeno y dibenzotiofeno (DBT) [2]. Sin embargo, la química que gobierna dichos resultados no se ha aclarado completamente. El objetivo del presente trabajo es el establecer relaciones estructura-actividad con el fin de explicar la actividad catalítica sobresaliente en HDS ultraprofunda que presentan los catalizadores de NiW preparados a partir de HPAs de Keggin y soportados en materiales SBA-15.

Partiendo de la premisa de que la conservación de la estructura de Keggin hasta la etapa de activación es una condición crucial para la obtención de catalizadores activos, en este trabajo se buscó realizar una comparación entre catalizadores preparados a partir del ácido fosfotúngstico pero con distintas características en cuanto a la conservación de su estructura. Para lograr lo anterior, se utilizaron dos soportes con naturaleza química distinta (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SBA-15 de sílice pura) y distintos tratamientos térmicos para poder descomponer la estructura del HPA mediante dos mecanismos principales; por interacción con el soporte y por efecto de la temperatura.

## 5.2. Desarrollo experimental

### 5.2.1. Síntesis de soportes y catalizadores

El soporte de sílice pura, SBA-15, fue preparado de acuerdo al método reportado en la literatura [3, 4] utilizando el copolímero de tres bloques Pluronic P123 ( $\overline{M}_w = 5800$ , EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, Aldrich) como agente director de estructura y tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 99.999%) como precursor de sílice. Se disolvieron 4 g de Pluronic P123 en 30 g de agua y se adicionaron 120 g de una solución 2 M de HCl a temperatura ambiente. La disolución se llevó a 35 °C y se agregaron 8.5 g de TEOS con agitación vigorosa, dejando a esta temperatura por 20 h y posteriormente se llevó a 80 °C y se mantuvo a esta temperatura y sin agitación durante 48 h. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua desionizada y secado a temperatura ambiente. Finalmente el SBA-15 fue calcinado a 550 °C durante 6 h con una velocidad de calentamiento de 0.8 °C/min. El soporte de  $\gamma$ -alúmina fue sintetizado mediante la calcinación del precursor pseudo-bohemita Catapal B a 700 °C durante 4 h.

El tungsteno se incorporó a los distintos soportes por medio de la impregnación incipiente de soluciones del precursor correspondiente. En el caso del HPA de Keggin, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>•xH<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), se utilizó metanol como disolvente, dando lugar a la

serie de catalizadores HPW/SBA(t° de tratamiento) y HPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(t° de tratamiento). Para preparar la serie de catalizadores con el precursor convencional (W/SBA(t° de tratamiento) y W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (t° tratamiento)) se utilizó metatungstato de amonio, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (Fluka), y agua como disolvente. El promotor fue incorporado en una segunda etapa por impregnación de una disolución de nitrato de níquel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (Baker) en metanol o agua, respectivamente, obteniendo los catalizadores denominados Ni(P)W/SBA o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(t° de tratamiento). Después de cada impregnación, los catalizadores fueron secados a temperatura ambiente y tratados a distintas temperaturas (120, 350, 500 o 650°C ) durante 2 h con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. La composición de los catalizadores fue de 16 % en peso de W y 4 % en peso de Ni.

### 5.2.2. Métodos de caracterización

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por fisisorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos, reducción a temperatura programada, resonancia magnética nuclear de <sup>31</sup>P y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Las isothermas de adsorción/desorción fueron obtenidas a temperatura de N<sub>2</sub> líquido en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics. Antes de las determinaciones, las muestras fueron desgasificadas (p<10<sup>-1</sup> Pa) a 270 °C durante 3 horas. El área específica (S<sub>BET</sub>) fue calculada por el método de BET y el volumen de poro (V<sub>p</sub>) fue determinado por la adsorción de N<sub>2</sub> a una presión relativa de 0.98. El diámetro de poro (D<sub>ads</sub>) corresponde al máximo de la distribución de tamaño de poros obtenida de la isoterma de adsorción por el método BJH. El área de microporos (S<sub>μ</sub>) fue estimada utilizando la correlación de *t*-Harkins & Jura (método “*t*-plot”). Los patrones de difracción de rayos X de polvos fueron obtenidos en el intervalo de 3° ≤ 2θ ≤ 90° con un difractómetro Siemens D5000, con una radiación de CuKα (λ = 1.5406 Å) y una velocidad de 1°(2θ) min<sup>-1</sup>. Para DRX de ángulos bajos (2θ = 0.5-10°) se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance. El parámetro de celda (a<sub>0</sub>) fue estimado a partir de la posición de la línea de difracción (1 0 0) con la fórmula

$a_0 = d_{100} \times 2/\sqrt{3}$ . El espesor de pared ( $\delta$ ) fue calculado como en [5], restando  $D_{ads}$  del parámetro de celda  $a_0$  que corresponde a la distancia entre el centro de mesoporos adyacentes. Los experimentos de RTP fueron llevados a cabo en un instrumento AutoChem II 2920 de Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Las muestras fueron pretratadas *in situ* a 350 °C por 2 horas en flujo de aire y se dejaron enfriar en un flujo de Ar. El proceso de reducción se llevó a cabo en un flujo de Ar/H<sub>2</sub> (90/10 mol/mol y 50 ml/min), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 1000 °C. Los espectros de resonancia magnética de <sup>31</sup>P se llevaron a cabo en estado sólido con la técnica de “giro al ángulo mágico” (MAS) con un espectrómetro Bruker ASX300 utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 %) como referencia, a una frecuencia de 121.5 MHz y una velocidad de giro de 5 KHz. La duración del pulso fue de 4 μs y el análisis se llevó a cabo a 25 °C. Los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se llevaron a cabo en un microscopio JEOL 2010 a 200 KV con una resolución de punto a punto de 1.9 Å. Los catalizadores sulfurados fueron dispersados en heptano con ultrasonido y la suspensión fue colocada en rejillas recubiertas con carbono. La distribución de tamaño y grado de apilamiento de los cristales de WS<sub>2</sub> fue determinada a partir de mediciones de ~300 cristales a partir de distintas micrografías de diversas regiones de cada muestra.

### 5.2.3. Pruebas de actividad catalítica

Los catalizadores fueron sulfurados *ex situ* en un reactor tubular a 400 °C durante 4 h en un flujo de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15 % v/v). Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor batch (Parr) a 300 °C y 7.3 MPa durante 8 horas. El reactor fue llenado en una atmósfera inerte con 40 ml de una solución de 4,6-DMDBT (500 ppm de S) en hexadecano y 0.15 g de catalizador sulfurado. El curso de la reacción se monitoreó tomando alícuotas cada hora y analizándolas en un cromatógrafo de gases HP-6890 equipado con un detector

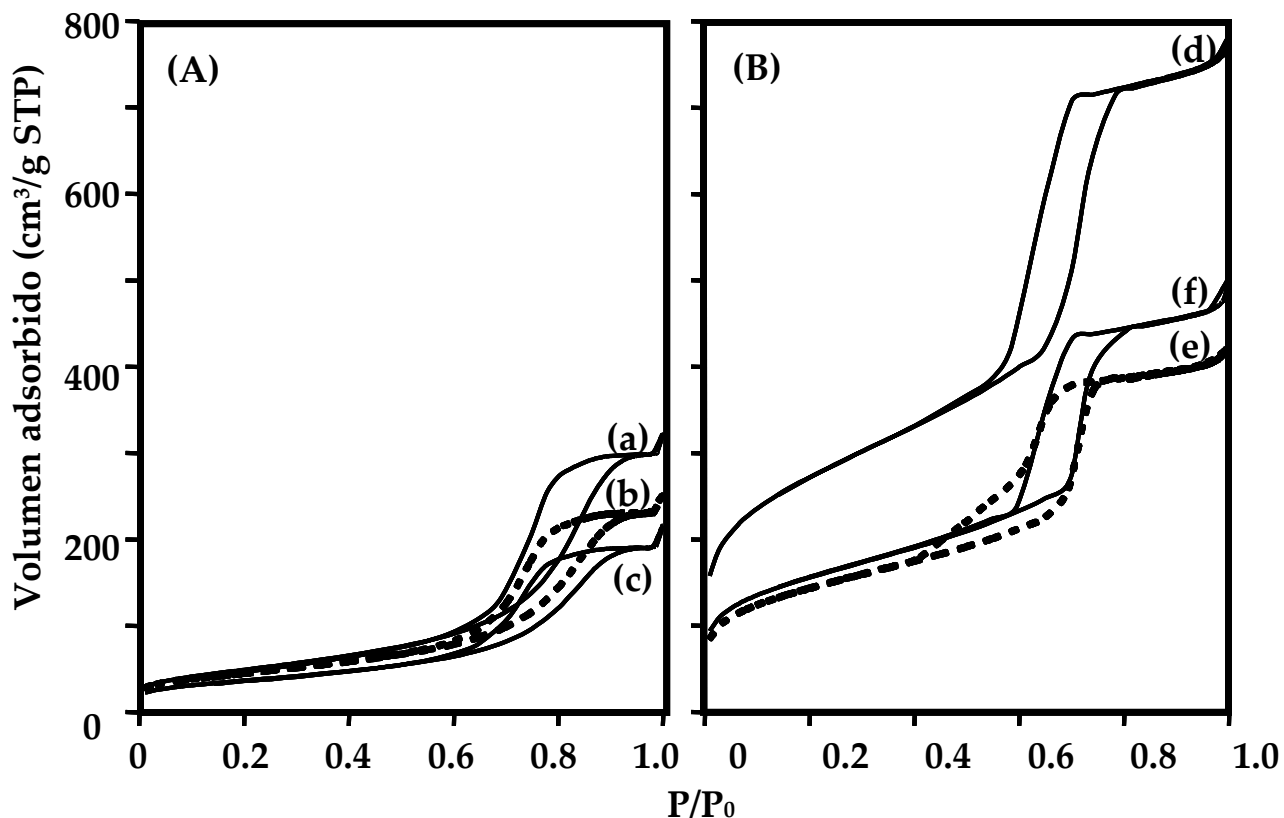
FID y una columna capilar HP-1, no polar, de metilsiloxano (50 m × 0.32 mm d.i. y 0.52 μm de espesor). Para corroborar la identificación de los productos líquidos, la mezcla de éstos fue analizada en un espectrómetro de masas Hewlett Packard GC-MS. Los productos identificados fueron 4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzo[*b,d*]tiofeno (THDMDBT), 4,6-dimetil-1,2,3,4,4a,9b-hexahidrodibenzo[*b,d*]tiofeno (HHDMDDBT), 1-metil-3-(3'-metilciclohexil)benceno (MCHT, 2 isómeros), 3,3'-dimetil-1,1'-dicrohexilo (DMDCH, 2 isómeros) y 3,3'-dimetil-1,1'-bifenilo (DMBF). El análisis cuantitativo de los productos se llevó a cabo por medio de las curvas de calibración correspondientes, utilizando hexadecano como estándar interno en todos los casos.

### 5.3. Resultados

#### 5.3.1. Caracterización de soportes y catalizadores

Las propiedades texturales y estructurales de los soportes y catalizadores fueron determinadas por fisisorción de nitrógeno y difracción de rayos X de ángulos bajos.

Las isotermas de adsorción/desorción de los soportes y los catalizadores Ni(P)W de la serie tratada a 350 °C se muestran en la figura 5.1. y representan el comportamiento general observado para ambas series de catalizadores calcinados a distintas temperaturas. Todas las isotermas son de tipo 4, presentando la forma característica de un material mesoporoso [6].



*Fig. 5.1. Isothermas de adsorción/desorción de los soportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a) y SBA-15 (d) y de los catalizadores tratados a 350 °C soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A): NiW (b); NiPW (c) y soportados en SBA (B): NiW (e) y NiPW (f).*

En el caso de las muestras que contienen SBA-15 (Fig. 5.1 (B)) se observa un ciclo de histéresis de tipo H1, característico de un material mesoporoso SBA-15 con una distribución uniforme de poros cilíndricos. En todos los casos se presenta un decremento en la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbido una vez incorporadas las fases metálicas a los soportes. Este comportamiento se debe, principalmente, al aumento en la densidad de los materiales por la adición de las fases de W y Ni pero un ligero taponamiento de los poros no puede ser descartado. Las propiedades texturales de los catalizadores soportados en SBA-15 se presentan en la tabla 5.1. Se puede observar que, en todos los casos hay un decremento en área específica, área de microporos, volumen y diámetro de poros al incorporar las fases de Ni y W al soporte. En el catalizador NiPW/SBA(350) se observa una mayor

**Tabla 5.1.** Propiedades texturales de soportes y catalizadores soportados en SBA-15

Muestra	t° de calcinación	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>μ</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>ads</sub> <sup>d</sup> (Å)	δ <sup>e</sup> (Å)
SBA	-	975	186	1.17	80	29
NiW/SBA	350	513	87	0.63	74	32
	650	447	52	0.60	76	28
NiPW/SBA	350	556	111	0.73	74	32
	650	417	26	0.60	72	34

<sup>a</sup> Área específica <sup>b</sup> Área de microporos <sup>c</sup> Volumen de poros total <sup>d</sup> Tamaño de poros de la isoterma de adsorción <sup>e</sup> Espesor de pared

conservación de las propiedades texturales originales del soporte, presentando el área específica y volumen de poros más altos de todas las series de catalizadores. Independientemente del precursor utilizado, los catalizadores calcinados a 650 °C presentan una disminución importante en área específica, área de microporos y volumen de poros en comparación con sus análogos calcinados a temperatura baja. Lo anterior puede deberse a que al aumentar la temperatura, puede existir una sinterización de los óxidos de tungsteno, formando partículas de gran tamaño que provocan el taponamiento de los poros. En el caso del catalizador NiPW/SBA(650) se observa la mayor disminución en el área de microporos (86 %) con respecto al soporte original. Este comportamiento puede atribuirse a la descomposición que se espera que el HPA sufra debido a la alta temperatura de tratamiento, en la cual se obtienen partículas de WO<sub>3</sub> que, en un principio, pueden tener el tamaño adecuado para lograr introducirse en los microporos. El hecho de que las fases activas se depositen en el interior de los microporos representa una pérdida de la cantidad de sitios activos disponibles para la reacción debido a que la



accesibilidad de los reactivos hasta dichas especies será limitada por el tamaño pequeño de los canales.

**Tabla 5.2.** *Propiedades texturales de soportes y catalizadores soportados en alúmina.*

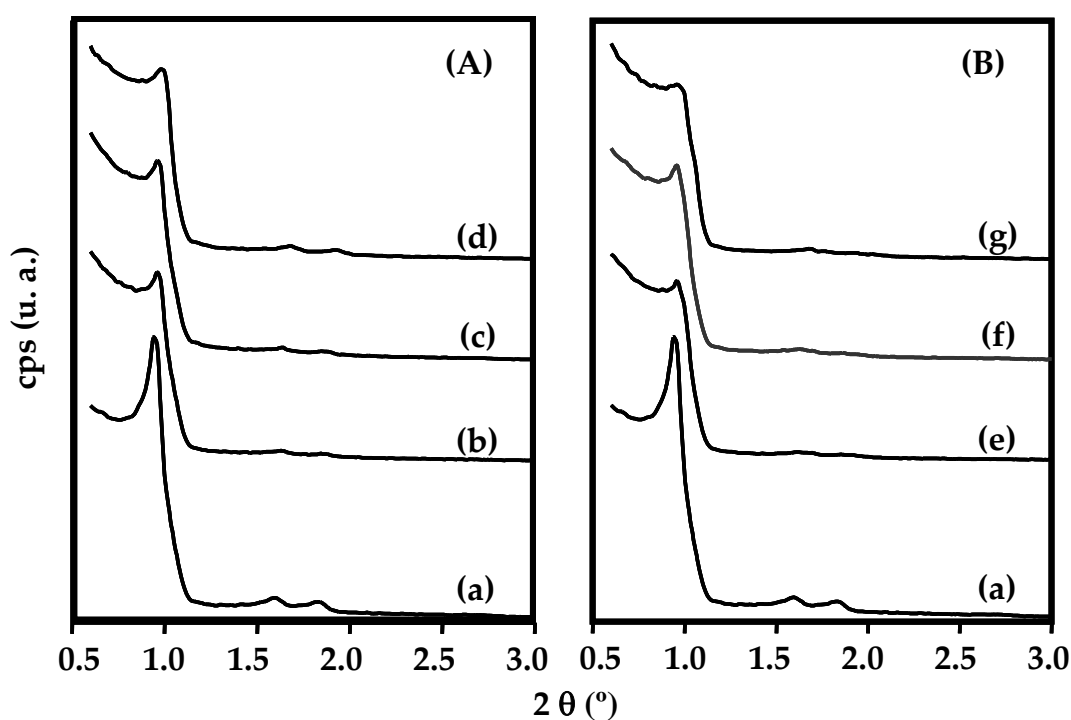
Muestra	t° de calcinación	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>ads</sub> <sup>c</sup> (Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	179	0.46	125
NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	163	0.39	122
	650	148	0.35	114
NiPW/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	132	0.29	115
	650	133	0.32	120

<sup>a</sup> Área específica <sup>b</sup> Volumen de poros total <sup>c</sup> Tamaño de poros de la isoterma de adsorción

La tabla 5.2. presenta las propiedades texturales de la alúmina y los catalizadores soportados en este material. Todos los catalizadores Ni(P)W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan áreas específicas mucho menores que los catalizadores soportados en SBA-15 debido que se parte de un material de área específica baja (< 200 m<sup>2</sup>/g) como soporte. Los diámetros de poro reportados corresponden al máximo en la curva de distribución de tamaños de poro de la isoterma de adsorción y presentan valores mayores que los observados para la serie Ni(P)W/SBA. Sin embargo, éstos últimos son de tamaños altamente uniformes, mientras que los de la serie soportada en alúmina presentan una distribución heterogénea, observando poros desde 30 hasta 300 Å. Una vez incorporadas las fases de Ni y W en la alúmina, se observa que no hay una pérdida considerable de área específica y no se aprecia una dependencia clara en el cambio de las propiedades texturales con el precursor o la temperatura de calcinación de los catalizadores.

En la figura 5.2. se presentan los patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos del soporte SBA-15 y de algunos catalizadores soportados en dicho material. Todos las muestras presentan tres señales definidas, características de un material ordenado con

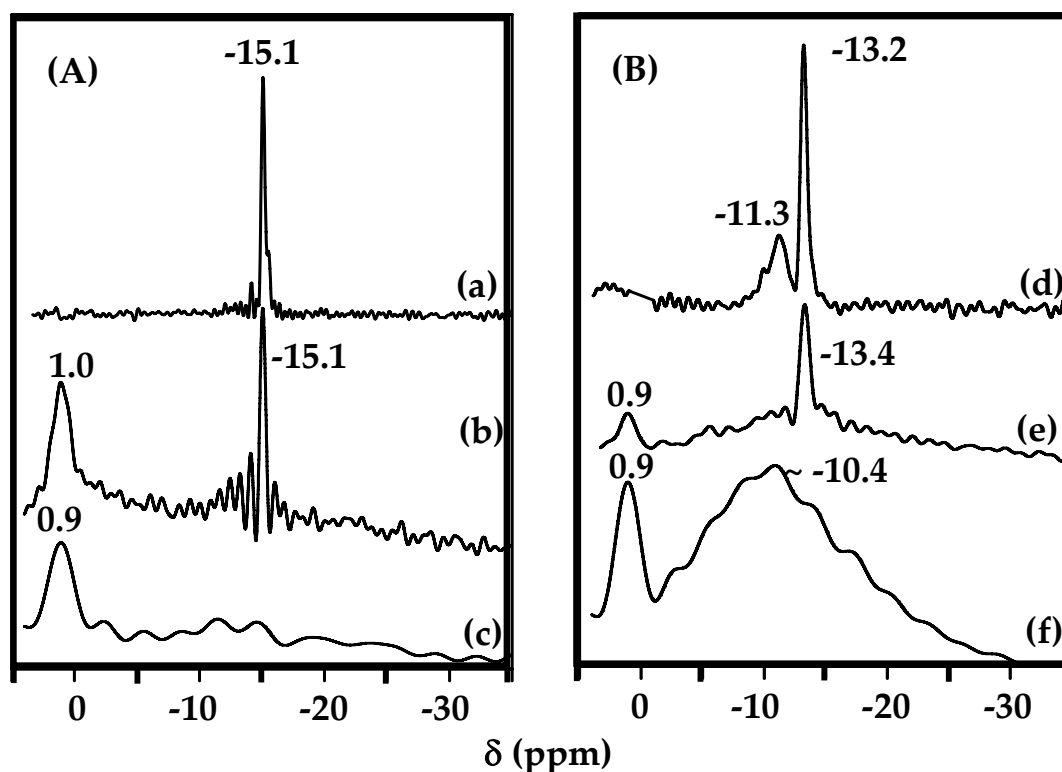
arreglo hexagonal con estructura de tipo  $p6mm$ ; una reflexión intensa (1 0 0) en  $0.96^\circ$  ( $2\theta$ ) y dos señales pequeñas entre  $1.5^\circ$  y  $2^\circ$  ( $2\theta$ ) que dan un valor de  $a_0$  igual a  $106 \text{ \AA}$ . A pesar de que la posición de las señales no cambia al incorporar las fases de W ((b) y (e)) y de Ni ((c), (d), (f) y (g)), la intensidad de las mismas sufre una disminución para todos los casos. Este cambio en el patrón de difracción se aprecia en mayor medida para el catalizador NiPW/SBA(650), indicando que el arreglo hexagonal de los poros del SBA-15 se conserva pero el uso del HPA como precursor calcinado a altas temperaturas puede inducir a una leve pérdida de la periodicidad de largo alcance.



*Fig. 5.2. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos del soporte SBA-15 (a) y de los catalizadores W/SBA(350) (b); NiW/SBA(350) (c); NiW/SBA(650) (d); HPW/SBA(350) (e); NiPW/SBA(350) (f) y NiPW/SBA(650) (g).*

La descomposición de la unidad de Keggin se define como la pérdida de moléculas de agua correspondientes a la pérdida de los protones ácidos del  $H_3PW_{12}O_{40}$ , ocurre a  $450\text{--}470^\circ\text{C}$  y es un proceso irreversible [7, 8]. Con el fin de obtener información acerca de la

integridad de la unidad de Keggin, se llevaron a cabo análisis por espectroscopia de <sup>31</sup>P MAS RMN y los resultados se presentan en la figura 5.3.



**Fig.5.3.** Espectros de <sup>31</sup>P MAS RMN de los catalizadores HPW soportados en SBA-15 (A) tratados a 350 °C (a); 500 °C (b) y 650 °C (c) y soportados en alúmina (B) tratados a 120 °C (d); 350 °C (e) y 500 °C (f).

Se sabe que los aniones  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  presentan un desplazamiento químico característico (con respecto al  $H_3PO_4$ ) en  $\delta = -14.9$  ppm [9]. Sin embargo, se ha reportado que el desplazamiento químico característico de los HPAs depende fuertemente de su grado de hidratación i.e. para especies de tipo  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  se observan señales en el intervalo desde -15.6 ppm para  $n = 6$  hasta -11 ppm para  $n = 0$  con los respectivos valores intermedios para los estados de hidratación de  $n = 1$  a 5 [10, 11].

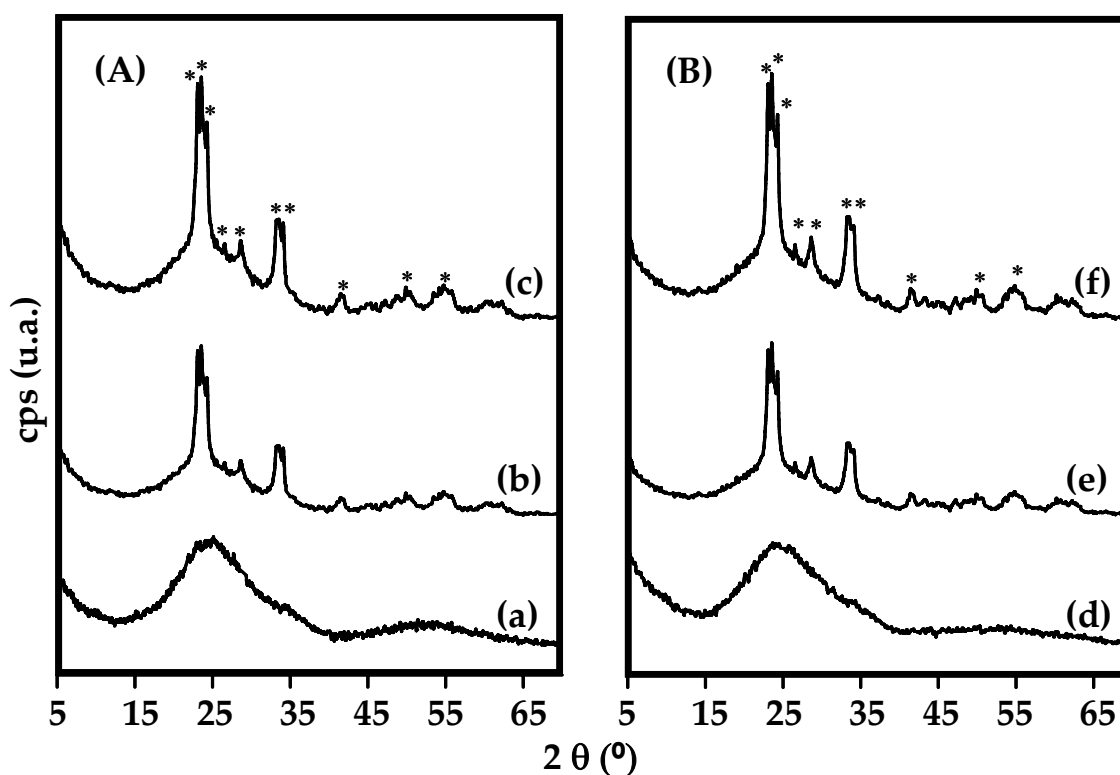
Los espectros de <sup>31</sup>P MAS RMN de la serie HPW/SBA(t) se presentan en la figura 5.3 (A). Para el catalizador HPW/SBA(350) (Fig. 5.3 (a)) se observa una sola señal con máximo en -15.1 ppm, con la cual se confirma que a esta temperatura de calcinación, la estructura

de Keggin no sufre modificaciones significativas. Se ha observado [12] que para H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> soportado en materiales de sílice, un desplazamiento químico de -15.3 ppm puede estar relacionado con el HPW sin interacción con el soporte mientras que un  $\delta = -14.8$  puede estar relacionado con el HPA que tiene interacción moderada con el soporte. Nuestro caso es intermedio; se puede decir que existe una interacción leve entre el HPA y la superficie del SBA, produciendo una señal ancha debido a la pérdida parcial de agua de cristalización durante el proceso de impregnación y la calcinación a 350 °C. Para el catalizador HPW/SBA(500) (Fig. 5.3 (b)) se observan dos señales principales; una alrededor de -15.1 ppm y otra en 0.9 ppm. La primera señal indica que, a pesar de haber calcinado el catalizador a una temperatura mayor a la temperatura de descomposición del ácido fosfotúngstico (ca. 470 °C), aún existe una fracción de éste conservando su estructura de Keggin característica. La señal en  $\delta = 0.9$  ppm puede indicar la presencia de fosfatos aislados, productos de la descomposición del HPA. La presencia de óxidos de fósforo se descarta debido a la ausencia de señales en la zona de  $\delta = -20$  a  $-30$  ppm, las cuales caracterizan especies con enlaces P-O-P [13, 14]. En el catalizador HPW/SBA(650) (Fig. 5.3 (c)) se observa una sola señal en 0.9 ppm, la cual indica que a una temperatura de 650 °C, la unidad de Keggin se encuentra totalmente destruida.

Los espectros de <sup>31</sup>P MAS RMN para los catalizadores de la serie HPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(t) se muestran en la figura 5.3 (B). En todos los casos se observan señales a campo más bajo que las señales del HPA intacto soportado en sílice. Para el catalizador tratado a temperatura baja, HPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(120) (Fig. 5.3 (d)) se observan dos señales en  $\delta = -13.2$  y  $-11.3$  ppm, las cuales deben estar relacionadas con la distorsión de las unidades de Keggin debido a la fuerte interacción que establecen con el soporte de alúmina [15-18]. La señal en  $\delta = -11.3$  ppm ha sido también atribuida a la presencia de fragmentos de la unidad de Keggin (i.e. [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> entre otros), productos de su descomposición [17]. Para el catalizador HPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(350) (Fig. 5.3 (e)) se observan dos señales en  $\delta = -13.4$  y  $0.9$  ppm que indican que, aunque a esta temperatura no se esperaría la descomposición térmica del HPA, la

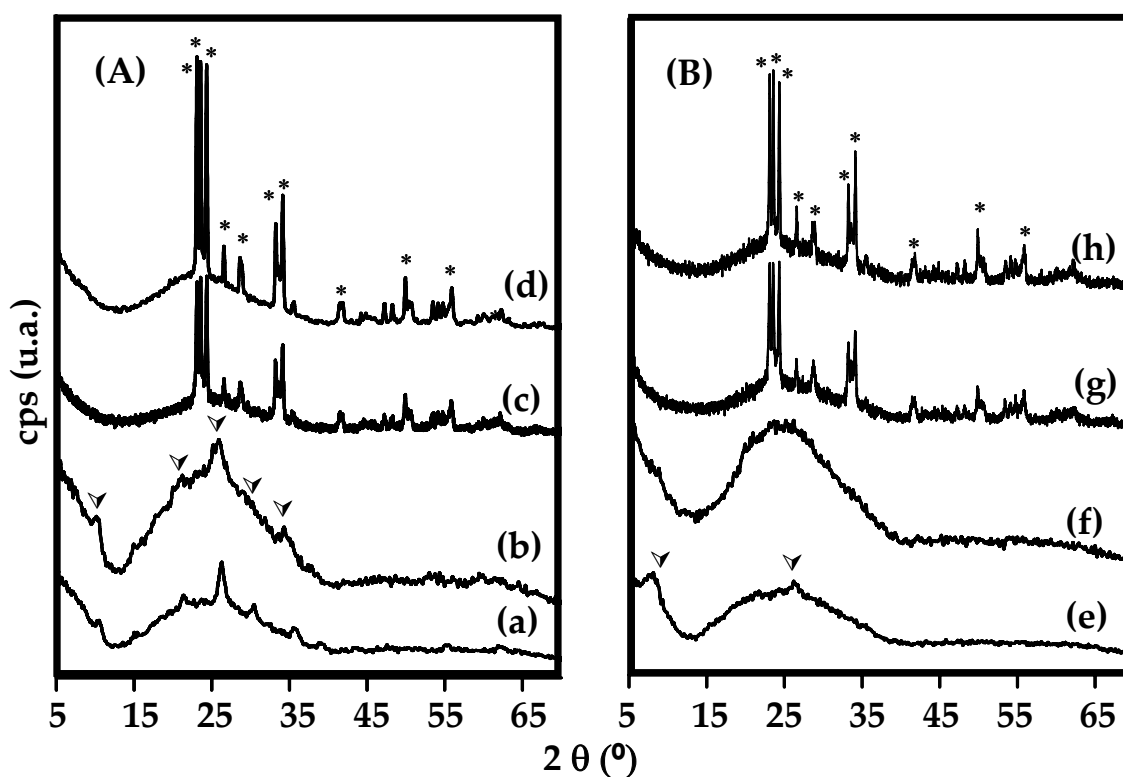
fuerte interacción con la alúmina hace que una fracción de las unidades de Keggin ya se encuentre descompuesta a una temperatura de 350 °C. En el espectro del catalizador HPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(500) se presenta una señal en  $\delta = 0.9$  ppm, la cual indica que a esta temperatura una gran fracción del ácido ha perdido su estructura de Keggin característica. También se observa un grupo de señales con máximo en  $\delta = -10.4$  ppm, las cuales pueden deberse a la presencia de distintos tipos de especies que corresponderían a distintos grados de descomposición del ácido de Keggin por acción de la temperatura. En un principio se pueden formar especies lacunares como [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> ( $\delta = -10.4$  ppm [17]) y otras resultado de la pérdida de unidades de WO<sub>x</sub>, las cuales, por efecto de la temperatura, pueden recombinarse a altas temperaturas y formar dímeros ([P<sub>2</sub>W<sub>21</sub>O<sub>71</sub>]<sup>6-</sup> o [P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>6-</sup>,  $\delta \approx -13$  ppm [17, 19]) [15, 17-19].

Los difractogramas de rayos X de polvos para los catalizadores (Ni)W/SBA(t) se presentan en la figura 5.4.



*Fig. 5.4. Difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores W/SBA(A) y NiW/SBA (B) calcinados a 350 °C (a) y (d); 500 °C (b) y (e) y 650 °C (c) y (f).*

En el caso de los catalizadores calcinados a 350 °C se observa solamente una señal ancha debido a la naturaleza amorfa de las paredes del soporte SBA-15, confirmando la ausencia de cualquier fase cristalina, indicando una buena dispersión de los óxidos metálicos en el soporte. En el caso de los catalizadores calcinados a 500 y 650 °C, tanto de W como de NiW, se observan claramente las señales características (\*) de la fase cristalina de óxido de tungsteno en fase ortorrómbica (JCPDS 20-1324). La presencia de estas especies cristalinas confirma que la utilización de un precursor convencional soportado en una matriz que presenta una baja interacción con los óxidos de tungsteno y la calcinación de estas especies a temperaturas elevadas, impiden que haya una buena dispersión de los precursores de la fase activa aun en presencia del promotor (Ni).



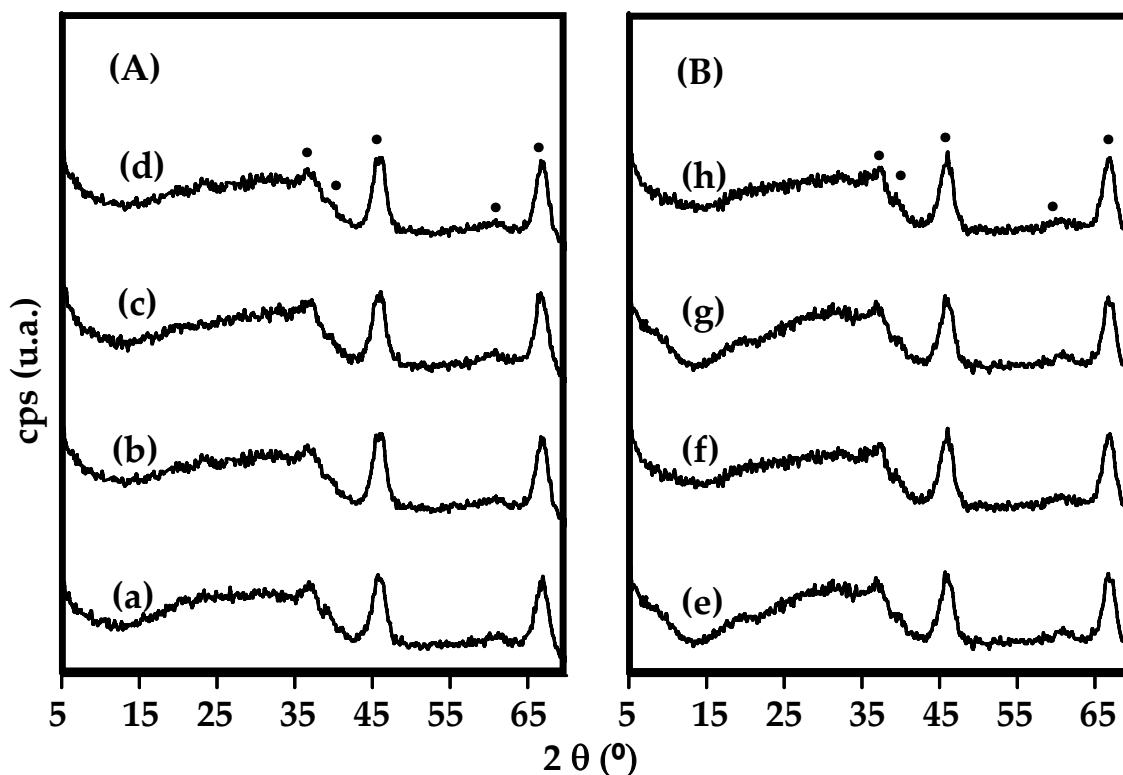
*Fig. 5.5. Difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores HPW/SBA(A) y NiPW/SBA (B) calcinados a 120 °C (a) y (e); 350 °C (b) y (f); 500 °C (c) y (g) y 650 °C (d) y (h).*

Los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores obtenidos a partir de HPAs soportados en SBA-15 se presentan en la figura 5.5. Para los catalizadores

HPW/SBA(120) y (350) (Fig. 5.5 (a) y (b)) se observan las señales ( $\nabla$ ) características de la fase cristalina cúbica del ácido fosfotúngstico (JCPDS 50-0304), indicando que no hay una buena dispersión del precursor sobre el soporte SBA-15. En el caso de los catalizadores calcinados a temperaturas de 500 y 650 °C, se observan las señales características (\*) del óxido de tungsteno ortorrómbico, producto de la descomposición térmica del HPA. Para los catalizadores promovidos por Ni (Fig. 5.5 (B)) se observa que las señales obtenidas anteriormente para los catalizadores HPW/SBA(120) y (350) correspondientes al ácido fosfotúngstico son menos intensas, especialmente en el caso del catalizador NiPW/SBA(350) (Fig. 5.5 (f)), donde ya no se aprecia la presencia de alguna fase cristalina. Este comportamiento subraya el efecto de promoción textural que tiene el níquel en estos catalizadores al inhibir la formación de cristales del precursor de la fase activa en la superficie del soporte. Dicho efecto promotor ya no se observa al someter a los catalizadores a tratamientos térmicos a temperaturas mayores (500 y 650 °C), ya que las señales correspondientes a la fase cristalina cúbica del óxido de tungsteno no sufren modificación considerable al agregar Ni.

Los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores no promovidos, soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se presentan en la figura 5.6. Para estos catalizadores sólo se observan las señales características de la fase cristalina correspondiente a la  $\gamma$ -alúmina ( $\bullet$ ), indicando que la fuerte interacción con el soporte inhibe la formación de especies cristalinas de los óxidos de tungsteno, independientemente del precursor o de la temperatura de calcinación utilizados.

Los termogramas de reducción de los catalizadores NiW y NiPW soportados en SBA-15 y alúmina se presentan en las figuras 5.7 y 5.8 respectivamente. Adicionalmente se presentan los termogramas del óxido de tungsteno (Fig. 5.6 (a)) y del ácido fosfotúngstico (Fig. 5.6 (e)) puros como referencia. El proceso de reducción del óxido de  $\text{W}^{6+}$  es bastante complejo, procediendo a través de diferentes estados de oxidación intermedios y también depende de las condiciones de reducción, el soporte, entre otros [20, 21].



*Fig. 5.6. Difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores HPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A) y W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B) calcinados a 120 °C (a) y (e); 350 °C (b) y (f); 500 °C (c) y (g) y 650 °C (d) y (h).*

De acuerdo con la literatura, la reducción del WO<sub>3</sub> másico procede por tres pasos principales; de WO<sub>3</sub> a WO<sub>3-x</sub>, (0 < x < 1) alrededor de 540 °C, donde WO<sub>3-x</sub> puede corresponder a una variedad de subóxidos (W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>, W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>, W<sub>24</sub>O<sub>68</sub>... [22]), la segunda etapa corresponde a la reducción de WO<sub>3-x</sub>, (0 < x < 1) a WO<sub>2</sub> a temperaturas alrededor de 750 °C y finalmente de WO<sub>2</sub> a W<sup>0</sup> a temperaturas mayores a los 900 °C [23, 24]. En el caso de la presencia de especies de WO<sub>3</sub> dispersas en un soporte, se ha encontrado de los óxidos WO<sub>x</sub> en coordinación octaédrica se reducen a temperaturas que van desde 300 hasta 600 °C [20], mientras que las especies tetraédricas aisladas o los dímeros de WO<sub>x</sub> que interactúan fuertemente con soportes como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son más difíciles de reducir, requiriendo temperaturas de hasta 900 – 1000 °C [20-22, 24].



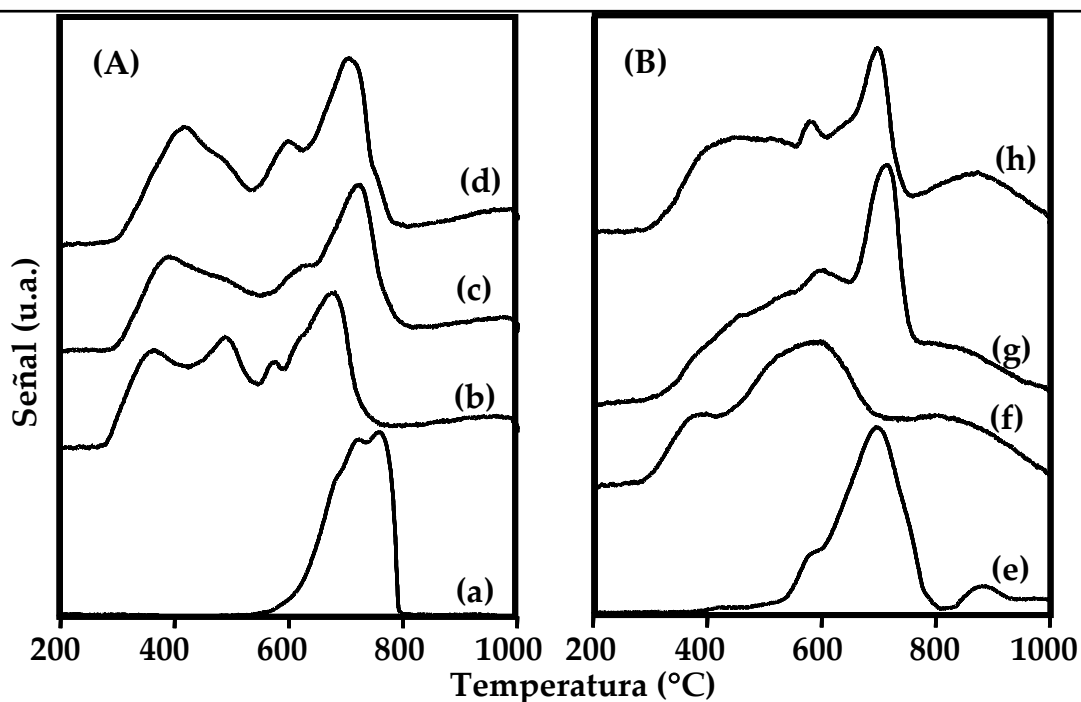


Fig. 5.7. Termogramas de reducción de  $\text{WO}_3$  (a);  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (e) y de los catalizadores NiW/SBA (A) y NiPW/SBA (B) calcinados a 350 °C (b) y (f); 500 °C (c) y (g) y 650 °C (d) y (h).

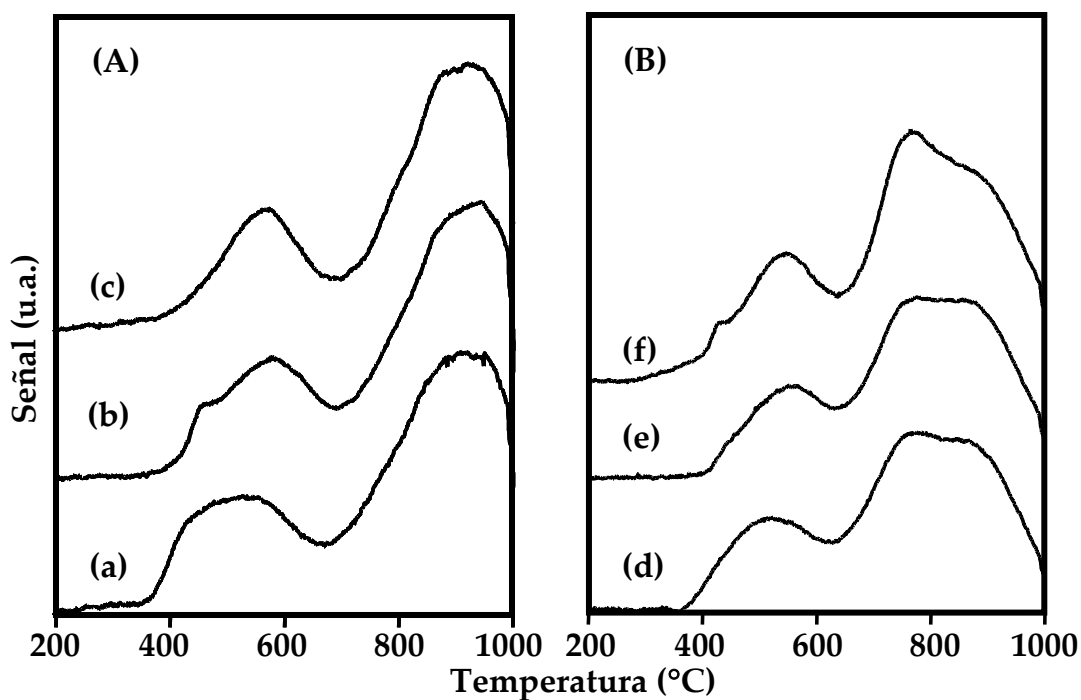


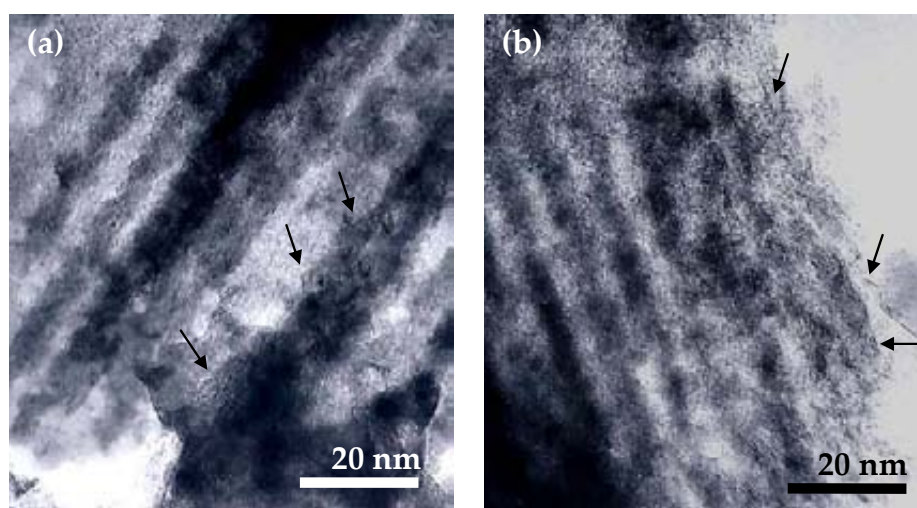
Fig. 5.8. Termogramas de reducción de los catalizadores NiW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A) y NiPW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B) calcinados a 350 °C (a) y (d); 500 °C (b) y (e) y 650 °C (c) y (f).

Para el óxido de tungsteno puro (Fig. 5.7 (a)), se observa una señal ancha que va desde ca. 550 °C hasta 800 °C, sugiriendo que se llevaron a cabo los dos primeros pasos de la reducción del óxido, sin llegar a reducirlo hasta  $\text{W}^0$ . Para el ácido puro (Fig. 5.7 (e)), se observan varias señales. La primera y de baja intensidad, aparece a partir de ca. 425 °C y se atribuye a la pérdida de oxígeno estructural de la unidad de Keggin, iniciando su descomposición [25, 26]. El marcado consumo de hidrógeno arriba de los 600 °C indica la reducción de especies de  $\text{WO}_3$ , producto de la descomposición del HPA.

En todos los casos se observa que al soportar los diferentes precursores catalíticos tanto en SBA-15 como en alúmina, existe un cambio en los termogramas de reducción debido a la dispersión de las especies en las diferentes matrices y la presencia de Ni. Para los catalizadores NiW/SBA (Fig. 5.7 (A)), se observa una gran diversidad de especies que coexisten en la superficie del catalizador. Las señales de reducción a temperaturas  $\leq 400$  °C pueden atribuirse a la presencia de fases mixtas níquel-politungstato [27] y a la presencia de fases de  $\text{Ni}^{2+}_{(\text{oh})}$  presentes en la superficie del soporte [28]. El grupo de señales entre 400 y 600 °C debe corresponder a la reducción de especies de  $\text{WO}_x$  con distintos grados de aglomeración. Los máximos de las señales a temperaturas mayores a 600 °C sufren un corrimiento hacia temperaturas más altas al incrementar la temperatura de calcinación de los catalizadores, desde 680 °C para el catalizador NiW/SBA(350) hasta 730 °C para los catalizadores NiW/SBA(500) y (650). Dicho comportamiento puede deberse a que el aumento en la temperatura de calcinación favorece la presencia de especies cristalinas de  $\text{WO}_3$  difíciles de reducir. Para la serie NiPW/SBA (Fig. 5.7 (B)) se observa una gran dependencia de los perfiles de reducción de los catalizadores con la temperatura a la que fueron calcinados. En el caso de NiPW/SBA(350) se observa consumo de hidrógeno a partir de 300 °C, pasando por un primer máximo alrededor de 400 °C, el cual puede corresponder a la primera etapa de reducción de fases mixtas dispersas de tipo níquel-politungstato y especies de  $\text{Ni}^{2+}_{(\text{oh})}$ . La segunda señal con máximo en  $\sim 580$  °C puede corresponder tanto a una segunda etapa en la reducción de las especies dispersas como a la

primera etapa de reducción de especies de WO<sub>3</sub> octaédricas aglomeradas. Para los catalizadores NiPW/SBA(500) y (650) se presentan perfiles de reducción correspondientes a las diferentes especies que coexisten en la superficie del soporte; desde especies de WO<sub>3</sub> disperso y/o en fases mixtas con níquel y níquel aislado (~ 400 °C) hasta fases cristalinas producto de la descomposición parcial (para el catalizador NiPW/SBA(500)) o total (catalizador calcinado a 650 °C) del ácido fosfotúngstico que se reducen a temperaturas alrededor de 700 °C.

En el caso de los catalizadores soportados en alúmina (Fig. 5.8) no se observa una diferencia considerable en los perfiles de reducción de los catalizadores con la variación del precursor o la temperatura de calcinación. Para todos los catalizadores Ni(P)W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observan dos señales principales; una con máximo en 500-550 °C y otra con máximo en ~ 925 °C para los catalizadores NiW (A) y alrededor de 800 °C para los catalizadores NiPW (B). La primera señal puede atribuirse a la presencia de especies de tipo NiWO<sub>4</sub> [29] o a especies de Ni<sup>2+(oh)</sup> asociadas con la superficie del soporte [30]. El consumo de hidrógeno a temperaturas mayores a 800 °C debe estar relacionado con la reducción de especies tetraédricas aisladas o dímeros de WO<sub>x</sub> que interactúan fuertemente con el soporte por medio de enlaces W-O-Al [20-22, 24, 31].



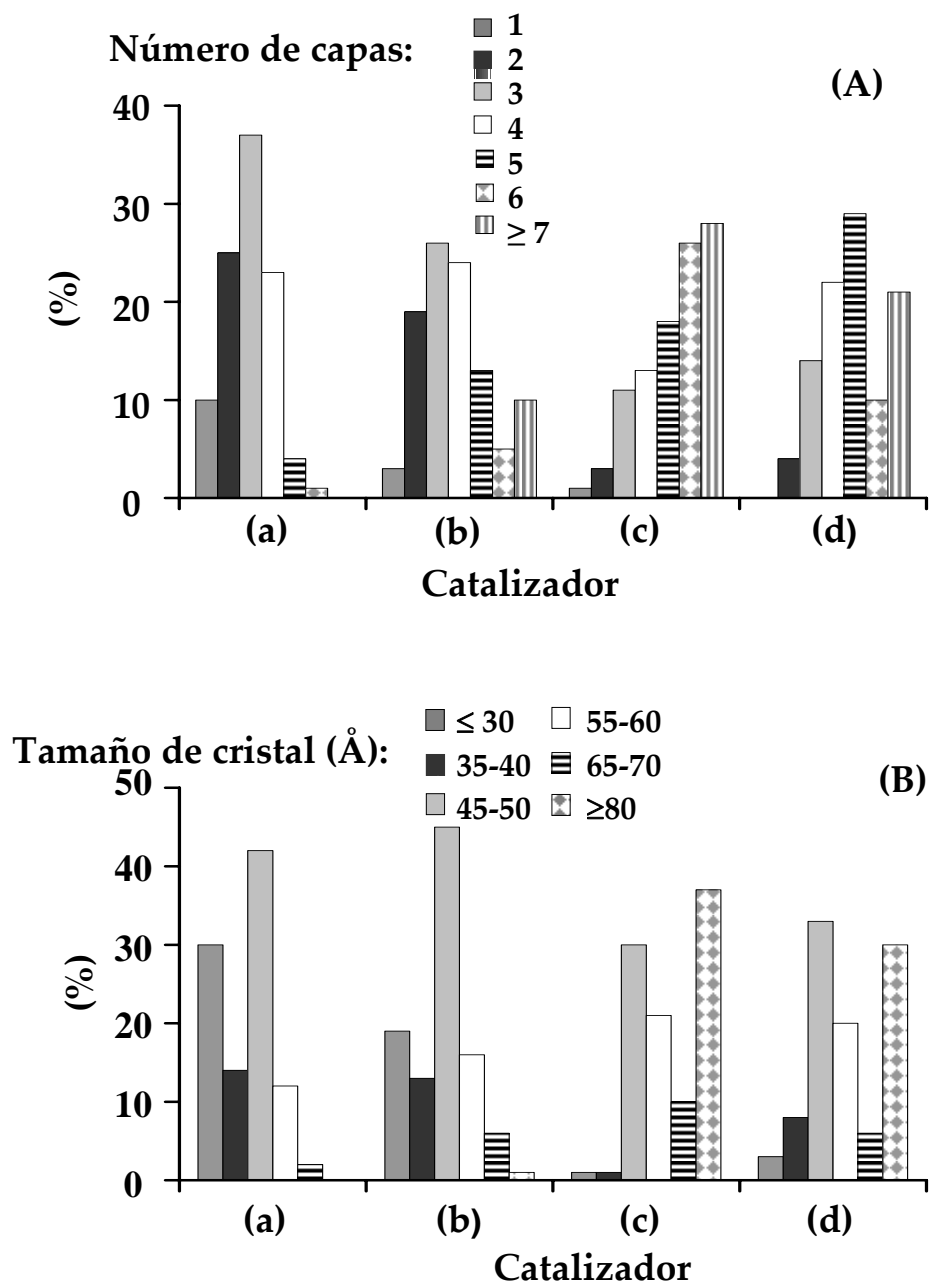
**Fig. 5.9.** Micrografías de los catalizadores sulfurados NiW/SBA (a) y NiPW/SBA (b) calcinados a 350 °C.

Para obtener información acerca de las características morfológicas de los catalizadores en estado sulfurado, se llevaron a cabo estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. En todas las micrografías (Fig. 5.9) se observaron las líneas correspondientes a los cristales de WS<sub>2</sub>, presentando una distancia interplanar ( $d_{100}$ ) de 6.2 Å (JCPDS 8-237), mostrando que los precursores utilizados fueron transformados en la etapa de activación a una fase sulfurada de W con estructura regular.

La distribución de los sulfuros por tamaño del cristal y número de pilas para los catalizadores soportados en SBA-15 se presenta en la Fig. 5.10. Ambos catalizadores preparados a partir del HPA presentaron una mejor dispersión (i.e. menor grado de apilamiento y tamaño de cristal) que los catalizadores de la serie NiW/SBA. El catalizador NiPW/SBA(350) (a) presentó la mayor cantidad de cristales de menor tamaño, con un promedio de 42 Å de longitud y alrededor de 3 capas y su distribución resultó la más homogénea dentro de la serie.

Al aumentar la temperatura de calcinación, para el catalizador NiPW/SBA(650) se observó un incremento en el tamaño promedio de los cristales (47 Å, 4 capas) debido a que la presencia de cristales de óxido de tungsteno en el precursor en estado oxidado favoreció la formación de sulfuros de mayor tamaño que su análogo calcinado a temperatura baja donde la fase oxidada se encontraba bien dispersa. Ambos catalizadores de la serie NiW/SBA presentaron un comportamiento similar, independientemente de la temperatura de calcinación. Se observaron cristales grandes con longitud promedio de ~ 65 Å y un alto grado de apilamiento, principalmente entre 5 y 6 capas, presentando también algunos cristales de más de 10 capas.

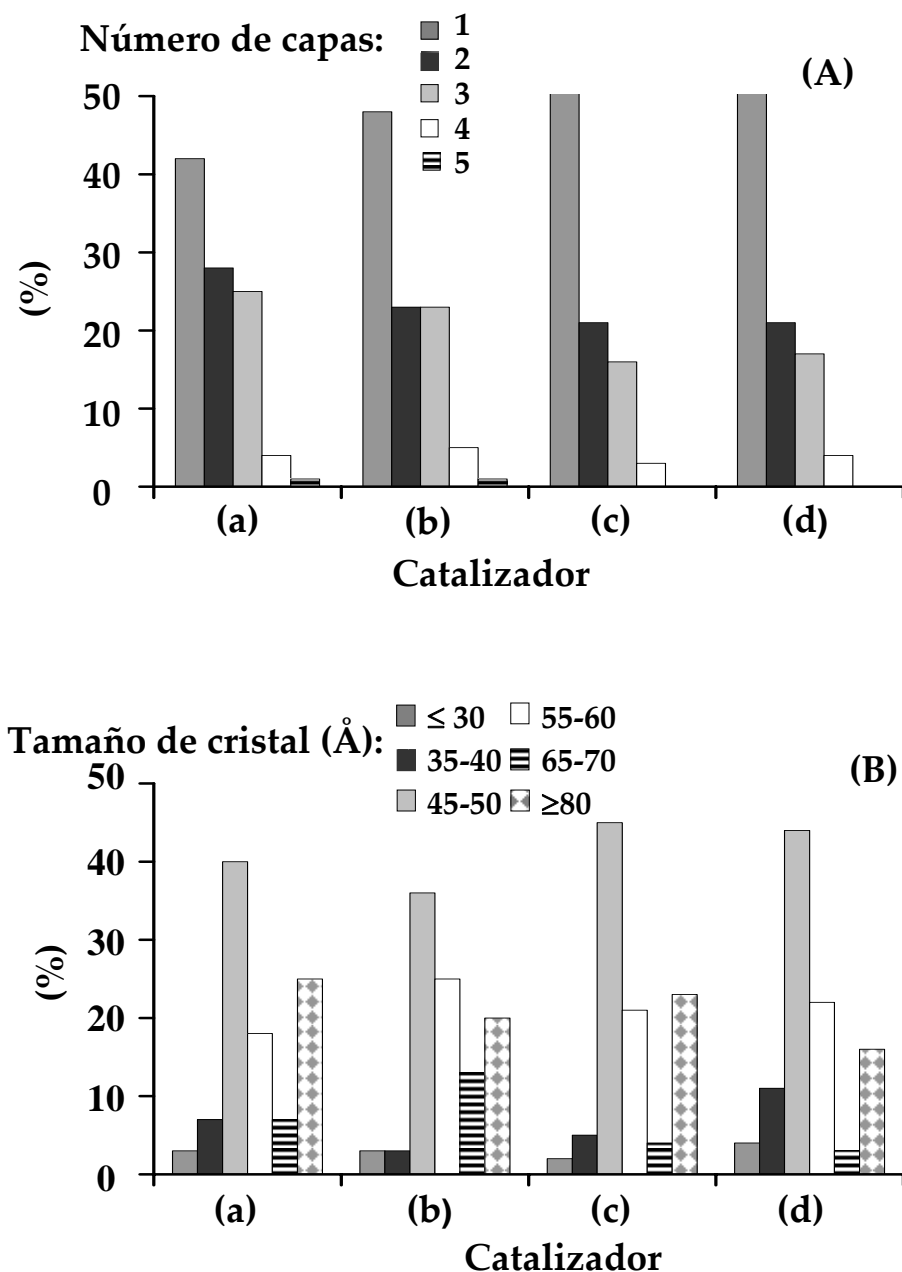
La distribución de los sulfuros por tamaño del cristal y número de pilas para los catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presenta en la Fig. 5.11.



**Fig. 5.10.** Distribución de los cristales de WS<sub>2</sub> por grado de apilamiento (A) y tamaño (B) en los catalizadores NiPW/SBA(350) (a); NiPW/SBA(650) (b); NiW/SBA(350) (c) y NiW/SBA(650) (d).

Para el caso de ambas series soportadas en alúmina se observa una distribución de los tamaños de cristal muy similar, independientemente del precursor o la temperatura de calcinación utilizados. Dicho comportamiento era de esperarse debido a que en todos los casos se partió de precursores en estado oxidado con características muy parecidas entre sí,

como se observó en los termogramas de reducción. En todos los casos se encontraron cristales poco apilados, principalmente de 1 capa, y con un tamaño promedio de 60 Å, lo cual es consecuencia de la fuerte interacción de las fases de W con el soporte alúmina [27, 31-36].



**Fig. 5.11.** Distribución de los cristales de WS<sub>2</sub> por grado de apilamiento (A) y tamaño (B) en los catalizadores NiPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(350) (a); NiPW/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (650) (b); NiW/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350) (c) y NiW/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (650) (d).

### 5.3.1. Actividad catalítica

Los catalizadores sintetizados en esta sección fueron sometidos a pruebas de actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno, debido a que esta molécula se considera de especial relevancia para realizar estudios de actividad en catalizadores destinados a la HDS ultraprofunda [37, 38].

Las conversiones de 4,6-DMDBT obtenidas con los diferentes catalizadores de las series NiPW/SBA y NiW/SBA se presentan en las figuras 5.12. y 5.13. respectivamente. Las constantes de pseudoprimer orden ( $k_1$  expresadas en  $L/(s \times g_{cat})$ ) fueron calculadas como se describe en [39, 40] y se presentan en la tabla 5.3., junto con las velocidades iniciales de reacción ( $r_0$  en  $[mol/(L \times h \times g_{cat})]$ ).

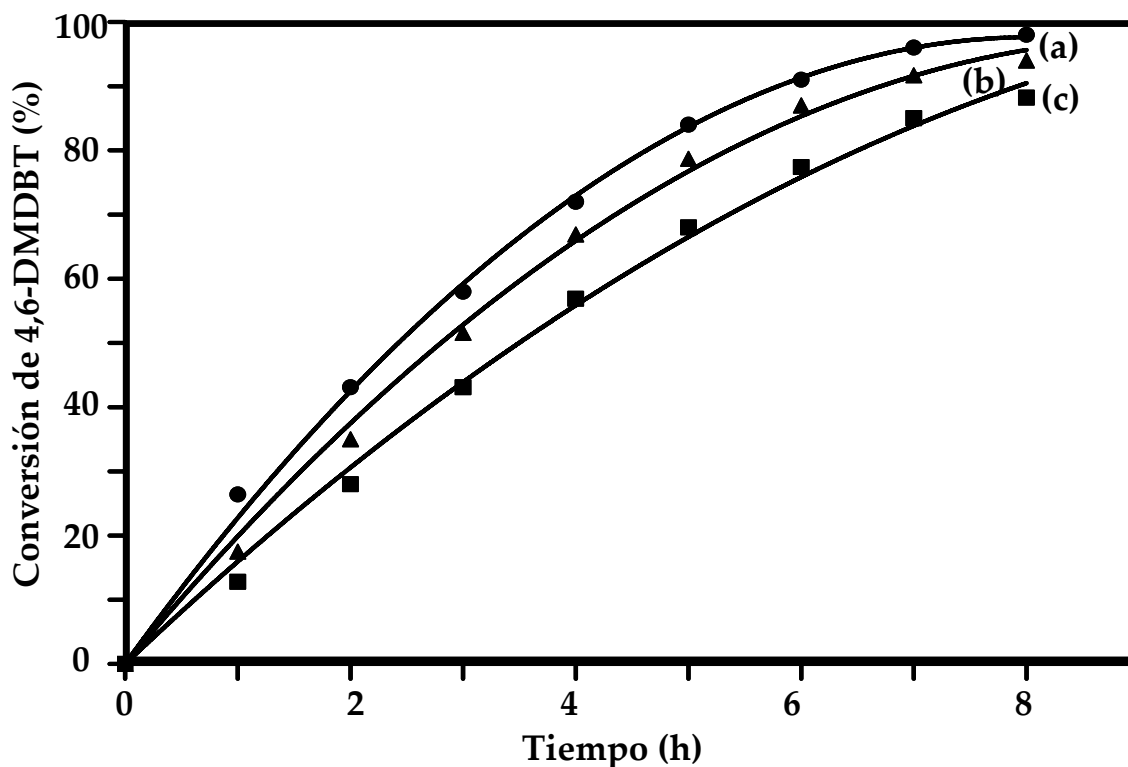
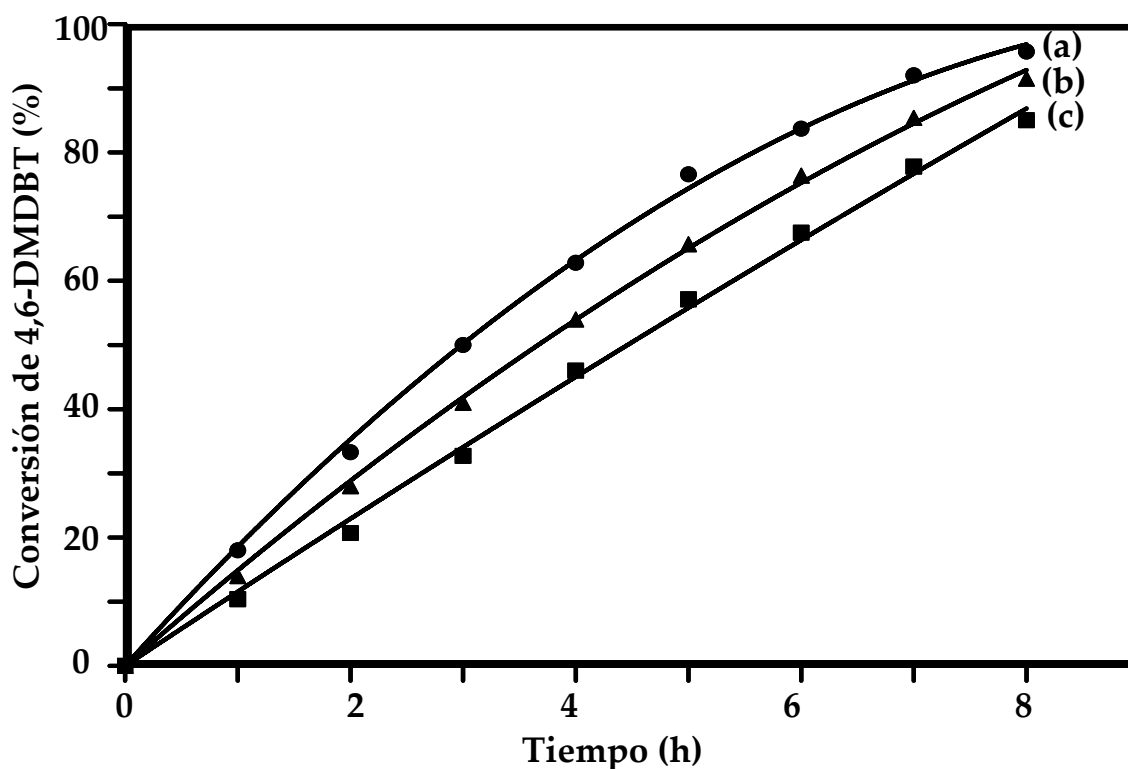


Fig. 5.12. Conversiones en HDS de 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores NiPW/SBA calcinados a 350 °C (a); 500 °C (b) y 650 °C (c).

La mayor conversión observada para todas las series se obtuvo con el catalizador NiPW/SBA(350), llegando casi a un 100 % a lo largo de 8 horas. Las constantes de pseudoprimer orden determinadas para los catalizadores de la serie NiPW/SBA varían entre  $1.0 \times 10^{-5}$  y  $1.6 \times 10^{-5}$  L/(s $\times$ g<sub>cat</sub>) y confirman el siguiente orden de actividad catalítica; NiPW/SBA(650) < NiPW/SBA(500) < NiPW/SBA(350), mostrando que la presencia de cristales de óxidos de tungsteno en la fase oxidada debido al tratamiento térmico a temperaturas altas provoca una disminución en la actividad catalítica.



*Fig. 5.13. Conversiones en HDS de 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores NiW/SBA calcinados a 350 °C (a); 500 °C (b) y 650 °C (c).*

Los catalizadores soportados en SBA sintetizados a partir de sales convencionales presentan una menor actividad catalítica con respecto a sus análogos de la serie NiPW/SBA. Una vez más se observa que al aumentar la temperatura de calcinación se produce una disminución en la actividad catalítica, como lo indican las constantes de



velocidad que van desde  $1.2 \times 10^{-5}$  L/(s×g<sub>cat</sub>) para el catalizador calcinado a 350 °C hasta  $7.9 \times 10^{-6}$  L/(s×g<sub>cat</sub>) para el catalizador calcinado a 650 °C.

La reacción de HDS de 4,6-DMDBT se lleva a cabo por dos mecanismos principales. El primero es la eliminación directa del átomo de azufre de la molécula azufrada (ruta de DSD), dando como producto al dimetilbifenilo y el segundo consiste en la prehidrogenación de uno de los anillos aromáticos, seguida de la eliminación del átomo de azufre (ruta de HID), dando como productos los tetrahidro- y hexahidrodibenzotiofenos sustituidos y posteriormente se obtiene el metilciclohexiltolueno como producto principal [41].

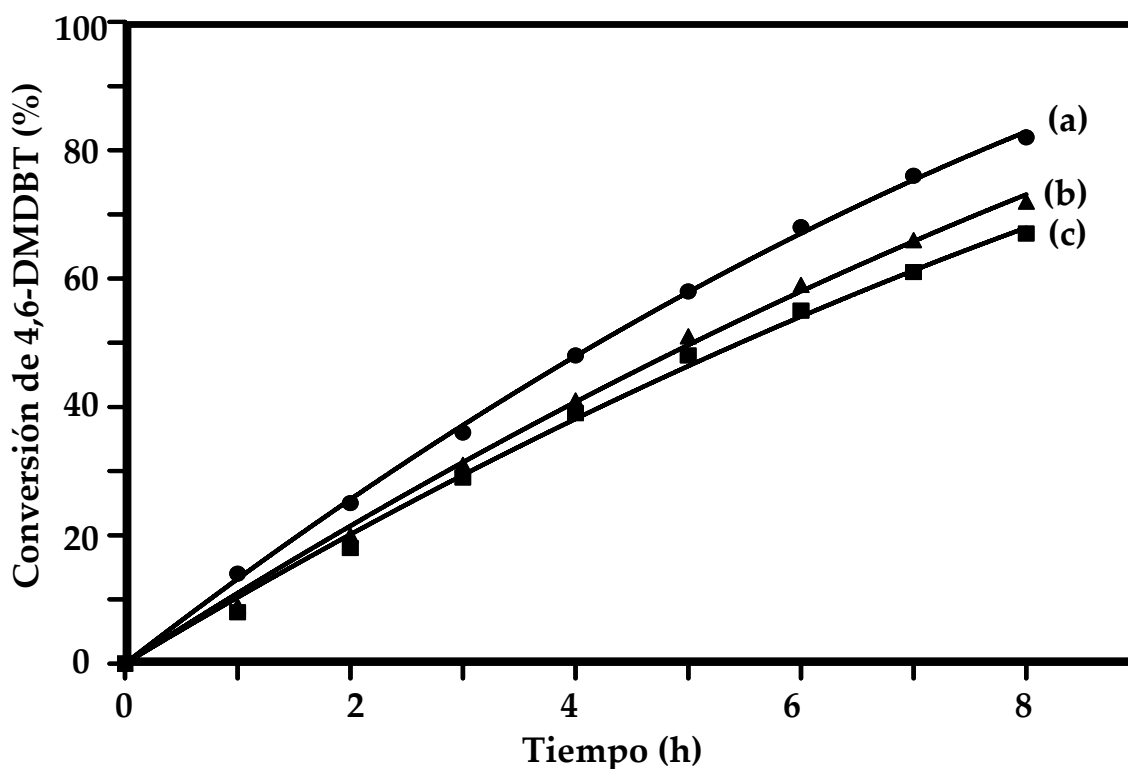
**Tabla 5.3.** Velocidades iniciales de reacción ( $r_0$ ), constantes de pseudoprimer orden ( $k_1$ ) y relación de las rutas HID/DSD para HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores soportados en SBA-15.

Catalizador	$r_0$ [mol/(L×h×g <sub>cat</sub> )]	$k_1$ [L/s×g <sub>cat</sub> ]	HID/DSD <sup>a</sup>
NiPW/SBA(350)	$1.7 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-5}$	8.2
NiPW/SBA(500)	$1.4 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-5}$	6.6
NiPW/SBA(650)	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-5}$	5.8
NiW/SBA(350)	$1.4 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-5}$	5.5
NiW/SBA(500)	$1.1 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-5}$	4.8
NiW/SBA(650)	$8.9 \times 10^{-3}$	$7.9 \times 10^{-6}$	4.2

<sup>a</sup> Calculado al 40% de conversión de 4,6-DMDBT. HID, ruta de hidrogenación; DSD, ruta de hidrogenólisis; la relación HID/DSD fue determinada como la relación del producto principal de HID (metilciclohexiltolueno) con el producto principal de la DSD (dimetilbifenilo).

Con el fin de elucidar el efecto del soporte en las rutas de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT, se realizó una comparación de la distribución de productos a una conversión constante (40 %). La relación de productos HID/DSD (i.e. MDHT/DMBF) se presenta en la tabla 5.3. y muestra que en todos los casos, la ruta preferencial para HDS de 4,6-

DMDBT es la hidrogenación. Sin embargo, la habilidad hidrogenante de los catalizadores varía dependiendo del precursor y la temperatura de calcinación utilizada, obteniendo la siguiente tendencia; NiW/SBA(650) < NiW/SBA(500) < NiW/SBA(350) < NiPW/SBA(650) < NiPW/SBA(500) < NiPW/SBA(350). Dicho comportamiento indica que al aumentar la temperatura de calcinación en una misma serie, disminuye la capacidad hidrogenante del catalizador, lo cual puede ser una causa de la disminución en actividad catalítica. También se infiere que, independientemente de la temperatura de calcinación, el uso del heteropoliácido como precursor catalítico promueve la ruta de hidrogenación, y por ende provoca un aumento en la actividad catalítica, como se observa para el catalizador NiPW/SBA(350), siendo éste el más hidrogenante y el más activo.



*Fig. 5.14. Conversiones en HDS de 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores NiPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 120 °C (a); 350 °C (b) y 500 °C (c).*

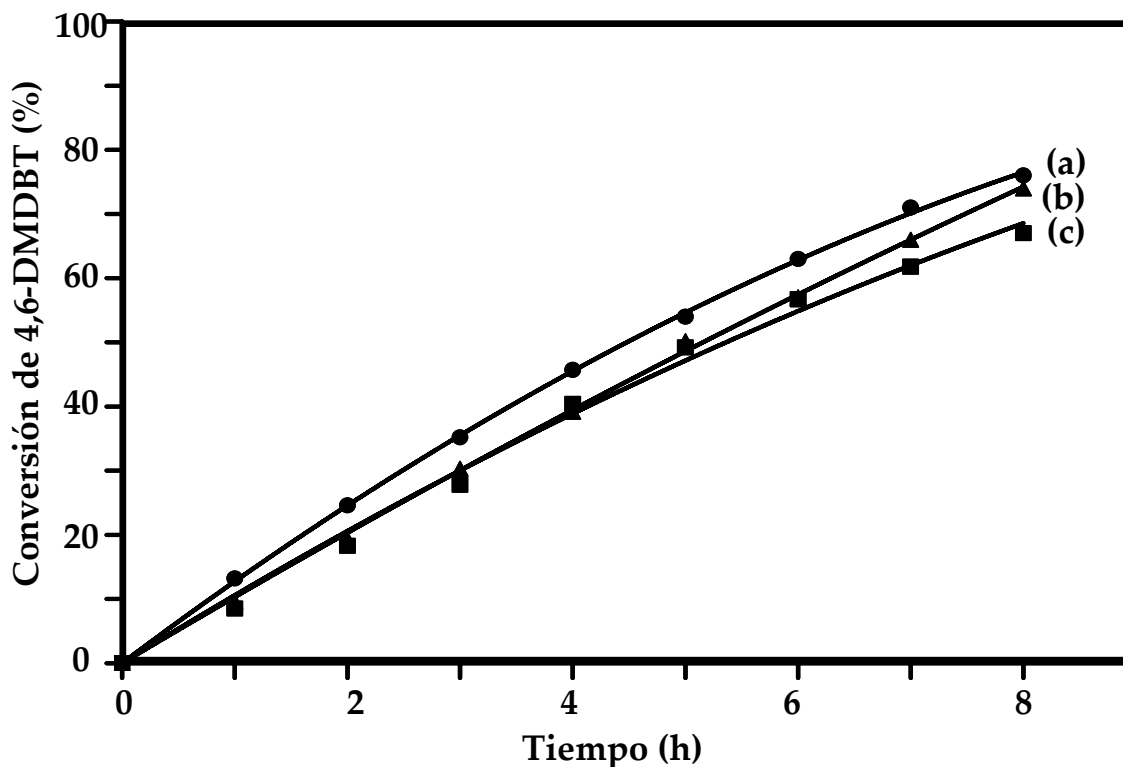


Fig. 5.15. Conversiones en HDS de 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 120 °C (a); 350 °C (b) y 500 °C (c).

Las conversiones de 4,6-DMDBT obtenidas con los diferentes catalizadores de las series NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presentan en las figuras 5.14. y 5.15. respectivamente. Las constantes de pseudoprimer orden ( $k_1$ ) y las velocidades iniciales de reacción ( $r_0$ ) se presentan en la tabla 5.4.

Todos los catalizadores soportados en alúmina presentan una actividad catalítica inferior a sus análogos soportados en SBA-15, con un decremento promedio en la conversión a 8 horas de alrededor de 20 %. La mayor actividad catalítica para la serie NiPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa para el catalizador tratado a la menor temperatura (120 °C) y la tendencia es similar que en el caso de los catalizadores soportados en SBA-15, es decir, la actividad disminuye al aumentar la temperatura de calcinación.

**Tabla 5.4.** Velocidades iniciales de reacción ( $r_0$ ), constantes de pseudoprimer orden ( $k_1$ ) y relación de las rutas HID/DSD para HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores soportados en SBA-15.

Catalizador	$r_0$ [mol/(L×h×g <sub>cat</sub> )]	$k_1$ [L/s×g <sub>cat</sub> ]	HID/DSD <sup>a</sup>
NiPW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (120)	$1.0 \times 10^{-2}$	$9.1 \times 10^{-6}$	4.8
NiPW/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (350)	$8.4 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-6}$	5.7
NiPW/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (500)	$7.7 \times 10^{-3}$	$6.9 \times 10^{-6}$	5.3
NiW/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (120)	$9.9 \times 10^{-3}$	$8.8 \times 10^{-6}$	5.5
NiW/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (350)	$8.2 \times 10^{-3}$	$7.4 \times 10^{-6}$	5.5
NiW/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (500)	$7.6 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-6}$	5.2

<sup>a</sup> Calculado al 40% de conversión de 4,6-DMDBT. HID, ruta de hidrogenación; DSD, ruta de hidrogenólisis; la relación HID/DSD fue determinada como la relación del producto principal de HID (metilciclohexiltolueno) con el producto principal de la DSD (dimetilbifenilo).

Para los catalizadores de la serie NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa una tendencia similar a la obtenida para las demás series de catalizadores, sin embargo, la diferencia en actividad catalítica con respecto a la temperatura de tratamiento es menos evidente. Al comparar el desempeño de los catalizadores obtenidos a partir del HPA con los obtenidos a partir de la sal convencional, se observa que tanto las conversiones finales como las velocidades iniciales, constantes de velocidad y relación de rutas para cada temperatura de calcinación son muy semejantes entre sí. Este comportamiento puede explicarse a partir de los resultados de las pruebas de caracterización de los catalizadores en estado oxidado y sulfurado, donde se hizo evidente la semejanza de las especies de tungsteno presentes en los catalizadores independientemente del precursor, e incluso de la temperatura de tratamiento térmico.

#### 5.4. Discusión

La  $\gamma$ -alúmina es el soporte más ampliamente utilizado en catalizadores de HDS convencionales, con los cuales es posible eliminar el azufre de moléculas sencillas pero no de los compuestos más refractarios [38, 42]. Se sabe que los catalizadores con base en Ni y W presentan una alta capacidad hidrogenante, siendo este tipo de catalizadores capaces de eliminar el azufre de moléculas refractarias como los derivados alquilados del dibenzotiofeno bajo condiciones severas de reacción [27, 32, 43]. Sin embargo el uso de catalizadores NiW soportados en alúmina se encuentra limitado en procesos convencionales de HDS debido a su baja actividad catalítica y alto costo [32]. El mal desempeño de estos catalizadores se relaciona con la baja reducibilidad de los precursores de tungsteno en estado oxidado, la cual, en gran medida es causada porque los enlaces de los óxidos de tungsteno con la alúmina son difíciles de romper para formar los sulfuros a temperaturas cercanas a los 400 °C [44].

En un primer intento por resolver este problema, en nuestro grupo de investigación se propuso la síntesis de catalizadores de NiW a partir de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> soportado en SBA-15, logrando resultados promisorios en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT [45].

Con la finalidad de realizar un estudio más profundo acerca del efecto del soporte y del precursor sobre la actividad de catalizadores con base en NiW, en esta sección se realizó un estudio comparativo de catalizadores obtenidos a partir de distintos precursores, soportados en dos matrices porosas de naturaleza química diferente y sometidos a distintos tratamientos térmicos.

El estudio de las propiedades texturales y estructurales de soportes y catalizadores mostró que al partir de un soporte como el SBA-15 se pueden obtener catalizadores con una mayor área específica que los catalizadores convencionales soportados en alúmina independientemente del precursor o tratamiento térmico empleado. En el caso de los catalizadores soportados en SBA-15 se observa una mejor conservación de la estructura porosa para el catalizador NiPW/SBA(350) con respecto a su análogo obtenido a partir de la sal tradicional y a los catalizadores calcinados a 650 °C, donde se registró un importante

taponamiento de los poros y especialmente de los microporos, perdiendo así sitios activos accesibles a los reactantes. Para la serie de catalizadores soportados en alúmina se registró una disminución general de las propiedades texturales al agregar las fases metálicas sin presentar una dependencia clara con el método de preparación de los catalizadores.

La estructura característica del HPA de Keggin fue modificada tanto por acción de la temperatura como por interacción con el soporte. En el caso de los catalizadores soportados en SBA-15, se observó que dicha matriz no presenta una interacción fuerte con el HPA e incluso ayuda a estabilizar su estructura a temperaturas más altas (i.e. 500 °C) a la esperada para su descomposición (450-470 °C) [7, 8]. Para el catalizador HPW/SBA-15(350), donde el HPA permaneció intacto, se observó la formación de cristales del ácido en la superficie del SBA-15, sin embargo, éstos se dispersaron considerablemente al adicionar Ni. La alta dispersión de estas especies de Ni-W resultó en un catalizador con una alta cantidad de entidades susceptibles a reducirse a 400 °C, en contraste con su análogo preparado a partir de la sal convencional, donde se observó un perfil de reducción que evidencia la presencia de una gran cantidad de especies de  $\text{WO}_x$  con distintos grados de aglomeración que se reducen a temperaturas más altas. La descomposición parcial (a 500 °C) y total (a 650 °C) del HPA soportado en SBA-15 dio como resultado la formación de óxido de tungsteno cristalino, el cual, no pudo ser dispersado por el Ni y, por lo tanto, para los catalizadores NiPW/SBA(500) y (650) se observó una gran cantidad de especies reducibles a temperaturas mayores a los 700 °C. Dicho comportamiento se observó también para los catalizadores NiW/SBA(500) y (650) donde la elevada temperatura de tratamiento promovió la formación de óxido de tungsteno cristalino y otras especies aglomeradas que se reducen a temperaturas mayores a los 600 °C.

En el caso de la alúmina, se observó una fuerte distorsión de la estructura del HPA al incorporarlo al soporte y secarlo a 120 °C. El aumento en la temperatura de tratamiento provocó una mayor distorsión del ácido y su descomposición desde los 350 °C, mientras que a 500 °C se observó la presencia tanto de distintos fragmentos de la unidad de Keggin

como de productos de la recombinación de estas unidades. Debido a la fuerte interacción del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con las especies de W, no se promovió la formación de cristales de WO<sub>3</sub> en la superficie de este soporte, independientemente del precursor o la temperatura de calcinación utilizados. Dicha fuerte interacción de la alúmina con las fases de W se tradujo en la obtención de especies en estado oxidado de características muy similares para ambas series de catalizadores, como lo muestran sus perfiles de reducción, donde una pequeña porción de las especies de WO<sub>x</sub> se encuentran interactuando con níquel y son susceptibles a reducirse a temperaturas relativamente bajas (i.e. 500 °C), mientras que existen especies que se reducen a temperaturas mayores a los 800 °C.

Las características de las fases de W en estado oxidado se vieron reflejadas en la morfología de los cristales de WS<sub>2</sub> en los catalizadores activados. Los catalizadores soportados en SBA-15 presentaron cristales de 3 y 4 capas (serie NiPW), y 5 - 6 capas (serie NiW), mientras que la mayoría de los cristales de WS<sub>2</sub> obtenidos sobre alúmina fueron de una capa y 60 Å de longitud independientemente del precursor o la temperatura de calcinación.

En términos de las pruebas de actividad, los catalizadores soportados en materiales SBA-15 presentaron mayor actividad catalítica en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT que los soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en todos los casos, siendo el catalizador NiPW/SBA(350) el más activo y selectivo hacia la ruta de HID. Todos los catalizadores soportados en alúmina presentaron actividades catalíticas semejantes, lo cual es resultado de las características morfológicas similares de la fase activa de los catalizadores de esta serie.

Es evidente que el desempeño de los catalizadores está relacionado con las características del soporte y el precursor catalítico mencionadas anteriormente; una buena dispersión de las especies de Ni y W en estado oxidado da como resultado la obtención de especies en estado sulfurado bien dispersas, lo cual es una condición necesaria para la creación de una mayor cantidad de sitios activos accesibles y apropiados para las moléculas más refractarias en HDS. Para el catalizador más activo, NiPW/SBA(350)

prevalece una relación longitud/grado de apilamiento más favorable para HDS ultraprofunda que la que existe en los otros catalizadores. Tanto en el caso del catalizador NiPW/SBA(650) como en los de la serie NiW/SBA, el hecho de que existan cristales con alto grado de apilamiento, reduce el número de sitios esquina, los cuales son necesarios para la eliminación de azufre vía la adsorción perpendicular de la molécula a través del átomo de S [46]. En contraste, con los catalizadores soportados en alúmina existe una menor proporción de especies en estado oxidado susceptibles a ser sulfuradas a la temperatura de activación utilizada (400 °C) y la fase activa resultante está compuesta por cristales largos de una o dos capas. Se sabe [47] que para moléculas grandes como el 4,6-DMDBT, la presencia de fases activas con pocas capas dificulta la adsorción plana de la molécula por medio de los anillos aromáticos, disminuyendo la capacidad hidrogenante de estos catalizadores, lo cual se traduce en una disminución global de la actividad en HDS.

### 5.5. Conclusiones

En esta sección se llevó a cabo la síntesis y caracterización de varias series de catalizadores de HDS con la finalidad de estudiar el efecto del precursor, soporte y temperatura de tratamiento en la actividad y selectividad de los mismos. A partir de los resultados discutidos anteriormente se pueden establecer las siguientes conclusiones:

El uso de precursores de tipo HPA tiene un efecto benéfico en la actividad de catalizadores para HDS ultraprofunda, siempre y cuando se elija el soporte y la temperatura de calcinación adecuados. Debido a que para el soporte de alúmina el efecto que prevalece es la fuerte interacción de las fases activas con dicha matriz, el uso de distintos precursores o tratamientos térmicos dentro del intervalo estudiado en este trabajo no provocan una diferencia considerable en el comportamiento catalítico de los catalizadores con base en Ni y W.

El efecto del precursor y la temperatura de calcinación se hace más evidente en el caso de los catalizadores soportados en SBA-15. El uso del HPA junto con la calcinación a



350 °C, que permite la conservación de la estructura del HPA, da como resultado un catalizador con una morfología adecuada para llevar a cabo la HDS del 4,6-DMDBT, una de las moléculas de mayor importancia para la eliminación ultraprofunda de azufre.

A pesar de los buenos resultados obtenidos con el catalizador NiPW/SBA(350), cabe señalar que dicha formulación es susceptible a mejorarse con el fin de lograr una mayor homogeneidad en la fase oxidada y consecuentemente, en la fase sulfurada. Como una forma de atacar el problema de la falta de control sobre la morfología de los catalizadores soportados en SBA-15 de sílice pura, producto de la interacción débil que esta matriz es capaz de establecer con las fases de W, en el capítulo 6 se plantea la introducción de puntos de anclaje en dicho soporte.

## 5.6. Referencias

- [1] L. Lizama, J. C. Amezcua, R. Reséndiz, S. Guzmán, G. A. Fuentes, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **165** (2007) 799.
- [2] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier and J. L. Dubois, *Catal. Today* **45** (1998) 277.
- [3] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6024.
- [4] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **279** (1998) 548.
- [5] V.B. Fenelonov, V.N. Romannikov, A.Y. Derevyankin, *Micropor. Mesopor. Mater.* **28** (1999) 57.
- [6] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*, 1ª edición, Micromeritics Instrument Corp., 1997.
- [7] I.V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A* **262** (2007) 86.
- [8] L. Marosi, E. Escalona Platero, J. Cifre, C. Otero Areán, *J. Mater. Chem* **10** (2000) 1949.
- [9] R. Massart, R. Contant, J.M. Fruchart, J.P. Ciabrini, M. Fournier, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2916.
- [10] M. Misono, *Chem. Commun.* (2001) 1141.
- [11] S. Uchida, K. Inumaru, M. Misono, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 8108-8115.
- [12] F. Lefebvre, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 756.
- [13] E. López-Salinas, J.G. Hernández-Cortéz, I. Schifter, E. Torres-García, J. Navarrete, A. Gutiérrez-Carrillo, T. López, P. P. Lottici, D. Bersani, *Appl. Catal. A* **193** (2000) 215.
- [14] B. M. Devassy, F. Lefebvre, S. B. Halligudi, *J. Catal.* **231** (2005) 1.
- [15] J. E. Herrera, J. H. Kwak, J. Z. Hu, Y. Wang, C. H. F. Peden, *Top. Catal.* **49** (2008) 259.

- [16] L. R. Pizzio, C. V. Cáceres, M. N. Blanco, *Appl. Catal. A* **167** (1998) 283.
- [17] E. Caliman, J. A. Dias, S.C.L. Dias, A.G.S. Prado, *Catal. Today* **107–108** (2005) 816.
- [18] P. Madhusudhan Rao, A. Wolfson, S. Kababya, S. Vega, M.V. Landau, *J. Catal.* **232** (2005) 210
- [19] M. Arias, D. Laurenti, V. Bellière, C. Geantet, M. Vrinat, Y. Yoshimura, *Appl. Catal. A* **348** (2008) 142.
- [20] V.M. Benitez, N.S. Figoli, *Catal. Commun.* **3** (2002) 487.
- [21] D. C. Vermaire, P. C. Van Berge, *J. Catal.* **116** (1989) 309.
- [22] V. Logie, G. Maire, D. Michel, J.-L. Vignes, *J. Catal.* **188** (1999) 90.
- [23] X. R. Chen, C. L. Chen, N. P. Xu, C. Y. Mou, *Catal. Today* **93–95** (2004) 129.
- [24] X. L. Yang, W. L. Dai, R. Gao, K. Fan, *J. Catal.* **249** (2007) 278.
- [25] R. Palcheva, A. Spojakina, G. Tyuliev, K. Jiratova, L. Petrov, *Kinet. Catal.* **48** (2007) 847.
- [26] B.K. Hodnett, J. B. Moffat, *J. Catal.* **91** (1985) 93.
- [27] A. Spojakina, R. Palcheva, K. Jiratova, G. Tyuliev, L. Petrov, *Catal. Lett.* **104** (2005) 45.
- [28] S. Bendezú, R. Cida, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, *Appl. Catal. A* **197** (2000) 47.
- [29] D. Eliche-Quesada, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, G. Busca, E. Finocchio, A. Jiménez-López, *J. Catal.* **220** (2003) 457.
- [30] A. Spojakina, K. Jiratova, N. G. Kostova, J. Kocianova, M. Stamenova, *Kinet. Catal.* **44** (2003) 813.
- [31] Y. van der Meer, E. J. M. Hensen, J. A. R. van Veen, A. M. van der Kraan *J. Catal.* **228** (2004) 433.
- [32] E.J.M. Hensen, Y. van der Meer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal. A* **322** (2007) 16.
- [33] C. H. Kim, W. L. Yoon, I. C. Lee, S. I. Woo, *Appl. Catal. A* **144** (1996) 159.
- [34] M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. de Mourgues, J. L. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimbolt, S. Kasztelan, J. P. Bonelle, S. Housni, J. Bachelier, J.C. Duchet, *Catal. Today* **4** (1988) 39.
- [35] H. R. Reinhoudt, A. D. van Langeveld, P. J. Kooyman, R. M. Stockmann, R. Prins, H. W. Zandbergen, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **179** (1998) 443.
- [36] H. R. Reinhoudt, R. Troost, A. D. van Langeveld, J. A. R. van Veen, S. T. Sie, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **203** (2001) 509.
- [37] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A* **189** (1999) 205.
- [38] B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* **16** (1997) 3213.
- [39] M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (1991) 2021.
- [40] M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates, *AIChE J* **24** (1978) 1015.
- [41] F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.* **191** (2000) 409.
- [42] H. Topsøe, S. Clausen, F.E. Massoth, *HIDrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.

- [43] S.K. Bej, S.K. Maity, U.T. Turaga, *Energy Fuels* **18** (2004) 1227.
- [44] A. J. van der Vlies, R. Prins, Th. Weber, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 9277.
- [45] L. Lizama, T. Klimova, *Appl. Catal. B* **82** (2008) 139.
- [46] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B* **41** (2003) 207.
- [47] I. Mochida, K. H. Choi, *J. Jpn. Petrol. Ins.* **47** (2004) 145.

# 6

---

## Catalizadores NiPW Soportados en SBA-15 Modificado con Al, Ti y Zr\*

---

### *Resumen*

Se sintetizó una serie de catalizadores con base en NiW a partir del heteropoliácido (HPA) de Keggin  $H_3PW_{12}O_{40}$  soportado en materiales SBA-15 modificados con Al, Ti y Zr. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por microscopía de barrido (MEB-EDX), fisisorción de  $N_2$ , difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos (DRX), punto isoeléctrico (PIE), espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (ERD), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), reducción a temperatura programada (RTP), desorción de amoníaco a temperatura programada ( $NH_3$ -DTP), resonancia magnética nuclear de fósforo ( $^{31}P$  MAS RMN) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR). Los

---

\* Este capítulo se encuentra publicado como: L. Lizama, T. Klimova, *J. Mater. Sci.* (2009) *In press*.

catalizadores fueron evaluados en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) e hidrogenación (HID) de naftaleno. La incorporación de Al, Ti y Zr como puntos de anclaje en el material SBA promovió una interacción más fuerte entre el HPA y el soporte. Los catalizadores NiPW soportados en SBA modificado mostraron una actividad catalítica sobresaliente en todas las reacciones, superando al catalizador NiPW/SBA. Las posibles razones de este fenómeno se discuten a continuación.

### 6.1. Introducción

Las investigaciones llevadas a cabo con el fin de lograr la purificación de combustibles, incluyendo desulfuración y dearomatización se han convertido en temas de gran interés en catálisis ambiental alrededor del mundo. Los tres tipos principales de combustibles destinados al sector transporte, gasolina, combustible para aviones y diesel difieren en composición y propiedades [1]. La fracción de diesel contiene compuestos con azufre refractarios a los procesos de HDS convencionales como los dibenzotiofenos y sus derivados alquilados, de cuya desulfuración depende el llegar a cumplir con las normas ambientales requeridas actualmente en la mayoría de los países. La reducción del contenido de aromáticos es también altamente deseable debido a que de esta manera se logra un aumento en el número de cetano y en general se mejoran las características de combustión [2, 3].

Como una manera de obtener catalizadores de HDS capaces de eliminar el azufre de moléculas refractarias, se ha propuesto el uso de heteropoliácidos de Keggin como precursores de la fase activa, con los cuales se han obtenido buenos resultados en HDS de moléculas como tiofeno y dibenzotiofeno [4-11]. En nuestro grupo de investigación se probó por primera ocasión la utilización de HPAs soportados en SBA-15 como precursores catalíticos para la remoción de azufre de 4,6-DMDBT, obteniendo resultados altamente promisorios [12, 13]. En el capítulo 5 se llevó a cabo un estudio con varias series de

catalizadores de NiW variando el soporte, precursor y tratamiento térmico, obteniendo los mejores resultados con el catalizador NiPW/SBA(350). Dicho catalizador, que fue preparado a partir del ácido fosfotúngstico soportado en SBA-15 y calcinado a una temperatura de 350 °C, mostró una alta capacidad hidrogenante y como consecuencia una mejor actividad en HDS de 4,6-DMDBT que todos los demás incluidos en el estudio. Sin embargo, fue evidente que la dispersión de las fases en estado oxidado y, consecuentemente, en estado sulfurado, que presentaba dicho catalizador era susceptible a mejorarse.

En el presente trabajo, con el fin de optimizar la morfología de los catalizadores de HDS, se prepararon catalizadores de NiW obtenidos a partir del HPA de Keggin  $H_3PW_{12}O_{40}$  soportado en SBA-15 modificado con Al, Ti y Zr como puntos de anclaje. Dichos catalizadores fueron caracterizados en cada etapa de preparación y probados en las reacciones de HID de naftaleno y HDS de DBT y 4,6-DMDBT. Cabe mencionar que este trabajo se centra en el uso de catalizadores con base en NiW con un contenido de W (9.5 % en peso) mucho menor que el que se emplea en las formulaciones comerciales y la mayoría de los catalizadores utilizados en otros trabajos [14-19].

## 6.2. Desarrollo experimental

### 6.2.1. Síntesis de soportes y catalizadores

El soporte de sílice pura, SBA-15, fue preparado de acuerdo al método reportado en la literatura [20, 21] utilizando el copolímero de tres bloques Pluronic P123 ( $\overline{M}_w = 5800$ ,  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ , Aldrich) como agente director de estructura y tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 99.999%) como precursor de sílice. Se disolvieron 4 g de Pluronic P123 en 30 g de agua y se adicionaron 120 g de una solución 2 M de HCl a temperatura ambiente. La disolución se llevó a 35 °C y se agregaron 8.5 g de TEOS con agitación vigorosa, dejando a esta temperatura por 20 h y posteriormente se llevó a 80 °C y se mantuvo a esta

temperatura y sin agitación durante 48 h. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua desionizada y secado a temperatura ambiente. Finalmente el SBA-15 fue calcinado a 550 °C durante 6 h. Los soportes modificados, designados como M-SBA en donde M= Al, Ti o Zr, fueron preparados por injertado químico utilizando etanol seco (EtOH, Aldrich, 99.999%) como disolvente en todos los casos y cloruro de aluminio(III) (AlCl<sub>3</sub>, Aldrich 99.999%), isopropóxido de titanio(IV) (Ti(*i*-PrO)<sub>4</sub>, Aldrich, 97%) y *n*-propóxido de zirconio (Zr(*n*-PrO)<sub>4</sub>, Fluka, solución al 70 % en peso en 1-propanol) como fuentes de M. El procedimiento de síntesis consistió en adicionar 1 g de SBA-15 en 200 ml de etanol con un exceso del precursor de M correspondiente y mantener en agitación durante 8 h a temperatura ambiente. Posteriormente, los sólidos fueron filtrados, lavados con etanol, secados a temperatura ambiente y calcinados a 550 °C.

El tungsteno se incorporó a los distintos soportes por medio de la impregnación incipiente de soluciones del HPA de Keggin H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>•xH<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) en metanol, dando lugar a la serie de catalizadores HPW/(M-)SBA. El promotor fue incorporado en una segunda etapa por impregnación de una disolución de nitrato de níquel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (Baker) en metanol, obteniendo los catalizadores denominados NiPW/(M-)SBA. Después de cada impregnación, los catalizadores fueron secados a temperatura ambiente y calcinados a 550 °C durante 5 h. La composición nominal de los catalizadores fue de 9.5 % en peso de W y 2.4 % en peso de Ni. Adicionalmente, se sintetizó un catalizador de referencia, NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a partir de un precursor ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, Fluka) y un soporte ( $\gamma$ -alúmina obtenida de pseudoboehmita Catapal B calcinada a 700 °C por 4 h) convencionales, con una carga similar a la comúnmente utilizada [14-19] (16 % en peso de W y 4 % en peso de Ni).

### 6.2.2. Métodos de caracterización

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por fisorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos, punto isoeléctrico, espectroscopia UV-Vis de

reflectancia difusa, espectroscopia de infrarrojo, reducción a temperatura programada, desorción de amoníaco a temperatura programada, resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Las isothermas de adsorción/desorción fueron obtenidas a temperatura de  $\text{N}_2$  líquido en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics. Antes de las determinaciones, las muestras fueron desgasificadas ( $p < 10^{-1}$  Pa) a  $270^\circ\text{C}$  durante 3 horas. El área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) fue calculada por el método de BET y el volumen de poro ( $V_{\text{p}}$ ) fue determinado por la adsorción de  $\text{N}_2$  a una presión relativa de 0.98. El diámetro de poro ( $D_{\text{ads}}$ ) corresponde al máximo de la distribución de tamaño de poros obtenida de la isoterma de adsorción por el método BJH. El área de microporos ( $S_{\mu}$ ) fue estimada utilizando la correlación de *t*-Harkins & Jura (método “*t*-plot”). Los patrones de difracción de rayos X de polvos fueron obtenidos en el intervalo de  $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  con un difractómetro Siemens D5000, con una radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y una velocidad de  $1^\circ(2\theta) \text{ min}^{-1}$ . Para DRX de ángulos bajos ( $2\theta = 0.5\text{-}10^\circ$ ) se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance. El parámetro de celda ( $a_0$ ) fue estimado a partir de la posición de la línea de difracción (1 0 0) con la fórmula  $a_0 = d_{100} \times 2/\sqrt{3}$ . El espesor de pared ( $\delta$ ) fue calculado como en [22], restando  $D_{\text{ads}}$  del parámetro de celda  $a_0$  que corresponde a la distancia entre el centro de mesoporos adyacentes. Las mediciones de potencial zeta de los soportes fueron realizadas a diferentes valores de pH en un instrumento Zeta-Meter 3.0+. El punto isoeléctrico se asignó al valor de pH al cual el potencial zeta de las partículas era igual a cero. Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en el intervalo de 200 a 800 nm utilizando un espectrómetro Cary 100 de Varian equipado con un aditamento de reflectancia difusa y se utilizó politetrafluoroetileno como referencia. Los espectros de IR fueron recolectados en un Perkin-Elmer FTIR 1605 en un intervalo de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$  con la técnica de pastilla utilizando KBr de grado espectroscópico. Los experimentos de RTP y DTP de amoníaco fueron llevados a cabo en un instrumento AutoChem II 2920 de Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica



(TCD). Antes de la adsorción de amoníaco, las muestras fueron pretratadas *in situ* a 500 °C por 30 min en flujo de He con el objetivo de remover agua y otros contaminantes. Posteriormente las muestras fueron llevadas a 120 °C y puestas en contacto con una mezcla de He/NH<sub>3</sub> (90/10 v/v) a una velocidad de flujo de 20 ml/min durante 30 min. La desorción se llevó a cabo en un flujo de He (50 ml/min) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Al llegar a 500 °C, las muestras se dejaron a esa temperatura hasta que la señal regresó a la línea base. En los experimentos de RTP, las muestras fueron pretratadas *in situ* a 350 °C por 2 horas en flujo de aire y se dejaron enfriar en un flujo de Ar. El proceso de reducción se llevó a cabo en un flujo de Ar/H<sub>2</sub> (90/10 mol/mol y 50 ml/min), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 1000 °C. Los espectros de resonancia magnética de <sup>31</sup>P se llevaron a cabo en estado sólido con la técnica de “giro al ángulo mágico” (MAS) con un espectrómetro Bruker ASX300 utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 %) como referencia, a una frecuencia de 121.5 MHz y una velocidad de giro de 5 KHz. La duración del pulso fue de 4 μs y el análisis se llevó a cabo a 25 °C. Los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se llevaron a cabo en un microscopio JEOL 2010 a 200 KV con una resolución de punto a punto de 1.9 Å. Los catalizadores sulfurados fueron dispersados en heptano con ultrasonido y la suspensión fue colocada en rejillas recubiertas con carbono. La distribución de tamaño y grado de apilamiento de los cristales de WS<sub>2</sub> fue determinada a partir de mediciones de ~300 cristales a partir de distintas micrografías de diversas regiones de cada muestra. La composición química de los soportes fue determinada por microscopía de barrido con análisis químico utilizando un microscopio JEOL 5900 LV con un equipo OXFORD ISIS.

### 6.2.3. Pruebas de actividad catalítica

Los catalizadores fueron sulfurados *ex situ* en un reactor tubular a 400 °C durante 4 h en un flujo de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15 % v/v). Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo en

un reactor batch (Parr) a 300 °C y 7.3 MPa durante 8 horas. El reactor fue llenado en una atmósfera inerte con 40 ml de una solución de la molécula modelo (4,6-DMDBT; 500 ppm de S, DBT; 1300 ppm de S y naftaleno; 3 % en peso) en hexadecano y 0.15 g de catalizador sulfurado en el caso de las reacciones de HDS y 0.075 g para la reacción de HID de naftaleno. El curso de la reacción se monitoreó tomando alícuotas cada hora y analizándolas en un cromatógrafo de gases HP-6890 equipado con un detector FID y una columna capilar HP-1, no polar, de metilsiloxano (50 m × 0.32 mm d.i. y 0.52 μm de espesor). Para corroborar la identificación de los productos líquidos, la mezcla de éstos fue analizada en un espectrómetro de masas Hewlett Packard GC-MS. Los productos identificados para HDS de 4,6-DMDBT fueron 4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzo[*b,d*]tiofeno (THDMDBT), 4,6-dimetil-1,2,3,4,4a,9b-hexahidrodibenzo[*b,d*]tiofeno (HHDMDDBT), 1-metil-3-(3'-metilciclohexil)benceno (MCHT, 2 isómeros), 3,3'-dimetil-1,1'-d ciclohexilo (DMDCH, 2 isómeros) y 3,3'-dimetil-1,1'-bifenilo (DMBF). Para HDS de DBT los productos fueron 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), 1,1'-ciclohexilbenceno (CHB), 1,1'-d ciclohexilo (DCH) y 1,1'-bifenilo (BP). La HID de naftaleno dio como productos 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (tetralina) y 1,2,3,4,4a,5,6,7,8,8a-decahidronaftaleno (2 isómeros; *cis*- y *trans*-decalina). El análisis cuantitativo de los productos se llevó a cabo por medio de las curvas de calibración correspondientes, utilizando hexadecano como estándar interno en todos los casos.

### 6.3. Resultados

#### 6.3.1. Caracterización de soportes

La composición química de los soportes sintetizados se muestra en la tabla 6.1. Debido a que la incorporación de los heteroátomos por injertado químico debe proceder por medio de su retención en la superficie mediante enlaces M-O-Si, puede decirse que la saturación de la superficie del SBA-15 se alcanzó al 10 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16 % en peso de TiO<sub>2</sub> y 22 % en peso de ZrO<sub>2</sub>, siendo estos valores similares a los reportados en la literatura

[23, 24]. En los tres casos, los valores de capacidad en la monocapa del SBA-15 fueron cercanos a 2 átomos de M/nm<sup>2</sup>, el cual se encuentra por debajo de la densidad superficial de grupos silanol reportada para este material (~3.7 OH/nm<sup>2</sup>) [25]. Este comportamiento puede explicarse por la existencia de grupos silanol que no reaccionaron con los diferentes precursores a temperatura ambiente, como ha sido observado previamente para distintos materiales de sílice [26].

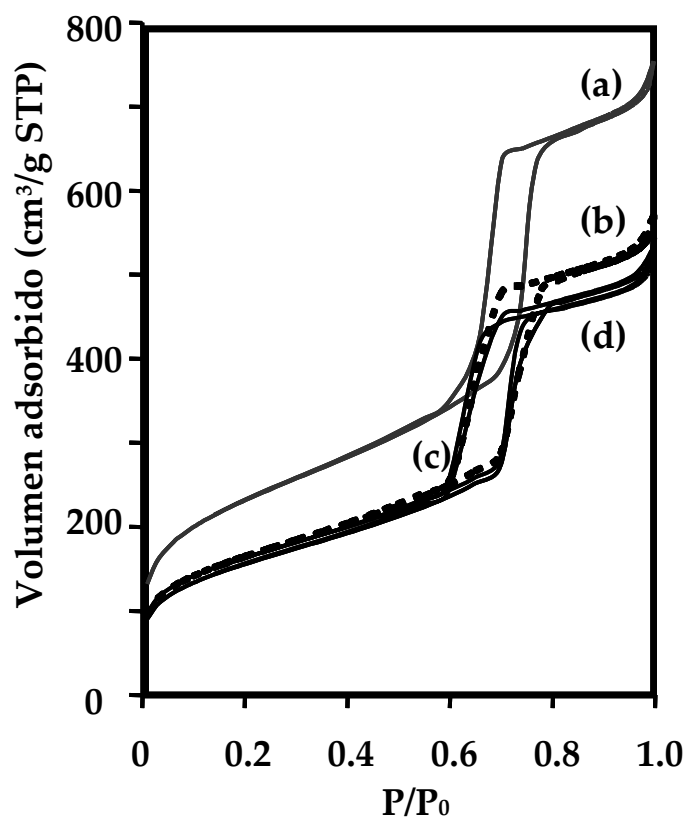
**Tabla 6.1.** Composición, propiedades texturales y punto isoeléctrico de los soportes

Soporte	SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup> (wt. %)	M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> <sup>a</sup> (wt. %)	Átomos de M /nm <sup>2</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	NS <sub>BET</sub> <sup>c</sup>	S <sub>μ</sub> <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> <sup>e</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>ads</sub> <sup>f</sup> (Å)	δ <sup>g</sup> (Å)	PIE <sup>h</sup> (pH)
SBA	100	-	-	832	1	141	1.11	86	20	2.1
Al-SBA	90	10	1.99	592	0.79	86	0.84	80	26	<i>n.d.</i>
Ti-SBA	84	16	2.15	560	0.80	77	0.79	75	31	3.1
Zr-SBA	78	22	1.85	585	0.90	97	0.77	75	31	3.7

<sup>a</sup> Determinados por MEB-EDX <sup>b</sup> Área específica <sup>c</sup> Área específica normalizada calculada como  $NS_{BET} = S_{BET, M-SBA}/S_{BET, SBA}(1 - y)$  donde y es la fracción en peso de M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> en el soporte <sup>d</sup> Área de microporos <sup>e</sup> Volumen de poros total <sup>f</sup> Tamaño de poros de la isoterma de adsorción <sup>g</sup> Espesor de pared calculado como  $\delta = a_0 - D_{ads}$  <sup>h</sup> Punto isoeléctrico

Las isotermas de adsorción/desorción de los soportes se muestran en la figura 6.1. Todas las isotermas son de tipo IV y exhiben un ciclo de histéresis de tipo H1, característico de un material mesoporoso SBA-15. La forma de las isotermas indica que los materiales presentan una distribución de poros uniforme en todos los casos. Las propiedades texturales de los soportes se presentan en la tabla 6.1. y muestran que la incorporación de Al, Ti y Zr al SBA-15 produce un decremento en área específica (S<sub>BET</sub>), área de microporos (S<sub>μ</sub>) y volumen de poros (V<sub>p</sub>). Este resultado puede deberse, en gran medida, al aumento en la densidad del material debido a la incorporación de los distintos óxidos, sin embargo, también puede existir un ligero taponamiento de los poros, como lo sugieren los

valores de área específica normalizada ( $NS_{BET}$ ), especialmente en el caso de los soportes modificados con Al y Ti.



**Fig. 6.1.** Isothermas de adsorción/desorción de los soportes SBA (a); Al-SBA (b); Ti-SBA (c) y Zr-SBA (d).

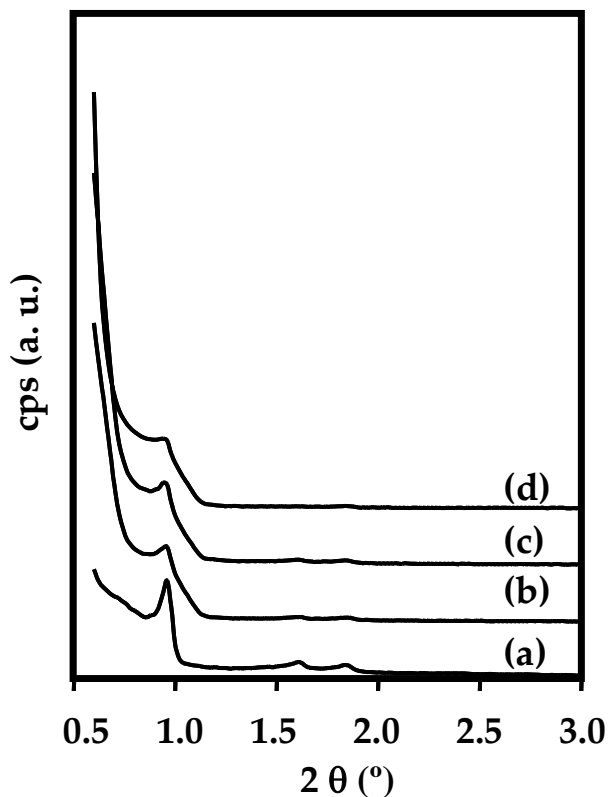
La disminución en el diámetro de poro ( $D_{ads}$ ) de 86 Å para SBA pura a 75-80 Å para los soportes modificados, junto con un incremento en el espesor de pared ( $\delta$ ) indican que las especies de M incorporadas se localizan en el interior de los poros del soporte.

Los valores de punto isoeléctrico (PIE) determinados para los soportes SBA, Ti-SBA y Zr-SBA se presentan en la tabla 6.1. El valor de PIE del soporte de sílice SBA-15 sufre un desplazamiento de 2.1 a 3.1 con la incorporación de titanio, el cual es un pH intermedio entre los valores de los PIEs de los dos óxidos puros (PIE  $TiO_2$  = 5.4). Un efecto similar se observa para el soporte modificado con  $ZrO_2$ , donde el PIE observado es de 3.7, cercano al valor de 4.3, característico del óxido de zirconio puro. Las mediciones de migración

electroforética del punto de carga cero fueron utilizadas para evaluar el porcentaje de cobertura superficial (ASC) de los soportes modificados con Ti y Zr, utilizando el método descrito en [27]. Estas estimaciones indican que alrededor del 38 % (~ 211 m<sup>2</sup>/g) de la superficie del soporte Ti-SBA está recubierto con especies de TiO<sub>2</sub>, mientras que el 62 % restante tiene una naturaleza de sílice. Por otro lado, se encontró que la mayoría de la superficie del soporte Zr-SBA (84 %, alrededor de 491 m<sup>2</sup>/g) se encuentra ocupada por especies de ZrO<sub>2</sub>.

Los patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos se muestran en la figura 6.2. Todos los soportes presentan tres señales definidas, características de un material ordenado con arreglo hexagonal con estructura de tipo *p6mm*; una reflexión intensa (1 0 0) en 0.96° (2θ) y dos señales pequeñas entre 1.5° y 2° (2θ) que dan un valor de  $a_0$  igual a 106 Å. A pesar de que la posición de las señales no cambia al incorporar los distintos óxidos, la intensidad de las mismas sufre una disminución, especialmente en el caso del soporte Zr-SBA, indicando que el arreglo hexagonal de los poros del SBA-15 se conserva pero puede existir una leve pérdida de la periodicidad de largo alcance al incrementar el contenido de los óxidos metálicos.

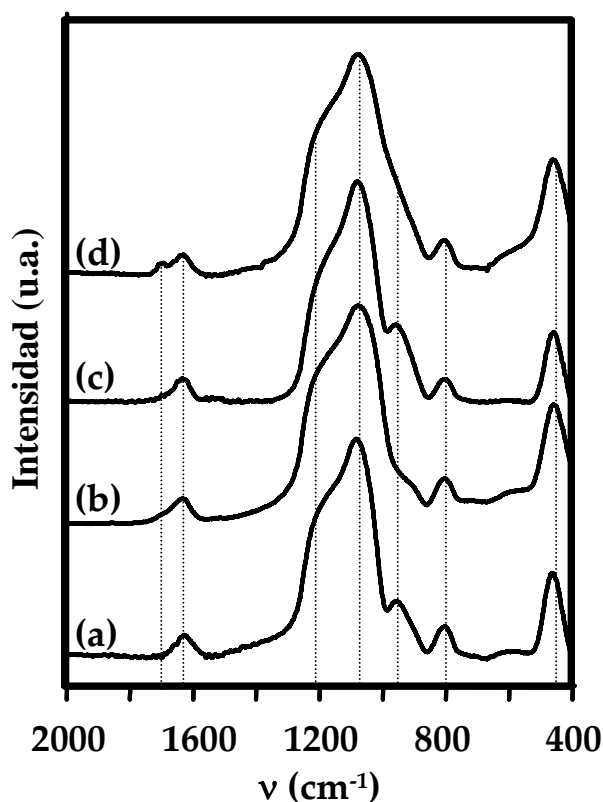
Los difractogramas de rayos X de polvos (no mostrados) demostraron que los óxidos metálicos incorporados al SBA-15 se encuentran bien dispersos en todos los soportes, ya que no se detectaron señales de fases cristalinas.



*Fig. 6.2. Difractogramas de rayos X de ángulos bajos de los soportes SBA (a); Al-SBA (b); Ti-SBA (c) y Zr-SBA (d).*

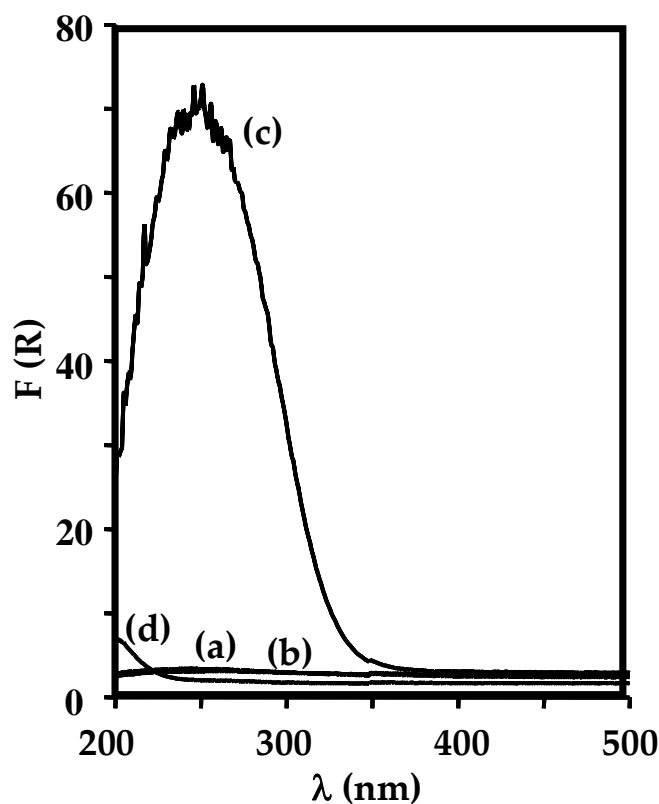
Los espectros de IR de los soportes se presentan en la figura 6.3. Los cuatro espectros presentan características similares, debido a que están conformados, en gran medida, por sílice. La banda principal en ca.  $1080\text{ cm}^{-1}$ , así como el hombro en ca.  $1220\text{ cm}^{-1}$  se deben a las vibraciones de estiramiento asimétrico Si-O-Si. El desplazamiento de la banda principal a menores números de onda (ca.  $1072\text{ cm}^{-1}$ ) observado para los soportes modificados puede ser considerado como indicativo de la incorporación de los cationes a la estructura del material mesoporoso de sílice [28, 29]. Se observa una señal débil en  $800\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento simétrico de Si-O-Si y aparece una banda en ca.  $458\text{ cm}^{-1}$ , debido a las vibraciones de flexión de Si-O-Si. La banda en ca.  $960\text{ cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento de Si-O en grupos Si-O-R, donde  $R=H$  en el caso de materiales de sílice pura [29] pero también se observa cuando  $R = \text{Ti, Zr, Ce}$  entre otros [28-32]. Como resultado de

la incorporación postsintética de las especies de Al, Ti y Zr, la cual procede por medio de un proceso de condensación de los alcóxidos de M correspondientes con los grupos Si-OH terminales, la banda en  $960\text{ cm}^{-1}$  sufre algunos cambios en su intensidad y posición dependiendo de la naturaleza del metal injertado. En el caso del soporte Al-SBA, esta señal presenta un decremento, lo cual concuerda con los resultados reportados en la literatura [28, 33, 34]. El espectro del soporte Ti-SBA exhibe un aumento en la intensidad de la banda en  $960\text{ cm}^{-1}$  comparado con el soporte SBA, lo cual ha sido ampliamente aceptado como una prueba de que el Ti se incorporó a la matriz de sílice, debido a que la banda asignada a las vibraciones Si-O-Ti aparece en la misma posición [30, 35-38]. En el espectro de Zr-SBA, la banda principal ( $1072\text{ cm}^{-1}$ ) de las vibraciones de estiramiento de Si-O-Si sufre un ensanchamiento debido a la superposición de la banda de Si-O-Zr que aparece en ca.  $984\text{ cm}^{-1}$  [39-42]. La nueva señal ancha que aparece alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de flexión de Zr-O [42].



*Fig. 6.3. Espectros FT-IR de los soportes SBA (a); Al-SBA (b); Ti-SBA (c) y Zr-SBA (d).*

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los diferentes soportes se presentan en la figura 6.4. Los soportes SBA y Al-SBA no muestran bandas de absorción debido a que son transparentes en esta región del espectro. Para los soportes Ti-SBA y Zr-SBA, debido a que tanto  $Ti^{4+}$  como  $Zr^{4+}$  presentan una configuración electrónica  $d^0$ , sólo se observa un tipo de absorción debido a la transferencia de carga del ligante al metal (LMCT)  $O^{2-} \rightarrow M^{4+}$  [43, 44].



*Fig. 6.4. Espectros UV-Vis de los soportes SBA (a); Al-SBA (b); Ti-SBA (c) y Zr-SBA (d).*

De acuerdo con la literatura, la  $TiO_2$  anatasa pura presenta una banda ancha de absorción con máximo en 330 nm y una energía del borde de absorción ( $E_g$ ) de 3.3 eV, mientras que la presencia de especies de Ti aisladas en coordinación tetraédrica presenta una transición alrededor de 220 - 230 nm con una  $E_g \sim 4.7$  eV [38, 43-46]. El espectro de Ti-SBA (Fig. 6.4 (c)) muestra una señal ancha en el intervalo de 220 - 340 nm con máximo en

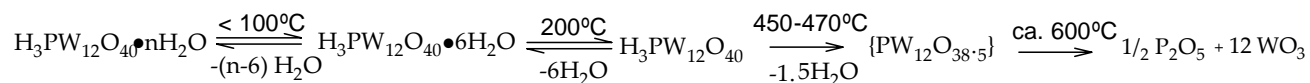


250 nm, característico de materiales SBA modificados con TiO<sub>2</sub> con cargas similares [23, 45, 47]. Es bien sabido que el valor de energía del borde de absorción, E<sub>g</sub>, depende en gran medida del tamaño de las partículas de TiO<sub>2</sub> para diámetros menores de 4 nm [38]. El valor de E<sub>g</sub> para el soporte Ti-SBA fue de 3.9 eV, presentando un desplazamiento al azul del valor de la anatasa pura. Este resultado, junto con la ausencia de fases cristalinas en DRX nos permite confirmar una buena dispersión de las especies de Ti en el SBA-15, donde tanto especies aisladas en coordinación tetraédrica como entidades parcialmente polimerizadas de Ti (pequeños cúmulos de Ti-O-Ti) coexisten.

El espectro UV-Vis de Zr-SBA presenta una absorción en ca. 200 nm, atribuible a las transiciones MLCT de Zr(IV) en configuración tetraédrica, mientras que la ausencia de bandas en el intervalo de 240-310 nm descarta la presencia de otros polimorfos de ZrO<sub>2</sub> [23, 44, 48, 49]. El borde de absorción para el soporte Zr-SBA resultó mayor que el reportado para ZrO<sub>2</sub> pura tetragonal (E<sub>g</sub>=5.2 eV), sugiriendo que las especies de zirconia están presentes en la superficie del SBA-15 como partículas pequeñas.

### 6.3.2 Integridad de la unidad de Keggin

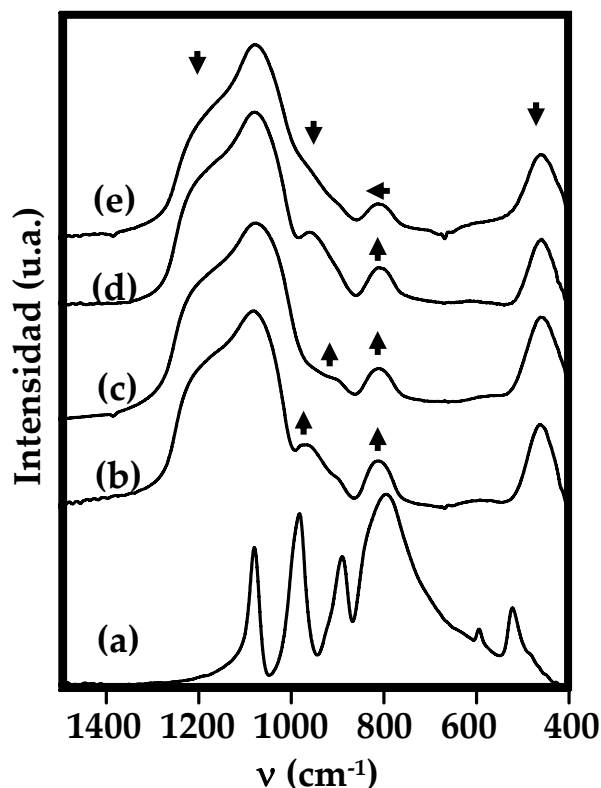
La descomposición térmica del H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> puro sigue un conocido esquema que se presenta a continuación [50, 51].



La pérdida de moléculas de agua fisisorbidas ocurre a temperaturas alrededor de 100 - 120 °C, y a medida que aumenta la temperatura se pierden moléculas de agua de la esfera de hidratación. Hasta este punto, la unidad de Keggin puede ser rehidratada y reconstruida mediante su exposición a vapor de agua o simplemente con la humedad del ambiente. La pérdida de moléculas de agua correspondientes a la pérdida de los protones

ácidos del  $H_3PW_{12}O_{40}$  ocurre a 450-470 °C y es un proceso irreversible [50]. Debido a que es de nuestro interés el estudio del efecto de la preservación de la unidad de Keggin hasta la etapa de activación de los catalizadores y éstos se manejan regularmente en atmósfera de aire, los espectros de IR y  $^{31}P$  MAS RMN fueron obtenidos bajo condiciones de manejo similares.

Los espectros de IR del ácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  puro y de los catalizadores HPW/(M-)SBA se presentan en la figura 6.5. Las líneas delgadas corresponden a los espectros de cada uno de los soportes correspondientes y se muestran con propósitos comparativos. La asignación de las señales principales en el espectro vibracional de  $H_3PW_{12}O_{40}$ , como se reporta comúnmente en la literatura [52-54], se describe a continuación; 1080  $cm^{-1}$  para  $\nu_{as}$  (P-O<sub>a</sub>),  $\nu_{as}$  (W-O<sub>d</sub>) y  $\nu_{as}$  (W-O<sub>b</sub>-W), 987  $cm^{-1}$  para  $\nu_{as}$  (W=O<sub>d</sub>), 976  $cm^{-1}$  para  $\nu_{as}$  (P-O<sub>a</sub>) y  $\nu_{as}$  (W-O<sub>d</sub>), 895  $cm^{-1}$  para  $\nu_{as}$  (W-O<sub>c</sub>-W) y  $\nu_{as}$  (W-O<sub>b</sub>-W), y 810  $cm^{-1}$  para  $\nu_{as}$  (W-O<sub>c</sub>-W). Los cuatro tipos de átomos de oxígeno mencionados anteriormente son designados de acuerdo a su posición dentro de la unidad de Keggin; existen cuatro en el tetraedro central (O<sub>a</sub>), doce que se encuentran como puentes entre los átomos de tungsteno y no comparten un oxígeno central (O<sub>b</sub>), doce que se encuentran como puentes entre los átomos de tungsteno y comparten el oxígeno central (O<sub>c</sub>) y doce oxígenos terminales (O<sub>d</sub>), asociados a un solo átomo de W [52-54].

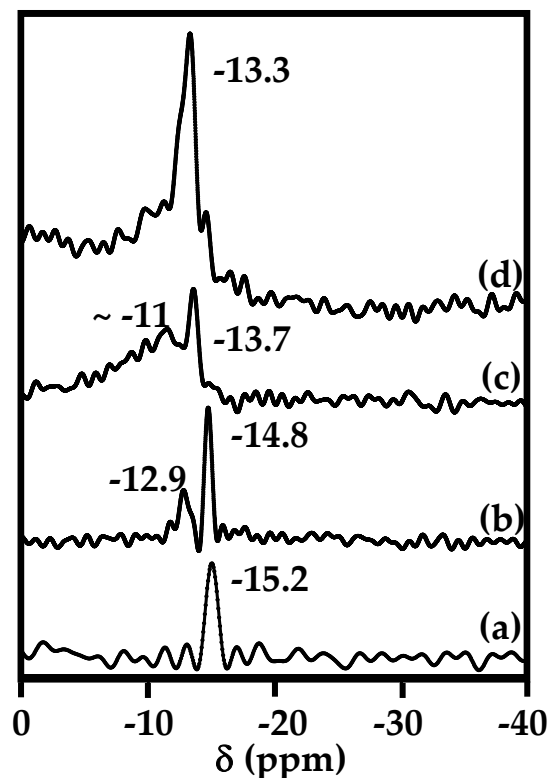


**Fig. 6.5.** Espectros FT-IR del  $H_3PW_{12}O_{40}$  puro (a) y de los catalizadores HPW soportados en SBA (b); Al-SBA (c); Ti-SBA (d) y Zr-SBA (e).

La evidente complejidad de los espectros no permite la asignación completa de las señales, ya que la mayoría de las bandas del HPA soportado (de 1200 a 400  $cm^{-1}$ ) se traslapan parcial o totalmente con las señales de los soportes. Sin embargo, la señal en ca. 810  $cm^{-1}$  sufre un importante aumento en intensidad cuando el HPA es incorporado a los soportes SBA, Al-SBA y Ti-SBA, sugiriendo que, para estos tres casos, la unidad de Keggin permanece sin modificaciones después de ser soportada y calcinada. Más aun, los catalizadores HPW/SBA y HPW/Al-SBA presentan un incremento general de la intensidad de las señales en el intervalo de 750-1000  $cm^{-1}$ , indicando la contribución de las unidades de Keggin intactas al espectro total. Por otro lado, el espectro de IR de HPW/Zr-SBA sugiere una distorsión fuerte de la estructura del HPA y la presencia de nuevas especies en la superficie, probablemente como consecuencia de una interacción química más fuerte y

no una simple adsorción física del HPA en el soporte. La formación del compuesto lacunar de Keggin  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$  (i.e. una estructura defectuosa en la que hace falta una unidad  $WO_3$ ), la cual ha sido previamente observada para el ácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  soportado en zirconia y en materiales que contienen zirconia [10, 55-57], se caracteriza por la división de la banda en  $1080\text{ cm}^{-1}$  en dos componentes en  $\sim 1090$  y  $1055\text{ cm}^{-1}$  y el desplazamiento de la banda en  $987\text{ cm}^{-1}$  a  $\sim 960\text{ cm}^{-1}$  debido a la pérdida de simetría en el tetraedro central ( $PO_4$ ) [10, 55-58] y un debilitamiento general en la cohesión de los aniones [55, 59]. En nuestro caso, la división de la banda en  $1080\text{ cm}^{-1}$  resulta difícil de observar debido a que estas señales se encontraría solapadas por las del soporte, sin embargo, la ausencia de una nueva banda en  $960\text{ cm}^{-1}$  es un indicio de que no se formaron estructuras lacunares del ion de Keggin.

Por medio de la espectroscopia de resonancia magnética de  $^{31}P$  se obtuvo mayor información acerca de la conservación de la estructura del ácido de Keggin una vez incorporado a los distintos soportes (Fig. 6.6). Se sabe que los aniones  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  presentan un desplazamiento químico característico (con respecto al  $H_3PO_4$ ) en  $\delta = -14.9$  ppm [60]. Sin embargo, se ha reportado que el desplazamiento químico característico de los HPAs depende fuertemente de su grado de hidratación i.e. para especies de tipo  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  se observan señales en el intervalo desde  $-15.6$  ppm para  $n = 6$  hasta  $-11$  ppm para  $n = 0$  con los respectivos valores intermedios para los estados de hidratación de  $n = 1$  a  $5$  [61, 62]. Para el catalizador HPW/SBA se observa una sola señal con máximo en  $-15.2$  ppm. Según lo reportado por Lefebvre [63] para HPAs soportados, un desplazamiento químico de  $-15.3$  ppm puede estar relacionado con el HPW sin interacción con el soporte, mientras que un  $\delta = -14.8$  puede estar relacionado con un heteropoliácido que tiene interacción moderada con un soporte de sílice.



**Fig. 6.6.** Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN de los catalizadores HPW soportados en SBA (a); Al-SBA (b); Ti-SBA (c) y Zr-SBA (d).

Nuestro caso es intermedio; se puede decir que existe una interacción leve entre el HPA y la superficie del SBA, produciendo una señal ancha debido a la pérdida parcial de agua de cristalización durante el proceso de impregnación y calcinación. Los desplazamientos a campo bajo i.e. de -14 a -10 ppm (como se observa para los catalizadores HPW/M-SBA) han sido comúnmente atribuidos a la presencia de tres tipos diferentes de especies: (i) unidades de Keggin intactas con diferentes grados de hidratación, como se mencionó anteriormente [61, 62]; (ii) especies producto de la interacción del  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  con el soporte como  $[(\text{SiOH}_2^+)(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^-)]$  para soportes de sílice [63-65 y refs.] y  $(\text{M}-\text{OH}_2^+)_n [\text{H}_{3-n}\text{W}_{12}\text{PO}_{40}]^{n-3}$  para sílice modificada con distintos metales [10, 64, 67]; (iii) la formación de especies lacunares ( $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{-7}$ ,  $\delta = -10.4$  ppm [56]) y/o dímeros ( $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]^{6-}$  o  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ ,  $\delta \approx -13$  ppm [56, 66]) como resultado de la descomposición parcial del HPA [10, 56, 64-66]. En estudios anteriores, donde se atribuyen los desplazamientos químicos a campo más bajo a la

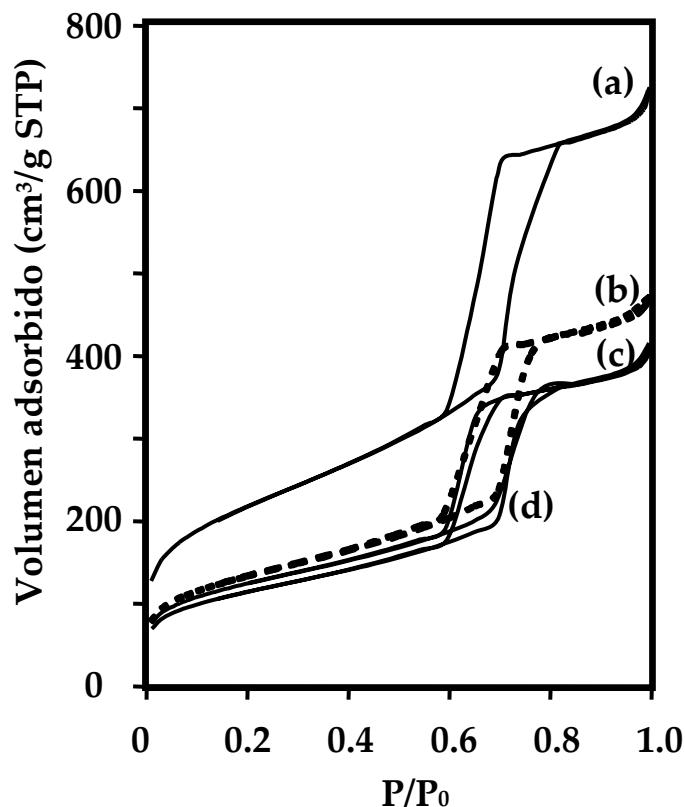
presencia de especies lacunares o dímeros, se ha observado que estas entidades se forman comúnmente a partir de la descomposición parcial del HPA en la etapa de preparación; los HPAs lacunares pueden formarse en soluciones de impregnación a base de agua o etanol [66] y estas unidades pueden recombinarse a altas temperaturas y formar los dímeros [64, 66 y refs.]. Como se reportó anteriormente [13], nosotros elegimos metanol como disolvente para depositar los HPAs en los soportes con el objetivo de evitar la presencia de diferentes especies en la soluciones de impregnación, como ha sido encontrado para otros disolventes a concentraciones bajas del HPA [66, 68]. Adicionalmente, la calcinación de los catalizadores fue realizada a una temperatura relativamente baja (350 °C), donde no se espera que exista una destrucción térmica de la unidad de Keggin [50, 51]. Es por lo anterior que tanto nuestras condiciones experimentales como los resultados reportados en la literatura y los espectros IR de los catalizadores nos permiten descartar la formación de especies lacunares o dímeros en todos los catalizadores de esta serie.

Se puede afirmar que las características de las señales de los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN para los diferentes catalizadores soportados en M-SBA son producto de la interacción del HPA con las diferentes especies de M injertadas en el SBA. Se pueden observar diferencias claras en los espectros, dependiendo de la naturaleza del metal incorporado. Para el catalizador HPW/Al-SBA (Fig. 6.6 (b)) se observan dos señales alrededor de -14.8 y -12.9 ppm, es decir, existen dos diferentes tipos principales de especies en la superficie del soporte. La primera y en mayor proporción ( $\delta = -14.8$  ppm), puede corresponder a unidades de Keggin intactas las cuales pueden encontrarse interactuando débilmente con el soporte, probablemente sin estar en contacto directo con los puntos de anclaje de Al. El segundo tipo de especies ( $\delta = -12.9$  ppm) consiste en unidades  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  que se encuentran distorsionadas debido a una interacción fuerte con el Al, como se ha reportado en la literatura para HPAs soportados en alúmina o sílice modificada con alúmina [56, 64, 65]. El catalizador HPW/Ti-SBA (Fig. 6.6 (c)) presenta una distribución más amplia de diferentes especies, indicando la presencia de puntos de anclaje de distinta

naturaleza en la superficie del soporte Ti-SBA. La señal principal en -13.7 ppm corresponde a especies de HPA interactuando con la superficie, probablemente formado entidades de tipo  $(\text{Ti}-\text{OH}_2)^+ [\text{H}_2\text{W}_{12}\text{PO}_4]^-$  [10]. La señal ancha alrededor de -11 ppm puede estar relacionada con una distorsión mayor del HPA debido a la existencia de diferentes modos de enlace del HPA con la superficie. La distribución más homogénea de especies se observa para el catalizador soportado en Zr-SBA (Fig. 6.6 (d)), donde existe una sola señal en ca. -13.3 ppm la cual debe estar relacionada con especies formadas por la unión del HPA con la zirconia que se encuentra recubriendo la superficie del SBA-15, ya que ésta representa alrededor del 84 % del total de la superficie del soporte. Dicha interacción podría comenzar con la protonación de los grupos hidroxilo de la superficie de la zirconia, formando especies de tipo  $(\equiv\text{Zr}-\text{OH}_2)^{+n} [\text{H}_{3-n}\text{W}_{12}\text{PO}_4]^{n-3}$ , las cuales, al ser sometidas a tratamiento térmico a 350 °C pierden moléculas de agua, llevando a la formación de nuevos enlaces entre el soporte y el HPA distorsionado pero conservando su estructura de Keggin característica [68].

### 6.3.3. Caracterización de los catalizadores

Las isotermas de adsorción/desorción de los catalizadores NiPW se presentan en la Fig. 6.7. Todas las isotermas conservan la forma característica del material mesoporoso SBA-15, aun después de la incorporación de todos los óxidos metálicos.



*Fig. 6.7. Isothermas de adsorción/desorción de los catalizadores NiPW soportados en SBA (a); Al-SBA (b); Ti-SBA (c) y Zr-SBA (d).*

Las características texturales de los catalizadores (Tabla 6.2) muestran que la adición de los óxidos de W y Ni produce un decremento en el área específica ( $S_{BET}$ ), área de microporos ( $S_{\mu}$ ) y volumen de poros ( $V_p$ ), lo cual, una vez más es causado en su mayor parte por el aumento en la densidad del material pero también, en menor medida, por el taponamiento de los poros. La disminución del diámetro de poro ( $D_{ads}$ ) indica que los óxidos de Ni y W se incorporaron en el interior de los poros.

Los difractogramas de rayos X de polvos para los catalizadores NiPW se presentan en la figura 6.8. Se observa solamente una señal ancha, causada por la naturaleza amorfa de las paredes del material SBA-15. Estos resultados confirman la ausencia de alguna fase cristalina, indicando una buena dispersión de todos los óxidos metálicos incorporados al soporte.

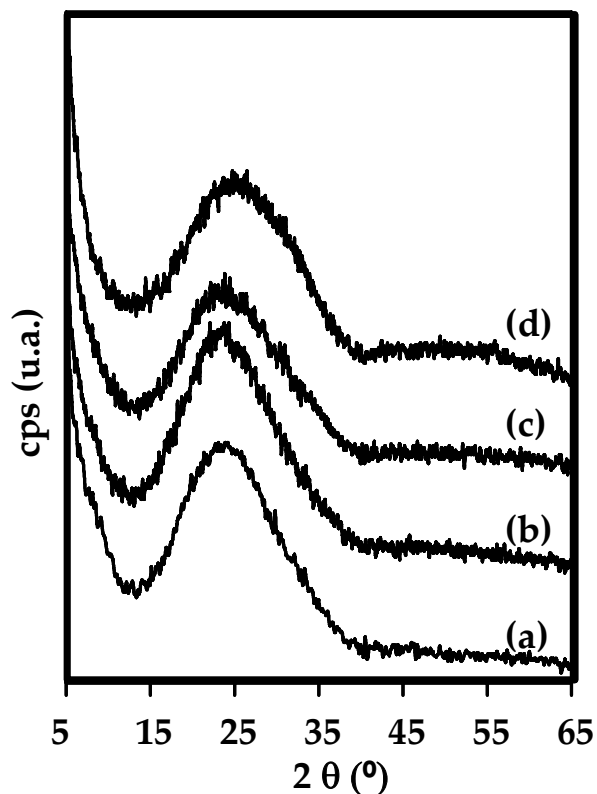


**Tabla 6.2.** Propiedades texturales de los catalizadores

Catalizador	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$NS_{\text{BET}}^{\text{b}}$	$S_{\mu}^{\text{c}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{p}}^{\text{d}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_{\text{ads}}^{\text{e}}$ (Å)
HPW/SBA	720	0.99	104	0.97	75
NiPW/SBA	663	0.94	108	0.92	73
HPW/Al-SBA	511	0.78	72	0.76	78
NiPW/Al-SBA	487	0.75	72	0.70	75
HPW/Ti-SBA	433	0.71	74	0.62	75
NiPW/Ti-SBA	409	0.69	69	0.61	75
HPW/Zr-SBA	456	0.80	94	0.60	75
NiPW/Zr-SBA	444	0.81	82	0.60	75

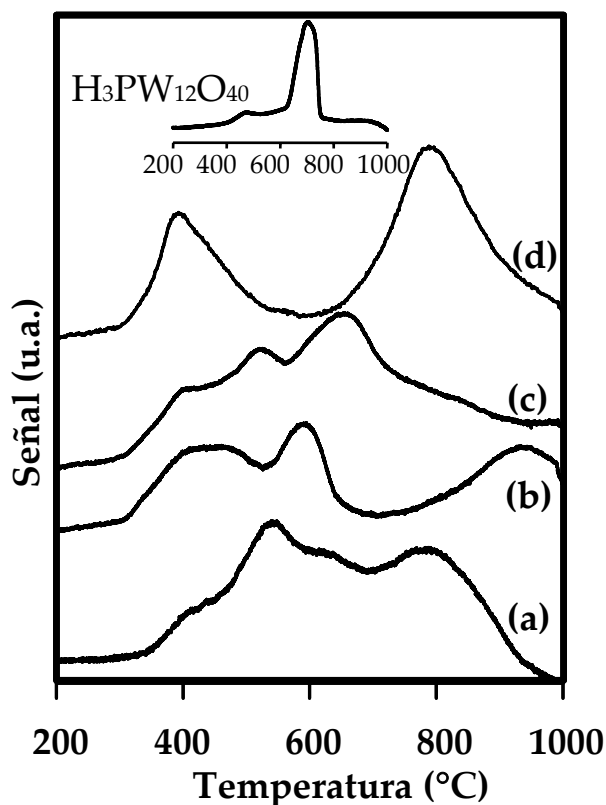
<sup>a</sup> Área específica <sup>b</sup> Área específica normalizada calculada como  $NS_{\text{BET}} = S_{\text{BET}, (\text{Ni})\text{W/M-SBA}}/S_{\text{BET}, \text{SBA}(1-y)}$  donde  $y$  es la fracción en peso de todos los óxidos incorporados en el soporte <sup>c</sup> Área de microporos <sup>d</sup> Volumen de poros total <sup>e</sup> Tamaño de poros de la isoterma de adsorción

Los termogramas de reducción de los catalizadores NiPW y del ácido puro H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> se presentan en la figura 6.9 y el consumo de hidrógeno determinado para cada señal se presenta en la tabla 6.3. El proceso de reducción del óxido de W<sup>6+</sup> es bastante complejo, procediendo a través de diferentes estados de oxidación intermedios y también depende de las condiciones de reducción, el soporte, entre otros. [69, 70].



*Fig. 6.8. Difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores NiPW soportados en SBA (a); Al-SBA (b); Ti-SBA (c) y Zr-SBA (d).*

De acuerdo con la literatura, la reducción del  $\text{WO}_3$  másico procede por tres pasos principales; de  $\text{WO}_3$  a  $\text{WO}_{3-x}$  ( $0 < x < 1$ ) alrededor de  $540\text{ }^\circ\text{C}$ , donde  $\text{WO}_{3-x}$  puede corresponder a una variedad de subóxidos ( $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ,  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ,  $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$ ...[71]), la segunda etapa corresponde a la reducción de  $\text{WO}_{3-x}$  ( $0 < x < 1$ ) a  $\text{WO}_2$  a temperaturas alrededor de  $750\text{ }^\circ\text{C}$  y finalmente de  $\text{WO}_2$  a  $\text{W}^0$  a temperaturas mayores a los  $900\text{ }^\circ\text{C}$  [72, 73]. En el caso de la presencia de especies de  $\text{WO}_3$  dispersas en un soporte, se ha encontrado de los óxidos  $\text{WO}_x$  en coordinación octaédrica se reducen a temperaturas que van desde  $300$  hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [69], mientras que las especies tetraédricas aisladas o los dímeros de  $\text{WO}_x$  que interactúan fuertemente con soportes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son más difíciles de reducir, requiriendo temperaturas de hasta  $900 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$  [69-71, 73].



**Fig. 6.9.** Termogramas de reducción de los catalizadores NiPW soportados en SBA (a); Al-SBA (b); Ti-SBA (c) y Zr-SBA (d).

Para el ácido puro, se observan dos señales principales. La primera y de baja intensidad, se observa en ca. 477 °C y se atribuye a la pérdida de oxígeno estructural de la unidad de Keggin, iniciando su descomposición [18, 74]. El marcado consumo de hidrógeno arriba de los 600 °C indica la reducción de especies de  $WO_3$ , producto de la descomposición del HPA. Para los catalizadores NiPW, se observa que la facilidad con la que se reducen las especies presentes de los óxidos de W y Ni depende considerablemente de la naturaleza del soporte. Todos los catalizadores presentan consumo de hidrógeno alrededor de 400 °C, lo cual puede ser atribuido a la presencia de fases mixtas níquel-politungstato [75]. La distribución más heterogénea de especies se encuentra para el catalizador NiPW/SBA, en donde diferentes especies de  $WO_x$  con distintos grados de aglomeración dan lugar a un perfil de reducción poco definido. Para el catalizador

NiPW/Al-SBA, el consumo de hidrógeno en la región de 450 a 600 °C puede atribuirse a la presencia de especies de politungstato dispersas con diferentes grados de reducibilidad [75, 76]. La señal a temperatura mayor de 850 °C refleja la presencia de especies de W difíciles de reducir debido a la interacción con el soporte modificado con Al mediante enlaces Al-O-W, como ha sido observado en catalizadores NiPW soportados en alúmina [77]. En el caso del catalizador soportado en Ti-SBA, las señales localizadas en ~ 530 °C y 660 °C pueden ser debido a la presencia de especies de politungstato en coordinación octaédrica con diferente grado de aglomeración o distintos tipos de interacción con el soporte. Una distribución homogénea de las especies de NiPW se puede inferir del termograma del catalizador soportado en Zr-SBA, al encontrar dos señales claramente definidas. La señal en ca. 400 °C muestra que, comparado con otros catalizadores, NiPW/Zr-SBA presenta una mayor proporción de especies de politungstato y/o fases mixtas de níquel-politungstato dispersas homogéneamente y susceptibles a reducirse a bajas temperaturas. La segunda señal a ~ 790 °C puede corresponder a una etapa posterior de reducción de las especies formadas en la primera etapa.

Los resultados de desorción de amoníaco a temperatura programada se presentan en la tabla 6.3. El catalizador con la menor densidad de sitios ácidos en la superficie es NiPW/SBA. En la serie de catalizadores NiPW/M-SBA, el catalizador soportado en SBA-15 modificado con Ti es el que presenta la menor acidez, mostrando principalmente sitios ácidos débiles y de fuerza media. NiPW/Al- y Zr-SBA presentan la mayor acidez y un comportamiento similar en el número y fuerza de los sitios ácidos, sin embargo el tipo de sitios ácidos (i.e. de Brönsted o de Lewis) que se encuentra en cada catalizador se espera sea diferente. Basándonos en resultados de nuestros trabajos previos [78], esperamos que el catalizador NiPW/Al-SBA presente una mezcla de sitios ácidos de Brönsted y de Lewis. Se sabe que los sitios ácidos de Brönsted participan en reacciones de isomerización y craqueo cuando se encuentran presentes en catalizadores de HDS con base en NiMo soportados en materiales de sílice modificado con Al [78-80]. Por otro lado, se espera que

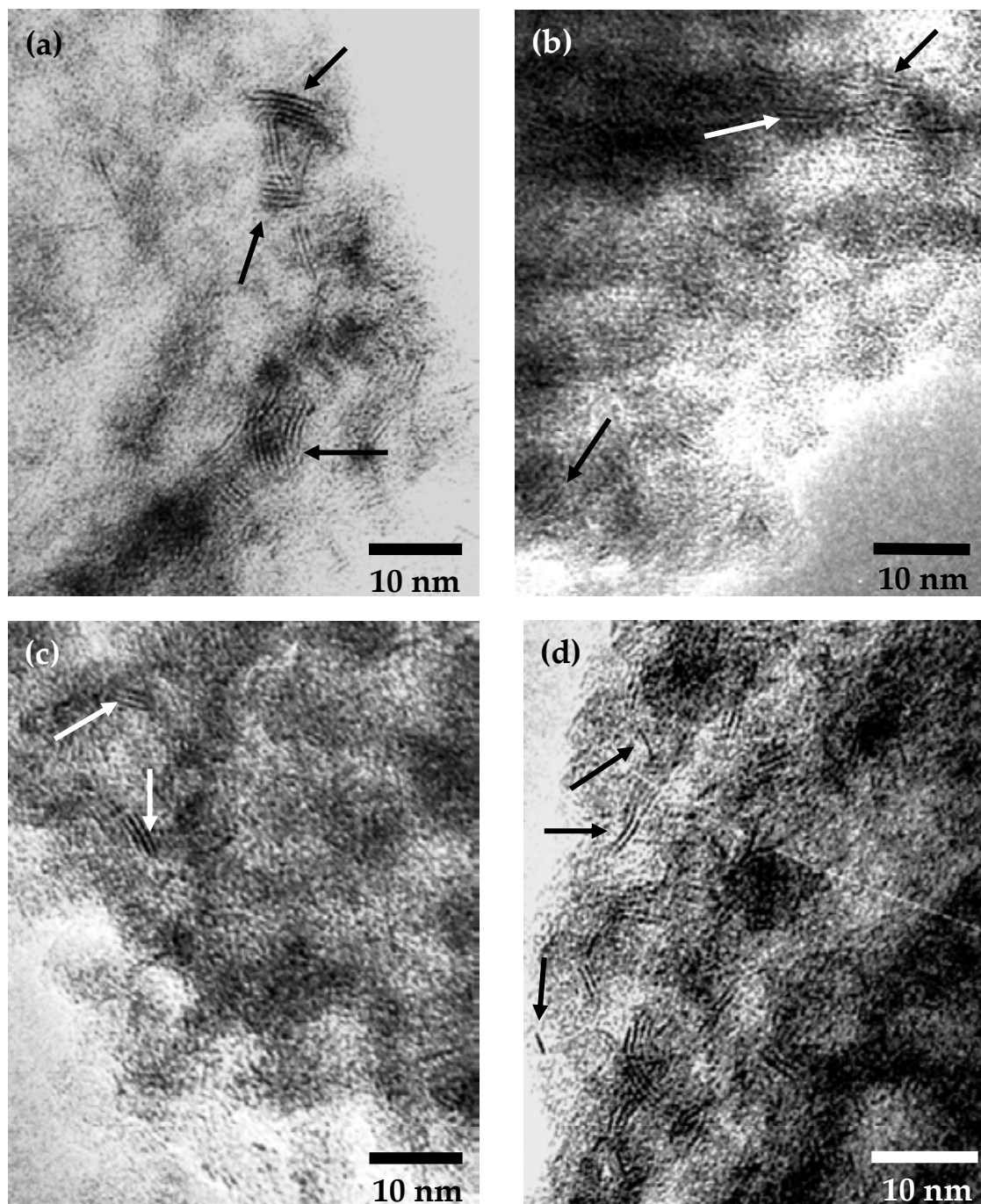
en el catalizador NiPW/Zr-SBA sólo se encuentren sitios ácidos de Lewis, como fue reportado por Tuel [81], quien caracterizó materiales de tipo Zr-HMS con una composición similar al nuestro por medio de espectroscopia IR de piridina adsorbida y observó la presencia de sitios ácidos de Lewis únicamente.

*Tabla 6.3. Análisis cuantitativo de RTP y DTP de NH<sub>3</sub>*

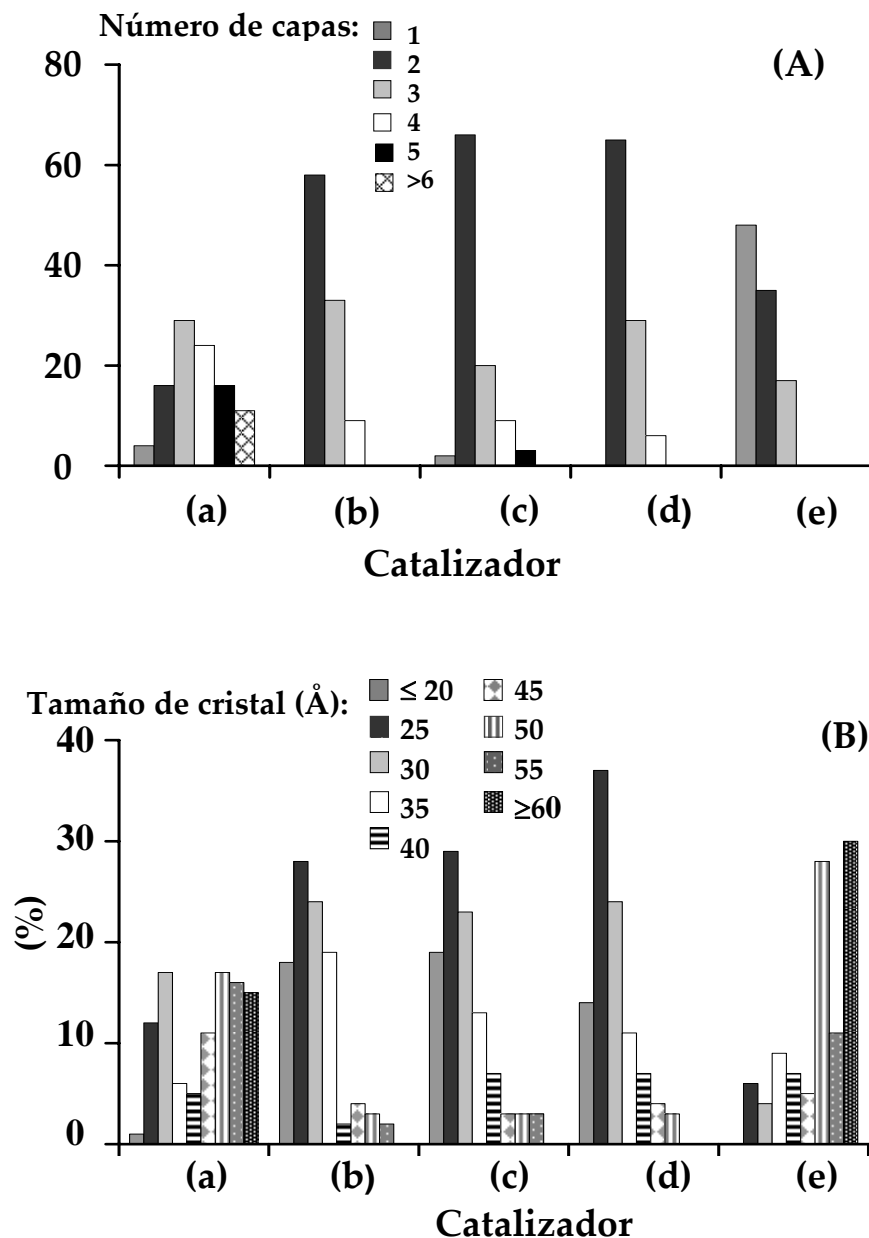
Catalizador NiPW/	RTP		Densidad de sitios ácidos ( $\mu\text{mol}$ $\text{NH}_3/\text{m}^2$ )	DTP de NH <sub>3</sub>			
	Max. (°C)	Consumo de H <sub>2</sub> (ml/g)		Cantidad de sitios ácidos ( $\mu\text{mol}$ NH <sub>3</sub> /g)			
			Totales	Débiles (120-200 °C)	Medios (200-400 °C)	Fuertes (400- 500 °C)	
SBA	410	4	1.1	733	147	312	274
	546	16					
	793	13					
Al-SBA	443	17	2.3	1131	278	562	291
	594	10					
	934	16					
Ti-SBA	404	7	1.7	700	264	285	151
	531	10					
	651	15					
	898	6					
Zr-SBA	379	14	2.8	1144	333	561	250
	792	28					

Con el fin de obtener información acerca de la dispersión del catalizador en estado activado, se llevaron a cabo estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. En todas las micrografías se observaron las líneas correspondientes a los cristales de WS<sub>2</sub>, presentando una distancia interplanar ( $d_{100}$ ) de 6.2 Å (JCPDS 8-237), mostrando que los precursores utilizados fueron transformados en la etapa de activación a una fase sulfurada de W con estructura regular. Dicha transformación fue corroborada al

comparar las micrografías de los catalizadores sulfurados con las correspondientes en estado oxidado.



**Fig. 6.10.** Micrografías de los catalizadores sulfurados NiPW soportados en SBA (a); Al-SBA (b); Ti-SBA (c) y Zr-SBA (d).



**Fig. 6.11.** Distribución de los cristales de  $WS_2$  por grado de apilamiento (A) y tamaño (B) en los catalizadores NiPW soportados en SBA (a); Al-SBA (b); Ti-SBA (c) y Zr-SBA (d) y el catalizador de referencia NiW/ $Al_2O_3$  (e).

La distribución de los sulfuros por tamaño del cristal y número de pilas se presenta en la Fig. 6.11. Todos los catalizadores NiPW/M-SBA presentaron una mejor dispersión (i.e. menor grado de apilamiento y tamaño de cristal) que el catalizador NiPW/SBA, el cual presenta una distribución heterogénea de los cristales de  $WS_2$ , presentando tamaños desde

20 hasta más de 60 Å y un apilamiento promedio de 4 capas. A pesar de que el apilamiento promedio (~ 2.5 capas) y el tamaño promedio de cristal (~ 30 Å) son muy similares para todos los catalizadores de la serie NiPW/M-SBA, puede observarse (Fig. 6.11) que la distribución más homogénea de estas especies se presenta para el catalizador NiPW/Zr-SBA, en línea con lo observado en la caracterización por RTP previo a la activación del catalizador. El catalizador de referencia NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó un bajo grado de apilamiento, consistiendo principalmente en cristales de una o dos capas, pero su tamaño promedio fue considerablemente más grande (~ 55 Å) que cualquier otro catalizador preparado en este trabajo, lo cual es una consecuencia directa de la fuerte interacción de las fases de W con el soporte de alúmina [75-77, 82-84].

#### 6.3.4. Actividad catalítica

Se sabe que para reducir significativamente el contenido de azufre en las fracciones hidrotratadas del petróleo, es necesario desulfurar los compuestos más refractarios. Es por esta razón que el presente trabajo se centra en la remoción de azufre de moléculas como dibenzotiofeno y principalmente del 4,6-dimetildibenzotiofeno, el cual es considerado una molécula de especial relevancia para llevar a cabo estudios de actividad catalítica para HDS profunda [85, 86]. Adicionalmente, se estudió la reacción de HID de naftaleno con el fin de tener un análisis más detallado de la capacidad hidrogenante de los catalizadores.

Las conversiones de DBT obtenidas con los diferentes catalizadores de la serie NiPW/(M-)SBA, así como con el catalizador de referencia se presentan en la figura 6.12. Las constantes de pseudoprimer orden ( $k_1$  expresadas en L/(s×g<sub>cat</sub>)) fueron calculadas como se describe en [87, 88] y se presentan en la tabla 6.4, junto con las velocidades iniciales de reacción ( $r_0$  en [mol/(L×h×g<sub>cat</sub>)]).



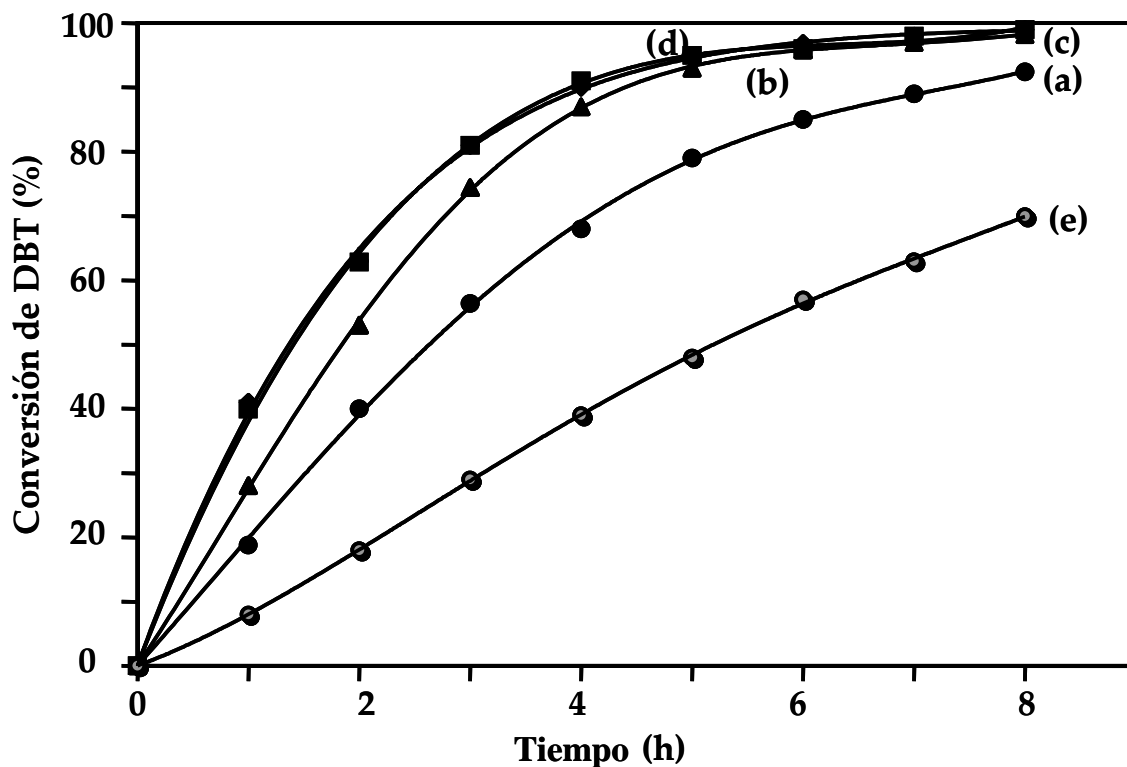


Fig. 6.12. Conversiones en HDS de DBT obtenidas con los catalizadores NiPW soportados en SBA (a); Al-SBA (b); Ti-SBA (c) y Zr-SBA (d) y el catalizador de referencia NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e).

Tabla 6.4. Velocidades iniciales de reacción ( $r_0$ ), constantes de pseudoprimer orden ( $k_1$ ) y relación de las rutas HID/DSD para HDS de DBT con los diferentes catalizadores.

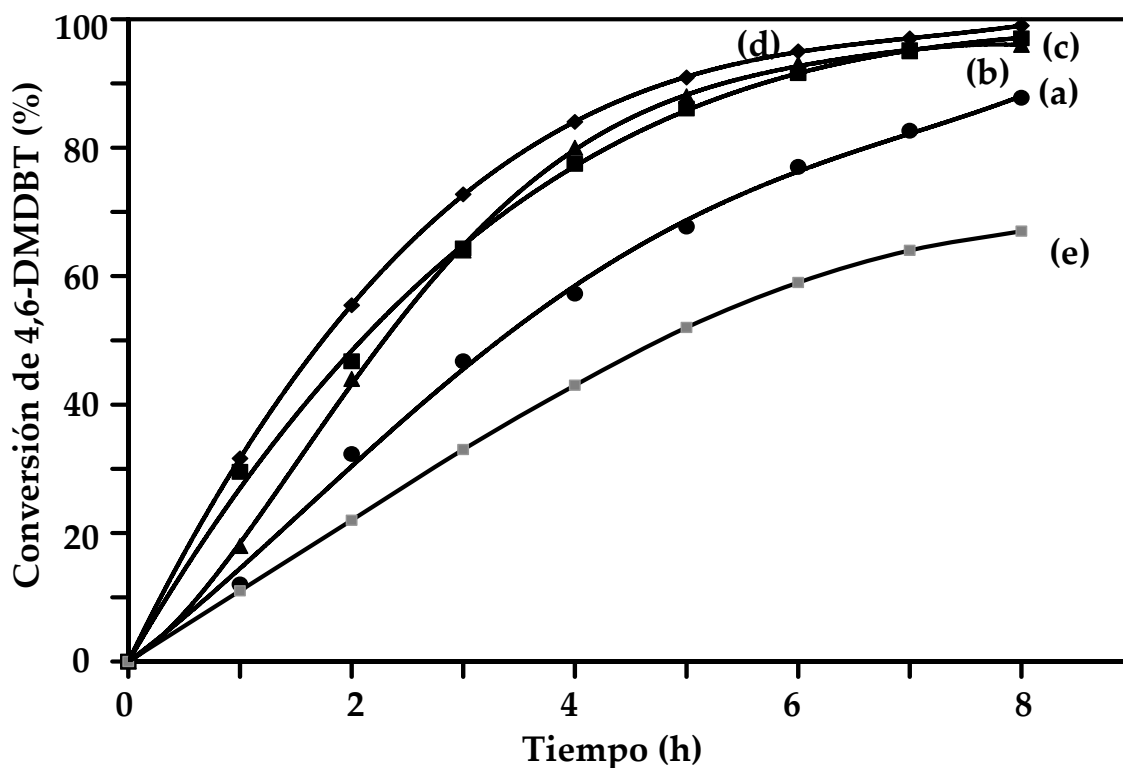
Catalizador	$r_0$	$k_1$	HID/DSD <sup>a</sup>
	[mol/(L×h×g <sub>cat</sub> )]	[L/s×g <sub>cat</sub> ]	
NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2.0 \times 10^{-2}$	$6.9 \times 10^{-6}$	0.4
NiPW/SBA	$4.1 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-5}$	0.7
NiPW/Al-SBA	$5.4 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-5}$	0.7
NiPW/Ti-SBA	$6.2 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-5}$	0.9
NiPW/Zr-SBA	$6.2 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-5}$	0.9

<sup>a</sup> Calculado al 40% de conversión de DBT. HID, ruta de hidrogenación; DSD, ruta de hidrogenólisis; la relación HID/DSD fue determinada como la relación del producto principal de HID (ciclohexilbenzeno) con el producto principal de la DSD (bifenilo).

Las actividades catalíticas de todos los catalizadores soportados en materiales SBA resultaron sustancialmente mayores que la del catalizador de referencia NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual sólo alcanzó una conversión de 70 % a las 8 horas. Los tres catalizadores de la serie NiPW/M-SBA alcanzaron casi un 100% de conversión a las 8 horas, alrededor de un 10 % más de lo que se consiguió con el catalizador soportado en SBA-15 de sílice pura. Las constantes de pseudoprimer orden determinadas para los diferentes catalizadores varían entre  $6.9 \times 10^{-6}$  y  $2.2 \times 10^{-5}$  L/(s×g<sub>cat</sub>) y confirman el siguiente orden de actividad catalítica; NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < NiPW/SBA < NiPW/Al-SBA < NiPW/Ti-SBA = NiPW/Zr-SBA.

La reacción de HDS de DBT se lleva a cabo por dos mecanismos principales. El primero es la eliminación directa del átomo de azufre de la molécula azufrada (ruta de DSD), dando como producto al bifenilo y el segundo consiste en la prehidrogenación de uno de los anillos aromáticos, seguida de la eliminación del átomo de azufre (ruta de HID), dando como productos al tetrahidrodibenzotiofeno y posteriormente a los compuestos tipo ciclohexilbenceno [86]. Generalmente se considera que el bifenilo prácticamente no se transforma en ciclohexilbenceno, por lo cual se asume que el CHB se produce únicamente a partir del THDBT ([79] y refs.). Con el fin de elucidar el efecto del soporte en las rutas de reacción en la HDS de DBT, se realizó una comparación de la distribución de productos a una conversión constante (40 %). La relación de productos HID/DSD (i.e. CHB/BF) se presenta en la tabla 6.4. y muestra que en todos los casos, la ruta preferencial para HDS de DBT es la de desulfuración directa. Sin embargo se puede observar que la proporción de productos obtenida en cada ruta depende del soporte utilizado, dando el siguiente orden de capacidad hidrogenante de los catalizadores; NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < NiPW/SBA ≈ NiPW/Al-SBA < NiW/Ti-SBA ≈ NiW/Zr-SBA, el cual resulta similar a la tendencia observada para actividad catalítica. Cabe mencionar que a pesar de que el catalizador NiPW/Al-SBA presentó una buena conversión, se observaron productos de rompimiento y pérdida de rendimiento líquido (i.e. 100 x volumen obtenido después de la reacción/volumen inicial) debido a la presencia de sitios ácidos de Brønsted en la superficie de este catalizador.

Las conversiones de 4,6-DMDBT obtenidas con los distintos catalizadores se presentan en la figura 6.13.



**Fig. 6.13.** Conversiones en HDS de 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores NiPW soportados en SBA (a); Al-SBA (b); Ti-SBA (c) y Zr-SBA (d) y el catalizador de referencia NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e).

La actividad catalítica de los catalizadores soportados en materiales SBA resultó mayor a la observada para el catalizador de referencia, con el cual se obtuvo 67 % de conversión a lo largo de 8 horas. Todos los catalizadores NiPW/M-SBA alcanzaron casi un 100 % de conversión de 4,6-DMDBT, mostrando una mejoría en la conversión obtenida con el catalizador NiPW/SBA, con el cual se llegó a una conversión de 87 % a las 8 horas. Las constantes de pseudoprimer orden ( $k_1$ ) y las velocidades iniciales ( $r_0$ ) de reacción (Tabla 6.5) varían entre  $8.1 \times 10^{-6}$  y  $1.9 \times 10^{-5}$  L/(s $\times$ g<sub>cat</sub>) y confirman el siguiente orden de actividad; NiPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < NiPW/SBA < NiPW/Al-SBA < NiPW/Ti-SBA < NiPW/Zr-SBA.

**Tabla 6.5.** Velocidades iniciales de reacción ( $r_0$ ), constantes de pseudoprimer orden ( $k_1$ ) y relación de las rutas HID/DSD para HDS de 4,6-DMDBT con los diferentes catalizadores.

Catalizador	$r_0$ [mol/(L×h×g <sub>cat</sub> )]	$k_1$ [L/s×g <sub>cat</sub> ]	HID/DSD <sup>a</sup>
NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0 × 10 <sup>-3</sup>	8.1 × 10 <sup>-6</sup>	6.0
NiPW/SBA	1.3 × 10 <sup>-2</sup>	1.2 × 10 <sup>-5</sup>	6.5
NiPW/Al-SBA	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	1.6 × 10 <sup>-5</sup>	4.0
NiPW/Ti-SBA	1.9 × 10 <sup>-2</sup>	1.7 × 10 <sup>-5</sup>	7.1
NiPW/Zr-SBA	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	1.9 × 10 <sup>-5</sup>	7.2

<sup>a</sup> Calculado al 50% de conversión de 4,6-DMDBT. HID, ruta de hidrogenación; DSD, ruta de hidrogenólisis; la relación HID/DSD fue determinada como la relación del producto principal de HID (metilciclohexiltolueno) con el producto principal de la DSD (dimetilbifenilo).

La reacción de HDS de 4,6-DMDBT también se lleva a cabo por los mecanismos descritos anteriormente para DBT. En la ruta de DSD se obtiene el dimetilbifenilo y en la de HID se obtienen primero los tetrahydro- y hexahidrodibenzotiofenos sustituidos y posteriormente se obtiene el metilciclohexiltolueno como producto principal [89]. La relación de los productos obtenidos para cada uno de los catalizadores a una conversión del 50 % se presenta en la tabla 6.5. La relación HID/DSD obtenida para todos los catalizadores muestra que la ruta preferencial, en todos los casos es la de HID. Sin embargo, la habilidad hidrogenante de los catalizadores varía considerablemente dependiendo del soporte, obteniendo la siguiente tendencia; NiPW/Al-SBA < NiPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < NiPW/SBA < NiPW/Ti-SBA ≈ NiPW/Zr-SBA, la cual, es similar a la observada en actividad catalítica con excepción del comportamiento que presentó el catalizador NiPW/Al-SBA. En este último caso, una vez más se observa la formación de nuevos productos como resultado de las transformaciones de los productos principales que se llevan a cabo en los sitios ácidos de Brönsted, los cuales están presentes en los materiales de sílice mesoporosa

modificada con aluminio [78-80]. A pesar de que con el catalizador NiPW/Al-SBA se obtuvieron conversiones altas tanto de DBT como de 4,6-DMDBT, la formación de estos productos de craqueo i.e. benceno, tolueno, metilciclohexano y moléculas más ligeras (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) representa un decremento en el rendimiento líquido de la reacción y pérdida en la calidad del producto final.

Las velocidades iniciales ( $r_0$ ), así como las constantes de pseudoprimer orden ( $k_1$ ) determinadas para los diferentes catalizadores en la reacción de HID de naftaleno se presentan en la tabla 6.6. Una vez más, la actividad catalítica de los catalizadores soportados en SBA resultó sustancialmente más alta que la obtenida con el catalizador convencional y se confirma el siguiente orden de actividad; NiPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < NiPW/SBA < NiPW/Al-SBA  $\approx$  NiPW/Ti-SBA < NiPW/Zr-SBA. Estos resultados sugieren que el uso de soportes SBA modificados con los distintos heteroátomos para catalizadores de HDS lleva a un importante incremento en la capacidad hidrogenante del catalizador, haciendo más eficiente la ruta de HID y como resultado, la actividad de estos catalizadores en HDS aumenta de manera considerable.

**Tabla 6.6.** Velocidades iniciales de reacción ( $r_0$ ) y constantes de pseudoprimer orden ( $k_1$ ) para HID de naftaleno con los diferentes catalizadores.

Catalizador	$r_0$	$k_1$
	[mol/(L×h×g <sub>cat</sub> )]	[L/s×g <sub>cat</sub> ]
NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5 × 10 <sup>-1</sup>	1.5 × 10 <sup>-5</sup>
NiPW/SBA	5.1 × 10 <sup>-1</sup>	3.0 × 10 <sup>-5</sup>
NiPW/Al-SBA	6.1 × 10 <sup>-1</sup>	3.6 × 10 <sup>-5</sup>
NiPW/Ti-SBA	6.0 × 10 <sup>-1</sup>	3.6 × 10 <sup>-5</sup>
NiPW/Zr-SBA	7.0 × 10 <sup>-1</sup>	4.2 × 10 <sup>-5</sup>

#### 6.4. Discusión

Previamente se había reportado que el uso de materiales de tipo SBA-15 como soportes para catalizadores de HDS obtenidos a partir de HPAs tiene un efecto benéfico en su actividad [12, 13, 90]. En un primer intento por explicar este comportamiento, se propuso que al mantener la estructura original de las unidades de Keggin (i.e. soportándolas en materiales con los cuales tuvieran una interacción débil y dando un tratamiento térmico a temperaturas bajas), los óxidos de Mo y W estarían presentes como unidades pequeñas con un tamaño definido y una distribución homogénea hasta la etapa de activación, haciendo más fácil el proceso de obtener los sulfuros correspondientes con características similares [90, 13]. Dentro de nuestro grupo de investigación se han probado numerosos materiales de sílice mesoporosa modificados con Al, Ti y Zr (i.e. Al-MCM-41 [79], Al-SBA-16 [80], Ti-SBA-16 [91], y Al-, Ti- y Zr-SBA-15 [23, 78, 92]), mostrando un incremento en la actividad catalítica de catalizadores con base en NiMo al mejorar la dispersión de las especies activas en estado oxidado, obteniendo también especies en estado sulfurado mejor dispersas. Por lo anterior, se propuso, en el presente trabajo, que el uso de este tipo de materiales para soportes de HDS, junto con el uso de precursores con características morfológicas definidas y una composición química (NiW) que se espera sea altamente hidrogenante [75, 82, 93 y refs.] daría como resultado una combinación adecuada para su uso como catalizadores de HDS ultraprofunda.

La caracterización de los soportes muestra que los materiales M-SBA fueron obtenidos sin una pérdida sustancial de las propiedades texturales y estructurales del material mesoporoso de partida (DRX de ángulos bajos, fisisorción de N<sub>2</sub>). Aun cuando se observa cierta pérdida de área específica para los materiales SBA modificados con Al, Ti y Zr, éstos todavía exhiben áreas cercanas a los 600 m<sup>2</sup>/g, las cuales son bastante más altas que las que se han podido obtener para materiales con base en óxidos puros o mixtos de Al, Ti o Zr [94]. La cantidad de especies de M incorporadas al SBA-15 se encuentra por debajo de la capacidad de monocapa de la sílice en relación con la densidad de grupos

silanol y estas especies de M se encuentran bien dispersas en la superficie del material mesoporoso (DRX de polvos, ERD, PIE).

Después de la incorporación de las unidades de Keggin a los soportes, por medio de FT-IR y  $^{31}\text{P}$  MAS RMN se observaron distintas modificaciones en la estructura de los HPAs, excepto para el caso del catalizador soportado en SBA pura, donde la estructura original del  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  permanece sin cambios aparentes. Para los catalizadores HPW/Al- y Ti-SBA, se observó la coexistencia de una mezcla de unidades de Keggin con distintos grados de distorsión; algunas unidades sufrieron cambios menos perceptibles, lo cual puede significar que éstas no se encuentran en contacto directo con los soportes o pueden estar en contacto con regiones de sílice en la superficie de los mismos. El catalizador HPW/Zr-SBA presentó una distribución más homogénea de unidades de Keggin altamente distorsionadas (sin embargo, no destruidas), lo cual puede significar que están en contacto directo con puntos de anclaje de Zr, llevando a una interacción más fuerte entre el soporte y el precursor en estado oxidado.

Una vez que los precursores catalíticos fueron incorporados al soporte, no se observaron cambios importantes en la estructura porosa del SBA-15 y el área específica y el volumen de poros disminuyeron proporcionalmente con el peso de las fases de Ni y W incorporadas (fisisorción de  $\text{N}_2$  y DRX de ángulos bajos). No se detectaron fases cristalinas por DRX de polvos, lo cual evidencia que las fases de Ni y W se encuentran presentes en los soportes como partículas relativamente pequeñas. Dada la complejidad tanto del proceso de reducción de los óxidos de W como la naturaleza heterogénea de la superficie de los soportes, una asignación precisa de las especies presentes en estado oxidado por RTP es complicada, ya que todos los perfiles de reducción están compuestos por la combinación de muchas señales. Sin embargo, es evidente que la incorporación de los distintos óxidos de Al, Ti y Zr en la matriz de sílice promueve la reducción de más especies de W a temperaturas más bajas. El perfil de reducción más homogéneo se obtuvo para el catalizador soportado en Zr-SBA, donde uno de las dos señales se centra en ca. 400 °C y

presenta el consumo de H<sub>2</sub> más alto en esta región del termograma comparado con todos los otros catalizadores. Este comportamiento también se ve reflejado en la caracterización de los catalizadores en estado sulfurado. Las micrografías muestran claramente que, para los catalizadores soportados en materiales tipo SBA, la distribución más heterogénea y la presencia de cristales más grandes se observa para el catalizador soportado en SBA no modificada, mientras que sucede lo opuesto para el catalizador NiPW/Zr-SBA, donde los sulfuros consisten básicamente de 2 o 3 capas y presentan los cristales de menor longitud (29 Å).

En términos de actividad catalítica, todos los catalizadores soportados en materiales M-SBA-15 presentan conversiones cercanas al 100 % en las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT a lo largo de 8 horas, sin embargo, en el caso del catalizador NiPW/Al-SBA se llevaron a cabo transformaciones no deseadas de los productos debido a la presencia de sitios ácidos de Brønsted, lo cual limita la viabilidad de su uso. Es claro que la actividad catalítica sobresaliente obtenida con los catalizadores NiW/Ti-SBA y NiW/Zr-SBA en todas las reacciones llevadas a cabo en este trabajo debe estar relacionada con las características del soporte y el precursor catalítico mencionadas anteriormente; una buena dispersión de las especies de Ni y W en estado oxidado da como resultado la obtención de especies en estado sulfurado bien dispersas, lo cual es una condición necesaria para la creación de una mayor cantidad de sitios activos accesibles y apropiados para las moléculas más refractarias en HDS. Para el catalizador NiW/Zr-SBA se encontró que existe una relación longitud/grado de apilamiento más favorable para HDS ultraprofunda que la que prevalece con el catalizador convencional de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en donde existe una menor proporción de especies en estado oxidado susceptibles a ser sulfuradas a la temperatura de activación utilizada (400 °C) y la fase activa resultante está compuesta por cristales largos (~ 50 Å) de una o dos capas. Se ha observado [95] que para moléculas grandes como el 4,6-DMDBT, un grado de apilamiento bajo, como en el caso de catalizadores soportados en alúmina, dificulta la adsorción de la molécula por medio de los anillos aromáticos,



disminuyendo la constante intrínseca de HID, en línea con nuestras observaciones en trabajos previos [13, 23, 78-80, 88-90]. Por otra parte, un alto grado de apilamiento, como el observado con soportes que interactúan débilmente con la fase activa (i.e. SBA de sílice puro), reduce el número de sitios esquina, los cuales son necesarios para la eliminación de azufre vía la adsorción perpendicular de la molécula a través de la adsorción por el átomo de S.

### 6.5. Conclusiones

En el presente trabajo se persiguió la síntesis de catalizadores de HDS con base en NiW con una dispersión controlada de las fases activas en estado oxidado y sulfurado, por medio de la utilización tanto de precursores con estructura bien definida como de puntos de anclaje en un soporte con área específica elevada. A partir de los resultados expuestos anteriormente es posible establecer las siguientes conclusiones:

El método de injertado químico es adecuado para la preparación de soportes catalíticos para HDS con base en SBA modificados con Al, Ti o Zr, obteniendo materiales con cargas relativamente elevadas de los óxidos metálicos pero con una alta dispersión de los mismos y sin perder las características porosas del material mesoestructurado de partida.

Todos los catalizadores soportados en materiales (M-)SBA presentaron una mayor actividad catalítica en HDS de DBT y de 4,6-DMDBT e HID de naftaleno que el catalizador convencional soportado en alúmina.

El uso de SBA de sílice pura como soporte en HDS no promueve una dispersión homogénea del precursor catalítico en estado oxidado, lo cual se ve reflejado en la morfología del catalizador en estado sulfurado.

Los catalizadores soportados en materiales M-SBA presentaron actividades catalíticas sobresalientes en HDS debido a su gran capacidad hidrogenante. Sin embargo,

el catalizador NiPW/Al-SBA promovió otras rutas de reacción debido a su acidez de Brönsted, lo cual limita la viabilidad de su uso.

Los materiales Ti-SBA y Zr-SBA mostraron los mejores resultados como soportes para catalizadores de NiW obtenidos a partir de HPAs, ya que promovieron la formación de una fase oxidada homogénea, dando lugar a sulfuros de W con una morfología adecuada para la HDS de compuestos refractarios. El catalizador NiPW/Zr-SBA resultó ser el más activo, con la fase sulfurada con las características más adecuadas, en el cual el número y tipo de sitios activos propició la hidrogenación, incluso de moléculas como el 4,6-DMDBT dando como resultado la presencia de intermediarios menos impedidos estéricamente donde la eliminación de azufre se vuelve más fácil.

Ha sido comprobado que, al elegir el soporte adecuado, un catalizador de HDS puede ser altamente activo, inclusive con cargas bajas de fase activa.

## 6.6. Referencias

- [1] C. Song, *Catal. Today* **86** (2003) 211.
- [2] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B* **41** (2003) 207.
- [3] B.H. Cooper, B.B.L. Donnis, *Appl. Catal. A* **137** (1996) 203.
- [4] S. Damyanova, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* **144** (1996) 59.
- [5] A. Grivoval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, *Chem. Lett.* **12** (1997) 1259.
- [6] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, *Catal. Today* **45** (1998) 277.
- [7] A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *J. Catal.* **188** (1999) 102.
- [8] R. Shafi, M. Rafiq, H. Siddiqui, G.J. Hutchings, E.G. Derouane, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A* **204** (2000) 251.
- [9] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *Appl. Catal. A* **217** (2001) 173.
- [10] B. Pawelec, S. Damyanova, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz, L. Petrov, *J. Catal.* **223** (2004) 86.
- [11] P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen, *Appl. Catal. A* **322** (2007) 33.
- [12] L. Lizama, J.C. Amezcua, R. Reséndiz, S. Guzmán, G.A. Fuentes, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **165** (2007) 799.
- [13] L. Lizama, T. Klimova, *Appl. Catal. B* **82** (2008) 139.

- [14] H. Topsøe, S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
- [15] S. K. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis, F. Alonso, *Appl. Catal. A* **253** (2003) 125.
- [16] D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, M. Vrinat, *J. Mol. Catal. A* **211** (2004) 179.
- [17] H. Wang, Y. Fan, G. Shi, Z. Liu, H. Liu, X. Bao, *Catal. Today* **125** (2007) 149.
- [18] R. Palcheva, A. Spojakina, G. Tyuliev, K. Jiratova, L. Petrov, *Kinet. Catal.* **48** (2007) 847.
- [19] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Maugé, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li, *Catal. Today* **93–95** (2004) 751.
- [20] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6024.
- [21] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **279** (1998) 548.
- [22] V.B. Fenelonov, V.N. Romannikov, A.Y. Derevyankin, *Micropor. Mesopor. Mater.* **28** (1999) 57.
- [23] O.Y. Gutiérrez, G.A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova, *Catal. Today* **116** (2006) 485.
- [24] M. Cheng, Z. Wang, K. Sakurai, F. Kumata, T. Saito, T. Komatsu, T. Yashima, *Chem. Lett.* **2** (1999) 131.
- [25] I.G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N.S. Golubev, G.H. Findenegg, H.-H. Limbach, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 11924.
- [26] S. Srinivasan, A.K. Datye, M.H. Smith, C.H.F. Peden, *J. Catal.* **145** (1994) 565.
- [27] F.J. Gil Lliambas, L. Bouyssieres, A. López Agudo, *Appl. Catal.* **65** (1990) 45.
- [28] S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrados, *Appl. Catal. A* **256** (2003) 183.
- [29] S.C. Laha, P. Mukherjee, S.R. Sainkar, R. Kumar, *J. Catal.* **207** (2002) 213.
- [30] M. D. Alba, Z. Luan, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **100** (1996) 2178.
- [31] K.S. Smirnov, B. van de Graaf, *Microporous Mater.* **7** (1996) 133.
- [32] K. Chaudhari, R. Bal, T. K. Das, A. Chandwadkar, D. Srinivas, S. Sivasanker, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 11066.
- [33] S. Zeng, J. Blanchard, M. Breyse, Y. Shi, X. Shu, H. Nie, D. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* **85** (2005) 297.
- [34] M. Gómez-Cazalilla, J. M. Mérida-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 1130.
- [35] R.J. Davis, Z. Liu *Chem. Mater.* **9** (1997) 2311.
- [36] K. De Witte, A.M. Busuioc, V. Meynen, M. Mertens, N. Bilba, G. Van Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.* **110** (2008) 100.
- [37] M. Cozzolino, M. Di Serio, R. Tesser, E. Santacesaria, *Appl. Catal. A* **325** (2007) 256.
- [38] X. Gao, I. E. Wachs, *Catal. Today* **51** (1999) 233.
- [39] A. Infantes-Molina, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Finocchio, G. Busca, E. Rodríguez-Castellón, J. L. G. Fierro, A. Jiménez-López, *Micropor. Mesopor. Mater.* **75** (2004) 23.

- [40] L.F. Chen, X.L. Zhou, L.E. Noreña, J.A. Wang, J. Navarrete, P. Salas, A. Montoya, P. Del Angel, M.E. Llanos, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 2443.
- [41] E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, D. J. Jones, J. Rozière, M. Trombetta, G. Busca, M. Lenarda, L. Storaro, *J. Solid State Chem.* **175** (2003) 159.
- [42] J. B. Ko, S. W. Lee, D. E. Kim, Y. U. Kim, G. Li, S. G. Lee, T. S. Chang, D. Kim, Y. L. Joo, *J. Porous Mater.* **13** (2006) 325.
- [43] S. Klein, B. M. Weckhuysen, J. A. Martens, W. F. Maier, P. A. Jacobs, *J. Catal.* **163** (1996) 489.
- [44] X. Gao, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, *Langmuir* **15** (1999) 3169.
- [45] Z. Luan, E. M. Maes, P. A. W. van der Heide, D. Zhao, R. S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3680.
- [46] M. L. Peña, V. Dellarocca, F. Rey, A. Corma, S. Coluccia, L. Marchese, *Micropor. Mesopor. Mater.* **44-45** (2001) 345.
- [47] B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *Chem. Mater.* **13** (2001) 552.
- [48] B. Rakshe, V. Ramaswamy, S. G. Hegde, R. Vetrivel, A. V. Ramaswamy, *Catal. Lett.* **45** (1997) 41.
- [49] D. Ciuparu, A. Ensuque, G. Shafeev, F. Bozon-Verduaz, *J. Mater. Sci. Lett.* **19** (2000) 931.
- [50] I.V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A* **262** (2007) 86.
- [51] L. Marosi, E. Escalona Platero, J. Cifre, C. Otero Areán, *J. Mater. Chem* **10** (2000) 1949.
- [52] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 207.
- [53] Y.R. Guo, Q.J. Pan, Y.D. Wei, Z.H. Li, X. Li, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **676** (2004) 55.
- [54] M. J. Janik, K. A. Campbell, B. B. Bardin, R. J. Davis, M. Neurock, *Appl. Catal. A* **256** (2003) 51.
- [55] E. López-Salinas, J.G. Hernández-Cortéz, I. Schifter, E. Torres-García, J. Navarrete, A. Gutiérrez-Carrillo, T. López, P. P. Lottici, D. Bersani, *Appl. Catal. A* **193** (2000) 215.
- [56] E. Caliman, J. A. Dias, S.C.L. Dias, A.G.S. Prado, *Catal. Today* **107-108** (2005) 816.
- [57] R. Palcheva, A. Spojakina, G. Tyuliev, K. Jiratova, L. Petrov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **89** (2006) 285.
- [58] S. M. Kumbar, S.B. Halligudi, *Catal. Commun.* **8** (2007) 800.
- [59] T. Rajkumar, G. Ranga Rao *J. Mol. Catal. A* **295** (2008) 1.
- [60] R. Massart, R. Contant, J.M. Fruchart, J.P. Ciabrini, M. Fournier, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2916.
- [61] M. Misono, *Chem. Commun.* (2001) 1141.
- [62] S. Uchida, K. Inumaru, M. Misono, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 8108-8115.
- [63] F. Lefebvre, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 756.
- [64] P. Madhusudhan Rao, A. Wolfson, S. Kababya, S. Vega, M.V. Landau, *J. Catal.* **232** (2005) 210.
- [65] J. E. Herrera, J. H. Kwak, J. Z. Hu, Y. Wang, C. H. F. Peden, *Top. Catal.* **49** (2008) 259.

- [66] M. Arias, D. Laurenti, V. Bellière, C. Geantet, M. Vrinat, Y. Yoshimura, *Appl. Catal. A* **348** (2008) 142.
- [67] D. P. Sawant, A. Vinu, F. Lefebvre, S. B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A* **262** (2007) 98.
- [68] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **98** (1998) 171.
- [69] V.M. Benitez, N.S. Figoli, *Catal. Commun.* **3** (2002) 487.
- [70] D. C. Vermaire, P. C. Van Berge, *J. Catal.* **116** (1989) 309.
- [71] V. Logie, G. Maire, D. Michel, J.-L. Vignes, *J. Catal.* **188** (1999) 90.
- [72] X. R. Chen, C. L. Chen, N. P. Xu, C. Y. Mou, *Catal. Today* **93–95** (2004) 129.
- [73] X. L. Yang, W. L. Dai, R. Gao, K. Fan, *J. Catal.* **249** (2007) 278.
- [74] B.K. Hodnett, J. B. Moffat, *J. Catal.* **91** (1985) 93.
- [75] A. Spojakina, R. Palcheva, K. Jiratova, G. Tyuliev, L. Petrov, *Catal. Lett.* **104** (2005) 45.
- [76] C. H. Kim, W. L. Yoon, I. C. Lee, S. I. Woo, *Appl. Catal. A* **144** (1996) 159.
- [77] M. Breyse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. de Mourgues, J. L. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimbolt, S. Kasztelan, J. P. Bonelle, S. Housni, J. Bachelier, J.C. Duchet, *Catal. Today* **4** (1988) 39.
- [78] T. Klimova, J. Reyes, O. Gutiérrez, L. Lizama *Appl. Catal. A* **355** (2008) 159.
- [79] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, *Appl. Catal. A* **240** (2003) 29.
- [80] T. Klimova, L. Lizama, J. C. Amezcua, P. Roquero, E. Terrés, J. Navarrete, J. M. Domínguez, *Catal. Today* **98** (2004) 141.
- [81] A. Tuel, *Micropor. Mesopor. Mater.* **27** (1999) 151.
- [82] E.J.M. Hensen, Y. van der Meer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal. A* **322** (2007) 16.
- [83] H. R. Reinhoudt, A. D. van Langeveld, P. J. Kooyman, R. M. Stockmann, R. Prins, H. W. Zandbergen, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **179** (1998) 443.
- [84] Y. van der Meer, E. J. M. Hensen, J. A. R. van Veen, A. M. van der Kraan *J. Catal.* **228** (2004) 433.
- [85] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A* **189** (1999) 205.
- [86] B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* **16** (1997) 3213.
- [87] M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (1991) 2021.
- [88] M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates, *AIChE J* **24** (1978) 1015.
- [89] F. Bataille, J.L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, *J. Catal.* **191** (2000) 409.
- [90] L. Lizama, M. Pérez, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **174** (2008) 1251.
- [91] J. C. Amezcua, L. Lizama, C. Salcedo, I. Puente, J. M. Domínguez, T. Klimova *Catal. Today* **107-108** (2005) 578.
- [92] L. Lizama, J. C. Amezcua, T. Klimova *Stud. Surf. Sci. Catal.* **174** (2008) 1351.
- [93] S.K. Bej, S.K. Maity, U.T. Turaga, *Energy Fuels* **18** (2004) 1227.
- [94] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* **86** (2003) 5.

[95] E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen, *J. Catal.* **199** (2001) 224.

# 7

---

## Comentarios Finales y Perspectivas

---

La hidrodesulfuración (HDS) ha sido utilizada en el proceso de refinación del crudo durante más de 60 años. Este proceso es un tema de gran interés actualmente debido a la necesidad de tratar crudos cada vez más contaminados y a su vez cumplir con la legislación ambiental que es cada vez más estricta. De especial importancia para poder alcanzar niveles bajos de azufre en los combustibles es el problema de la eliminación de azufre de compuestos como 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), debido a que este tipo de moléculas son poco reactivas cuando se utilizan los catalizadores convencionales que prevalecen en el mercado.

La contribución esencial de esta tesis es el mejor entendimiento de los factores que influyen en el diseño de catalizadores destinados a HDS ultraprofunda y el poder proponer formulaciones catalíticas altamente activas, con cargas metálicas menores (en casi un 50 %) a las utilizadas convencionalmente para catalizadores de tungsteno y que, en pruebas a nivel laboratorio, son capaces de eliminar el azufre de una de las moléculas

más refractarias en condiciones similares (i.e. temperatura y presión) a las que prevalecen en los procesos de HDS convencional.

En el capítulo 5 se encontró que el uso de precursores de tipo HPA tiene un efecto benéfico en la actividad de catalizadores para HDS ultraprofunda, siempre y cuando se elija el soporte y la temperatura de calcinación adecuados. Se descarta la utilización del material convencional de alúmina como soporte para catalizadores con base en W y se propone la aplicación de materiales de tipo SBA-15 como soportes catalíticos de catalizadores de NiW obtenidos a partir de heteropoliácidos de Keggin.

En el capítulo 6 se logró la síntesis de catalizadores de HDS con base en NiW con una dispersión controlada de las fases activas en estado oxidado y sulfurado, por medio de la utilización tanto de precursores con estructura bien definida como de puntos de anclaje en un soporte con área específica elevada. Los catalizadores NiPW/Ti-SBA y NiPW/Zr-SBA no sólo presentaron una actividad catalítica sobresaliente en HDS de DBT y de 4,6-DMDBT, si no que también resultaron altamente activos en hidrogenación de aromáticos (naftaleno).

Mediante el presente trabajo de investigación, se logró comprobar que la utilización de un precursor catalítico que integra a la fase activa (W) con un aditivo (P) en una sola entidad de morfología definida y tamaño adecuado (heteropoliácido de Keggin), soportado en una matriz con la cual tiene una interacción tal que no destruya la estructura del precursor pero sí promueva su dispersión hasta la etapa de activación (Ti- y Zr-SBA) resulta en la obtención de catalizadores altamente activos en hidrodesulfuración de las moléculas más refractarias y además en hidrogenación de aromáticos, inclusive con cargas bajas de fase activa (12 % en peso de  $WO_3$  y 3 % en peso de NiO).

Los resultados presentados en esta tesis son una base sólida a nivel estudios de laboratorio a partir de la cual pueden derivarse estudios complementarios y nuevas iniciativas en el desarrollo de catalizadores de HDS ultraprofunda. Un complemento importante al presente estudio sería la evaluación de la estabilidad de los catalizadores al



ser sometidos a procesos de obtención de extruidos, ya que las formulaciones obtenidas en el presente trabajo fueron evaluadas en forma de polvo. También resultaría de gran interés la evaluación de los catalizadores en reactor continuo. Finalmente, se recomienda la realización de estudios catalíticos donde se introduzcan compuestos nitrogenados en el crudo modelo, o más aún, la evaluación de los catalizadores utilizando diesel real, previamente desulfurado utilizando un catalizador convencional.

---

# Fundamentos Teóricos de los Métodos de Caracterización

---

## A. ÁREA ESPECÍFICA Y ESTRUCTURA POROSA POR FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

La gran mayoría de los catalizadores heterogéneos son sólidos en los cuales hay una gran cantidad de átomos expuestos a la superficie debido a que presentan distintos tipos de intersticios como poros, grietas y hendiduras. Un material poroso exhibe propiedades que dependen de la magnitud de su área específica y la naturaleza de su porosidad.

La adsorción de gas en una superficie sólida y, especialmente, en sistemas porosos es un fenómeno complejo que implica interacciones de materia y energía, además de cambios de fase. Existen muchas teorías que buscan describir este fenómeno, algunas más adecuadas bajo ciertas circunstancias y otras de uso más general. A continuación se presenta un panorama de las ideas básicas y antecedentes de las teorías en las que se basó la caracterización de las propiedades texturales de los soportes y catalizadores sintetizados en este trabajo.

### **La isoterma de adsorción**

Toda superficie presenta cierto tipo de hendiduras y protuberancias microscópicas. Las superficies irregulares son especialmente susceptibles a los campos de fuerza residuales. En estos puntos, los átomos superficiales del sólido pueden atraer a otros átomos o moléculas de la fase gaseosa o líquida circundante, es decir, los pueden adsorber [1]. La adsorción física de gases en un sólido aumenta al disminuir la temperatura y aumentar la presión y es un proceso exotérmico.

Cuando se realiza un estudio para determinar área específica y estructura porosa de un material, el primer paso consiste en establecer su isoterma de adsorción (y/o desorción). Este procedimiento consiste en la medición del volumen de un gas ( $V_a$ ) adsorbido o

desorbido por la superficie limpia de un sólido como función de la presión ( $P$ ) a una temperatura constante. Dicha prueba se lleva a cabo, generalmente, a temperaturas criogénicas (i.e. punto de ebullición del nitrógeno líquido; 77.35 K a 1 atm) y la isoterma se obtiene al graficar  $V_a$  vs. la presión relativa ( $P/P_0$ ) donde  $P_0$  es la presión de saturación del gas adsorbido [2].

La forma que presentan las isotermas revela información acerca de la estructura porosa del material. Dichas gráficas presentan, generalmente, seis comportamientos (Fig. A.1.); los primeros cinco fueron asignados por Brunauer [3] y el sexto es una adición reciente [2]. La isoterma de tipo 1 es característica de adsorbentes con poros extremadamente pequeños. Los tipos 2 y 4 son indicativos de adsorbentes no porosos o con poros relativamente grandes y los tipos 3 y 5 surgen bajo condiciones en las cuales las moléculas adsorbidas presentan mayor afinidad entre ellas que la que tienen por el sólido. La isoterma de tipo 6 indica la presencia de un sólido no poroso con una superficie casi uniforme.

La isoterma de adsorción de un material mesoporoso (i.e. con poros de diámetro entre 2 y 50 nm) es de tipo 4. A presiones relativas bajas, predomina el proceso de formación de la monocapa. A presiones relativas altas, la adsorción en mesoporos lleva a la formación de multicapas hasta que se lleva a cabo la condensación, donde se observa un marcado incremento en el volumen de adsorción. Al llenar los mesoporos continúa la adsorción en la superficie externa. Este tipo de isotermas presenta un ciclo de histéresis, el cual es causado porque en la desorción del adsorbato, después de que se llega a la saturación, se observa que la evaporación dentro del mesoporo se lleva a cabo a presiones más bajas que la condensación capilar. Este fenómeno se debe a que cuando el gas se adsorbe en un poro, éste va ocupando el espacio de afuera hacia adentro, disminuyendo el diámetro. Por el contrario, este adsorbato debe evaporarse de adentro hacia afuera, partiendo de una superficie con curvatura diferente.

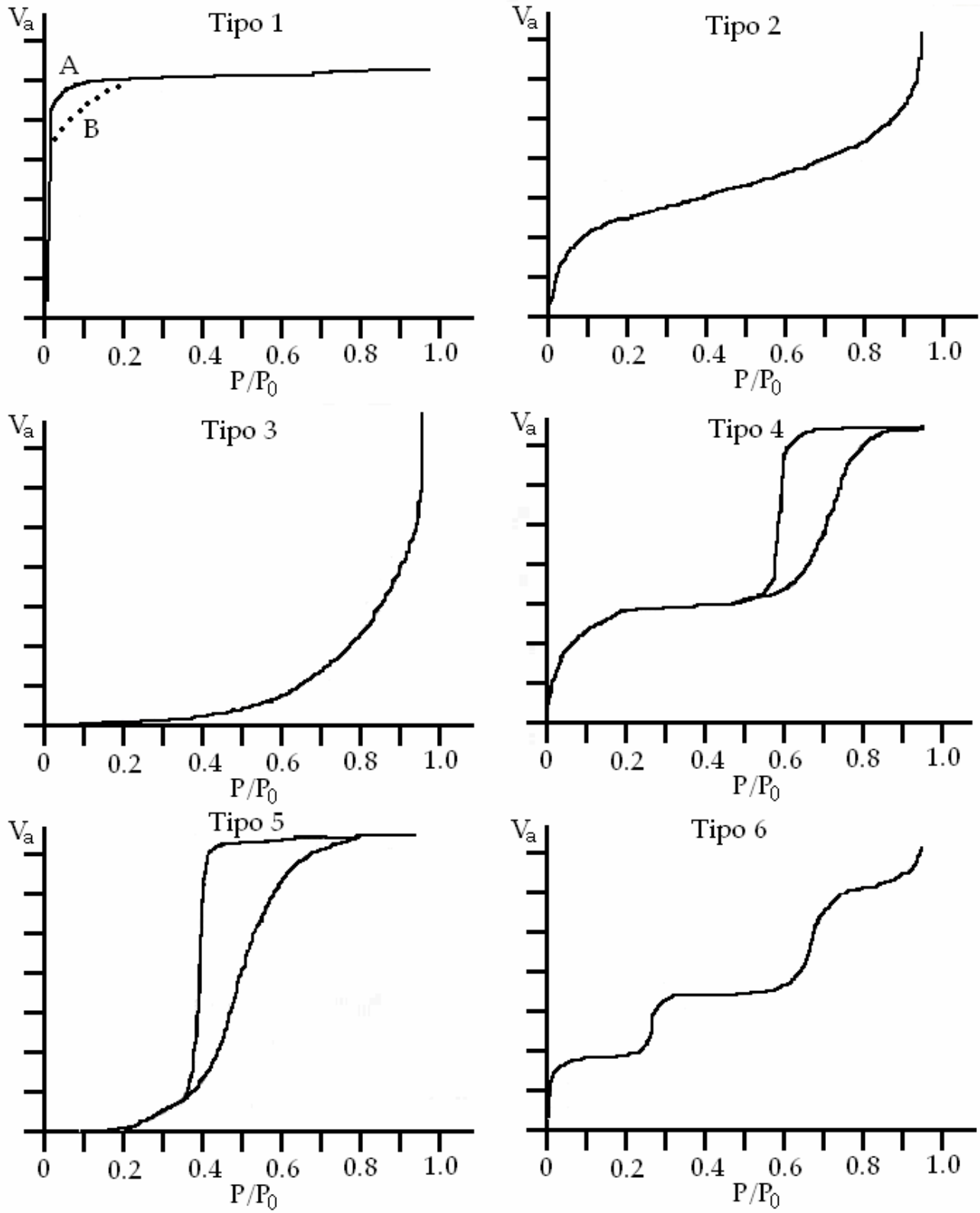


Fig. A.1. Tipos básicos de las isothermas de adsorción. Adaptado de [2].

**Teorías de adsorción y métodos para extraer información a partir de la isoterma [2]**

El concepto fundamental para llevar a cabo un tratamiento cuantitativo de la adsorción fue desarrollado por Irving Langmuir. Él postuló que la superficie donde se lleva a cabo la adsorción es homogénea, por lo tanto, el cambio de energía libre que acompaña la adsorción de la primera molécula o átomo es igual al cambio asociado en adsorciones subsecuentes. Además después de la adsorción, las especies adsorbidas no interactúan entre sí y la ocupación máxima es la monocapa [4].

La generalización del tratamiento de Langmuir, en la cual se incorporó el concepto de adsorción en capas múltiples, constituyó un gran avance en la teoría de adsorción y es conocida como la teoría de BET (a partir de los apellidos de sus autores; Brunauer, Emmett y Teller [5]). La suposición fundamental de esta teoría es que las fuerzas causantes de la condensación de los gases son responsables también de la energía de enlace en la adsorción multimolecular. Al igualar la velocidad de condensación de las moléculas de un gas en una capa ya adsorbida con la velocidad de evaporación de esa capa y sumando para un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión:

$$V_a = \frac{V_m CP}{(P_0 - P) \left[ 1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (1)$$

donde C es una constante,  $P_0$  es la presión de saturación del gas,  $V_a$  es la cantidad de gas adsorbido a una presión P y  $V_m$  es la cantidad de gas adsorbido cuando la superficie entera está recubierta por una capa monomolecular. La descripción más simple de C es:

$$C \propto \exp \frac{q_1 - q_L}{RT} \quad (2)$$

donde  $q_1$  es el calor de adsorción de la primera capa y  $q_L$  el calor de licuefacción del adsorbato, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Reescribiendo la ecuación (1) en su forma lineal

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (3)$$

y graficando  $P/[V_a(P_0-P)]$  vs.  $P/P_0$ , en un intervalo de presiones relativas de 0.05 a 0.3, se debe obtener una recta con ordenada  $1/V_m C$  y pendiente  $(C-1)/V_m C$ , de donde se pueden calcular los valores de  $C$  y  $V_m$ . Una vez determinado el volumen de monocapa, el área específica puede calcularse a partir del área ocupada por una molécula de adsorbato, valor derivado de la suposición de que las moléculas se encuentran empacadas de manera compacta en la superficie con la fórmula:

$$\sigma = (4)(0.866) \left[ \frac{M}{4(2N_A \rho)^{1/2}} \right]^{2/3} \quad (4)$$

donde  $\sigma$  es el área promedio por molécula,  $M$  es el peso molecular,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $\rho$  es la densidad del adsorbato líquido. Para el caso de nitrógeno, el valor de  $\sigma$  es igual a  $16.2 \text{ \AA}^2$ . Finalmente, el área específica ( $S_{BET}$ ) se calcula como:

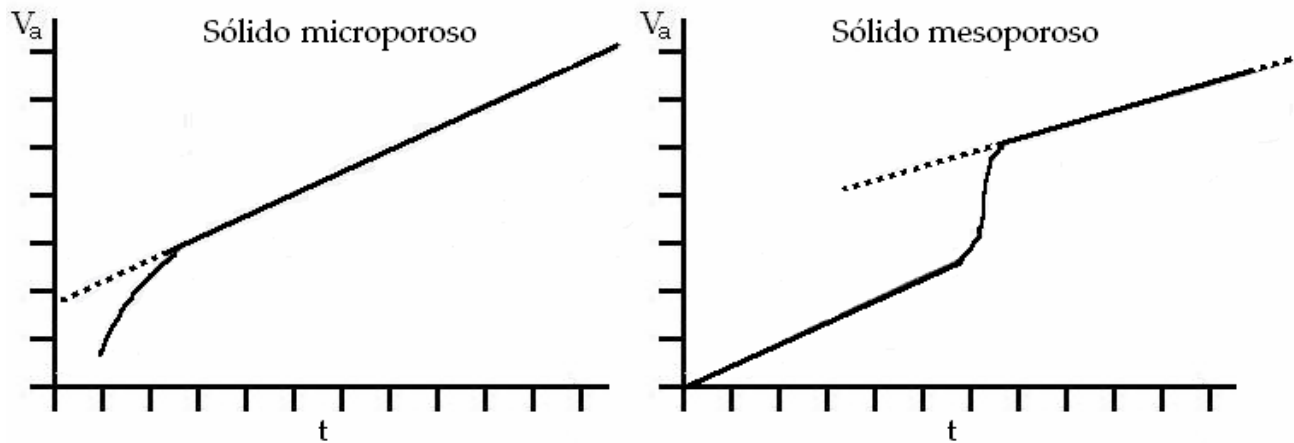
$$S_{BET} = \frac{\sigma N_A V_m}{V} \quad (5)$$

Los materiales utilizados en este trabajo presentan una estructura porosa en la cual los mesoporos se encuentran interconectados entre sí por medio de microporos. La caracterización de dichos microporos se llevó a cabo utilizando la correlación de *t*-Harkins & Jura (método “*t*-plot”).

El método “*t*-plot” fue desarrollado por Lippins, Linsen y de Boer [6] y se basa en la observación de que, para una variedad de sólidos macroporosos, al graficar el volumen adsorbido por unidad de superficie (el “grosor estadístico”, *t*, de la capa adsorbida) contra la presión, se obtiene una curva única, independientemente de la naturaleza del adsorbente. La *t*-plot se obtiene al graficar  $V_a$  vs. *t* y el resultado es una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente es proporcional al área específica del sólido. Si hay presencia de microporos, a medida de que éstos se van llenando, la superficie de adsorción

disminuye y, por lo tanto, la pendiente de la gráfica disminuye hasta llegar al llenado total de los microporos, donde se comienza a obtener una línea recta. Al extrapolar la línea para  $t = 0$ , el valor de volumen adsorbido corresponde al volumen de gas necesario para llenar los microporos. Si hay presencia de mesoporos, se observa una desviación de la linealidad correspondiente a la condensación capilar (Fig. A.2). Después del llenado de los mesoporos y microporos, se obtiene la línea recta, cuya intercepción con la ordenada corresponde al volumen total de poros.

Para utilizar el método de  $t$ -plot es necesario escoger una isoterma de referencia para determinar la dependencia del grosor estadístico de la película adsorbida ( $t$ ) vs.  $P/P_0$ , ya que no existe una isoterma que funcione para todos los tipos de sólidos. En este trabajo se utilizó una de las ecuaciones semi-empíricas más comunes, la cual fue desarrollada por W. Harkins y G. Jura [7].



*Fig. A.2. Ejemplos idealizados de "t-plots" para distintos materiales. Adaptado de [2].*

El trabajo de Harkins y Jura consiste en el desarrollo de un método para determinar el área de un sólido sin utilizar el área de la molécula ( $\sigma$ ), la cual se requiere para el método de BET. Ellos demostraron que la gráfica de

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = B - \frac{A}{V_a^2} \quad (6)$$

da lugar a una línea recta donde existe condensación de la película (donde B es la ordenada al origen y A es la pendiente de la región lineal). La cantidad adsorbida puede relacionarse con el grosor estadístico de la película por medio de la expresión

$$t = \left[ \frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/2} \quad (7)$$

donde, dependiendo de la molécula adsorbida y la clase de material analizado, los valores empíricos 13.99 y 0.034 se sustituyen por la pendiente A y la ordenada al origen B respectivamente.

Para obtener el diámetro y volumen de los poros se utilizó el método de BJH (de sus autores; Barrett, Joyner y Halenda [8]). Se sabe que los poros de un material mesoporoso se llenan con el adsorbato condensado a presiones menores de la presión de vapor del gas saturado. Esta idea, combinada con una función que correlacione el tamaño de poro con la presión crítica de saturación, se utiliza para caracterizar la distribución de tamaños de los poros en un sólido. El modelo BJH contempla que en la región de condensación capilar ( $P/P_0 > 0.4$ ) cada incremento de presión causa un incremento en el grosor de la capa adsorbida en las paredes de los poros,  $t$ , y condensación capilar en poros que tienen un radio,  $r$ , definido por la ecuación de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P^*}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma v \cos \theta}{RT r_m}\right) \quad (8)$$

donde  $P^*$  es la presión crítica de condensación,  $\gamma$  es la tensión superficial del líquido,  $v$  el volumen molar del adsorbato,  $\theta$  el ángulo de contacto entre el sólido y la fase condensada (para  $N_2$ ,  $\theta=0$ ) y  $r_m$  es el radio promedio de curvatura del menisco del líquido. Finalmente se obtiene el radio del poro,  $r$ , Al sustituir  $r_m$  por  $r-t$  donde  $t$  se calcula a partir de la ecuación semi-empírica de Halsey [9]:

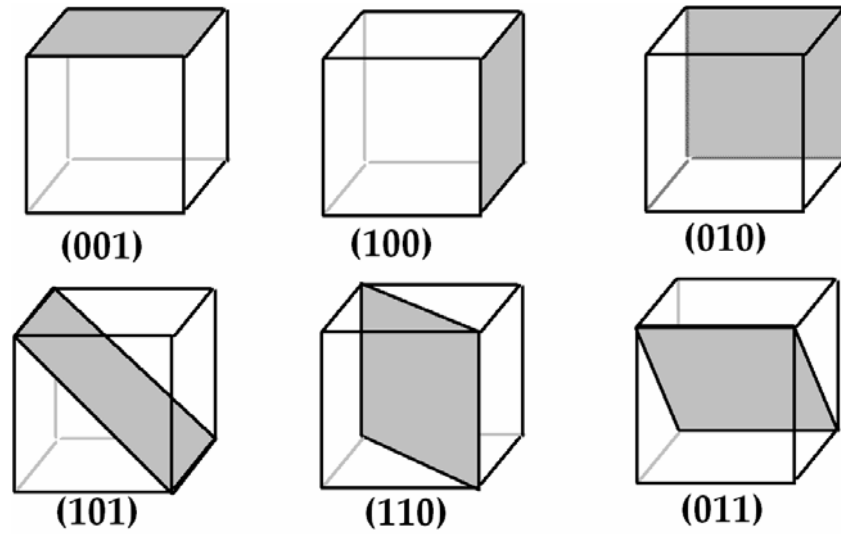


$$t = 3.54 \left[ \frac{-5.00}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

## B. ESTRUCTURAS CRISTALINAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La espectroscopia de rayos X, al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia o difracción de la radiación electromagnética. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente  $10^{-5}$  Å hasta 100 Å. Sin embargo, la espectroscopia de rayos X tradicional se limita a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å [10]. Algunos aspectos teóricos del fenómeno de DRX se describen a continuación.

Un electrón en un campo electromagnético alternante, va a oscilar con la misma frecuencia del campo. Cuando un haz de rayos X incide en un átomo, los electrones de dicho átomo oscilan con la misma frecuencia del haz. El haz es difractado en casi todas las direcciones con una interferencia destructiva, esto significa que las ondas que se combinan están fuera de fase y no hay energía resultante saliendo de la muestra. Sin embargo, los átomos en un cristal presentan un arreglo regular y ordenado, por lo cual hay una interferencia constructiva en algunas direcciones y se obtienen rayos X definidos provenientes de la muestra. Estas reflexiones son provocadas por una serie de planos paralelos dentro del cristal. La orientación y el espacio interplanar de estos planos se define por los índices de Miller;  $h, k, l$  (Fig. B.1).

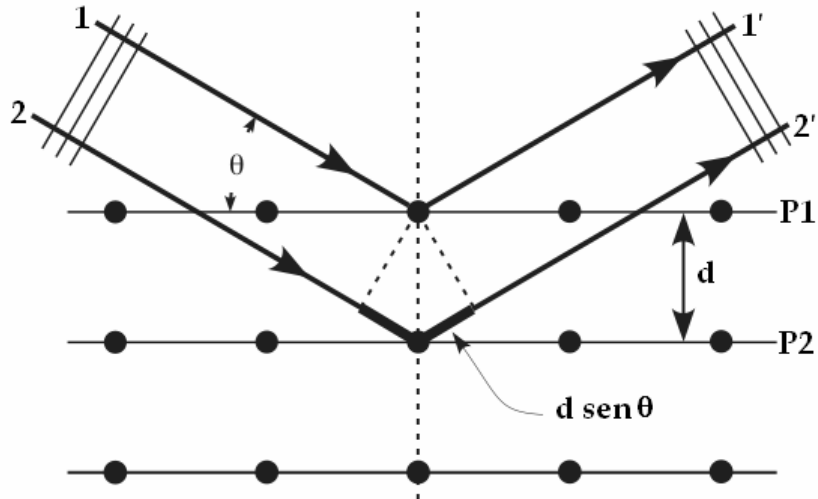


*Fig. B.1. Ejemplos de planos con diferentes índices de Miller en un cristal cúbico.*

Si consideramos un haz de rayos X que incide en un par de planos paralelos P1 y P2 separados por una distancia interplanar  $d$ , los dos rayos incidentes paralelos, 1 y 2, forman un ángulo  $\theta$  con estos planos (Fig. B.2).

Si las ondas, 1' y 2' están en fase, se obtendrá un haz reflejado de máxima intensidad. La diferencia entre la distancia que recorren los rayos de longitudes de onda,  $\lambda$ , debe ser un número entero,  $n$ . Esta relación puede expresarse matemáticamente en la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

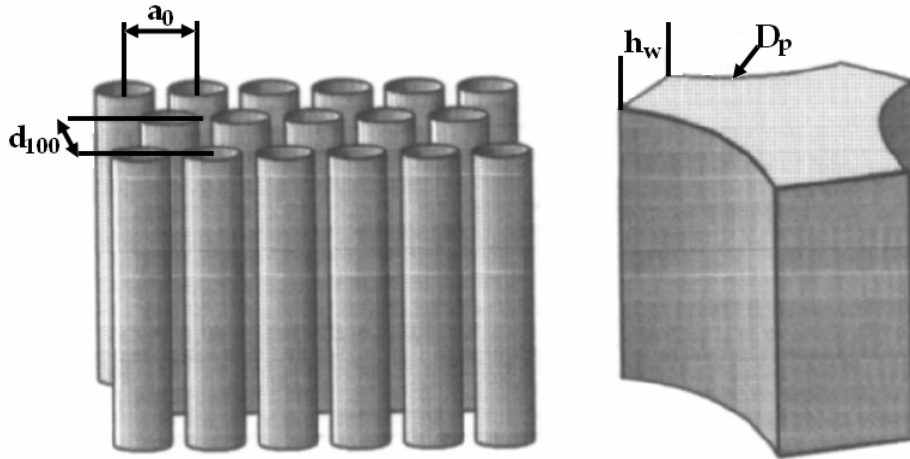


*Fig. B.2. Representación gráfica del fenómeno de difracción de rayos X.*

Los posibles valores de  $2\theta$  en donde puede ocurrir una reflexión están determinados por la dimensión de la celda unitaria de cada cristal, mientras que las intensidades de las reflexiones están determinadas por la distribución de los electrones en la celda. Debido a que la mayor densidad electrónica se localiza alrededor de los átomos, la intensidad queda en función de la naturaleza de los átomos y del lugar que ocupan en la celda unitaria, dando como resultado un espectro único y característico para cada especie cristalina [11].

En materiales mesoporosos como el SBA-15, el hecho de que haya un orden de largo alcance originado por el arreglo regular de poros los hace susceptibles a ser caracterizados por DRX de ángulos bajos. Fenelonov y col. [12] desarrollaron un método para definir las características geométricas de los sistemas mesoporosos a partir de la información obtenida por DRX de ángulos bajos y fisisorción de  $N_2$ . Este tratamiento matemático, que se utilizó para obtener los valores de espesor de pared de los soportes y catalizadores desarrollados en este trabajo, se describe a continuación.

La estructura de un sistema mesoporoso con arreglo hexagonal se muestra en la figura B.3.



*Fig. B.3. Representación esquemática de una fase mesoporosa hexagonal (izq.) y de la celda unitaria de la fase sólida (der.) [12].*

La mesofase está constituida por partículas irregulares conocidas como “bloques mesoporosos”. La estructura interna de los bloques se construye a partir de un arreglo ordenado de poros cilíndricos y es caracterizada por DRX de ángulos bajos mediante los valores de  $d_{100}$  y  $a_0$ , donde  $a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$  es el parámetro de celda. Como el parámetro de celda es igual a la distancia entre los centros de dos mesoporos contiguos con un diámetro  $D_p$ , se puede establecer la siguiente relación:

$$h_w = a_0 - D_p \quad (11)$$

donde  $h_w$  es el espesor de pared.

### C. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE TRANSFORMADA DE FOURIER

La energía de una molécula está constituida por la suma de las contribuciones de la energía de traslación, energía de rotación, energía de vibración y energía electrónica, las cuales pueden ser consideradas por separado en una primera aproximación. La energía de las transiciones electrónicas normalmente da lugar a la absorción o emisión en la región UV o visible del espectro. La rotación pura da lugar a absorción en la región de microondas

o IR lejano, mientras que las vibraciones moleculares dan lugar a bandas de absorción en la mayor parte de la región infrarroja del espectro [13].

La radiación electromagnética se caracteriza por su longitud de onda,  $\lambda$  [cm], frecuencia,  $\nu$  [ $s^{-1}$  o Hz], y número de onda  $\bar{\nu}$ . El número de onda se expresa en  $cm^{-1}$  y se relaciona con los otros parámetros mediante:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{\left(\frac{c}{n}\right)} = \frac{1}{\lambda} \quad (12)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz ( $2.997925 \times 10^{10}$  cm/s) y  $(c/n)$  es la velocidad de la luz en un medio cuyo índice de refracción es  $n$ , en el cual se mide el número de onda. La longitud de onda es una propiedad de la radiación más no de las moléculas, sin embargo, la energía y la frecuencia son propiedades comunes entre la radiación y las moléculas [13].

De acuerdo con la teoría cuántica, la energía de un fotón,  $E_p$ , está dada por la expresión:

$$E_p = h\nu \quad (13)$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.6256 \times 10^{-34}$  J×s). Esta energía del fotón puede ser absorbida o emitida por una molécula cuya energía rotacional, vibracional o electrónica cambiará por un  $\Delta E_m$ , donde:

$$\Delta E_m = E_p = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (14)$$

La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que producen los rayos UV o rayos X. Para absorber radiación en el IR, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de rotación o vibración. La frecuencia de la radiación absorbida coincide con la frecuencia de la vibración molecular y corresponde a una señal en el espectro, cuya intensidad dependerá de la relación entre la luz transmitida ( $I$ ) a través de la muestra vs. la luz incidente ( $I_0$ ) y puede reportarse como % de transmitancia ( $T$ ) o absorbancia ( $A$ ):

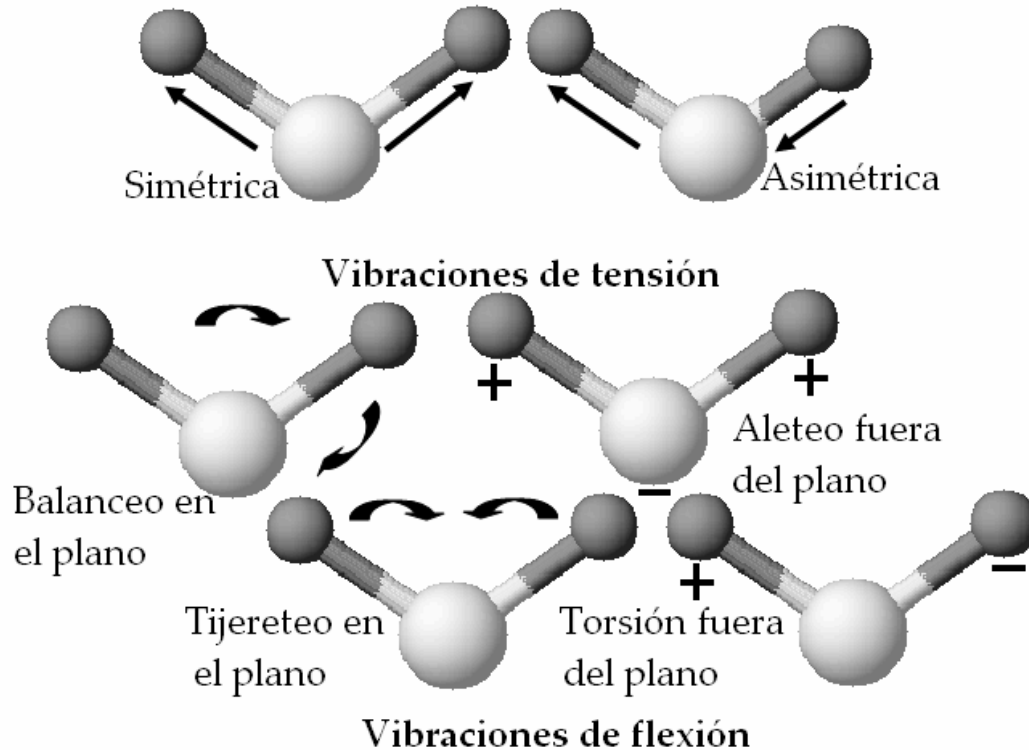
$$T = \frac{I}{I_0} \quad (15)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (16)$$

Una molécula lineal compuesta por  $n$  átomos tiene un total de  $3n-5$  ( $3n=$  coordenadas cartesianas de cada átomo,  $5= 2$  grados rotacionales +  $3$  traslacionales) vibraciones fundamentales, mientras que una molécula no lineal presenta un total de  $3n-6$ , ya que aumenta un grado de libertad rotacional. Experimentalmente, se pueden encontrar menos señales en el espectro cuando:

- 1) La simetría en la molécula es tal, que no hay cambio en el dipolo.
- 2) Las energías de 2 o más vibraciones son idénticas o casi idénticas.
- 3) Hay una baja intensidad de absorción.
- 4) La energía vibracional cae fuera del intervalo del instrumento [10].

Existen dos tipos de vibraciones moleculares; de tensión y de flexión (Fig. C.1). Además puede haber acoplamiento entre las vibraciones cuando hay más de dos átomos involucrados.



*Fig. C.1. Tipos de vibraciones moleculares.*

Para las medidas de absorción en el infrarrojo existen tres tipos de instrumentos disponibles comercialmente: (i) espectrofotómetros dispersivos de red; (ii) espectrofotómetros no dispersivos; (iii) instrumentos multiplex que utilizan un interferómetro de Michelson para adquirir los datos y una computadora para procesarlos por transformada de Fourier [10, 14]. En esta técnica, denominada FT-IR y utilizada en este trabajo, la muestra es expuesta simultáneamente al intervalo completo de frecuencias en el IR. Todas las frecuencias que no fueron absorbidas llegan al detector. El haz que pasa por la muestra se hace interferir con la luz del haz de referencia (i.e. el que no pasa por la muestra) para dar lugar a un interferograma. Los diversos interferogramas obtenidos para una muestra se almacenan en la computadora y son procesados por transformada de Fourier para dar lugar a un espectro de IR. Las ventajas de esta técnica son que se tiene una

mayor sensibilidad y resolución en los espectros, con una elevada relación señal/ruido [10, 14].

#### D. MEDICIÓN DEL POTENCIAL ZETA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PUNTO ISOELÉCTRICO

Cuando se coloca un objeto (i.e. sólido, gas, gota líquida o cuerpo poroso) en un líquido, se forma una estructura conocida como la capa doble (CD) que consiste de dos capas paralelas de iones (Fig. D.1). La primera capa se encuentra en la superficie del material y presenta cierta carga eléctrica. La segunda capa se encuentra en el fluido, es difusa y está formada por iones libres que se encuentran en el fluido y son atraídos por fuerzas electrostáticas hacia la superficie del material. Convencionalmente, se define un “plano de corte” el cual separa al fluido móvil del fluido que permanece unido a la superficie de la partícula y el potencial eléctrico en ese plano es el que se define como potencial electrocinético o potencial zeta ( $\zeta$ ) [15].

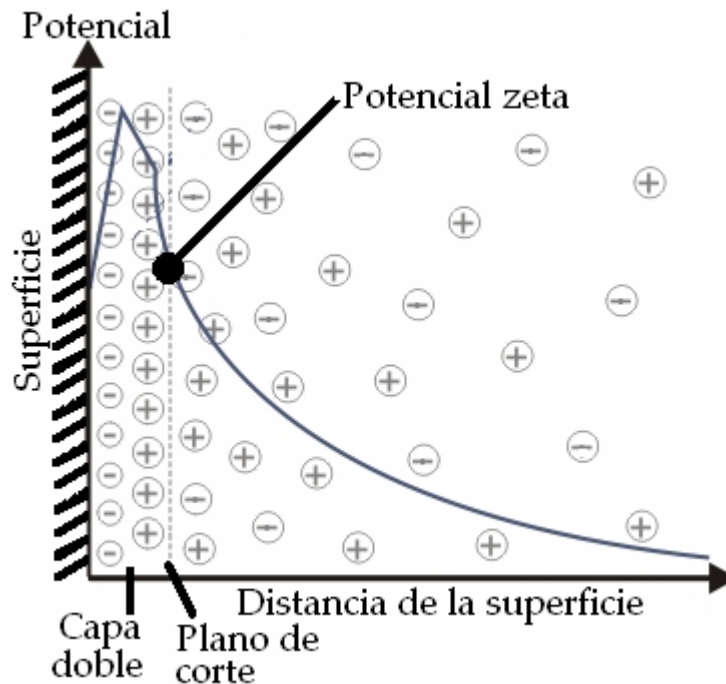


Fig. D.1. Representación del modelo de capa doble.



Cuando se encuentran inmersos en agua, los grupos hidroxilo en la superficie de los óxidos tienden a reaccionar con los  $H^+$  y los  $OH^-$  a valores bajos y altos de pH respectivamente, creando especies cargadas positiva ( $M-OH_2^+$ ) o negativamente ( $M-O^-$ ). Existe un cierto valor de pH conocido como el punto de carga cero (PCZ), donde la mayoría de los sitios superficiales son neutros ( $M-OH$ ) y la carga neta en la superficie es igual a cero (i.e. la densidad de sitios cargados positivamente es igual a la densidad de los sitios cargados negativamente). El punto isoeléctrico (PIE) es el pH al cual el potencial zeta es igual a cero. El punto isoeléctrico de un material depende de la reactividad de la superficie con los  $H^+$  y los  $OH^-$ , por ejemplo, la sílice tiene un PIE bajo, debido a que su superficie tiene una afinidad baja por los protones y, por lo tanto, permanece cargada negativamente aun a valores de pH bajos ( $\sim 2$ ) [16].

Existen diversos fenómenos electrocinéticos que involucran el movimiento de partículas cargadas en solución por la acción de un campo eléctrico: (i) electroforesis; (ii) electroósmosis; (iii) potencial de flujo; (iv) potencial de sedimentación, entre otros [17].

La electroforesis es el experimento electrocinético más común y consiste en colocar a una dispersión que contenga las partículas cargadas bajo la influencia de un gradiente de potencial y determinar su velocidad de movimiento. En el presente trabajo se utilizó el método de microelectroforesis, en el cual se acopla un microscopio a una celda de electroforesis para observar el movimiento de las partículas coloidales dentro de la celda. Se colocan electrodos en cada extremo de la cámara y se conectan al equipo Zeta-Meter, el cual crea un campo eléctrico que hace que las partículas coloidales se muevan con una velocidad y una dirección que se encuentran relacionadas con su potencial zeta. Este experimento se realiza variando los valores de pH y determinando los valores de potencial zeta para cada punto, obteniendo una gráfica de potencial vs. pH e interpolando el valor de pH donde el potencial es cero.

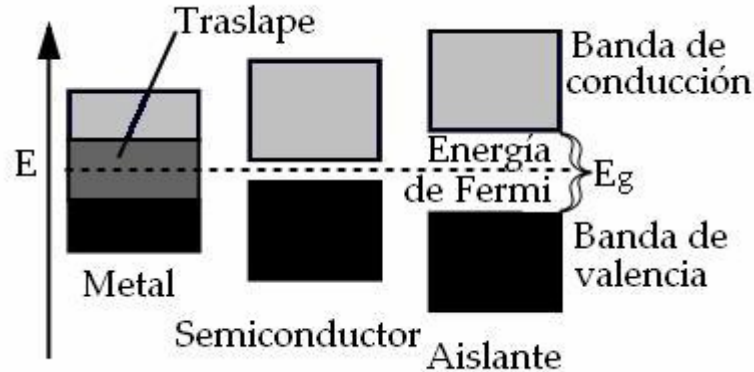
## **E. ESPECTROSCOPIA UV-VIS POR LA TÉCNICA DE REFLECTANCIA DIFUSA**

La espectroscopia electrónica UV-Vis consiste en la excitación de una transición electrónica por medio de un fotón en la región de longitudes de onda de 200 a 800 nm sin la modificación de la radiación entrante. El cambio de energía se describe, una vez más, como:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (17)$$

La caracterización del tamaño promedio de óxidos de metales de transición se puede llevar a cabo mediante un análisis de la energía del espacio entre bandas,  $E_g$ , determinada a partir del espectro UV-Vis del material. La caracterización se basa en la relación que existe entre  $E_g$  y el tamaño de partícula de un material aislante o semiconductor. Como en el caso del modelo de “partícula en una caja”, donde la separación entre los niveles energéticos disminuye cuando aumenta el tamaño de la caja, la energía del espacio entre bandas, en un sistema real, disminuye al aumentar el tamaño del aglomerado [18]. A continuación se presenta una breve explicación teórica de este fenómeno.

La estructura electrónica de un sólido se caracteriza por la deslocalización de los electrones de valencia a lo largo de la estructura. El traslape de un gran número de orbitales atómicos (OA) genera orbitales moleculares (OM) cercanos entre sí, también llamados bandas. Dependiendo de la separación de los OA y de la fuerza de sus interacciones, puede o no haber un espacio entre ellos, es decir, una región donde  $\psi^2=0$ . La banda superior se conoce como “banda de conducción” si su llenado es incompleto pero se denomina “banda de valencia” si se encuentra llena, en cuyo caso la banda de conducción sería la banda vacía superior (Fig. E.1). Con base al modelo de bandas se pueden explicar las distintas propiedades de metales, semiconductores y aislantes con buenos resultados [19], ya que los electrones de valencia y de conducción determinan las propiedades electrónicas de los sólidos.



*Fig. E.1. Representación del modelo de bandas para distintos tipos de materiales.*

En espectroscopia electrónica ordinaria, se aplica predominantemente el modo de transmisión i.e. la luz absorbida se determina como la absorbancia relacionada con la concentración y el grosor de la muestra, siguiendo la ley de Bouguer-Lambert-Beer. Sin embargo, cuando se trabaja con polvos, los efectos de dispersión (i.e. reflexión, refracción y difracción) causan severas pérdidas en transmitancia. Para caracterizar este tipo de materiales, se emplea la técnica de reflectancia difusa (ERD). El fenómeno de reflectancia difusa se produce cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. Esta superficie puede considerarse como un conjunto de superficies planas que se encuentran orientadas aleatoriamente, por lo que se produce una reflexión en todas las direcciones. Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad de la radiación difusa reflejada en términos cuantitativos. El modelo más utilizado es el desarrollado por Kubelka-Munk (K-M), el cual es una simplificación de la teoría de transferencia de radiación a dos fluxes, cada uno de los cuales representa un promedio de todos los rayos que viajan en cierta dirección. En esta teoría, el flux que viaja en la dirección de la luz incidente ( $-z$ ) se conoce como  $I$ , mientras que  $J$  es una representación del flux reflejado por la muestra que viaja en la dirección  $z$ . La propagación de los fluxes en ambas direcciones es descrita por los llamados "coeficientes K-M de dispersión y absorción",  $S$  y  $K$ , respectivamente [20], esto es:

$$dI = -(K + S)Idz + SJdz \quad (18)$$

$$dJ = (K + S)Jdz - Sidz \quad (19)$$

Los coeficientes S y K no tienen significado físico por sí mismos pero se puede decir que el coeficiente K determina la atenuación de los fluxes difusos que resultan de la absorción, mientras que el coeficiente S describe la dispersión neta del flux entre la dirección z y -z [21]. La reflectancia, R, se define como la relación entre los fluxes:

$$R = \frac{J}{I} \quad (20)$$

Estas relaciones matemáticas dan lugar a la ecuación de Schuster-Kubelka-Munk (SKM):

$$F(R)_{\infty} = \frac{(1 - R)^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (21)$$

donde  $R_{\infty}$  es la reflectancia de una muestra de grosor "infinito" [19].

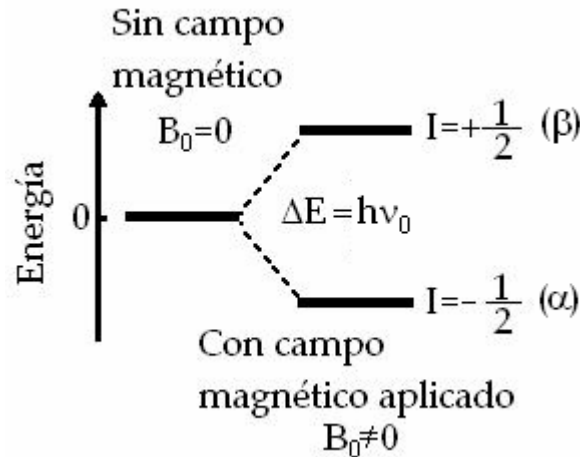
Al utilizar un espectrómetro UV-Vis equipado con un accesorio de reflectancia difusa, el cual consiste en una esfera integradora que recolecta la radiación dispersada y la dirige al detector, se obtiene una gráfica de la función  $F(R_{\infty})$  vs. longitud de onda ( $\lambda$ ).

## F. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{31}\text{P}$ CON GIRO AL ÁNGULO MÁGICO

Al igual que los electrones, los neutrones y protones presentan una propiedad intrínseca llamada "espín". El espín está definido por el cuarto número cuántico para cualquier función de onda obtenida al resolver la ecuación relativista de Schrödinger. En un modelo simplista, se puede suponer que las partículas se encuentran "girando" sobre su eje; en muchos núcleos estos espines están apareados y el espín total (I) sería igual a cero. Sin embargo, cuando los núcleos poseen espín  $> 0$ , habrá un momento angular de espín, P, y un momento magnético asociado,  $\mu$ , que depende de la dirección del espín. Este

momento magnético es el que se manipula para obtener los espectros de resonancia magnética nuclear.

La mecánica cuántica nos dice que un núcleo con espín  $I$ , tendrá  $2I+1$  orientaciones posibles. Cuando no hay un campo magnético externo, estas orientaciones son de igual energía. Por otro lado, cuando se aplica un campo magnético, los niveles de energía se separan y cada nivel tiene su propio número magnético,  $m$  (Fig. F.1).



*Fig. F.1.* Niveles de energía para un núcleo con  $I = \frac{1}{2}$

La ecuación de Larmor (22) describe la relación entre la frecuencia de precesión o frecuencia de Larmor ( $\nu_0$ ), la fuerza del campo magnético externo ( $B_0$ ) y la constante giromagnética ( $\gamma$ ), donde  $\gamma$  es proporcional al momento magnético ( $\mu$ ).

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (22)$$

Se puede observar que para un núcleo con espín de  $\frac{1}{2}$  hay dos posibles orientaciones; una de baja energía (paralela al campo magnético) y una de alta energía (opuesta al campo magnético), siendo la de baja energía la más poblada. Si se aplica una fuente externa de radiación electromagnética ( $\nu_1$ ), ésta causa una transición de los espines nucleares entre los dos niveles energéticos ("spin flip"). Cuando la frecuencia  $\nu_1$  iguala al valor de  $\nu_0$  de las especies de estudio, puede ocurrir una transición del estado más estable

( $\alpha$ ) al menos estable ( $\beta$ ). Estas dos frecuencias pueden visualizarse como “en resonancia” (Fig. F.2).

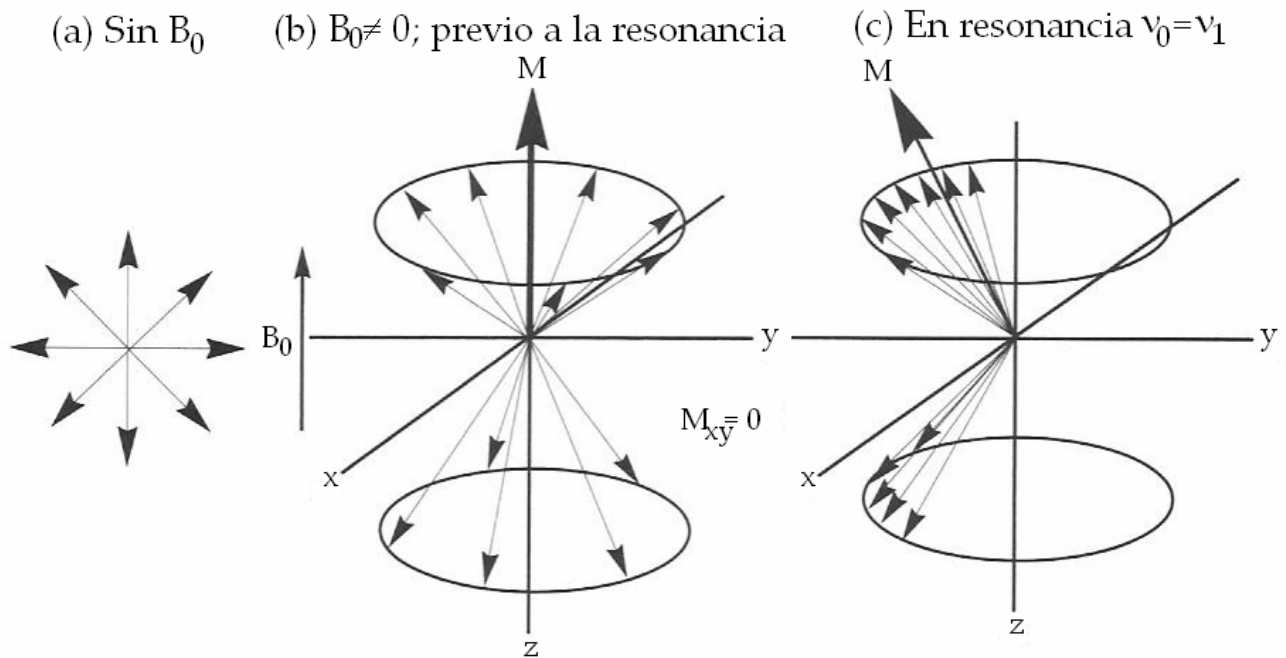
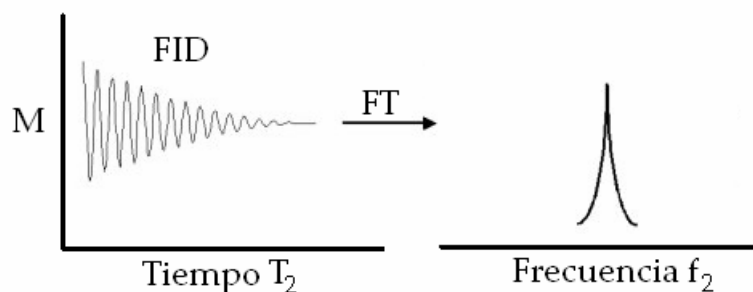


Fig. F.2. Eventos que acompañan la resonancia para  $I = \frac{1}{2}$ . Adaptado de [14].

En la sección (a) de la figura F.2 se presenta una orientación al azar de los dipolos. Al colocar la especie bajo un campo magnético (b), se crean dos niveles de energía, los cuales en un principio se encuentran igualmente poblados. Después de un tiempo ( $T_1$ ), se crea una diferencia en la población de estados debido a la relajación longitudinal o de “red de espín”, llevando a un exceso de población en el estado de menor energía, creando un vector de polarización ( $M$ ) sobre el eje del campo magnético ( $z$ ). Al aplicar una radiofrecuencia ( $\nu_1$ ) orientada en el eje  $x$  (Fig. F.2 (c)), los vectores magnéticos se ven forzados a precesar en fase con la frecuencia de Larmor  $\nu_1$  creando una magnetización ( $M$ ) con componentes en el eje  $z$  y en el plano  $xy$ . Dicha condición se conoce como “coherencia de fase”. Después de la resonancia, la magnetización se relaja a la condición de equilibrio mostrada en (b) mediante el proceso de relajación longitudinal (en  $T_1$ ), en el cual se llega al

equilibrio en  $M_z$  y la relajación transversal o “espín-espín” (con una constante de tiempo,  $T_2$ ), resultando en la pérdida de la magnetización perpendicular ( $M_{xy}$ ) [14.]

La técnica de RMN con transformada de Fourier (FT-RMN) explora simultánea e instantáneamente todo un intervalo de frecuencias al irradiar la muestra con una radiofrecuencia de muy corta duración cuya intensidad oscila entre un máximo y un mínimo constantes en la duración del pulso. A medida que los núcleos van regresando poco a poco a la situación inicial de equilibrio alineados con el campo magnético principal, la señal detectada va disminuyendo de intensidad hasta hacerse cero. Esta caída de la señal se conoce como caída libre de la inducción (Free Induction Decay, FID) y da lugar al espectro de RMN. La FID es una onda que contiene todas las señales del espectro en una forma que es dependiente del tiempo. Esta onda puede convertirse en un espectro de señales en función de su frecuencia. Para ello se utiliza una función de Transformada de Fourier (FT) para finalmente obtener un espectro como el que se presenta en la figura F.3.



*Fig. F.3. Detección de una señal en FT-RMN. Adaptado de [14].*

Según la teoría descrita anteriormente, todos los átomos de un mismo tipo en una molécula deberían resonar en la misma frecuencia, pero éste no es el caso. Este efecto se debe a que los electrones en la molécula tienen pequeños campos eléctricos asociados y éstos tienden a oponerse al campo externo y “apantallan” al núcleo de la fuerza total del campo magnético aplicado. El fenómeno anterior es la causa de que la posición de las

señales de RMN en relación a una referencia (desplazamiento químico) dependa del entorno electrónico de cada núcleo [14].

En general, los líquidos y los gases exhiben señales de RMN bien definidas debido a que la influencia de las interacciones magnéticas anisotrópicas en el ancho de banda se iguala a cero debido al movimiento de los átomos. En contraste, los sólidos presentan señales de RMN anchas debido a las interacciones magnéticas internas. Existe una variedad de técnicas que permiten la obtención de espectros con alta resolución en estado sólido como el “giro al ángulo mágico” (Magic Angle Spinning, MAS).

La técnica de MAS se basa en la rotación rápida de la muestra, donde el ángulo entre el campo magnético externo y el eje de rotación ( $\theta$ ) es igual a  $54.74^\circ$  (“ángulo mágico”). Este ángulo de rotación provee la eliminación de interacciones anisotrópicas y por lo tanto la señal se vuelve más estrecha, debido a que con este valor de  $\theta$ , el término  $3\cos^2\theta-1$  (proporcional al Hamiltoniano que describe las interacciones que ensanchan las líneas) se iguala a cero [19].

### **G. ANÁLISIS A TEMPERATURA PROGRAMADA; RTP Y NH<sub>3</sub> DTP**

La adsorción física es el resultado de interacciones débiles entre la superficie de un sólido y un gas; una atracción física debida a fuerzas “débiles” como las de van der Waals y bajos calores de adsorción, usualmente no mayores a 80 kJ/mol. La adsorción física no afecta la estructura o textura del adsorbente y la desorción se lleva a cabo una vez que las condiciones se revierten [2].

La adsorción química ocurre mediante una interacción mucho más fuerte entre el adsorbato y el adsorbente, llegando a calores de adsorción de alrededor de 800 kJ/mol. Contrario a la fisisorción, la adsorción química se realiza sólo en ciertos sitios específicos del sólido y es un proceso que se lleva a cabo formando una sola capa. Durante el proceso de quimisorción, el adsorbato en fase gas se descompone en átomos, radicales o iones que forman enlaces químicos con el sitio de adsorción. Esta interacción en la cual se comparten



electrones entre el gas y la superficie del sólido lleva a la formación de compuestos superficiales. Para llevar a cabo el análisis de una superficie por quimisorción, es necesario que ésta se encuentre limpia, es por ello que las muestras deben pretratarse para desorber posibles contaminantes de la superficie [2].

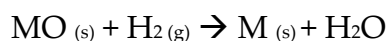
Existen tres tipos de análisis principales para caracterizar materiales (i.e. catalizadores) por quimisorción: (i) estático-volumétrico; (ii) con flujo de gas (dinámico); (iii) reacciones a temperatura programada. Las dos primeras técnicas se llevan a cabo bajo condiciones isotérmicas, cerca de la temperatura ambiente, y ofrecen poca información acerca de la fuerza de adsorción en las condiciones de trabajo de un catalizador, i.e. a temperaturas elevadas. Las técnicas más comúnmente utilizadas son la reducción a temperatura programada (RTP), la desorción a temperatura programada (DTP) y la oxidación a temperatura programada (OTP). En todos los casos, la estrategia básica es el monitoreo de las reacciones en catalizadores sólidos con diferentes gases bajo diversas condiciones de temperatura, caracterizando la composición del gas de salida [2].

Para monitorear la composición de la mezcla gaseosa se utiliza generalmente un detector de conductividad térmica (DCT). El principio básico de su funcionamiento es que el calor es transferido desde un cable caliente, situado en el gas, a una velocidad que es proporcional a la conductividad térmica del gas. Experimentalmente, se tiene una serie de dos filamentos metálicos en contacto con el gas de referencia y otra serie igual en contacto con el gas de análisis. Estos filamentos se conectan a un puente de Wheatstone y se calientan mediante una corriente eléctrica continua. La conductividad térmica del gas alrededor de cada filamento es un factor que determina su temperatura y su resistencia eléctrica, por lo cual, cualquier pequeña variación en su composición,  $dx$ , entre el gas de referencia y de análisis va a causar una fluctuación en el puente, la cual es monitoreada por medio del potencial,  $V$ , estableciendo la siguiente relación:

$$V = k_s dx \quad (23)$$

donde  $k_s$  es la sensibilidad del DCT [22].

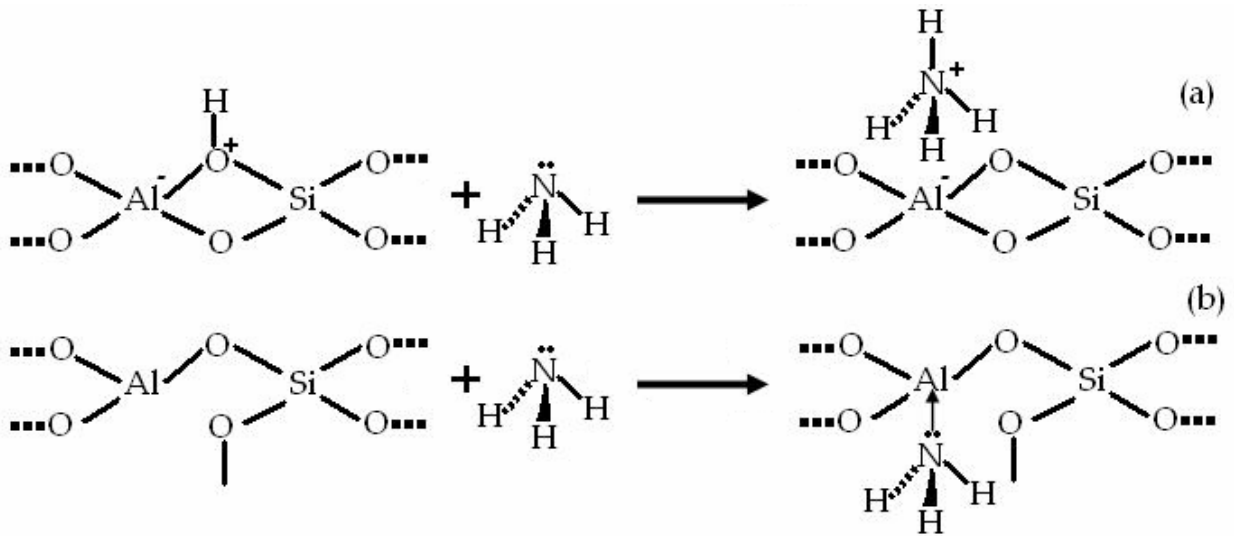
La reducción a temperatura programada, descrita por primera vez por Robertson, y col. [23], es un método en el cual una mezcla reductora de gases (i.e.  $H_2$  en Ar) fluye sobre un óxido. La temperatura inicial está por debajo de la temperatura de reducción y ésta se va incrementando a velocidad constante y, cuando comienza la reducción, se observa un consumo de hidrógeno. El cambio en la conductividad térmica de la mezcla se detecta con el DCT y se registra como una señal eléctrica. Cuando la reducción termina, se restaura la conductividad térmica inicial y la composición de la mezcla gaseosa regresa a la establecida al principio del experimento. Generalmente se detectan varias señales de reducción, correspondientes a distintos tipos de óxidos y la amplitud de las señales es proporcional a la velocidad de calentamiento. La reacción general de reducción es [2]:



La desorción a temperatura programada fue descrita por primera vez por Amenomiya y Cvetanovic [24] en 1963. En estudios de DTP, una muestra previamente equilibrada con un adsorbato bajo condiciones bien definidas se somete a un incremento programado de temperatura. Cuando la energía térmica supera las energías de adsorción de las especies previamente quimisorbidas, éstas se desorben de la superficie, son arrastradas por el gas y detectadas mediante la celda de conductividad térmica [2].

Para la determinación de la acidez superficial de un material, se puede utilizar la desorción de moléculas como amoníaco o piridina a temperatura programada.

Existen dos tipos principales de sitios ácidos presentes en la superficie de soportes y catalizadores; los sitios de Lewis y de Brönsted (Fig. G.1). Un sitio ácido de Lewis acepta un par de electrones de la molécula adsorbida para formar un enlace de coordinación entre el adsorbato y el sólido. Un sitio ácido de Brönsted es aquel que dona un protón a la molécula adsorbida, creando una interacción ion-dipolo entre el adsorbato y el sólido.



*Fig. G.1. Representación de las interacciones establecidas entre el amoníaco y un sitio ácido de Brønsted (a) y uno de Lewis (b).*

Mediante la técnica de DTP de amoníaco es posible determinar el número total de sitios ácidos y su fuerza relativa, pero no es posible distinguir si se trata de sitios de Brønsted o de Lewis.

## H. TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Un microscopio electrónico es aquél que utiliza electrones para obtener una imagen bien definida y altamente magnificada (hasta 2 millones de veces) de un espécimen. Existen dos tipos principales de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión y el microscopio electrónico de barrido.

La forma original del microscopio electrónico fue la de transmisión (MET), donde se utiliza un haz de electrones de alto voltaje para crear una imagen. El microscopio MET consiste de una fuente de emisión, que puede ser un filamento de tungsteno. Conectando dicho cañón a una fuente de alto voltaje (~120 kV) comenzará a emitir electrones hacia el vacío. Una vez extraídos, las lentes de la parte superior del MET manipulan los haces de electrones permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra. La manipulación de los electrones se consigue por medio de electroimanes. Esta

técnica permite la formación de una lente magnética de distancia focal variable, dependiendo de la distribución del flujo magnético. Además un campo eléctrico puede deflectar la trayectoria de los electrones en un ángulo fijo. Mediante dos deflexiones seguidas pueden desplazarse lateralmente las trayectorias de los electrones. De la combinación de estos dos efectos así como del empleo de un sistema de visualización (tal como una pantalla de fósforo) se obtiene el nivel de control de los haces requerido para la operación del MET. Típicamente un MET contiene tres conjuntos de lentes con muchas posibles variantes en la configuración de éstas, que se denominan respectivamente lentes condensadoras o condensador, lentes de objetivo o simplemente objetivo y lentes de proyección o proyector. Las lentes condensadoras se encargan de la formación inicial del haz tras la emisión de los electrones. Las lentes de objetivo focalizan el haz sobre la muestra y finalmente las lentes de proyección se encargan de expandir el haz reflejado hacia la pantalla de fósforo u otro dispositivo de visualización tal como película [22].

El término “alta resolución” (AR) es un modo de obtención de la imagen del MET que permite la observación de estructuras en escala atómica. En contraste con la microscopía convencional, la METAR no utiliza las amplitudes (i.e. la absorción por parte de la muestra para formar la imagen), sino que el contraste surge de la interferencia, en el plano de la muestra, de los propios electrones. Por medio de la medición de la amplitud resultante de esta interferencia se obtiene información de la muestra, ya que partir de la fase de la onda de los electrones se genera el contraste en la imagen [22].

Contrario a lo que sucede en MET, donde los electrones del haz de alto voltaje llevan la imagen de la muestra, en la microscopía electrónica de barrido (MEB) no se crea una imagen completa de la muestra. La MEB produce imágenes por medio del escaneo de la muestra con un haz de electrones enfocado en cada punto de un área rectangular del espécimen. En cada punto de la muestra, el haz de electrones incidente pierde cierta energía en forma de calor, emisión de electrones secundarios, emisión de luz o de rayos X y

dichas señales son detectadas. La visualización de los mapas de MEB se logra debido a la variación de la intensidad de estas señales con respecto a la posición del haz en la muestra.

La espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) acoplada a un microscopio de barrido, es una técnica utilizada para realizar el análisis elemental de una muestra. Esta técnica se basa en la interacción de la radiación electromagnética con la materia, analizando los rayos X emitidos por la muestra, dado que éstos son característicos de la estructura atómica de cada elemento. Para estimular la emisión de rayos X característicos de la muestra, un haz de partículas cargadas (i.e. electrones) se enfoca al espécimen de estudio. El haz incidente puede excitar electrones de capas internas, haciendo que suban a otro nivel energético y creando un hueco electrónico en el lugar original. La diferencia de energías entre la capa de alta energía y la de baja energía puede ser liberada en forma de rayos X. El número y la energía de estos rayos emitidos se miden con un espectrómetro dispersivo, permitiendo la identificación de los elementos presentes en la muestra [22, 25].

## **I. ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE REACCIÓN POR CROMATOGRAFÍA DE GASES**

La cromatografía agrupa un conjunto de métodos en las cuales la muestra a analizar se desplaza con una “fase móvil” a lo largo de una “fase estacionaria”, la cual se encuentra fija en una columna o en una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyan de modo distinto en ambas, quedando más fuertemente “retenidos” en la fase estacionaria los que son más afines a ésta y moviéndose con rapidez los que son afines a la fase móvil. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas las cuales pueden analizarse cualitativa y cuantitativamente [10].

La cromatografía de gases es una técnica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la

columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas-sólido (CGS) y la cromatografía gas-líquido (CGL), siendo esta última la que se utiliza más ampliamente, y que se puede llamar simplemente cromatografía de gases (CG). La CG utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmobilizadas sobre la superficie de un sólido inerte.

Un cromatógrafo de gases consta de diversos componentes; el gas portador, el sistema de inyección de muestra, la columna (generalmente dentro de un horno), y el detector. El gas portador debe ser inerte y cumple con los propósitos de transportar los componentes de la muestra y crear una matriz adecuada para el detector. La inyección de muestra debe ser rápida para evitar el ensanchamiento de las bandas de salida. El método más utilizado emplea una microjeringa para introducir el analito en una cámara de vaporización instantánea. Esta cámara está a ~50 °C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil, y está sellada por una junta de goma de silicona septa o "septum". En GC se emplean dos tipos de columnas: las empaquetadas o de relleno y las tubulares abiertas o capilares. La longitud de estas columnas es variable, de 2 a 50 metros, y están construidas en acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. Debido a su longitud y a la necesidad de ser introducidas en un horno, las columnas suelen enrollarse en una forma helicoidal [10].

Uno de los detectores más utilizados en CG es el "detector de ionización de llama" (FID) el cual es, básicamente, un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el efluente de la columna (gas portador y analito) con hidrógeno. Inmediatamente, este gas mezclado se enciende mediante una chispa eléctrica, produciéndose una llama de alta temperatura. La mayoría de compuestos orgánicos al someterse a altas temperaturas pirolizan y se producen iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este hecho se aprovecha estableciendo una diferencia de potencial entre la parte inferior del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama. La corriente generada es baja (del orden de los 10-12 A), por lo tanto debe ser amplificada mediante un amplificador de alta impedancia. El proceso de ionización que se da en la llama es complejo, pero se puede

aproximar el número de iones producidos al número de átomos de carbono transformados en la llama [10].

## Referencias

- [1] J. M. Smith, *Ingeniería de la cinética química*, 1ª edición, Mc Graw Hill, 1986.
- [2] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*, 1ª edición, Micromeritics Instrument Corp., 1997.
- [3] S. Brunauer, *The adsorption of gases and vapors. Vol. I, Physical adsorption*, Princeton University Press, 1943.
- [4] J. Carberry, *Chemical and catalytic reaction engineering*, 1ª edición, Mc Graw Hill, 1976.
- [5] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- [6] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer, *J. Catal.* **3** (1964) 32.
- [7] W. D. Harkins, G. Jura, *J. Chem. Phys.* **11** (1943) 431.
- [8] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- [9] G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 931.
- [10] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5ª edición, Mc Graw Hill, 2001.
- [11] *Basics of X ray diffraction* Thermo Applied Research Laboratory Publication, 1999.
- [12] V. B. Felonov, V. N. Romannikov, A. Y. Derevyankin, *Micropor. Mesopor. Mater.* **28** (1999) 57.
- [13] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, 3ª edición, Academic Press, 1990.
- [14] P. Crews, J. Rodríguez, M. Jaspars, *Organic structure analysis*, 1ª edición, Oxford University Press, 1998.
- [15] A. V. Delgado, F. González-caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *Pure Appl. Chem.* **77** (2005) 1753.
- [16] G. V. Franks, L. Meagher, *Coll. Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.* **214** (2003) 99.
- [17] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of surfaces*, 5ª edición, John Wiley & sons, Inc., 1990.
- [18] R. S. Weber, *J. Catal.* **151** (1995) 470.
- [19] H. G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Molecular sieves. 4. Science and technology. Characterization I*, 1ª edición, Springer-Verlag, 2004.
- [20] L. Yang, B. Kruse, *J. Opt. Soc. Am., A* **21** (2004) 1933.
- [21] W. E. Vargas, G. A. Niklasson, *Appl. Opt.* **36** (1997) 5580.
- [22] F. Delannay (Ed.), *Characterization of heterogeneous catalysts*, 1ª edición, Marcel Dekker Inc., 1984.
- [23] S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. M. DeBaas, S. C. Kloet, J. W. Jenkins, *J. Catal.* **37** (1975) 424.
- [24] Y. Amenomiya, R. J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 144.

[25] I. E. Wachs, L. E. Fitzpatrick, *Characterization of catalytic materials*, 1ª edición, Butterworth-Heinemann, 1992.



---

---

# Publicaciones

---

*New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT hydrodesulfurization  
Effect of the alumination method*

T. Klimova, L. Lizama, J. Amezcua, P. Roquero, E. Terrés, J. Navarrete, J. M. Domínguez, *Catal. Today*, **98** (2004) 141.

*NiMo catalysts supported on titania-modified SBA-16 for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization*

J. C. Amezcua, L. Lizama, C. Salcedo, I. Puente, J. M. Domínguez, T. Klimova, *Catal. Today*, **107-108** (2005) 578.

*SBA-15 mesoporous molecular sieve as an appropriate support for highly active HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids*

L. Lizama, J.C. Amezcua, R. Reséndiz, S. Guzmán, G.A. Fuentes, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **165** (2007) 799.

*Novel bifunctional NiMo/SBA-15 catalyst for deep hydrodesulfurization. Effect of support Si/Al ratio*

T. Klimova, J. Reyes, O. Gutiérrez, L. Lizama, *Appl. Catal. A* **335** (2008) 159.

*Highly active deep HDS catalysts prepared using W and Mo heteropolyacids supported on SBA-15*

L. Lizama, T. Klimova, *Appl. Catal. B* **82** (2008) 139.

*A comparison study of NiW and NiPW hydrodesulfurization catalysts supported on SBA-15 and alumina*

L. Lizama, M. Pérez, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **174** (2008) 1251.

*Development of new hybrid TiO<sub>2</sub>/SBA-15 mesoporous molecular sieves and their use as supports for deep hydrodesulfurization NiMo catalysts*

L. Lizama, J. C. Amezcua, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **174** (2008) 1351.

*SBA-15 modified with Al, Ti, or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS*

L. Lizama, T. Klimova, *J. Mater. Sci.* Aceptado para su publicación (2009).

*Modification of activity and selectivity of NiMo/SBA-15 HDS catalysts by grafting of different metal oxides on the support surface*

T. Klimova, L. Peña, L. Lizama, C. Salcedo, O. Y. Gutiérrez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** (2009) 1126.