



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**“Efecto de la presencia de compuestos  
nitrogenados y aromáticos en el comportamiento  
de catalizadores de HDS profunda”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

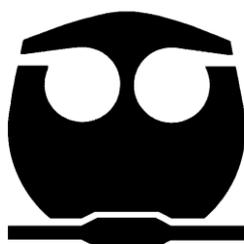
**MAESTRO EN INGENIERÍA**  
INGENIERÍA QUÍMICA-PROCESOS

PRESENTA:

**I.Q. Alejandro Soriano Zárate**

TUTOR:

**Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva**



México, D.F.

2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

---

---

## Jurado Asignado

Presidente: Dr. Martin Guillermo Hernández Luna F. Q., UNAM  
Vocal: Dr. José Antonio Muñoz Arroyo IMP  
Secretario: Dr. Pedro Roquero Tejeda F. Q., UNAM  
1<sup>er</sup> Suplente: Dra. Dora Alicia Solís Casados UAEMEX  
2° Suplente: Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva F. Q., UNAM

### Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio 222, conjunto "E" Facultad de Química,  
Departamento de Ingeniería Química, UNAM

### Tutor de tesis:

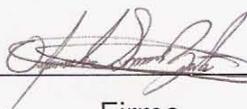
Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva



\_\_\_\_\_  
Firma

### Sustentante:

I. Q. Alejandro Soriano Zárate



\_\_\_\_\_  
Firma

---

---

A la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva por permitirme realizar este trabajo de investigación en su grupo de trabajo, por su paciencia, consejos y apoyo incondicional.

A los miembros del jurado por sus comentarios y observaciones en la revisión de este trabajo.

A la Q. I. María Cecilia Salcedo Luna por su colaboración en la realización de los análisis de DRX.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por su colaboración en la realización de los análisis de DRX de ángulos bajos.

Al I. Q. Iván Puente Lee por su colaboración en la realización de los análisis de HRTEM.

Al CONACYT por la beca otorgada para realizar mis estudios de Maestría.

A la DGAPA por el apoyo otorgado a través del proyecto IN-110609.

---

## Dedicatorias

---

A mis padres que me han brindado apoyo total durante mi educación, gracias a ustedes he logrado concluir mis estudios profesionales, me han enseñado lo valioso que es el trabajo y el creer que se pueden alcanzar los sueños.

A Sandy por brindarme su cariño, apoyo, comprensión y por regalarme tantos momentos de alegría.

A mi hermana, gracias por estar conmigo en las buenas y en las malas.

A mis amigos del sadapi 16 y muy especialmente a Julieta, Angélica, Linda, Edith, Isaac, David, Eduardo, José Ángel, Leonel, Ulises, Tomas.

A los amigos que fui conociendo en el transcurso de la carrera me han brindado sus consejos, amistad y apoyo, especialmente a ustedes: Jonathan, Elena, Gilberto, Sergio.

Y a todos aquellos que de alguna manera me han alentado a seguir a adelante.

---

## Abreviaturas

<b>HDS:</b>	Hidrodeshulfuración
<b>HDN:</b>	Hidrogenación
<b>HDA:</b>	Hidrodearomatización
<b>HDT:</b>	Hidrotratamiento
<b>HID:</b>	Ruta de hidrogenación
<b>DSD:</b>	Ruta de desulfuración directa
<b>DBT:</b>	Dibenzotiofeno
<b>THDBT:</b>	Tetrahidrodibenzotiofeno
<b>CHB:</b>	Ciclohexilbenceno
<b>DCH:</b>	Diciclohexilo
<b>DF:</b>	Difenilo
<b>4,6-DMDBT:</b>	4,6-dimetildibenzo[b,d]tiofeno
<b>THDMDBT:</b>	4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno
<b>HHDMDBT:</b>	4,6-dimetil-1,2,3,4,4a,9b-hexahidrodibenzotiofeno
<b>DMDF:</b>	3,3'-dimetil-1,1'-difenilo
<b>MCHT:</b>	1-metil-3-(3'-metilciclohexil)benceno
<b>DMDCH:</b>	3,3'-dimetil-1,1'-di(ciclohexilo)
<b>Q:</b>	Quinolina
<b>THQ1:</b>	1,2,3,4-tetrahydroquinolina
<b>THQ5:</b>	5,6,7,8-tetrahydroquinolina
<b>OPA:</b>	Orto-propilanilina
<b>PB:</b>	Propilbenceno
<b>DHQ:</b>	Decahidroquinolina
<b>OPCHA:</b>	Orto-propilciclohexilamina
<b>PCHE:</b>	1-propilciclohexeno
<b>PCH:</b>	Propilciclohexano
<b>P:</b>	Presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas

---

<b>Po:</b>	Presión de saturación del gas en el equilibrio con el líquido.
<b>Vad:</b>	Volumen de gas adsorbido (STP).
<b>Vm:</b>	Volumen de la monocapa.
<b>C:</b>	Es una constante = $K_1/K$
<b>K:</b>	Es la constante de equilibrio del sistema $N_2(\text{gas}) \leftrightarrow N_2(\text{líquido})$
<b>K1:</b>	Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.
<b>S<sub>BET</sub> :</b>	Área superficial ( $m^2/g$ ).
<b><math>\alpha</math>:</b>	= Área transversal de la molécula de nitrógeno ( $16.2 \times 10^{-20} m^2/\text{molécula}$ ).
<b>N<sub>A</sub>:</b>	Número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$ moléculas/ mol).
<b>V<sub>m</sub>:</b>	Volumen de una monocapa completa de $N_2$ a STP ( $mL/g$ ).
<b>V:</b>	Volumen molar de gas adsorbido a STP ( $22414 mL/mol$ ).
<b>S<sub><math>\mu</math></sub>:</b>	Área de microporos ( $m^2/g$ )
<b>S<sub>E</sub>:</b>	Área de mesoporos ( $m^2/g$ )
<b><math>\tau</math>:</b>	Tensión superficial del adsorbato (para la fase líquida del nitrógeno es igual a $8850 \text{ erg/cm}^2$ ).
<b><math>\omega</math>:</b>	Volumen molar del nitrógeno líquido ( $34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ).
<b><math>\theta</math>:</b>	Ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero).
<b>V<sub>P</sub>:</b>	Volumen de poros ( $\text{cm}^3/g$ )
<b>V<sub><math>\mu</math></sub>:</b>	Volumen de microporos ( $\text{cm}^3/g$ )
<b>D<sub>ads.</sub>:</b>	Diámetro de adsorción (Å)
<b>D<sub>des.</sub>:</b>	Diámetro de desorción (Å)

---

---

Resumen	I
1. Introducción	1
2. Objetivos	4
3. Antecedentes	5
3.1 Hidrodesulfuración (HDS)	8
3.1.1 Moléculas azufradas refractarias	9
3.2 Hidrodesnitrogenación (HDN)	12
3.3 Hidrodesaromatización (HDA)	13
3.4 Catalizadores de HDS	13
3.4.1 Soporte	15
3.4.2 Fase Activa	18
3.4.3 Promotor	22
3.4.4 Vacancias	24
4. Desarrollo experimental	26
4.1 Síntesis de los catalizadores	26
4.2 Métodos de caracterización	31
4.3 Evaluación de la actividad catalítica	47
5. Resultados	51
5.1 Soportes	51
5.1.1 Fisisorción de nitrógeno	51
5.1.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos	54
5.1.3 Difracción de rayos X	56
5.1.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	57
5.2 Caracterización de los catalizadores	58
5.2.1 Fisisorción de nitrógeno	58
5.2.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos	62
5.2.3 Difracción de rayos X	64
5.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	65
5.2.5 Reducción a temperatura programada	67

---

5.2.6 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	73
5.3 Pruebas de actividad catalítica	76
5.3.1 Catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77
5.3.2 Catalizador de NiW/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79
5.3.3 Catalizador de NiMo/ZrSBA-15	81
5.3.4 Catalizador de NiW/ZrSBA-15	83
5.4 Selectividad de los catalizadores evaluados	84
5.5 Determinación de las Constantes Cinéticas de la Hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT	88
6. Discusión de resultados	90
7. Conclusiones	98
8. Anexos	102
9. Referencias	113

---

## Resumen

El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto que tiene la presencia de compuestos nitrogenados y aromáticos en el comportamiento de los catalizadores de hidrodesulfuración profunda con base en Mo y W promovidos con Ni.

Para cumplir con este objetivo se sintetizó una serie de catalizadores de HDS profunda, los cuales fueron soportados en dos tipos de materiales, ZrSBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La carga molar de la fase activa y la relación molar fase activa : promotor, se mantuvieron constantes con el objetivo de analizar el efecto de dos compuestos inhibidores (quinolina y naftaleno) en el comportamiento de los catalizadores. La composición de los catalizadores preparados fue la siguiente: 12 % en peso de MoO<sub>3</sub> ( $8 \cdot 10^{-4}$  mol de Mo/g de cat.) ó 19.3 % en peso de WO<sub>3</sub> ( $8 \cdot 10^{-4}$  mol de W/g de cat.) y 3 % en peso de NiO ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol de Ni/g de cat.) y relación molar Mo (W) : Ni igual a 2 : 1.

Los catalizadores preparados, fueron caracterizados en estado oxidado con las técnicas de fisisorción de N<sub>2</sub>, DRX de polvos y de ángulos bajos, DRS UV-Vis, TPR y en estado sulfurado con HRTEM.

La actividad catalítica de las muestras preparadas se evaluó por medio de las reacciones de HDS de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, hidrogenación (HDN) de quinolina e hidrodearomatización (HDA) de naftaleno. Inicialmente se evaluó la actividad en cada una de las reacciones por separado y posteriormente de manera simultánea se consideraron las reacciones de HDS con HDA, así como de HDS con HDN.

Los resultados de las pruebas de caracterización efectuadas a los catalizadores, indicaron que al depositarse tanto la fase activa (Mo ó W) como el promotor (Ni) en ZrSBA-15 se obtienen catalizadores con mejores propiedades texturales y

---

distribución más homogénea de las especies metálicas oxidadas y sulfuradas, que al ser depositados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Además, las fases activas NiMo y NiW se encuentran mejor dispersas en la superficie de ZrSBA-15, su grado de reducción es mayor que sobre la alúmina, y los catalizadores sulfurados presentan cristales de  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) más pequeños. Como resultado final se observó que, los catalizadores NiMo(W) soportados en ZrSBA-15 presentan mayor actividad en HDS de DBT y 4,6-DMDBT que los análogos soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Los resultados de las pruebas de actividad catalítica en presencia de compuestos nitrogenados y aromáticos indicaron que todos los catalizadores, NiMo y NiW, fueron inhibidos por la quinolina, en tanto que, los catalizadores con base en NiW mostraron una buena resistencia a la presencia del naftaleno. El catalizador NiMo/ZrSBA-15 fue el más activo entre todos los catalizadores estudiados ya que se observaron las mejores conversiones de DBT y 4,6-DMDBT en la presencia y ausencia de quinolina y naftaleno.

# 1.- Introducción

Los retos que actualmente enfrenta la ciencia están encaminados a solucionar los problemas de contaminación y deterioro ambiental provocados por el acelerado desarrollo de la industria y el crecimiento de la población. Es por ello que alrededor del mundo, se han establecido legislaciones ambientales cada vez más estrictas, que exigen la producción de combustibles con un menor contenido de azufre, nitrógeno y metales pesados [1-6].

En las últimas décadas, se ha puesto un particular interés a la eliminación del azufre contenido en los combustibles fósiles, ya que deteriora los equipos de proceso de una refinería y envenena el convertidor catalítico de los automóviles y produce lluvia ácida en las grandes ciudades [3,4]. De acuerdo a las normas actuales (NOM-086-SEMARNAT-SENERT-SCFI-2005), el contenido permitido de azufre está limitado a 30 ppm en gasolina y 15 ppm en diesel.

Cuando se emplean los combustibles fósiles en los vehículos automotores, se emite al ambiente una amplia variedad de contaminantes, que se clasifican de la siguiente manera: óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), óxidos de carbono ( $\text{CO}_x$ ) y partículas suspendidas totales (PST). Entre estos contaminantes, los  $\text{SO}_x$  y los  $\text{NO}_x$  provocan mayor inquietud ya que son solubles en agua y al hidrolizarse a través de reacciones químicas dan lugar a la formación tanto de ácidos como de sales, compuestos dañinos para los seres humanos y los ecosistemas, además de contribuir en forma importante a la producción de la lluvia ácida [1,2,7].

Así que, para lograr la obtención de combustibles con bajo contenido de azufre, dentro de la refinación del petróleo, existe un proceso llamado hidrodesulfuración (HDS). La HDS es un proceso que busca eliminar el azufre de una molécula que lo contenga, haciéndola reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador,

obteniendo como producto  $H_2S$ . En este caso los principales obstáculos para lograr el nivel de composición de azufre requerido por las legislaciones ambientales, en los combustibles son: el exceso de  $H_2S$  dentro del reactor, la formación de coque en los sitios activos del catalizador, la baja eliminación del azufre contenido en las llamadas moléculas refractarias, debido a su escasa reactividad, y la presencia de algunos compuestos nitrogenados y aromáticos que disminuyen la actividad de los catalizadores de HDS [13].

Debido a los problemas descritos anteriormente, C. Song y colaboradores [1] mencionaron algunas propuestas con las cuales se podría disminuir el contenido de azufre en los combustibles, a saber:

- I. Mejorar la actividad catalítica mediante la formulación de nuevos catalizadores para hidrodeshulfuración.
- II. Ajustar las condiciones de reacción (aumentar la temperatura y presión, principalmente), así como los procesos.
- III. Reconfigurar los reactores actuales.
- IV. Desarrollar nuevos procesos.

Con base en la primera propuesta descrita por C.Song, se pueden encontrar una gran variedad de trabajos relacionados en el desarrollo de nuevos catalizadores para HDS soportados en materiales tipo SBA-15. Como ejemplos se pueden mencionar los trabajos de T. Klimova y col. [27,71], O. Y. Gutiérrez y col. [28,60,64] y L. Lizama y col. [51,72], en donde se presenta un extenso trabajo de investigación en el desarrollo de catalizadores.

T. Klimova y col. [27] compararon la actividad catalítica de una serie de catalizadores de NiMo soportados en materiales tipo SBA-15 modificados con diferentes óxidos metálicos ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $ZrO_2$  y  $TiO_2$ ), en la reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT). Los resultados que obtuvieron demostraron que los óxidos de Ti(IV) y Zr(IV) incrementan la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS del DBT.

O. Y. Gutiérrez y col. [28,60,64], encontraron que al incorporar  $\text{TiO}_2$  ó  $\text{ZrO}_2$  al SBA-15 se produce un soporte que permite una buena dispersión de las especies oxidadas de Mo y Ni, además, sus resultados demostraron que el catalizador de NiMo soportado en SBA-15 modificado con  $\text{ZrO}_2$  fue el más activo en la reacción de HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno.

El presente trabajo de tesis la investigación se enfocó en investigar el efecto de la presencia de compuestos nitrogenados y aromáticos en el comportamiento de catalizadores para HDS profunda. Como fase activa de los catalizadores se usaron Mo ó W y como promotor Ni. Los catalizadores fueron soportados en dos tipos de materiales, uno de ellos el SBA-15 modificado con 25 % en peso de  $\text{ZrO}_2$  (ZrSBA-15) y el otro  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , un soporte comúnmente usado en los procesos industriales de HDS.

## **2.- Objetivo**

### ***Objetivo general***

Evaluar el efecto de la presencia de compuestos nitrogenados y aromáticos, en el comportamiento de catalizadores de HDS profunda con base en Mo y W soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrSBA-15, promovidos con Ni.

### ***Objetivos particulares***

- Sintetizar los soportes (ZrSBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para catalizadores de HDS profunda.
- Preparar catalizadores con la fase activa (MoO<sub>3</sub> o WO<sub>3</sub>) y el promotor (NiO).
- Caracterizar los soportes y los catalizadores mediante las técnicas de: fisisorción de N<sub>2</sub>, DRX de polvos y ángulos bajos, DRS UV-Vis, TPR y HRTEM.
- Realizar las pruebas de actividad catalítica en reacciones individuales de HDS, HDN y HDA, con el fin de evaluar el desempeño de los catalizadores con cada uno de estos compuestos.
- Evaluar el efecto de la presencia de compuestos nitrogenados (quinolina) y aromáticos (naftaleno) sobre la actividad y selectividad de los catalizadores de HDS profunda, en las reacciones simultaneas de HDS con HDN y HDS con HDA.

### 3.- Antecedentes

La industria de la refinación, ha sufrido muchos cambios en las últimas décadas, debido a las estrictas legislaciones ambientales, implementadas en todo el mundo, que exigen la producción de combustibles con un bajo contenido de azufre y nitrógeno [8].

En el 2003, la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés), dio a conocer los niveles máximos permisibles de azufre, en los combustibles utilizados en motores de combustión interna (Tabla 3.1), [1].

**Tabla 3.1. Variación de niveles máximos permisibles de azufre, en los combustibles, en los últimos 20 años (EPA) [1].**

Categoría	Año			
	1989	1993	2006	2010
Gasolina (ppm)	5000	500	15	15
Diesel (ppm)	20000	5000	500	15
Combustible para aviones (ppm)	3000	3000	3000	<3000

Otro factor importante que debe ser tomado en cuenta para poder cumplir con las legislaciones ambientales, es el tipo de petróleo que se utiliza en el proceso de refinación, ya que, mientras más pesado sea éste, será mayor el contenido de compuestos azufrados y nitrogenados [13].

Para dar una clasificación a los diversos tipos de petróleo que se pueden encontrar en el mundo, el American Petroleum Institute (API), creó una escala normalizada, llamada ° API.

Bajo esta escala el petróleo se clasifica por la diferencia de sus densidades en: extrapesado, pesado, mediano, ligero y superligero (Tabla 3.2).

**Tabla 3.2 Clasificación de petróleo, American Petroleum Institute [9].**

<b>Clasificación</b>	<b>Densidad (° API)</b>
Extrapesado	< 10
Pesado	10.1 – 22.3
Mediano	22.4 – 31.1
Ligero	31.2 – 39
Superligero	> 39

En México, para propósitos comerciales, el petróleo se vende bajo la clasificación que se muestra en la Tabla 3.3.

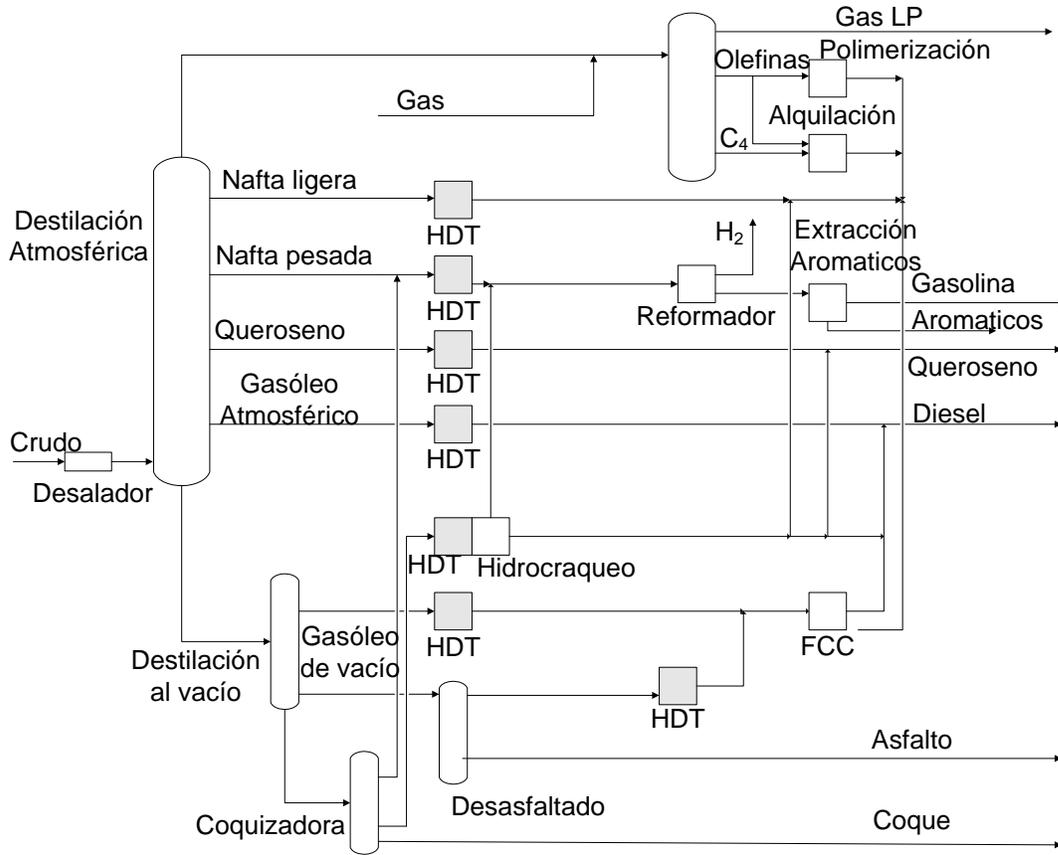
Cabe señalar, que el contenido de azufre en los crudos mexicanos es alto y va de 0.8 % en peso en el crudo Olmeca, hasta 3.3 % en peso en el crudo Maya [10].

**Tabla 3.3. Clasificación de mezclas de petróleos crudos mexicanos**

<b>Tipo de Crudo</b>	<b>Clasificación</b>	<b>Densidad (°API)</b>
Maya	Pesado	22
Istmo	Ligero	32
Olmeca	Superligero	39

Con el fin de tratar al crudo y sus diversas fracciones, México cuenta con 6 refinerías distribuidas en todo el país, con una capacidad conjunta de refinación equivalente a 1,560 millones de barriles por día de destilación atmosférica, de los cuales el 21 % es diesel y el 31 % son gasolinas [11,12].

La refinación del petróleo, consiste en la separación, transformación y purificación de las diferentes fracciones que lo constituyen (gasolina, diesel, queroseno, etc.) para poder ser utilizados principalmente como combustibles y/o en la preparación de petroquímicos. La Figura 3.1 muestra el procesamiento del petróleo crudo y sus diferentes fracciones en un centro de refinación. En esta Figura se muestra la importancia de los procesos de hidrot ratamiento (HDT) y la ubicación de los mismos en estos centros de investigación.



**Figura 3.1. Esquema del proceso de Refinación [13].**

Como se muestra en la Figura 3.1, las fracciones del petróleo obtenidas en la destilación atmosférica (a excepción del gas LP) pasan por un proceso de hidrotratamiento (HDT), el cual se lleva a cabo en presencia de  $H_2$  y un catalizador.

Los procesos de HDT se pueden realizar a través del hidroprocesamiento y/o la hidroconversión.

El hidroprocesamiento consiste principalmente en la remoción de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados, mediante los procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesmetalización (HDM), respectivamente.

En los procesos de hidroconversión se modifica la estructura y peso molecular de los componentes de los crudos tratados. Entre ellos podemos mencionar la hidrodesintegración, hidrogenación (HID), isomerización (ISOM) y la hidrodesaromatización (HDA).

### 3.1 Hidrodesulfuración (HDS)

De los procesos de HDT, el proceso de HDS es el más importante, ya que tiene como objetivo eliminar el azufre de los combustibles fósiles y así permite cumplir con las regulaciones ambientales, que cada día son más estrictas (Tabla 3.1).

El proceso típico de HDS se muestra en la Figura 3.2, donde se puede observar que tanto la corriente de alimentación como la de  $H_2$  se precalientan en un horno, a continuación se mandan a un reactor empacado de flujo continuo y después, al efluente del reactor se le remueve la fracción ligera que contiene  $H_2$ ,  $H_2S$  e hidrocarburos ligeros en un separador de alta presión. El  $H_2S$  se recupera en un absorbedor y el  $H_2$  se recircula libre de  $H_2S$ . Por último, el efluente se manda a un separador de baja presión, de donde se recupera  $H_2$  y se obtiene un producto líquido con un bajo contenido de azufre [1].

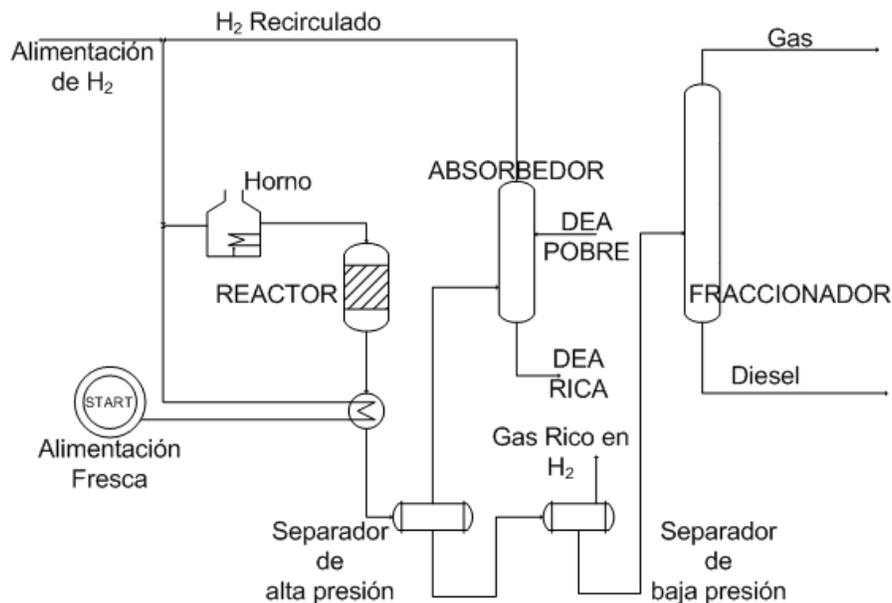


Figura 3.2. Proceso típico de HDS [13].

Sin embargo, para obtener combustibles fósiles con la concentración de azufre permitida por las legislaciones ambientales [1,69], se requiere de un proceso llamado hidrodesulfuración profunda, cuyo objetivo es remover una mayor cantidad de azufre de los combustibles fósiles de la que se elimina en la HDS convencional [14,15]. Así, con la HDS profunda se deben lograr concentraciones de azufre en los combustibles fósiles menores a 15 ppm, mientras que con la HDS convencional la concentración de azufre se disminuye solamente a 500 ppm.

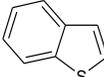
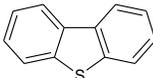
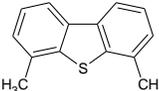
Las principales restricciones para producir un diesel con un bajo contenido de azufre son:

- La eliminación de las moléculas azufradas refractarias contenidas en la corriente de alimentación.
- La presencia de compuestos que pueden inhibir al catalizador como [18]:  $H_2S$ , compuestos nitrogenados, compuestos aromáticos y metales pesados [16,17].

### **3.1.1 Moléculas azufradas refractarias**

Una molécula azufrada, se denomina refractaria, cuando tiene una baja reactividad en el proceso de HDS. La reactividad de las moléculas aromáticas azufradas disminuye con el aumento de su tamaño y la aparición de los sustituyentes alquilo, especialmente en las posiciones 4 y 6 de dibenzotiofeno. Mientras más voluminosa es la molécula a tratar, y más grupos alquilo tiene en las posiciones cercanas al átomo de azufre, el último resulta más impedido para tener contacto con el sitio activo del catalizador. En la Tabla 3.4 y la Figura 3.3, se puede observar la reactividad en HDS de diferentes moléculas con azufre. En general, la facilidad de eliminación de azufre disminuye en el siguiente orden: tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos [1,8,70].

Tabla 3.4. Reactividad de algunos compuestos azufrados [70]

Reactante	Estructura	k [L/(s•g de catalizador)]
Tiofeno		$1.38 \times 10^{-3}$
Benzotiofeno		$8.11 \times 10^{-4}$
Dibenzotiofeno		$6.11 \times 10^{-6}$
4,6-Dimetildibenzotiofeno		$4.92 \times 10^{-6}$

Nota: Las condiciones de reacción fueron las siguientes: Se utilizó un catalizador de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la reacción se llevo a cabo en un reactor batch a 300 °C y 71 atm en el cual se hizo reaccionar cada reactante por separado.

Cabe señalar que, en la corriente de alimentación del proceso de HDS de diesel, las moléculas azufradas a tratar son dibenzotiofenos y dibenzotiofenos con uno o dos grupos metilo en los carbonos 4 y 6 (C-4 y C-6), lo que incrementa la dificultad del proceso.

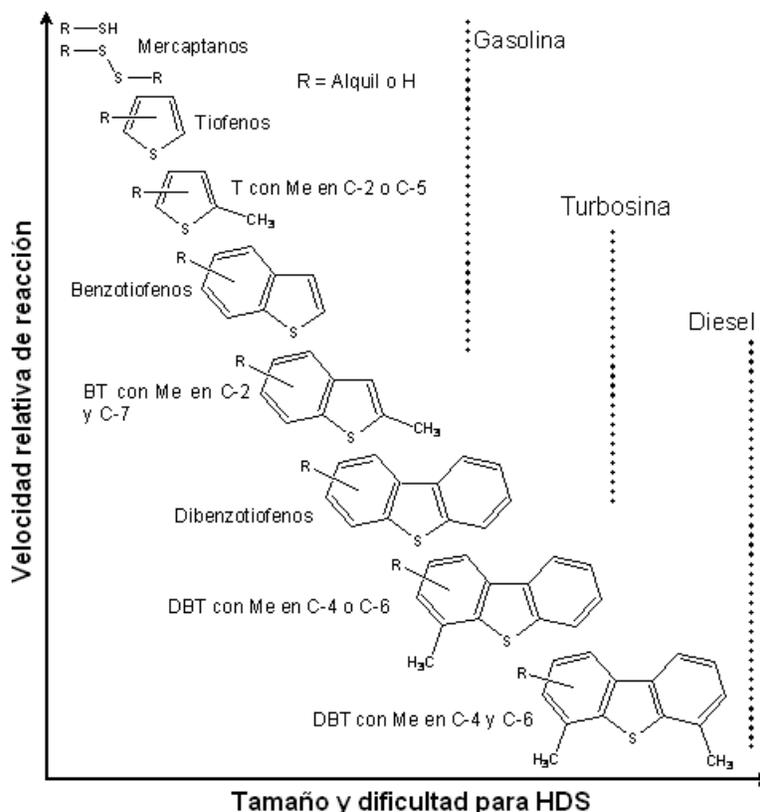
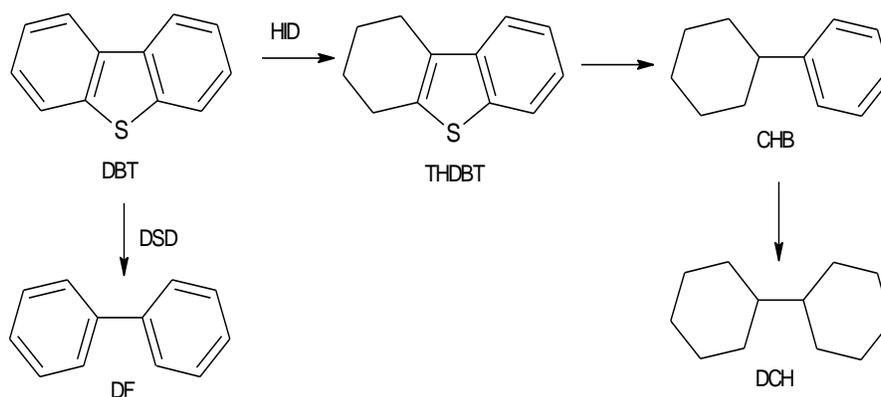


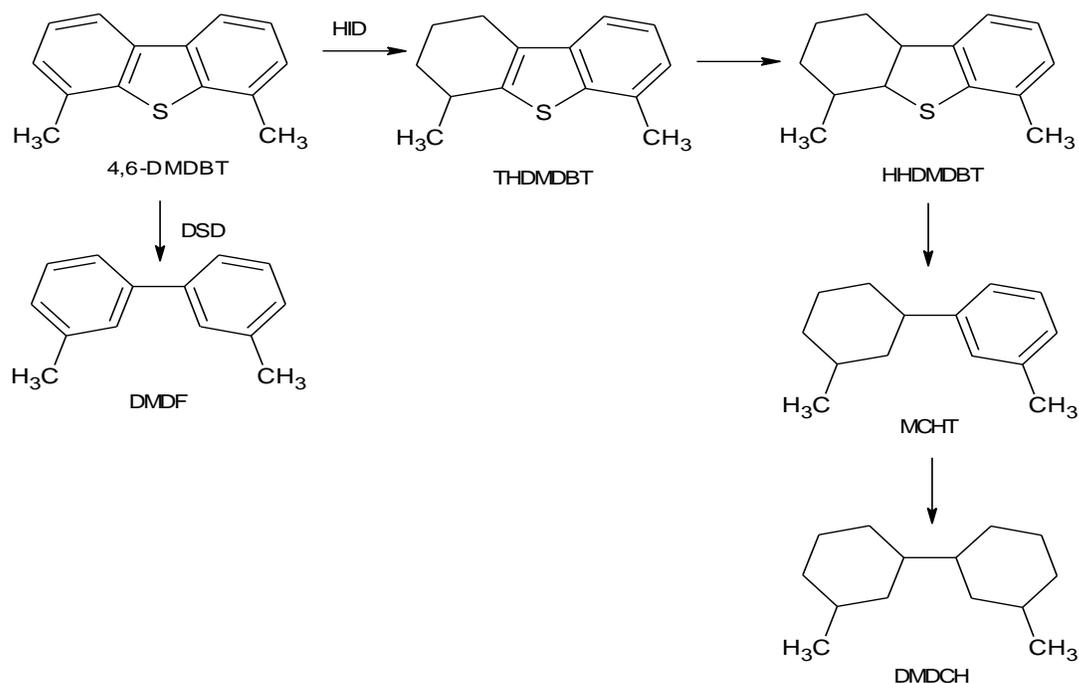
Figura 3.3. Reactividad de varios compuestos orgánicos azufrados en HDS en relación al tamaño de anillo y la posición de los sustituyentes [1].

Gates y Topsøe [18], encontraron que el DBT y el 4,6-DMDBT, son las moléculas modelo más apropiadas para realizar las investigaciones de la reacción de HDS a nivel de laboratorio.

Las trayectorias de reacción de HDS de las moléculas de DBT (Figura 3.4) y 4,6-DMDBT (Figura 3.5), presentan dos rutas: desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID), las cuales, se llevan a cabo de forma simultánea, durante la reacción de HDS profunda.



**Figura 3.4. Trayectoria de reacción de HDS del DBT (HID – ruta de hidrogenación, DSD – ruta de desulfuración directa).**



**Figura 3.5. Trayectoria de reacción de HDS del 4,6-DMDBT (HID – ruta de hidrogenación, DSD – ruta de desulfuración directa).**

### 3.2 Hidrodesnitrogenación (HDN)

En los próximos años la escasez de petróleo obligará a las empresas a utilizar fracciones más pesadas de crudo. Estas contienen grandes cantidades de compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, que son perjudiciales para el medio ambiente y, por lo tanto, el proceso de remoción de estos compuestos cada vez será más importante [19].

Antes de mostrar el mecanismo de reacción de HDN de la quinolina, es importante mencionar que, el proceso de HDN es más difícil que el de HDS, debido a que es más complicado romper los enlaces C–N y C=N ya que sus energías de enlace son mayores (308 kJ/mol y 615 kJ/mol, respectivamente) que la energía del enlace C–S (259 kJ/mol) [20].

A continuación, se presenta la trayectoria de reacción de HDN de la quinolina (Figura 3.6), el cual está conformado por dos rutas de hidrogenación. En ambas rutas primero se hidrogena uno de los anillos aromáticos y posteriormente ocurre la desnitrogenación.

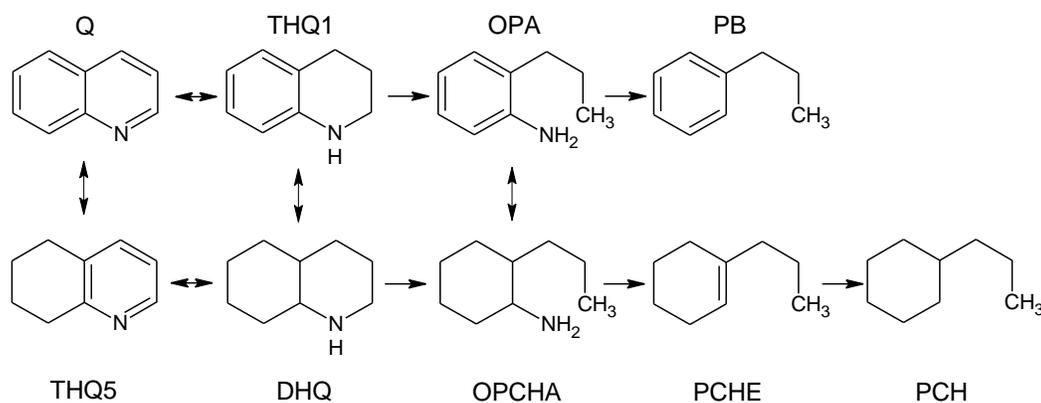
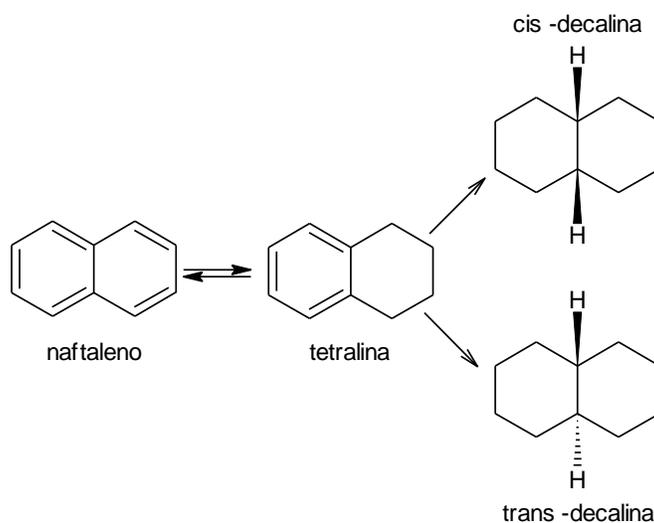


Figura 3.6. Trayectoria de reacción de HDN de la quinolina.

### 3.3 Hidrodesaromatización (HDA)

La eliminación de compuestos azufrados y la reducción de compuestos aromáticos son de gran importancia para mejorar la calidad del diesel. La hidrogenación de compuestos aromáticos aumenta el número de cetano (medida de la calidad del combustible diesel) [21].

La Figura 3.7, presenta la trayectoria de reacción de hidrodesaromatización del naftaleno. Se puede observar que uno de los anillos aromáticos se hidrogena, dando lugar a la tetralina, que sigue hidrogenándose produciendo cis y trans-decalinas.



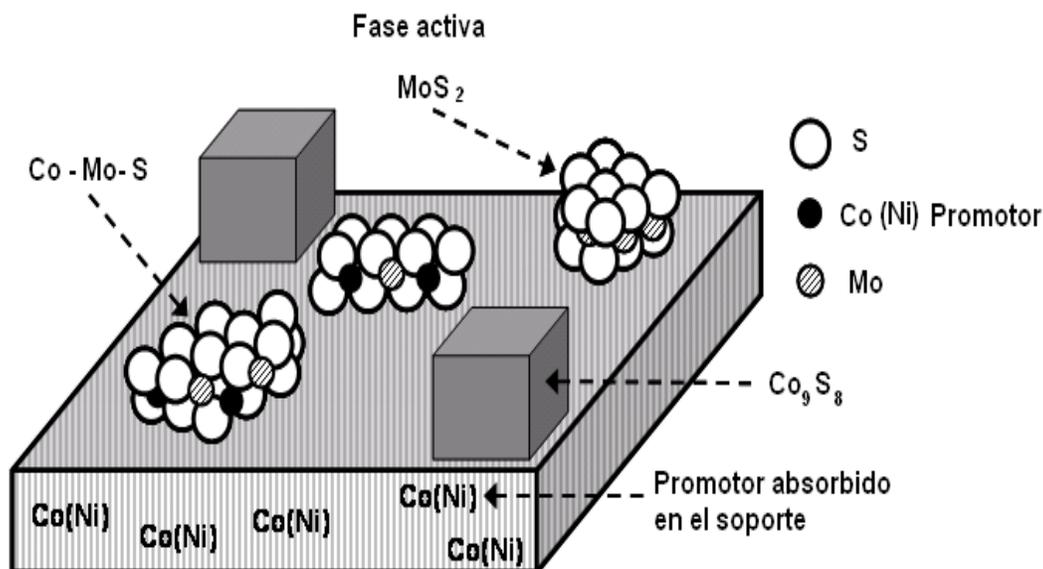
**Figura 3.7. Trayectoria de reacción de HDA del naftaleno.**

### 3.4 Catalizadores de HDS

Un catalizador es una sustancia que influye en la rapidez de una reacción, es decir, la modifica y al terminarla se regenera, saliendo del sistema reaccionante sin sufrir ninguna alteración. Sin embargo, en muchos casos reales, dependiendo de las condiciones de la reacción el catalizador resulta ser contaminado o

desactivado. Esto provoca un descenso en la actividad catalítica, por lo que el catalizador usado se tiene que someter a un tratamiento de regeneración.

Los catalizadores utilizados en el proceso de HDS profunda se constituyen de tres componentes principales (soporte, fase activa y promotor), los cuales se ilustran en la Figura 3.8.



**Figura 3.8. Representación esquemática de diferentes fases presentes en un catalizador típico Ni(Co)Mo soportado en alúmina [13, 22-23].**

Como se puede observar en esta Figura, además de la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ) y el promotor ( $\text{Co (Ni)}$ ), durante la etapa de activación del catalizador se pueden formar otras fases en el soporte, como  $\text{Co-Mo-S}$  (fase activa promovida), sulfuros del promotor ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ), o el promotor introducido en la estructura del soporte.

A continuación, se presenta una pequeña descripción de la función de los componentes principales de un catalizador para HDS profunda.

### 3.4.1 Soporte

El soporte es la base en donde se depositan la fase activa y el promotor. Un buen soporte debe poseer ciertas características fisicoquímicas que ayuden a incrementar la dispersión de las fases depositadas y por consecuencia, aumentar la rapidez de la reacción. Entre las características importantes de un buen soporte se puede mencionar: área superficial grande, tamaño de poros adecuado para llevar a cabo la reacción, buena resistencia mecánica, estabilidad a las condiciones de reacción, la composición química adecuada que produce la interacción deseada con las diversas fases depositadas.

Los materiales usados como soportes se pueden diferenciar entre sí por el tamaño de sus poros [24]. De acuerdo a esta propiedad física, los materiales porosos se dividen en: microporosos (con diámetro de poro menor a 20 Å), mesoporosos (con diámetro de poro entre 20 y 500 Å) y macroporosos (con diámetro de poro mayor a 500 Å)

El soporte comúnmente usado en la preparación de catalizadores de HDS profunda es la  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Este material se obtiene tras la calcinación de la boehmita Catapal B (AlO(OH)) [25,26]. La descomposición de la boehmita, para producir  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 480 a 780 °C, donde tiene lugar la eliminación de los grupos OH de acuerdo a la reacción (1):



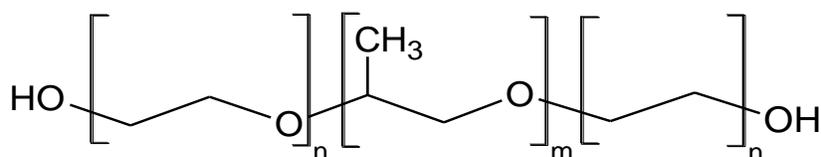
Sin embargo, después de diversos trabajos de investigación [27-30], se ha encontrado que una opción viable para mejorar el desempeño del catalizador y lograr una mayor eliminación de azufre del diesel, es cambiar el soporte convencional por algún material con base en sílice mesoporosa ordenada como el SBA-15, el cual posee mejores características texturales: área superficial de entre

690 y 1040 m<sup>2</sup>/g, diámetro de poros de entre 46 y 300 Å y volumen de poros de aproximadamente 2.5 cm<sup>3</sup>/g [32].

La síntesis de este nuevo material nombrado SBA-15, se realizó por primera vez en 1998, por un grupo de investigadores de la Universidad de California en Santa Bárbara [31,32]. Ellos reportaron que este material formado por la sílice tiene arreglo hexagonal de mesoporos y posee un tamaño de poro uniforme que alcanza hasta 300 Å.

Dicho material fue sintetizado en un medio ácido (pH ≈ 1) y tiene un intervalo de espesor de pared que va de 31 a 64 Å. Otra gran ventaja de este material es que se puede sintetizar a temperaturas bajas (35 a 80 °C) usando tensoactivos poliméricos no iónicos, los cuales posteriormente se remueven ya sea por calcinación y/o extracción [31,32].

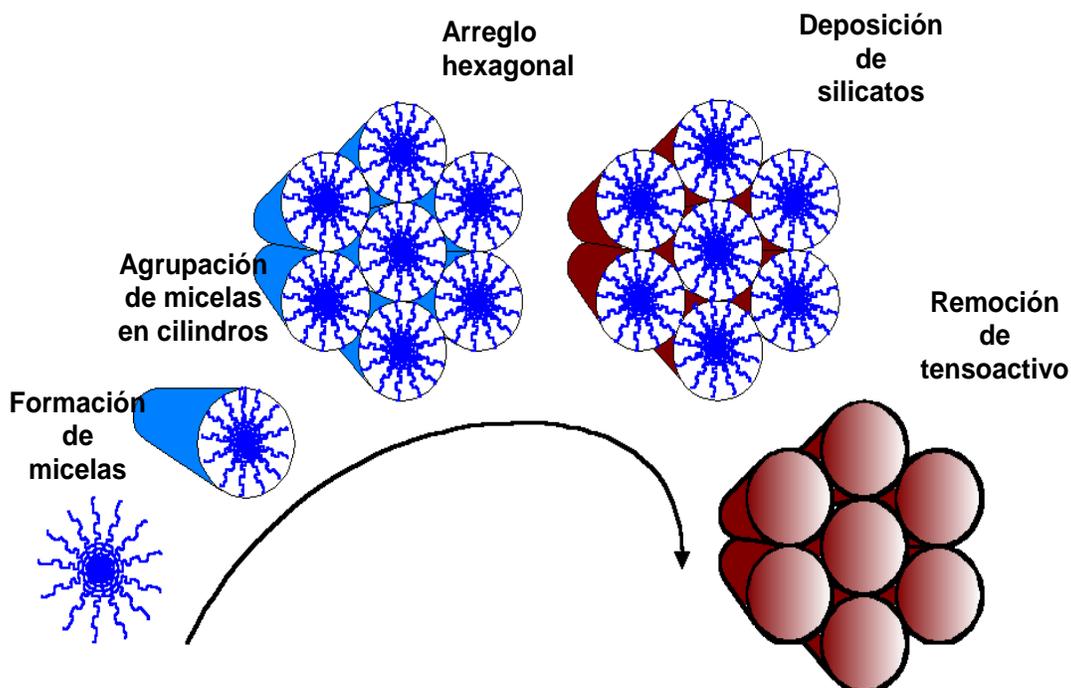
El SBA-15 se sintetiza a partir de surfactantes poliméricos, como son, los copolímeros de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO), que crean cadenas con la siguiente estructura EO<sub>n</sub>PO<sub>m</sub>EO<sub>n</sub> (Figura 3.9), en este caso el tensoactivo utilizado fue el Pluronic® P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>).



**Figura 3.9. Fórmula general del Pluronic®.**

La síntesis del SBA-15 se presenta esquemáticamente en la Figura 3.10. En ella se muestra que primero se forman micelas en un medio acuoso, las cuales al agregarse forman estructuras tubulares, que a su vez crean arreglos hexagonales.

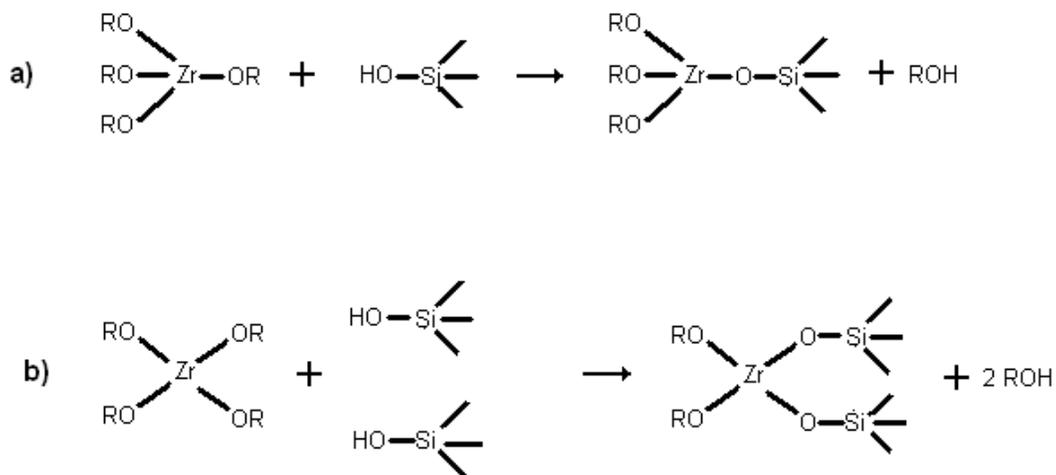
Posteriormente se agrega el precursor de SiO<sub>2</sub> que se polimeriza alrededor del tensoactivo. Finalmente se remueve la base polimérica para obtener la estructura mesoporosa de sílice [34].



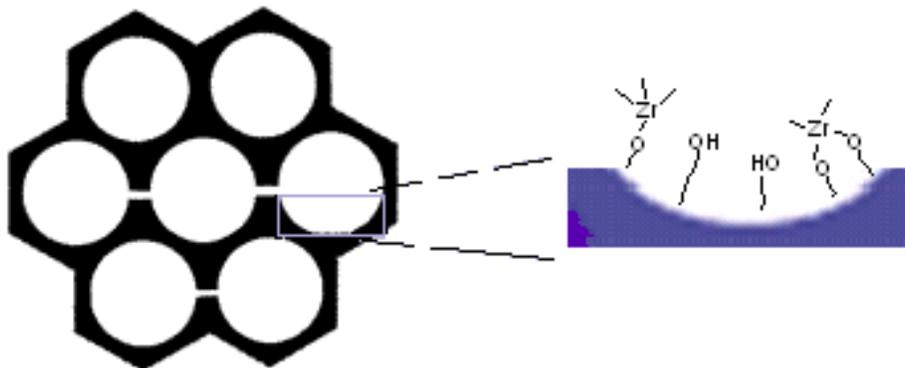
*Figura 3.10. Mecanismo de formación de SBA-15 [34].*

Sin embargo, la sílice que conforma al SBA-15 no es adecuada para dispersar las fases activas que se requieren para llevar a cabo la reacción de HDS profunda. Por esta razón, en el presente trabajo se modificó la estructura del SBA-15 mediante la incorporación de zirconia ( $ZrO_2$ ) [28,34], con lo cual, se espera lograr un mejor desempeño del material como soporte catalítico.

La Figura 3.11, muestra las formas en que se puede reaccionar el precursor de la  $ZrO_2$  (en este caso alcóxido) con el soporte de sílice. Adicionalmente se presenta la Figura 3.12, en la cual se puede observar como es modificada la superficie del SBA-15 debido a la incorporación de  $ZrO_2$  [35].



**Figura 3.11.** Posibles formas de fijación del precursor de la  $\text{ZrO}_2$ , sobre la superficie del soporte a) Enlace monofuncional, b) Enlace bifuncional [35].



**Figura 3.12.** Representación esquemática del soporte de SBA-15 impregnado con  $\text{ZrO}_2$ .

### 3.4.2 Fase Activa

La fase activa es definida, como el elemento principal de cualquier catalizador, ya que es responsable de la actividad catalítica del mismo, y su sola presencia, puede llevar a cabo, bajo las condiciones necesarias, la reacción química a estudiar.

La fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas. Sin embargo, la mayoría de las fases activas sólidas necesitan la presencia de un segundo elemento (soporte), en el cual, puede dispersarse para aumentar su superficie de contacto.

Para las reacciones de HDT, se utilizan metales de transición sulfurados, como fase activa. En el grupo VIII de la Tabla periódica se localizan los metales nobles (Ru, Os, Rh, Pt y Pd), los cuales, en su estado sulfurado, presentan una mayor actividad intrínseca en las reacciones de HDS de compuestos orgánicos sulfurados (Figura 3.13.a) [36]. Pero, el alto costo de los metales nobles, ha impedido su uso en el proceso de HDS.

Es por esta razón, que a nivel industrial, como fase activa de los catalizadores para HDS se emplean los sulfuros  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  promovidos con Ni o Co, como se muestra en la Figura 3.13.b.

La combinación de estas fases activas ( $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ ) y promotores (Ni o Co), ha dado como resultado la formulación de nuevos catalizadores para HDS, con actividad superior a la presentada por los metales nobles sulfurados [37].

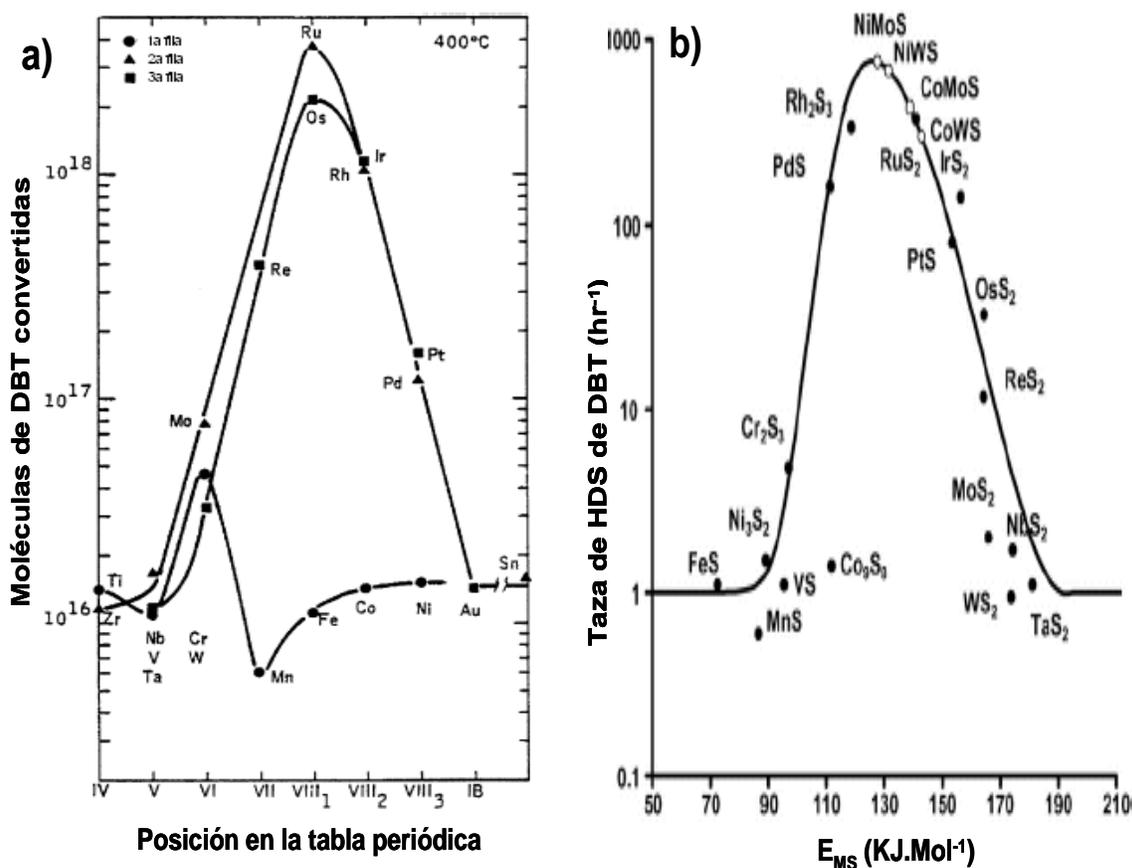


Figura 3.13. a) Actividad intrínseca de los metales de transición sulfurados, b) actividad intrínseca de los metales de transición, promovidos y sin promover.

### Modelos de la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ) sin promover

Como se muestra en la Figura 3.14, un cristal de  $\text{MoS}_2$ , está formado por una capa de átomos de Mo, el cual se encuentra entre dos capas de átomos de azufre, y se observa que al apilarse varias capas de  $\text{MoS}_2$ , se forma un cristal organizado de forma hexagonal. Dentro de cada capa de  $\text{MoS}_2$ , un átomo de Mo (IV) está unido a seis iones de azufre ( $\text{S}^{2-}$ ), coordinados en forma de bipirámide trigonal [38].

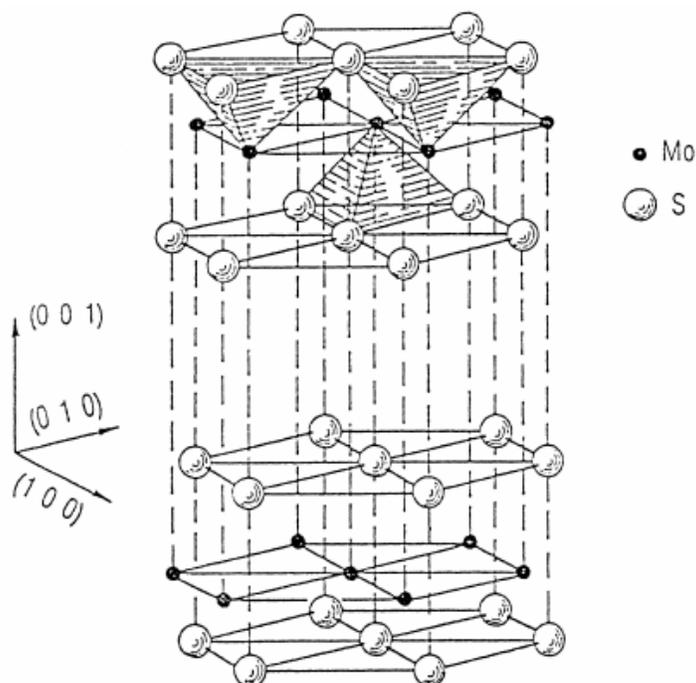


Figura 3.14. Morfología de los cristales de  $\text{MoS}_2$  [38].

A través del modelo “Rim-Edge”, Daage y Chianelli [39], resaltaron la importancia de la morfología de la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ), ya que al variar la longitud ( $L$ ) y el número de capas ( $n$ ) de los cristales, se ve afectado su desempeño catalítico. Con base en esto, Daage y Chianelli, establecieron que existen dos tipos de sitios activos en los cristales de  $\text{MoS}_2$ , llamados “rim” y “edge”.

En dicho modelo, los sitios “rim” fueron asociados a las orillas de las capas terminales del cristal de MoS<sub>2</sub>, mientras que los sitios “edge” se asociaron con las orillas de las capas internas del cristal, en tanto que, los planos basales no tienen ninguna actividad catalítica (Figura 3.15).

Para la reacción de HDS del DBT, Daage y Chianelli, relacionaron los sitios “edge” con la ruta de DSD, mientras tanto, en los sitios “rim” se llevan a cabo las dos rutas de reacción de la HDS (DSD e HID). El fenómeno presentado por los sitios “rim”, se lo atribuyeron a que la hidrogenólisis (DSD) se puede realizar en cualquiera de las caras activas del cristal de MoS<sub>2</sub>.

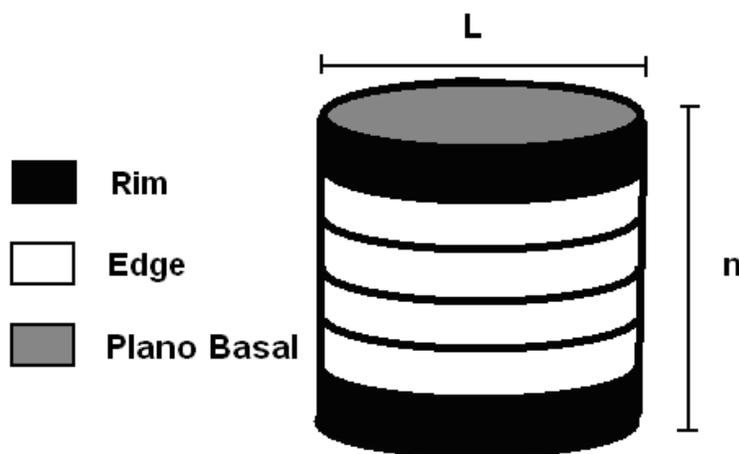
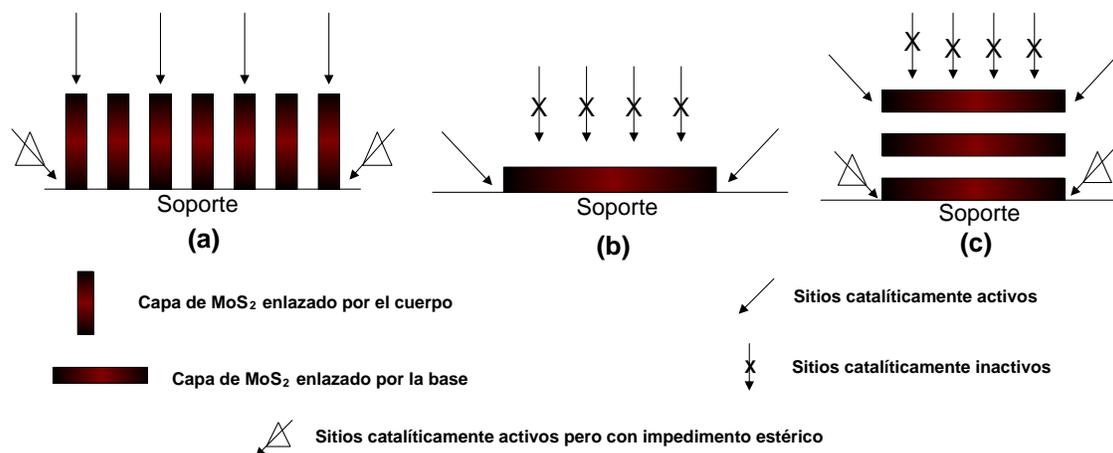


Figura 3.15. Modelo “Rim-Edge” [39].

Por su parte, Shimada [40] menciona que la actividad catalítica de los cristales de MoS<sub>2</sub>, también depende de la forma en que estos se encuentren orientados (Figura 3.16), es decir, cuando un cristal de MoS<sub>2</sub> se encuentra enlazado al soporte por el cuerpo, presenta una mayor actividad intrínseca en la reacción de HDS, que cuando esta enlazado al soporte por la base.



**Figura 3.16. Orientación y morfología de los agrupamientos de MoS<sub>2</sub> en el soporte: a) cristales de MoS<sub>2</sub> enlazados por el cuerpo, b) cristales de MoS<sub>2</sub> en monocapa enlazados por la base al soporte, c) cristales de MoS<sub>2</sub> en multicapas enlazados por la base al soporte [40].**

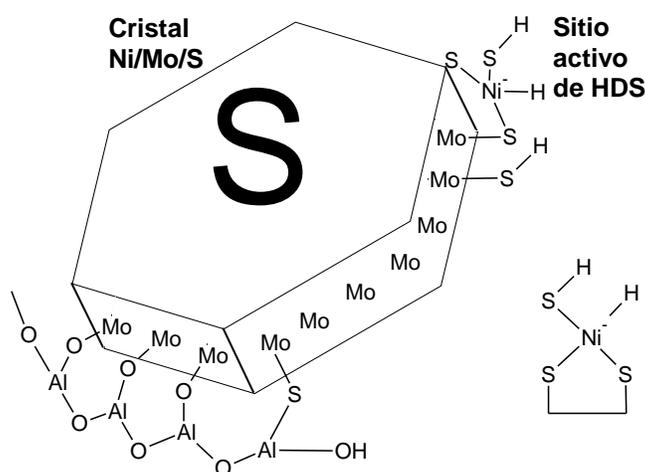
### 3.4.3 Promotor

El promotor es un componente que mejora las características del catalizador al ser incorporado en pequeñas cantidades al soporte o a la fase activa. Sin embargo, actualmente se desconoce la forma precisa en la que el promotor actúa con el catalizador, y se sabe, que existen dos diferentes tipos de promotores (electrónicos y texturales). Los llamados promotores electrónicos, ayudan al catalizador a incrementar su actividad catalítica y los denominados promotores texturales le brindan una mayor estabilidad a la fase activa.

Comúnmente, los metales de transición, como el Ni y el Co, son usados para promover los catalizadores de HDS, ya que al combinarse con algunas fases activas como el Mo y el W, dan como resultado un catalizador con una alta actividad catalítica para las reacciones de HDS. Algunos autores aseguran que en la reacción de HDS, los catalizadores promovidos con Ni, suelen guiar dicha reacción por la ruta de hidrogenación, pero si el promotor es el Co, la reacción es guiada hacia la ruta de la desulfuración directa [37,60].

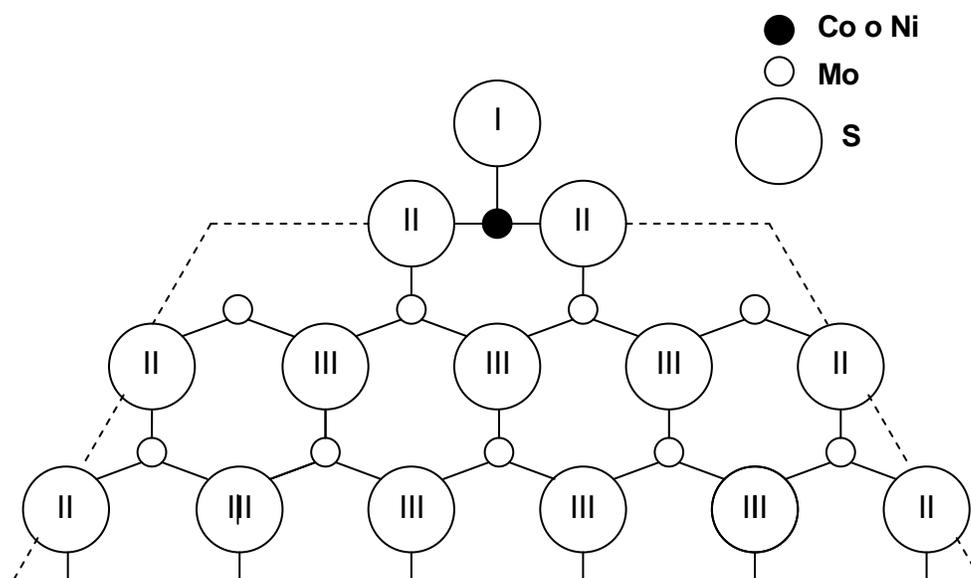
### Modelo de la fase activa promovida Co(Ni)-Mo-S

A finales del año 1980, Topsøe [13] propuso el modelo que hasta el momento es el más aceptado para describir la estructura de una fase activa mixta de Co(Ni)-Mo-S. El modelo de Topsøe establece que la fase superficial NiMoS representa estructuras del tipo  $\text{MoS}_2$ , con los átomos del promotor enlazados en las esquinas de los cristales de  $\text{MoS}_2$  (Figura 3.17).



**Figura 3.17. Representación esquemática de la fase activa promovida, Co(Ni)-Mo-S [41].**

Tras de continuar con sus investigaciones, Tøpsøe clasificó dos tipos de sitios activos (tipo I y II) presentes en el modelo Co(Ni)-Mo-S, los cuales poseen diferente actividad y selectividad en la reacción de HDS. De esta forma, los sitios activos tipo I están constituidos por monocapas de  $\text{MoS}_2$  con Co(Ni) decorando las orillas y los del tipo II son multicapas con Co(Ni) excepto en la capa superior. Además, se encontró que los sitios tipo II son particularmente buenos para remover azufre de compuestos con algún tipo de impedimento estérico, la Figura 3.18 muestra que el átomo de Ni se encuentra en la orilla del hexágono.



**Figura 3.18.** Posición del átomo del promotor según el modelo Co(Ni)-Mo-S [13].

### 3.4.4 Vacancias

Kasztelan [42], propuso que los sitios catalíticos deben adsorber los anillos aromáticos de las moléculas para su posible hidrogenación, además, deben adsorber y disociar la molécula de hidrogeno y deben ser capaces de retener las moléculas de azufre que se generan en la descomposición de las moléculas orgánicas azufradas.

Por su parte, Bataille y col., diferenciaron entre los sitios que producen el rompimiento de los enlaces C-S (DSD) y los sitios de hidrogenación (HID), indicando que para llevar a cabo la HID se requieren una vacancia asociada con un grupo SH y con un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de Mo y para realizar la DSD, se necesitan dos vacancias asociadas con un azufre aniónico (Figura 3.19).

Continuando con su trabajo, Bataille y col. [43] determinaron las características que deben tener los sitios activos para llevar a cabo la reacción de HDS, es decir,

se requieren dos vacancias cercanas a un  $S^{2-}$ , lo cual permite obtener varias configuraciones de los sitios activos, las cuales se muestran en la Figura 3.20.

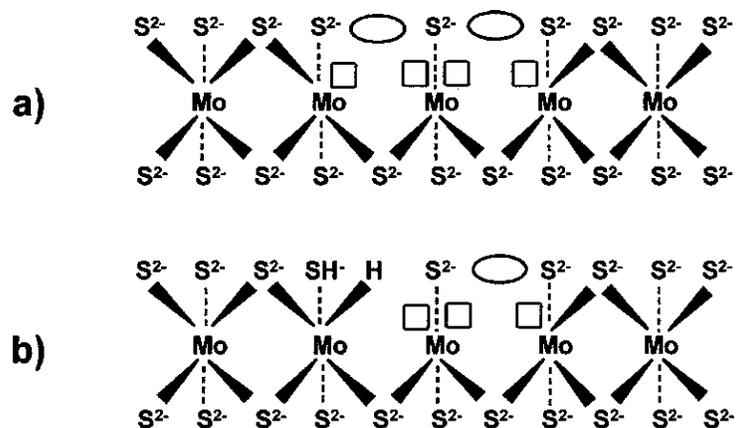


Figura 3.19. Ejemplos de sitios activos para a) hidrogenólisis y b) hidrogenación [43].

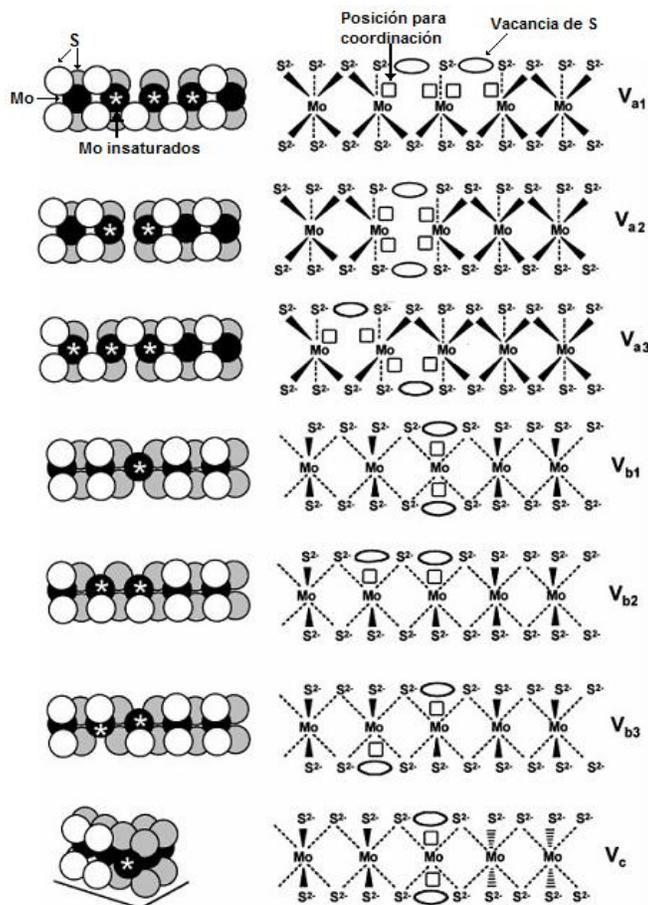


Figura 3.20. Sitios catalíticos con dos vacancias de azufre [43].

## **4.- Desarrollo experimental**

A continuación, se describe la metodología experimental utilizada para sintetizar y caracterizar los catalizadores, y para evaluar su actividad en reacciones de hidrotratamiento.

### **4.1 Síntesis de los catalizadores**

Con fines de comparar las propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica, se prepararon dos soportes, uno de SBA-15 impregnado con  $ZrO_2$  (ZrSBA-15) y otro de  $\gamma-Al_2O_3$ .

#### ***Síntesis del SBA-15***

La síntesis del SBA-15, de sílice pura, se efectuó tal como lo reportaron Zhao y colaboradores [31, 32]:

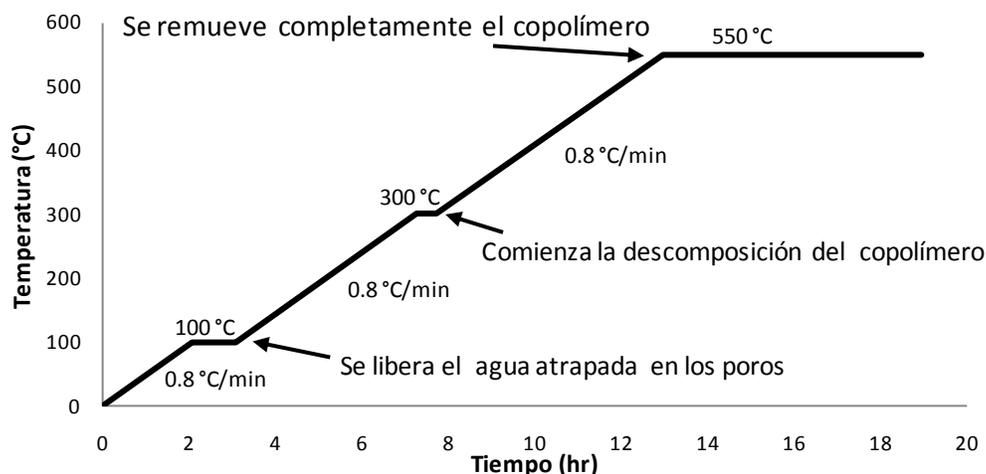
Se pesaron 4g del copolímero Pluronic P123 ( $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ) y se disolvieron en 150 mL de la solución 2M de HCl. Cabe señalar que esta solución tiene la función de facilitar el ensamble del tensoactivo y la fuente de sílice al crear una combinación de interacciones electrostáticas, enlaces de hidrogeno y de Van der Waals.

Posteriormente la solución del Pluronic P123 se colocó en un autoclave, se estabilizó la temperatura a 35 °C y se le añadieron 8.5 g del precursor de sílice, tetraetilortosilicato (TEOS). Después se dejó a 35 °C durante 20 horas. Al concluir este tiempo se ajustó la temperatura del autoclave a 80 °C y se dejó por 48 horas.

El sólido obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se dejó secar a vacío en un matraz Kitazato durante 24 horas. Después se calcinó a 550 °C durante 6 horas en una mufla con programa de temperatura. La calcinación se realizó con el programa de temperatura mostrado en la Tabla 4.1 y la Figura 4.1.

**Tabla 4.1 Programación de las rampas usadas para calcinar el SBA-15**

Rampa	Velocidad de incremento de temperatura (°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura final (°C)
1	0.8	1	100
2	0.8	0.5	300
3	0.8	6	550



**Figura 4.1. Programa de temperaturas utilizado para calcinar el SBA-15.**

### Preparación del soporte $ZrO_2$ – SBA-15

El soporte de sílice SBA-15 fue modificado con zirconia (25 % en peso). Para este fin se usó el método de impregnación incipiente, el cual se describe a continuación:

Primero se midió el volumen de impregnación (dicho volumen corresponde a la cantidad máxima de líquido que el sólido es capaz de alojar en los poros). Conociendo el volumen de impregnación se calculó la cantidad de disolvente (etanol) y de  $Zr(n - PrO)_4$  los cuales se mezclaron para obtener la carga deseada

de  $ZrO_2$  (ver anexo 1). El soporte se impregnó con la solución del precursor metálico (n-propóxido de zirconio IV) en etanol, se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas, después se calcinó en la mufla con programa de temperatura (ver programa de temperatura en la Tabla 4.2.). El soporte de SBA-15 modificado con zirconia se le dio el nombre de ZrSBA-15.

**Tabla 4.2 Programación de las rampas usadas para calcinar el soporte ZrSBA-15**

Rampa	Velocidad de incremento de temperatura (°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura final (°C)
1	1	24	100
2	1	2	500

### **Preparación del soporte de $\gamma-Al_2O_3$**

Con fines comparativos se utilizó un soporte de  $\gamma$ -alumina, el cual se obtuvo de la calcinación de Boehmita Catapal B a 700 ° C por 4 horas [25,72,73].

### **Impregnación de la fase activa ( $MoO_3$ y $WO_3$ )**

Se prepararon dos series de catalizadores, soportados en materiales ZrSBA-15 y  $\gamma-Al_2O_3$ , utilizando  $MoO_3$  y  $WO_3$  como fases activas y NiO como promotor.

Los catalizadores de la serie NiMo tuvieron la siguiente composición, 12% en peso de  $MoO_3$  (fase activa), 3% en peso de NiO (promotor) y 85% en peso de soporte. Mientras que para los catalizadores de NiW la composición fue de 19.3 % en peso de  $WO_3$  (fase activa), 3 % NiO (promotor) y 77.7 % en peso de soporte.

En ambos casos, se mantuvo constante la carga molar de la fase activa del catalizador ( $8.3 \cdot 10^{-4}$  mol/g) y la relación molar (fase activa: promotor =2).

Conociendo la carga deseada en los catalizadores, se calculó la cantidad de los precursores de Mo (heptamolibdato de amonio  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ ) y W (meta-

tungstato de amonio  $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$  necesarias para obtener las composiciones deseadas.

Los cálculos indicaron que los catalizadores de Mo requieren 0.175 gramos de heptamolibdato de amonio (HMA) por cada gramo de soporte. En tanto que para sintetizar los catalizadores de W, la cantidad necesaria de meta-tungstato de amonio (MTA) fue de 0.273 gramos por gramo de soporte (ver anexo 2).

Con base en esto, la síntesis de los catalizadores de Mo y W se llevó a cabo de la siguiente forma:

Se midió el volumen de impregnación de cada soporte agregando agua destilada gota por gota y revolviendo homogéneamente hasta observar que el soporte se ha humedecido completamente, cabe señalar que si el soporte adquiere la textura de una pasta la cantidad de líquido agregado fue excesiva. Los volúmenes de impregnación medidos se muestran en la Tabla 4.3. Después se prepararon las disoluciones, disolviendo los precursores de las fases activas en agua destilada y agitándolos vigorosamente durante 10 minutos.

**Tabla 4.3 Volumen de impregnación para cada soporte.**

Soporte	Volumen de impregnación (mL/g de soporte)
ZrSBA-15	2.7
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.0

Las fases activas se agregaron a los soportes por impregnación incipiente, la cual consiste en impregnar en el soporte con una solución del precursor metálico, posteriormente se homogeniza la mezcla líquido-sólido. Después de incorporar la disolución, el catalizador fue secado y calcinado en una mufla con el programa de temperatura mostrado en la Tabla 4.4, para obtener el óxido metálico.

**Tabla 4.4 Programa de temperatura usado para calcinar los catalizadores Mo/soporte y W/soporte**

Rampa	Velocidad de incremento de temperatura (°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura final (°C)
1	10	24	100
2	3	4	500

A los catalizadores de Mo y W se les dio el nombre anteponiendo las cláusulas “Mo” y “W”, al nombre de sus respectivos soportes.

### ***Impregnación del promotor (NiO)***

De manera similar a la impregnación de la fase activa, primero se calculó la cantidad requerida del precursor de NiO, para que los catalizadores tuvieran 3% en peso de NiO. Los cálculos indicaron que la cantidad requerida de nitrato de níquel hexahidratado fue de 0.12 gramos por cada gramo de catalizador de Mo o W (ver anexo 3).

Se pesó un gramo de cada catalizador para medirle el volumen de impregnación con agua destilada (ver Tabla 4.5). Conociendo el volumen de impregnación de cada catalizador se calcularon las cantidades de precursor de NiO y agua requeridas en cada caso.

La disolución preparada se agregó por impregnación incipiente con la técnica descrita anteriormente. Después de incorporar la disolución, el catalizador se calcinó en la mufla de acuerdo al programa de temperatura mostrado en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.5 Volumen de impregnación de los catalizadores de Mo y W.**

Catalizador	Volumen de impregnación (mL) por gramo de soporte
Mo/ZrSBA-15	1.9
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9
W/ZrSBA-15	1.7
W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7

**Tabla 4.6 Programa de temperatura para calcinar los catalizadores NiMo /soporte**

Rampa	Velocidad de incremento de temperatura (°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura final (°C)
1	10	24	100
2	3	4	500

Los catalizadores de NiMo fueron nombrados anteponiendo la cláusula “NiMo/” , al nombre de su respectivo soporte.

## 4.2 Métodos de caracterización

### **Fisisorción de Nitrógeno**

La fisisorción de N<sub>2</sub> permite conocer propiedades texturales de los catalizadores y soportes: área superficial (S<sub>BET</sub>), área de microporos (S<sub>μ</sub>), diámetro de poros (D<sub>p</sub>) y volumen total de poros (V<sub>p</sub>).

La fisisorción consiste en depositar un gas en el sólido por acción de las fuerzas de Van der Waals, esto se lleva a cabo a temperaturas bajas (-195.8 °C) y presión baja (menor a 1 atm) usando un equipo ASAP 2000 de Micromeritics.

El área superficial (S<sub>BET</sub>) se calcula aplicando el modelo de BET (**B**runauer-**E**mmett-**T**eller). Para estimar el tamaño de poro se usa el método BJH (**B**arrett-**J**oyner-**H**alenda) y para el análisis de microporos, mesoporos y área específica se usa el método de t-plot [44-47].

Las mediciones se realizan en dos etapas:

En la primera etapa se desgasifica la muestra a someter a la prueba, a una temperatura de 270 °C y a presión de vacío del orden de  $10^{-4}$  torr. Esta etapa de desgasificación dura 3 horas para eliminar cualquier rastro de gases adsorbidos en la superficie de las muestras a medir.

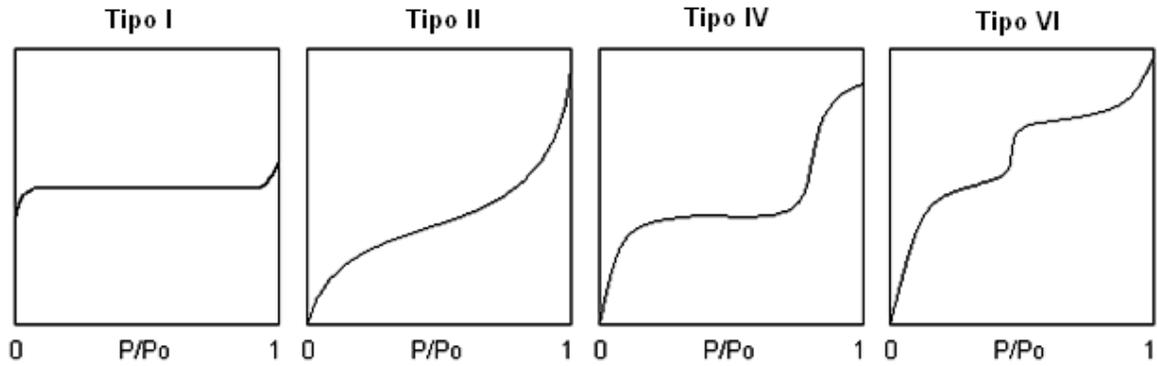
La segunda etapa consiste en realizar la medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de nitrógeno.

Esto se realiza sumergiendo el portamuestras en un baño de nitrógeno líquido a una temperatura de -195.8 °C. Posteriormente se baja la presión relativa a  $P/P_0 = 0.01$ , en donde  $P$  es la presión del adsorbato en el equilibrio y  $P_0$  es la presión de saturación del gas en el equilibrio con el líquido. Posteriormente se introduce  $N_2$  gaseoso, tomando los puntos de la isoterma de adsorción cuando la presión dentro del portamuestras se estabiliza. Una vez tomados los puntos pedidos de la isoterma de adsorción el aparato disminuye la presión, tomando los puntos de la isoterma de desorción.

La isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  se construye a partir de los datos de volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa  $P/P_0$ . La forma de la grafica varía dependiendo del tamaño de los poros y del tipo de interacción adsorbato – adsorbente.

Generalmente la isoterma de adsorción se ajusta a uno de los seis tipos de isotermas que la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [45, 46] ha clasificado, en la Figura 4.2 se muestran las isotermas mas comunes.

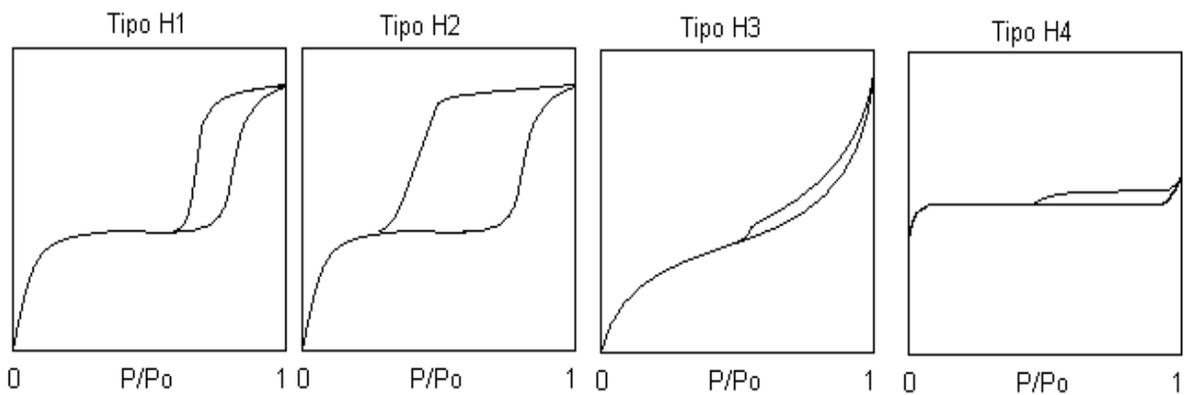
- Tipo I. Sólidos microporosos.
- Tipo II. Sólidos macroporosos.
- Tipo IV. Sólidos mesoporosos.
- Tipo VI. Sólidos ultramicroporosos uniformes.



**Figura 4.2. Tipos de isothermas de adsorción [45].**

Adicionalmente, con la forma de la isoterma se puede concluir sobre la forma de los poros. Existe una clasificación dada por la IUPAC de los ciclos de histéresis [45, 46], que están relacionados con la forma y tamaño de los poros y su uniformidad mostrando un comportamiento distinto para cada curva como se muestra en la Figura 4.3.

- Tipo H1. Poros cilíndricos, de forma y tamaño uniforme.
- Tipo H2. Poros cilíndricos, de forma y tamaño no uniforme.
- Tipo H3. Poros en forma de rendija con forma y tamaño no uniforme.
- Tipo H4. Poros en forma de red con forma y tamaño de poro uniforme.



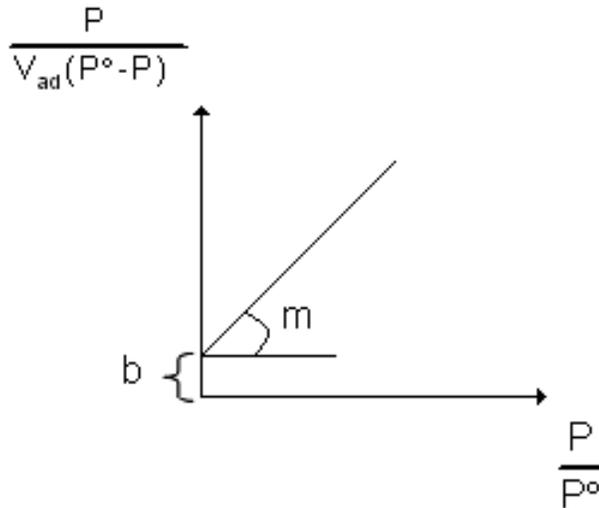
**Figura 4.3. Ciclos de histéresis clasificados por la IUPAC [45].**

**Determinación del área específica (Método BET)**

Para medir el área específica de un sólido por el método BET primero se determina la cantidad adsorbida de nitrógeno que corresponde al volumen de la monocapa ( $V_m$ ) [45, 47]. El  $V_m$  se obtiene usando la ecuación de BET en su forma lineal (ecuación 1):

$$\frac{P}{V_{ad}(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C-1}{V_m * C} \cdot \frac{P}{P^\circ} \quad \dots(1)$$

De la pendiente y la ordenada al origen de la grafica  $P/V_{ad}(P^\circ - P)$  vs.  $P/P^\circ$ , se obtienen los valores de  $V_m$  y  $C$  (Figura 4.4).



**Figura 4.4. Representación grafica de la ecuación de BET en su forma lineal.**

Siendo:

$$m = \frac{C-1}{V_m * C} \quad \dots (2)$$

$$y \quad b = \frac{1}{V_m * C} \quad \dots (3)$$

Resolviéndolas las ecuaciones 2 y 3 para el volumen de gas correspondiente a la monocapa se obtiene la ecuación 4:

$$V_m = \frac{1}{b + m} \quad \dots (4)$$

Conociendo el  $V_m$  se determina el área específica  $S_{\text{BET}}$  mediante la ecuación 5:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m * N_A * \alpha}{V} \quad \dots (5)$$

### ***Análisis de microporos, mesoporos y área específica (Método de t-plot)***

El método desarrollado por DeBoer y sus colaboradores [45] en 1965, está basado en la observación de que, para una gran variedad de sólidos mesoporosos, al graficar el volumen adsorbido por unidad de superficie (el grosor estadístico, “t”, de la capa adsorbida) contra la presión relativa se produce una curva única, independientemente de la naturaleza del sólido.

La gráfica comúnmente llamada t-plot se crea graficando  $V_{\text{ads}}$  contra t. De esta gráfica se obtiene una línea recta que pasa por el origen, la pendiente de dicha línea es proporcional a el área superficial (Figura 4.5.a).

Si existen microporos la superficie de adsorción disminuirá mientras estos se van llenando (lo que resulta en la disminución de la pendiente), al llenarse el total de los microporos se habrá trazado una línea recta, que al extrapolarse a  $t = 0$  indica el volumen adsorbido correspondiente al volumen de gas necesario para llenar los microporos (Figura 4.5.b).

Si hay presencia de mesoporos, se observa una desviación de la linealidad la cual corresponde a la condensación capilar. Después de haberse llenado los

mesoporos, se obtiene una línea recta, que al ser extrapolada a  $t = 0$  muestra el volumen de mesoporos (Figura 4.5.c)

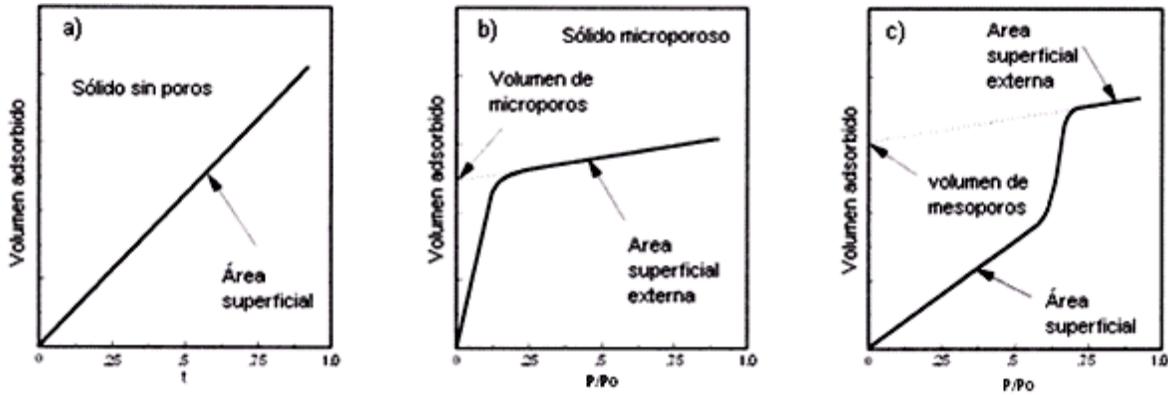


Figura 4.5. Formas de  $t$ -plot usualmente encontradas para las isotermas de adsorción de  $N_2$  [45].

Para que el método  $t$ -plot tenga éxito es necesario seleccionar una isoterma de referencia que determine la dependencia de  $t$  contra  $P/P_0$ , debido a que no existe una isoterma de referencia que se ajuste a todos los tipos de sólidos. Por ello para este trabajo se utilizó la ecuación de Harkins-Jura (ecuación 6) [45], esta es una de las ecuaciones empíricas más comúnmente utilizadas:

$$t = \left( \frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots (6)$$

Conociendo este valor y algunos otros datos que proporciona el equipo fue posible calcular el área específica externa y el área de los microporos del material, de la siguiente manera (ecuación 7):

$$S_{\mu} = S_{BET} - S_E \quad \dots(7)$$

### ***Distribución de poros (Método BJH)***

La distribución del volumen de poros se determina utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [45, 47], donde se supone que los poros son cilíndricos, con una misma longitud, y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas, se retiene por el adsorbente mediante dos mecanismos: la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros.

El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio  $r_c$  de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable.

Puede suceder que el poro de radio  $r_c$  no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor ( $\delta$ ), y el espacio libre que queda en el poro está dado por el radio libre ( $r$ ), el cual es igual a:

$$r = r_c - \delta \quad \dots(8)$$

A su vez el radio libre se relaciona con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas por medio de la ecuación de Kelvin modificada con el espesor de las capas de  $N_2$  adsorbido (ecuación 9):

$$r_c - \delta = -\frac{2 \cdot \tau \cdot \omega \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)} \quad \dots(9)$$

Donde:

T = Temperatura (77.2 K).

R = Constante universal de los gases ( $8.314 \cdot 10^7$  erg/(mol K)).

Asimismo se ha encontrado una relación semi-empírica entre el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa (ecuación de Halsey, ecuación 10) [47], para obtener el valor de  $\delta$  empleado en el método de BJH :

$$\delta = 3.54 \cdot \left( \frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \dots(10)$$

Las ecuaciones (9) y (10) permiten medir el volumen adsorbido de nitrógeno a varios valores de  $P/P_0$ , con dichos valores se determinan los volúmenes de poros que corresponden a distintos diámetros y se construye la curva de distribución de volumen de poros por tamaño.

### ***Difracción de rayos X (DRX y DRX de ángulos bajos)***

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de alta 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 de  $10^{-5}$  Å hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional se limita en su mayor parte, a la región de 0.1 Å a 25 Å [48].

La difracción de los rayos X ocurre cuando el espacio entre las capas de átomos (de la muestra a analizar) es aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y los centros de dispersión están distribuidos en el espacio de una manera regular.

La forma en que los rayos X son reflectados da información estructural sobre la muestra. Según el ángulo de incidencia del rayo, la difracción de rayos X permite



A partir de los datos obtenidos por fisisorción de N<sub>2</sub> y DRX de ángulos bajos, es posible calcular el espesor de pared de un material mesoporoso ordenado como el SBA-15.

Para ello es necesario obtener el valor del parámetro de celda; el cual, es función de la distancia interplanar (ver Figura 4.7), correspondiente a alguna de las reflexiones características del material [48, 49]. La reflexión comúnmente utilizada para el SBA-15 corresponde al plano (100, donde, h=1, k=0, l=0), por lo tanto, el parámetro de celda es calculado con la ecuación 13:

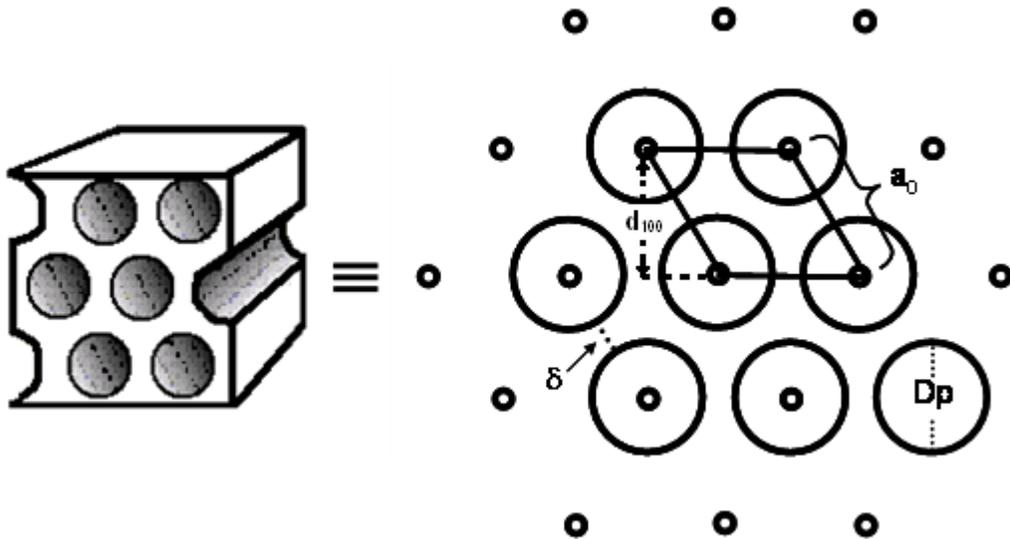


Figura 4.7. Representación de la celda unitaria.

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \dots(13)$$

Donde:

$a_0$  = Parámetro de celda (Å)

$d_{100}$  = Distancia interplanar en el plano 100 (Å)

El espesor de la pared resulta de la diferencia entre el parámetro de celda y el diámetro de poro (determinado por fisisorción de N<sub>2</sub>); por lo tanto, el espesor de pared se calcula mediante la ecuación 14:

$$\delta = a_0 - D_p \dots(14)$$

Donde:

$\delta$  = Espesor de pared (Å)

$D_p$  = Diámetro de poro obtenido por fisisorción de  $N_2$  (Å)

Antes de realizar la caracterización de los materiales por DRX, la muestra se pulverizó en un mortero de ágata. La difracción de rayos X se llevó a cabo en un equipo SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. La difracción de rayos X de ángulos bajos se realizó en un difractómetro BRUKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° en DRX-polvos y de 0.5° a 10° para DRX-ab, ambos a la escala 2 $\theta$ .

### ***Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)***

Cuando un material no homogéneo se ilumina, parte de la radiación es reflejada por la superficie (radiación especular) y parte penetra la muestra (radiación difusa) [48].

La espectroscopia de reflectancia difusa, es una forma eficaz de obtener espectros directamente sobre muestras pulverizadas y tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie del polvo finamente pulverizado, en este tipo de muestras se presenta una reflexión especular en cada superficie plana.

Sin embargo, como hay muchas superficies planas y su orientación es aleatoria, la radiación se refleja en todas las direcciones y generalmente la intensidad de la radiación reflejada es independiente del ángulo de visión.

Kulbelka y Munk [48,50] desarrollaron un modelo para describir la intensidad de la radiación, el cual asume que un medio dispersante sufre simultáneamente absorción y dispersión, tal que, la cantidad  $k$  es el coeficiente molar del analito y  $s$  es el coeficiente de dispersión [48, 50], por lo tanto la reflectancia esta dada por la ecuación 15:

$$f(R_{\infty}) = \frac{1 - R_{\infty}^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \dots(15)$$

De forma práctica en lugar de la reflectancia difusa ( $R_{\infty}$ ), se usa la reflectancia relativa ( $R$ ), que es una relación entre la intensidad de la luz reflejada por la muestra y un estándar, por lo tanto la ecuación de Kubelka y Munk se escribe de la siguiente manera (ecuación 16):

$$f(R) = \frac{1 - R^2}{2R} = \frac{k}{s} \dots(16)$$

Donde la cantidad  $k$  está relacionada con la absorptividad molar  $\varepsilon$  y la concentración molar del analito  $c$  de la siguiente forma:

$$k = 2.303\varepsilon c \dots(17)$$

Los espectros de DRS de UV-Vis, permiten obtener información sobre la coordinación y dispersión de las especies oxidadas presentes en el catalizador ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ).

A cada especie oxidada le corresponden bandas específicas en el espectro de absorción, que cambian su posición e intensidad con cambios en la dispersión y estado de coordinación del metal.

T. Klimova y L. Lizama [51, 52], reportan que la banda de absorción del Mo tetraédrico aparece en el intervalo entre 260 y 280 nm y la del Mo octaédrico entre 300 y 320 nm; mientras tanto, el W tetraédrico presenta una banda de absorción en 275 nm y el W octaédrico se absorbe entre 250 y 340 nm [50].

La energía de borde es un parámetro muy importante que permite conocer las posibles estructuras metálicas presentes en una muestra sólida. Para encontrar la

energía de borde es necesario trazar una línea que se ajuste a la zona de baja energía de la grafica de  $[f(R) \cdot E]^2$  contra E (energía de fotón incidente) [53], el valor de la energía de borde se encuentra cuando la línea intercepta el eje de las abscisas (E). La energía de fotón incidente se calcula con la ecuación 18:

$$E = h \frac{c}{\lambda} \dots(18)$$

Donde:

$h$  = constante de Plank ( $4.135732 \times 10^{-15}$  eV s)

$c$  = velocidad de la luz en el vacío ( $2.99792 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>)

$\lambda$  = longitud de onda (m)

Las energías de borde características de cada fase cristalina del Mo se representan en la Figura 4.8.

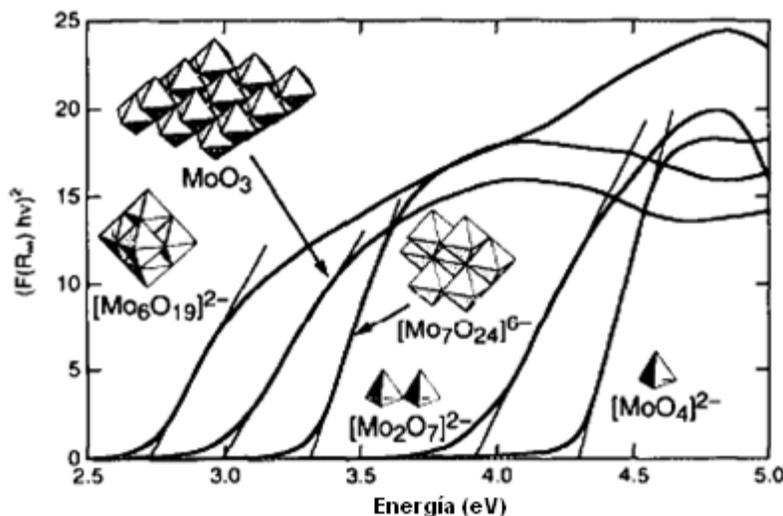


Figura 4.8. Bandas de adsorción de las fases cristalinas del Mo [53].

Antes de realizar la caracterización de los materiales por DRS UV-Vis., la muestra fue pulverizada en un mortero de ágata. Las pruebas de DRS UV-Vis se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis modelo Cary 100 de la compañía Varian (Figura 4.9), usando como referencia politetrafluoroetileno.



*Figura 4.9. Espectrofotómetro, Cary 100.*

### ***Reducción a temperatura programada (TPR)***

La reducción a temperatura programada es una técnica muy útil para la caracterización de catalizadores sólidos, ya que permite conocer el grado de reducción de las especies metálicas presentes y la forma en que se coordinan sus respectivos óxidos.

En un análisis de reducción a temperatura programada (TPR), un precursor catalítico en su estado oxidado, se sometió a una mezcla de gases con propiedades reductoras (generalmente H<sub>2</sub> diluido en algún gas inerte); mientras tanto, la temperatura se va incrementando de forma programada.

El experimento permite monitorear la composición de la mezcla gaseosa; con lo cual, se puede determinar el total del hidrógeno consumido durante la reducción de la muestra, el grado de reducción de la muestra y a que temperatura ocurre la reacción. Para determinar la composición de la mezcla gaseosa se utiliza un detector de conductividad térmica (TCD) [48, 54].

El grado de reducción ( $\alpha$ ) de la muestra es una relación entre el consumo de H<sub>2</sub> experimental y el consumo de H<sub>2</sub> teórico [48, 55], y se representa mediante la ecuación 19:

$$\alpha = \frac{\text{consumo experimental de } H_2}{\text{consumo teórico de } H_2} \dots (19)$$

Cabe mencionar que durante el desarrollo de este trabajo, se sintetizaron catalizadores con diferentes óxidos metálicos (como fases activas se utilizaron MoO<sub>3</sub> y WO<sub>3</sub>, como promotor se usó NiO). La reducción de los óxidos metálicos se lleva a cabo de la siguiente manera:



La reducción del WO<sub>3</sub> es más compleja que la del MoO<sub>3</sub>. El óxido de tungsteno presenta una etapa de reducción adicional, donde se forman las especies W<sup>5+</sup> (esta etapa de reducción aún no está estudiada completamente).

Antes de realizar la caracterización por TPR, se eliminó el agua de las muestras, llevándolas a 400 °C durante 3 horas, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Posteriormente, la muestra se colocó en un reactor de cuarzo y se le hizo pasar una corriente de 40 mL/min de la mezcla gaseosa (H<sub>2</sub> – Ar, al 10 % de H<sub>2</sub>) y se calentó de forma programada, con una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min, en un intervalo de temperatura de 20 °C a 1000 °C.

Para realizar el estudio de TPR se utilizó un equipo AutoChem II 2920 (Figura 4.10) de Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).



Figura 4.10. Equipo de TPR, AutoChem II 2920 [68].

### **Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)**

La HRTEM es una técnica que permite visualizar soportes y catalizadores mediante imágenes amplificadas. Con estas imágenes es posible realizar un análisis, de la estructura porosa de los soportes y de la morfología de la fase activa en la superficie de los catalizadores; es decir, el tamaño y el apilamiento de los cristales de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ . La importancia de la morfología de la fase sulfurada radica en la influencia que tiene sobre la actividad y selectividad de los catalizadores [57].

La interacción de un haz de electrones de alta energía con una muestra sólida genera una variedad de “señales”, las cuales dan información acerca de la naturaleza del sólido. En el caso de la microscopía electrónica de transmisión, se utiliza la información dada por los electrones transmitidos, ya sean dispersados elástica o inelásticamente, para formar una imagen de alta resolución [58, 59].

El microscopio electrónico está conformado por una fuente de electrones (un filamento de tungsteno calentado al vacío), una serie de lentes magnéticos y una pantalla fluorescente que emite luz cuando se perturba por los electrones. Toda la trayectoria de los electrones, de la fuente a la pantalla, se lleva a cabo en vacío y la muestra debe ser muy delgada para poder penetrarla.

El término alta resolución en microscopía se utiliza para designar trabajos que se basan en el uso de efectos de contraste de fase. Cuando la muestra analizada contiene especies cristalinas, mediante esta técnica se puede observar la estructura de la red y así poder observar la morfología de las sustancias.

Antes de realizar la caracterización por HRTEM, se sulfuraron los catalizadores (siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.3, referente a la “activación de los catalizadores”).

Una vez sulfurado el catalizador se dispersó en heptano (99.0% de pureza, Aldrich). Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón y se secó a temperatura ambiente, para posteriormente ser analizada con el microscopio. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico TEM 2010 JEOL a 200 kV con resolución de punto de 1.9 Å.

### **4.3 Evaluación de la actividad catalítica**

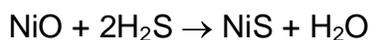
#### ***Activación de los catalizadores***

Antes de llevar a cabo las reacciones de hidrotratamiento, los catalizadores se sometieron a una sulfuración exsitu.

El procedimiento de sulfuración incluye pesar 0.15 g del catalizador, los cuales se colocaron en el plato poroso de un reactor de vidrio en forma de U, colocado en un

horno cerámico. A través del reactor se hizo pasar un flujo de 20 mL/min de N<sub>2</sub> y se calentó hasta 150 °C; después se cambió la alimentación de N<sub>2</sub> por una mezcla gaseosa de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15 % en mol de H<sub>2</sub>S) con un flujo de 15 mL/min y se calentó hasta 400 °C, se mantuvieron estas condiciones de operación durante 4 horas.

Posteriormente, se comienza a enfriar el reactor, llegando a 150 °C, nuevamente se cambió la alimentación de la mezcla gaseosa por N<sub>2</sub> con un flujo de 20 mL/min; éste flujo se mantuvo hasta llegar a la temperatura ambiente; finalmente, se aisló el reactor para evitar la oxidación del catalizador [27-29]. La activación de las diferentes especies presentes en los catalizadores, se lleva a cabo de la siguiente forma:



### ***Pruebas de actividad catalítica***

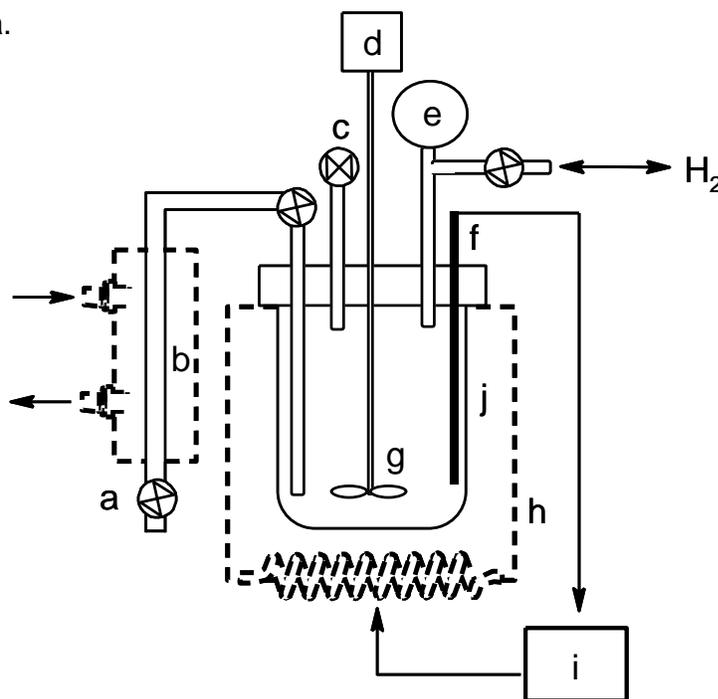
Para evaluar la actividad catalítica, se realizaron reacciones de HDS utilizando como disolvente n-hexadecano y como reactivos al DBT (1300 ppm de S) y 4,6-DMDBT (500 ppm de S), HDN con quinolina (300 ppm N) e HDA con naftaleno (16.6 mmol/L). En una primera etapa experimental se efectuaron cada una de las reacciones por separado; posteriormente, en una segunda etapa experimental se llevaron a cabo las reacciones simultáneas de HDS e HDN (DBT (1300 ppm de S), 4,6-DMDBT (500 ppm de S) y quinolina (300 ppm de S), así como, de HDS e HDA (DBT (300 ppm de S), 4,6-DMDBT (500 ppm de S) y naftaleno (16.6 mmol/L)) (ver anexo 4).

Las pruebas de actividad catalítica, se llevaron a cabo en un reactor tipo Batch de alta presión marca Parr (Figura 4.11), en el que se depositaron los 0.15 gramos del catalizador previamente activado y 40 mL de la mezcla reaccionante,

posteriormente, el reactor se cerró, colocándole el manómetro y las abrazaderas de seguridad.

Una vez cerrado el reactor, se procedió a desalojar el aire atrapado, presurizando el reactor a 20 atm con  $H_2$  y luego evacuándolo; finalmente se volvió a presurizar para dejarlo a 48 atm con  $H_2$ . Después de este procedimiento, el reactor se fijó en una base metálica, se le colocaron la mantilla de calentamiento, el agitador y el colector de muestras. Posteriormente, se comenzó a calentar hasta 300 °C y la presión se elevó a 68 atm, estas condiciones de operación se mantuvieron constantes durante las 8 horas de reacción.

Cuando se alcanzaron los 300 °C, se comenzó a tomar muestras, mismas que se analizaron en un cromatógrafo de gases con inyección automática las muestras se tomaron cada hora para las reacciones de HDS, para las reacciones de HDN, HDA y reacciones simultáneas se tomaron muestras cada 15 minutos durante la primera hora.



**Figura 4.11. Sistema de reacción: a) dispositivo para tomar muestras, b) chaqueta de enfriamiento con circulación de agua, c) válvula de seguridad, d) motor, e) manómetro, f) termopar, g) agitación, h) manta de calentamiento, i) control de temperatura, j) reactor [56].**

## Cromatografía de gases

La cromatografía de gases se basa en la distribución de una muestra entre dos fases. En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una fase móvil, la cual se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible y que se fija a una columna o a una superficie sólida. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en distintas zonas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente [48].

El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud, la cual es una columna no polar compuesta por metilsiloxano. El cromatógrafo de gases se trabajó a las siguientes condiciones: temperatura inicial del horno = 90 °C, temperatura final del horno = 200 °C, velocidad de calentamiento del horno = 20 °C/min, temperatura de inyección = 180 °C, temperatura del detector = 225 °C, flujo de aire = 400 mL/min, flujo de N<sub>2</sub> = 14 mL/min, flujo de H<sub>2</sub> = 40 mL/min, flujo de He = 1 mL/min y presión de la columna = 1.5 atm, el programa de temperatura del cromatógrafo se muestra en la Figura 4.12.

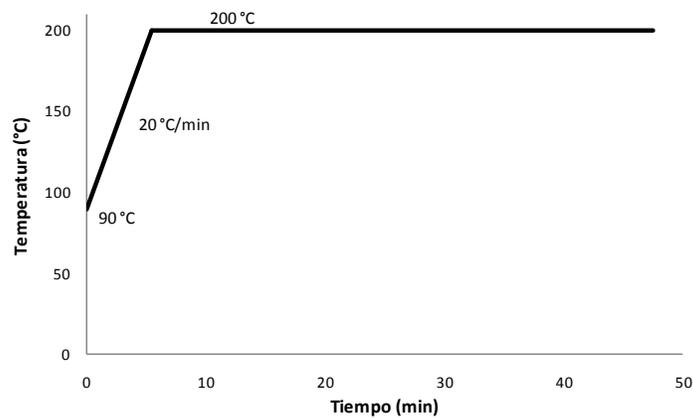


Figura 4.12. Programa de temperatura del cromatógrafo.

## 5.- Resultados

En este capítulo se muestran los resultados de las pruebas de caracterización efectuadas tanto a los soportes (SBA-15, ZrSBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), como a los catalizadores no promovidos (Mo/soporte y W/soporte) y promovidos (NiMo/soporte y NiW/soporte), así como, los resultados de las pruebas de actividad catalítica realizadas en las reacciones de hidrotratamiento.

### 5.1 Soportes

Se sintetizaron tres materiales sólidos, uno convencionalmente usado en los procesos de hidrotratamiento de las diferentes fracciones destiladas ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), un material mesoporoso de sílice (SBA-15) y otro que se originó al impregnar 25 % en peso de ZrO<sub>2</sub> al SBA-15 (ZrSBA-15). Sin embargo, como soportes de los catalizadores sólo se utilizaron la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el ZrSBA-15. A continuación, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de caracterización efectuadas a los soportes (fisisorción de N<sub>2</sub>, DRX, DRX de ángulos bajos y DRS en el UV-Vis).

#### 5.1.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

##### *Propiedades texturales*

En la Tabla 5.1 se muestran las propiedades texturales de los soportes, obtenidas por fisisorción de N<sub>2</sub>. Se observa claramente que los soportes de sílice mesoporosa [SBA-15 y ZrSBA-15] poseen mayor área y volumen de poros que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, los diámetros de poro de adsorción y desorción de los materiales tipo SBA-15, son más pequeños que los de la alúmina.

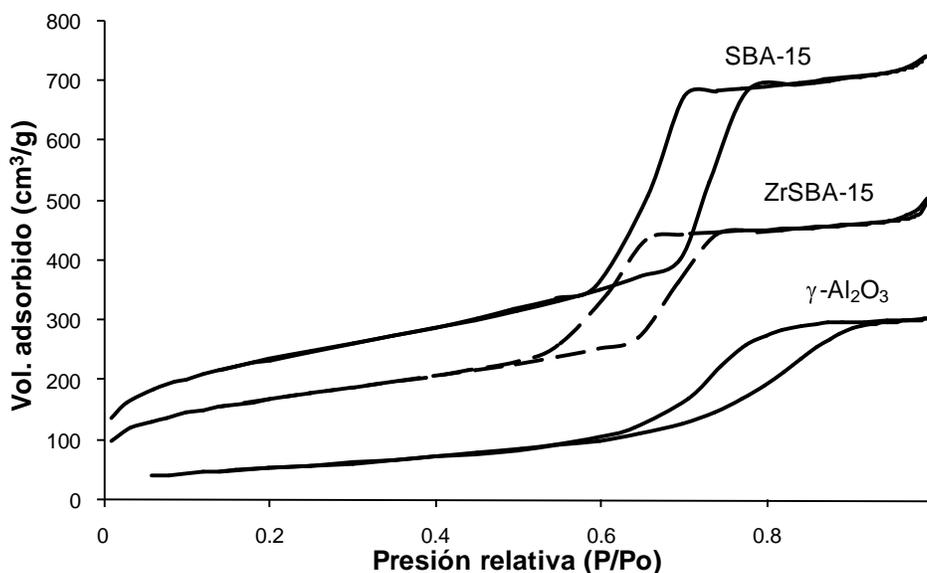
Tabla 5.1. Propiedades texturales de los soportes.

Soporte	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\mu}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{P}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\mu}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{ads.}}$ (Å)	$D_{\text{des.}}$ (Å)
SBA-15	843	131	1.13	0.05	70	62
ZrSBA-15	605	108	0.73	0.04	60	54
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	196	----	0.47	----	103	68

Por otra parte, comparando las propiedades texturales del SBA-15 y la ZrSBA-15, se observa que al modificar el soporte de SBA-15 con  $\text{ZrO}_2$  se obtiene un material (ZrSBA-15) con propiedades texturales menores a las del material de origen (SBA-15), dicha disminución en las propiedades texturales puede deberse, por un lado, al aumento de la densidad del material debido a la incorporación de zirconia, y por otro, a que la  $\text{ZrO}_2$  se ha introducido en los poros del soporte provocando la disminución del volumen y el diámetro de los poros y por consecuencia la disminución del área superficial.

### Isotermas de fisisorción de $\text{N}_2$

Las isotermas de fisisorción de  $\text{N}_2$  en los soportes se muestran en la Figura 5.1.

Figura 5.1. Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  en los soportes.

En la Figura 5.1, se observa que el SBA-15 fue el soporte que adsorbió una mayor cantidad de  $N_2$ . También se observa el efecto de la introducción de la  $ZrO_2$  en los poros del SBA-15, ya que al presentar un menor volumen y diámetro de poros la cantidad de  $N_2$  adsorbido por el soporte de ZrSBA-15 es menor en comparación con la adsorbida por el SBA-15. Sin embargo, la forma de la isoterma se conservó después de la incorporación de  $ZrO_2$ .

El material que adsorbió el menor volumen de  $N_2$ , fue la  $\gamma-Al_2O_3$ . Estos resultados son consistentes con las propiedades texturales, ya que el soporte que puede adsorber una mayor cantidad de  $N_2$ , resulta ser el que tiene un área mayor y viceversa.

Como ya se había mencionado, a pesar de la diferencia del volumen de  $N_2$  adsorbido, las isotermas de fisisorción de  $N_2$  de la ZrSBA-15 y el SBA-15 son similares entre sí y ambas se ajustan al tipo IV de la clasificación de la IUPAC [45, 46]; lo cual es característico de los sólidos mesoporosos, que tienen un diámetro de poro entre 20 y 500 Å. Esto se puede comprobar fácilmente observando los diámetros de poro reportados en la Tabla 5.1. Además, la forma de las isotermas hace referencia a un ciclo de histéresis del tipo H1 que indica que los soportes tienen poros cilíndricos, de forma y tamaño uniforme.

Por otra parte, la isoterma de fisisorción de  $N_2$  de la  $\gamma-Al_2O_3$ , muestra la forma característica de este soporte (isoterma de tipo IV con la histéresis del tipo H4) lo que indica que es un material mesoporoso sin una forma definida de sus poros [45].

En la Figura 5.2 se muestran las distribuciones del volumen de poros por diámetro de los soportes. Estas distribuciones fueron construidas a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno. Para el SBA-15 se observa una distribución de poros uniforme ya que se aprecia un solo pico en el intervalo de 60 a 92 Å, mientras tanto, para el ZrBA-15 se observa un claro corrimiento a diámetros de poros

menores, lo cual indica que la  $ZrO_2$  se ha introducido en los poros del SBA-15 sin afectar la estructura porosa de SBA-15 ya que se sigue obteniendo un solo pico bien definido. Por otra parte, el soporte de  $\gamma-Al_2O_3$  no presenta una distribución homogénea de sus poros ya que se obtiene una señal ancha y poco definida, en la cual se aprecia que la  $\gamma-Al_2O_3$  tiene poros con diferentes diámetros que van de 15 a 115 Å. Cabe señalar que los valores de diámetro de adsorción reportados en la Tabla 5.1 corresponden a los valores máximos obtenidos de la Figura 5.2.

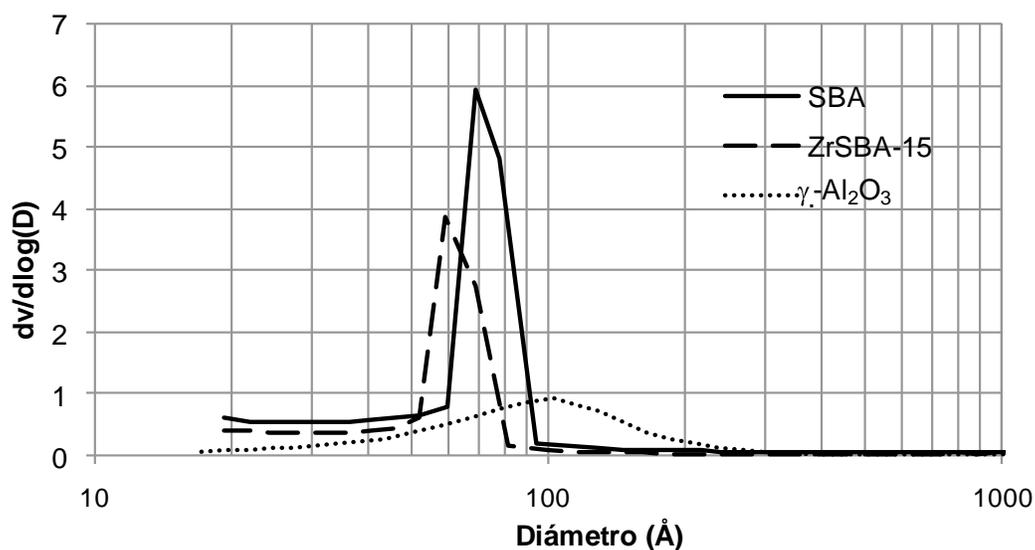
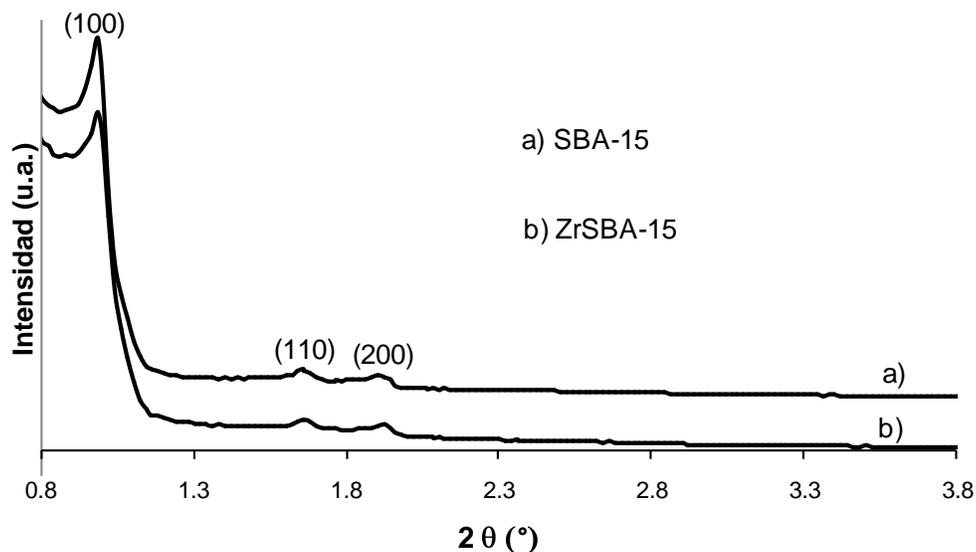


Figura 5.2. Distribución de volumen de poro por diámetro para los soportes usados.

### 5.1.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos

Los difractogramas de ángulos bajos de los soportes SBA-15 y ZrSBA-15 se muestran en la Figura 5.3.



**Figura 5.3. DRX de ángulos bajos de los soportes SBA-15 y ZrSBA-15.**

En la Figura 5.3, se aprecian las reflexiones correspondientes a los planos (100), (110) y (200). Estas reflexiones están asociadas a una estructura de poros con ordenamiento hexagonal [59, 60, 61]. Cabe mencionar que el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no muestra alguna señal en el intervalo  $2\theta$  de 0.8 a 3.8 °, ya que no presenta un arreglo ordenado de sus poros.

Como se había mencionado en el capítulo anterior, el espesor de pared de los materiales de la familia SBA-15, se puede obtener a través de una combinación de los resultados de difracción de rayos X y fisisorción de  $\text{N}_2$  ( $D_{\text{ads}}$ ) [48, 62]. En la Tabla 5.2 se muestran los valores del espesor de pared ( $\delta$ ) de los soportes mesoestructurados.

**Tabla 5.2. Características estructurales de los soportes de sílice mesoporosa.**

Soporte	$d_{100}$ (Å)	$a_0$ (Å)	$\delta$ (Å)
SBA-15	90	104	34
ZrSBA-15	90	104	44

Como se puede apreciar en la Tabla 5.2, el espesor de pared del SBA-15 es menor que el del ZrSBA-15, esto se debe a que al impregnar la zirconia en el SBA-15, la mayor parte de la zirconia se deposita en el interior de sus poros, propiciando el incremento en el espesor de la pared. Este resultado se confirma con los resultados obtenidos por la prueba de fisisorción de  $N_2$ .

### 5.1.3 Difracción de rayos X

En la Figura 5.4 se muestran los difractogramas de los soportes de sílice mesoporosa y  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

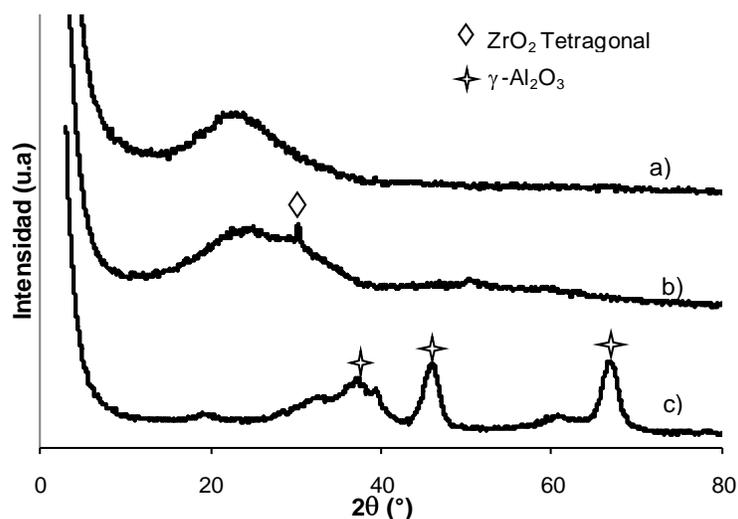


Figura 5.4. DRX de los soportes: a) SBA-15, b) ZrSBA-15 y c)  $\gamma$ - $Al_2O_3$

En la Figura 5.4, se puede observar que en el difractograma de polvos del soporte de SBA-15 puro, no se presenta ninguna reflexión con la excepción de una señal ancha en el intervalo  $2\theta$  de 15 a 35  $^\circ$ , ya que es un material formado por sílice amorfa [61, 62].

Por otra parte, al observar el difractograma del soporte ZrSBA-15, se aprecian una señal de baja intensidad en 30.5  $^\circ$  en la escala  $2\theta$  que corresponde a la fase tetragonal de  $ZrO_2$  ( $\diamond$ , tarjeta JCPDS 42-1164, ver anexo 7), lo cual indica que la

zirconia se ha dispersado muy bien en el SBA-15 y solo una pequeña fracción de zirconia depositada se aglomeró en la superficie externa de las partículas de SBA-15.

También se puede observar que el difractograma de rayos X de polvos obtenido para la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la posición de sus reflexiones son características de un material de esta naturaleza (✦, tarjeta JCPDS 29-63, ver anexo 7).

#### 5.1.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

La Figura 5.5 muestra los espectros de reflectancia difusa en el UV-Visible de los soportes SBA-15 y ZrSBA-15. En esta Figura se aprecia que el soporte ZrSBA-15 presenta una banda de absorción en el intervalo de 200 a 235 nm y le corresponde una energía de borde ( $E_g$ ) de 5.64 eV (ver anexo 5). Este valor es más alto que el reportado en la bibliografía para la ZrO<sub>2</sub> pura (5.2 eV) [63]. Este aumento de energía de borde de absorción, se debe a que la zirconia se encuentra bien dispersa sobre el SBA-15 [64].

Como se observa en la Figura 5.5, el espectro del SBA-15 no muestra alguna banda de absorción, esto se debe a que al igual que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el SBA-15 es un material aislante.

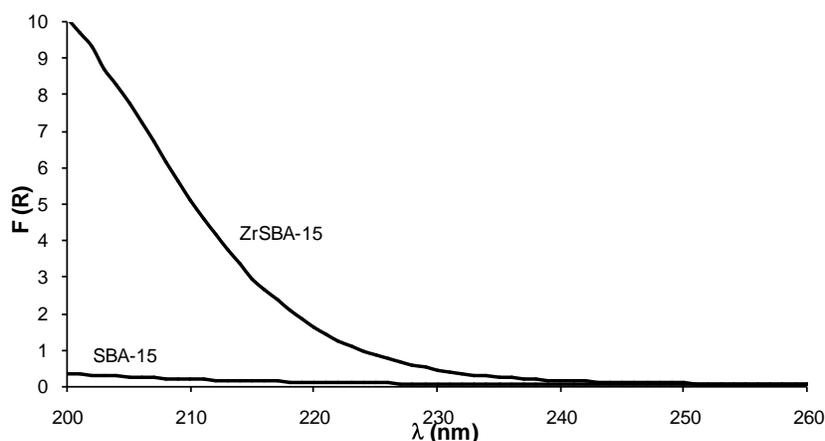


Figura 5.5. Espectros de reflectancia difusa UV-Visible de los soportes.

## 5.2 Caracterización de los catalizadores

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones efectuadas a los catalizadores no promovidos (Mo y W) y promovidos (NiMo y NiW) soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrSBA-15.

### 5.2.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

#### *Propiedades texturales*

En la Tabla 5.3 se muestran las propiedades texturales de los catalizadores de Mo, W, NiMo y NiW obtenidas por fisisorción de N<sub>2</sub>. Cabe mencionar que los catalizadores fueron soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó ZrSBA-15, según sea el caso.

**Tabla 5.3. Propiedades texturales de los catalizadores no promovidos y promovidos.**

Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>μ</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>μ</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>ads.</sub> (Å)	D <sub>des.</sub> (Å)
<i>Catalizadores no promovidos:</i>						
Mo/ZrSBA-15	413	56	0.53	0.02	61	45
W/ZrSBA-15	438	69	0.54	0.03	61	50
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	191	----	0.39	----	102	69
W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	171	----	0.36	----	91	63
<i>Catalizadores promovidos:</i>						
NiMo/ZrSBA-15	387	37	0.53	0.01	60	48
NiW/ZrSBA-15	396	47	0.51	0.02	61	48
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	184	----	0.37	----	97	62
NiW/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	169	----	0.35	----	90	62

Comparando las Tablas 5.1 y 5.3, se observa que las propiedades texturales de los soportes (ZrSBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Tabla 5.1)) son superiores a las de los materiales impregnados con los metales Mo y W (ver Tabla 5.3) y también con respecto a los catalizadores impregnados y promovidos (ver Tabla 5.3). Esta disminución en las propiedades texturales de los materiales, es provocada, tanto por la impregnación de las fases activas como del promotor, ya que en cada una de estas etapas de la síntesis del catalizador, los metales se introducen en los poros de soporte y pueden provocar su obstrucción o taponamiento [64]. Por otro lado, hay que considerar que la impregnación de Mo(W) y Ni resulta en el incremento de la densidad del material (en 18 y 30% en caso de catalizadores de NiMo y NiW, respectivamente), lo que también resulta en la disminución de las características específicas de catalizadores.

Los resultados muestran que, la reducción de las propiedades texturales de los *catalizadores no promovidos* soportados en ZrSBA-15 (aproximadamente 28 %), fue mayor a la observada en los *catalizadores no promovidos* soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aproximadamente 8 %).

Como se puede observar en la Tabla 5.3, las propiedades texturales de los *catalizadores promovidos* (NiMo ó NiW) disminuyeron después de adicionar Ni, como consecuencia de la introducción del metal en los poros del catalizador, aunque en este caso la disminución es menos drástica (aproximadamente, 8 % para los catalizadores soportados en ZrSBA-15 y 2 % para los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ya que la cantidad del promotor (NiO) impregnada es de solamente 3 % en peso.

### ***Isotermas de fisisorción de N<sub>2</sub>***

Las isotermas de fisisorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores soportados en ZrSBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestran en las Figuras 5.6 y 5.7, respectivamente.

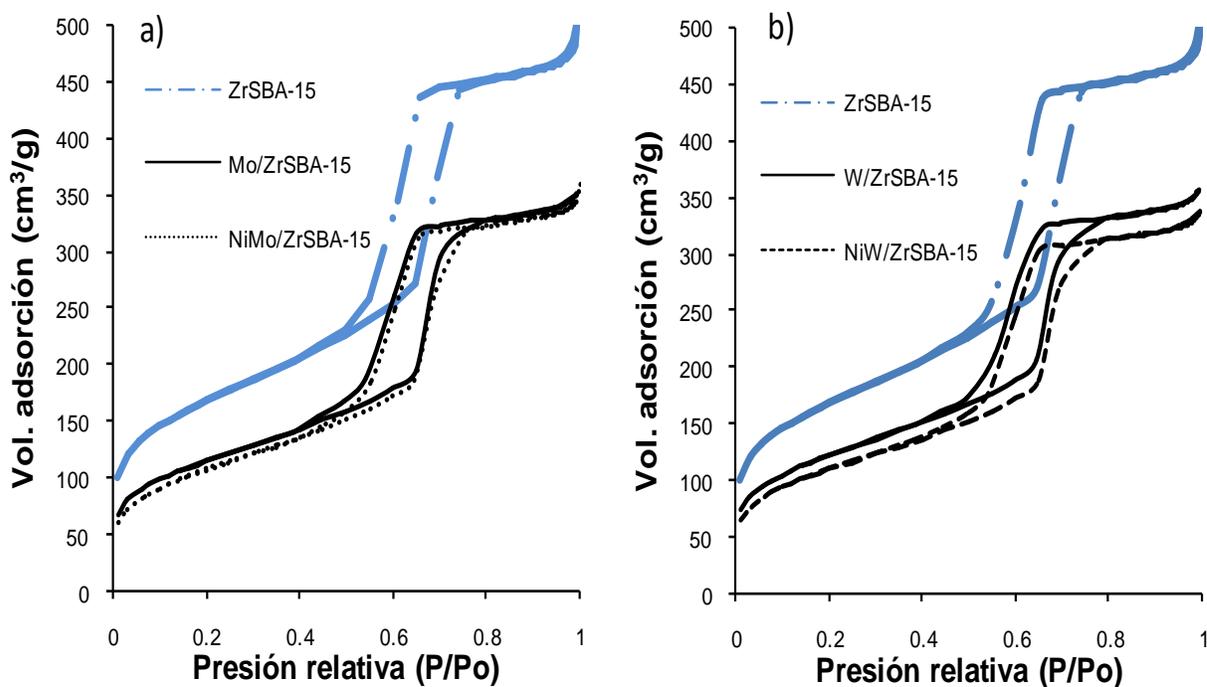


Figura 5.6. Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los catalizadores soportados en ZrSBA-15: a) Mo y NiMo, b) W y NiW .

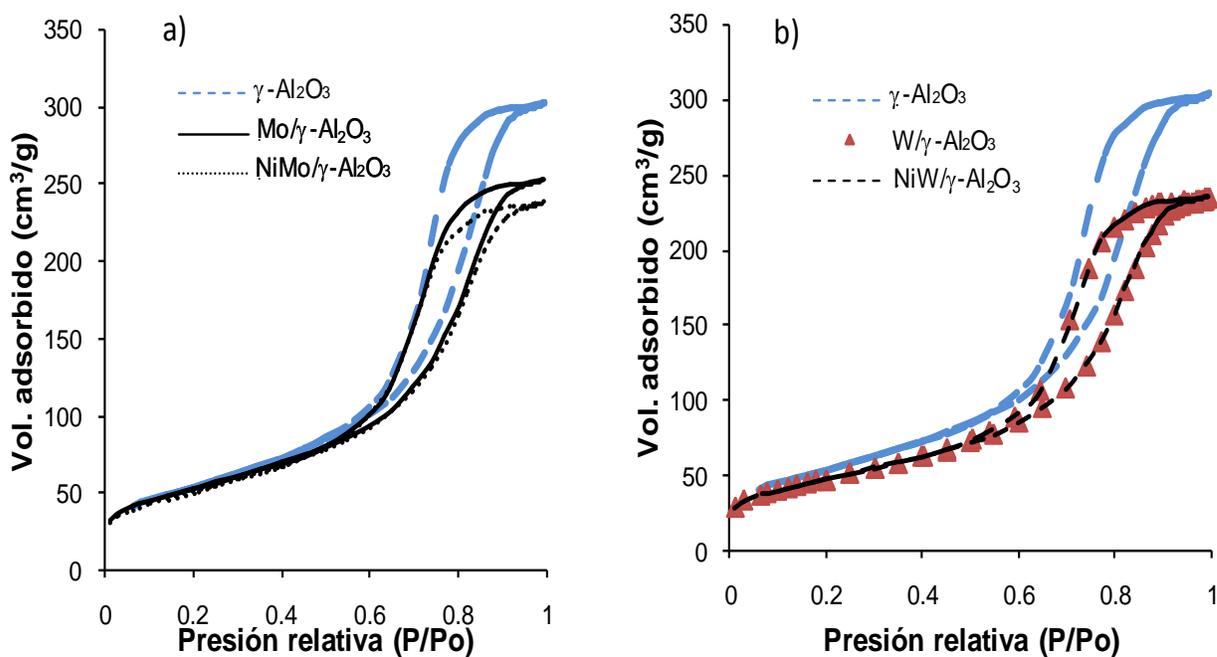
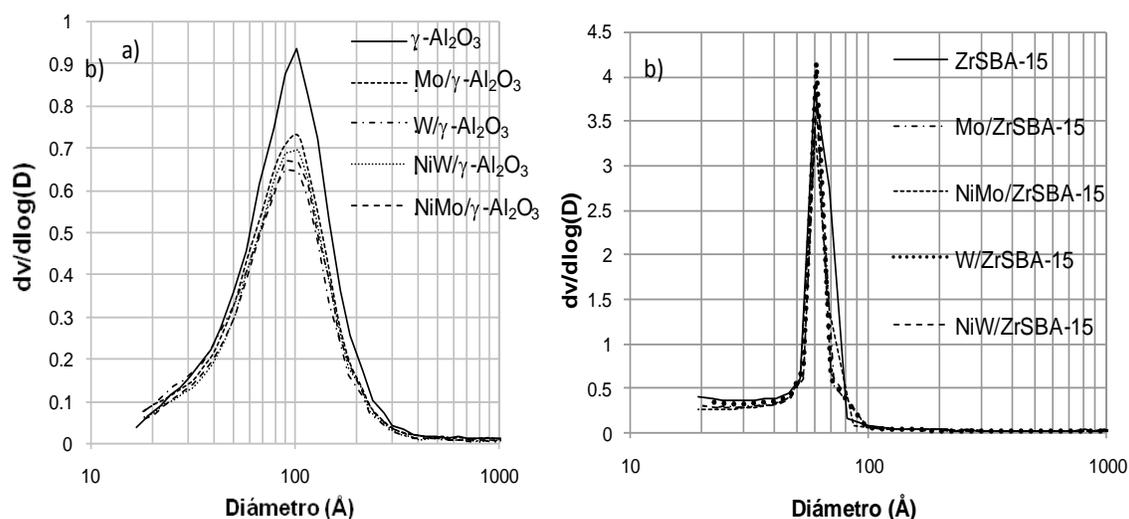


Figura 5.7. Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : a) Mo y NiMo, b) W y NiW .

Como se observa en la Figura 5.6, los catalizadores soportados en ZrSBA-15 conservan la forma de la isoterma de fisisorción de  $N_2$  del soporte, ajustándose al Tipo IV de clasificación de la IUPAC y la forma de su histéresis es del Tipo H1. Esto indica que la incorporación de metales (Mo, W y Ni) al soporte ZrSBA-15, no afectó significativamente las principales características de su sistema poroso, no obstante que el volumen adsorbido de  $N_2$  por estos catalizadores es menor que el del soporte que les dio origen.

Las isotermas de fisisorción de  $N_2$  de los catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figura 5.7) muestran un comportamiento similar, ya que mantienen la forma de la isoterma del soporte y adsorbieron un menor volumen de  $N_2$  que el adsorbido por el soporte.

En la Figura 5.8 se observa la distribución del volumen de poro por diámetro de los catalizadores no promovidos (Mo y W) y promovidos (NiMo y NiW) soportados en a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y b) ZrSBA-15.



**Figura 5.8. Distribución del volumen de poro por diámetro de los catalizadores no promovidos (Mo y W) y promovidos (NiMo y NiW) soportados en a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y b) ZrSBA-15**

Como se observa en la Figura 5.8, la impregnación de las diferentes especies metálicas ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{NiO}$ ), prácticamente no afecta la distribución de los poros de los soportes, es decir, para los catalizadores soportados en ZrSBA-15 (indiferentemente del óxido metálico impregnado) se aprecia un solo pico bien definido y estrecho en un intervalo de 50 a 80 Å, por lo que al impregnar las diferentes especies metálicas en este soporte se tienen poros homogéneos. Un comportamiento similar se observa al impregnar los diferentes óxidos metálicos ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{NiO}$ ) en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  donde tampoco se nota una afectación significativa en las curvas de distribución de volumen de poros por diámetros. Sin embargo, se siguen teniendo poros sin una distribución homogénea ya que se obtienen señales anchas y poco definidas.

### 5.2.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos

Los difractogramas de ángulos bajos de los catalizadores soportados en ZrSBA-15 se muestran en la Figura 5.9.

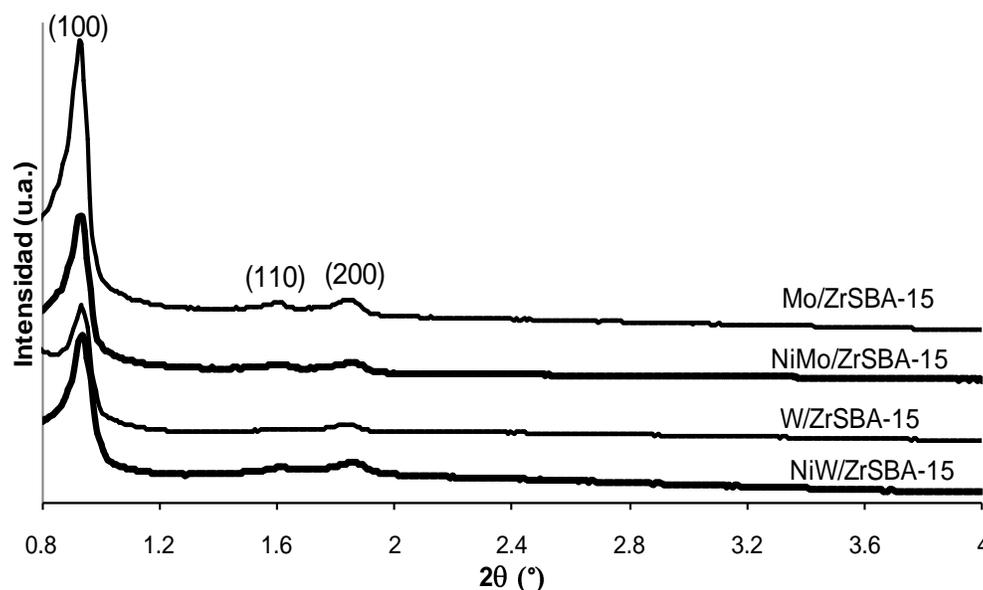


Figura 5.9. DRX de ángulos bajos de los catalizadores de Mo y W soportados en ZrSBA-15.

En los difractogramas de ángulos bajos de los catalizadores soportados en ZrSBA-15 (Figura 5.9), se aprecian las reflexiones correspondientes a los planos (100), (110) y (200). Sin embargo, las señales de los planos (110) y (200) son menos intensas que las emitidas por el soporte de SBA-15 (ver Figura 5.3), lo que indica que el arreglo de los poros se ha visto afectado por la impregnación de la  $ZrO_2$ , las fases activas (Mo y W) y el promotor (Ni), ya que los metales se introducen en los poros del SBA-15 y provocan la deformación del arreglo de los poros del soporte. Por otro lado, es conocido que los metales Mo y W, son fuertes absorbedores de los rayos X, lo que también puede ser la razón de la disminución en la intensidad de las señales en la Figura 5.9.

Para los *catalizadores promovidos*, las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) son más intensas en el catalizador de NiMo/ZrSBA-15, esto significa que el grado de ordenamiento de los poros del catalizador de NiW/ZrSBA-15 fue el más afectado por la incorporación de W y Ni, aunque, la adición del NiO no tuvo un impacto considerable en el arreglo de los poros.

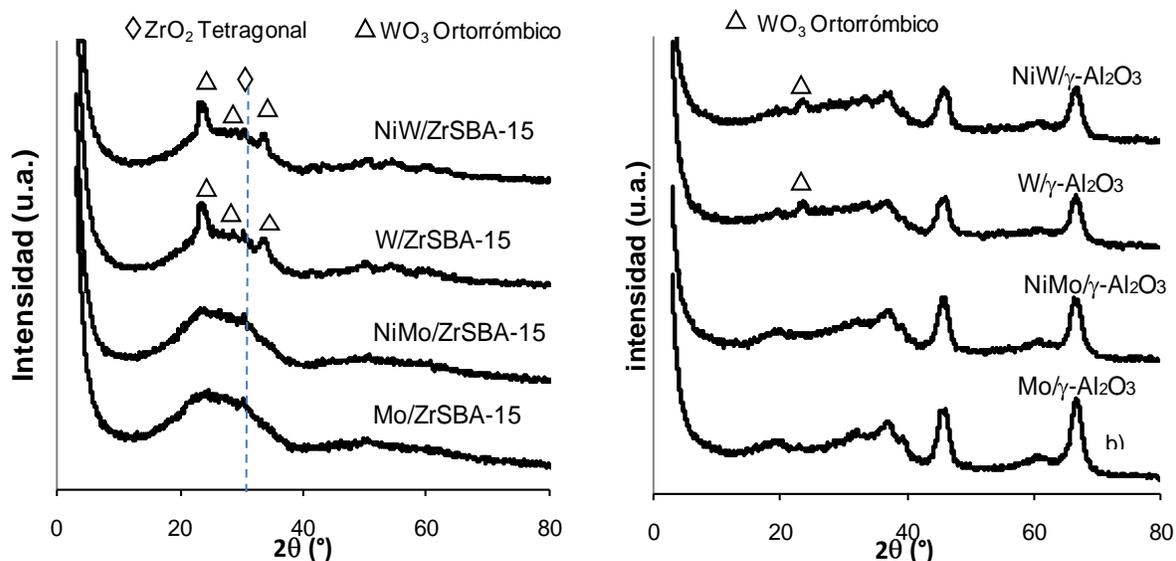
En la Tabla 5.4 se presentan los valores del espesor de pared de los catalizadores soportados en ZrSBA-15. La comparación de los valores obtenidos para los catalizadores contra el espesor de pared del soporte de ZrSBA-15 (44 Å), hace notar que las paredes de los catalizadores son ligeramente más gruesas que las del soporte. Por lo tanto, estos resultados confirman que tanto las fases activas como el promotor se introdujeron en los poros del soporte recubriendo sus paredes.

**Tabla 5.4. Características estructurales de los catalizadores no promovidos y promovidos soportados en ZrSBA-15.**

Material	$d_{100}$ (Å)	$a_0$ (Å)	$D_{ads}$ (Å)	$\delta$ (Å)
<i>Catalizadores no promovidos:</i>				
Mo/ZrSBA-15	92	106	61	45
W/ZrSBA-15	93	107	61	46
<i>Catalizadores promovidos:</i>				
NiMo/ZrSBA-15	92	106	60	45
NiW/ZrSBA-15	94	108	61	47

### 5.2.3 Difracción de rayos X

En la Figura 5.10 se muestran los difractogramas (DRX) de los catalizadores de Mo, W, NiMo y NiW.



**Figura 5.10. DRX de los catalizadores soportados en ZrSBA-15 y  $\gamma$ -alumina.**

Como se puede observar en la Figura 5.10, los difractogramas de polvos de los catalizadores de Mo, no presentan alguna señal correspondiente al  $\text{MoO}_3$  en alguna de sus fases cristalinas, lo que indica que el  $\text{MoO}_3$  se dispersó muy bien sobre la superficie de los dos soportes. Mientras tanto, para los catalizadores de W se pueden apreciar reflexiones características del  $\text{WO}_3$  ortorrómbico ( $\Delta$ , tarjeta JCPDS 20-1324, ver anexo 7). Cabe mencionar que para utilizar las tarjetas de JCPDS, las señales de los máximos de los difractogramas (las cuales se encuentran en grados de la escala  $2\theta$ ) se deben calcular como distancia interplanar ( $\text{\AA}$ ) con la ley de Bragg (ecuación 12), dichos valores se comparan con los reportados en las tarjetas de JCPDS y deben corresponder a las señales más intensas.

También se puede observar que los catalizadores de NiMo no presentan señales de  $\text{MoO}_3$  cristalino, en cambio, para los catalizadores de NiW se siguen observando las señales correspondientes al  $\text{WO}_3$  ortorrómbico ( $\Delta$ , tarjeta JCPDS 20-1324, ver anexo 7).

El hecho de que en los difractogramas de los catalizadores de NiMo no se presente alguna señal correspondiente al  $\text{MoO}_3$ , significa que éste se ha dispersado muy bien sobre la superficie de los catalizadores y que el tamaño de los cristales de  $\text{MoO}_3$  es menor a  $50 \text{\AA}$ . Además en ninguno de los catalizadores se detecta la presencia de NiO cristalino.

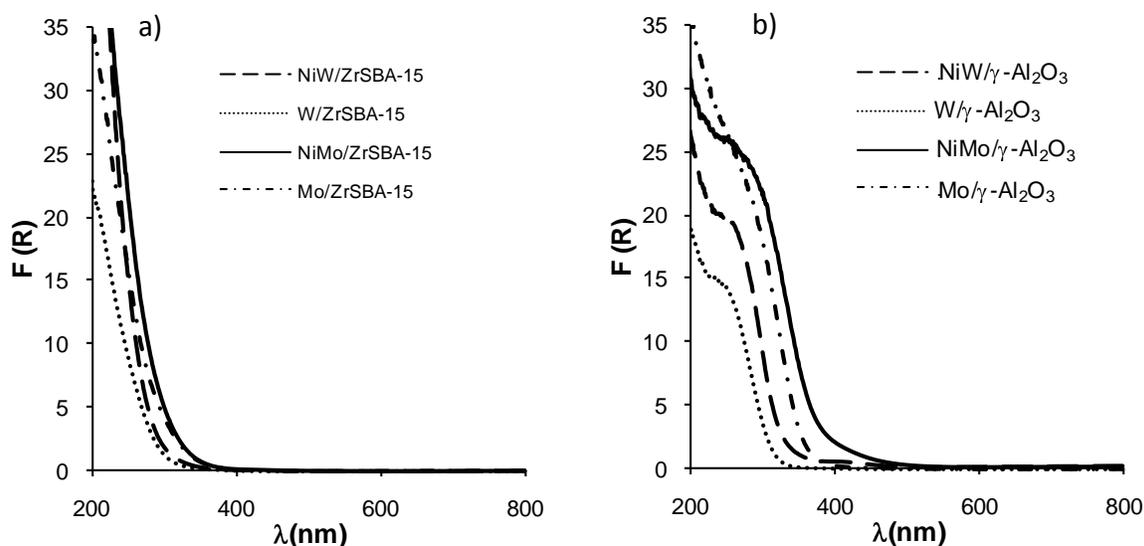
#### **5.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa en el UV-Vis**

A continuación se muestran los espectros de reflectancia difusa en el UV-Visible de los catalizadores *no promovidos* y *promovidos*.

En la Figura 5.11, se observa que los catalizadores de Mo soportados en ZrSBA-15 y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , presentan la absorción en el intervalo de 200 a 380 nm. Las energías

de borde de absorción calculadas para los catalizadores de Mo fueron de 3.5 eV para el catalizador Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 3.8 eV para el catalizador de Mo/ZrSBA-15. Estos valores muestran que el soporte que dispersó mejor a las diferentes especies de Mo fue el de ZrSBA-15 [65].

Para los catalizadores de W (ver Figura 5.11), se observa la absorción entre 200 y 330 nm, además, se observa una tendencia similar a la presentada por los catalizadores de Mo, es decir que el soporte que dispersa mejor al W es el de ZrSBA-15, ya que el valor de la energía de borde del catalizador de W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de 3.9 eV y para el catalizador de W/ZrSBA-15 el valor de energía de borde es de 4.2 eV, esto es, que el material se encuentra más disperso en W/ZrSBA-15 que en W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [53].



**Figura 5.11. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores.**

Como se puede observar, después de haber impregnado el NiO en los catalizadores de Mo y W soportados en alúmina, las bandas de absorción sufrieron un corrimiento a longitudes de onda mayores. Ya que la adición de Ni promueve la formación de especies de Mo (W) en coordinación octaédricas las cuales son más fáciles de reducir, tal y como lo demuestran los resultados de reducción a temperatura programada.

Los valores calculados de energía de borde de los catalizadores de NiMo y NiW se muestran en la Tabla 5.5.

**Tabla 5.5. Energía de borde de los catalizadores de NiMo y NiW.**

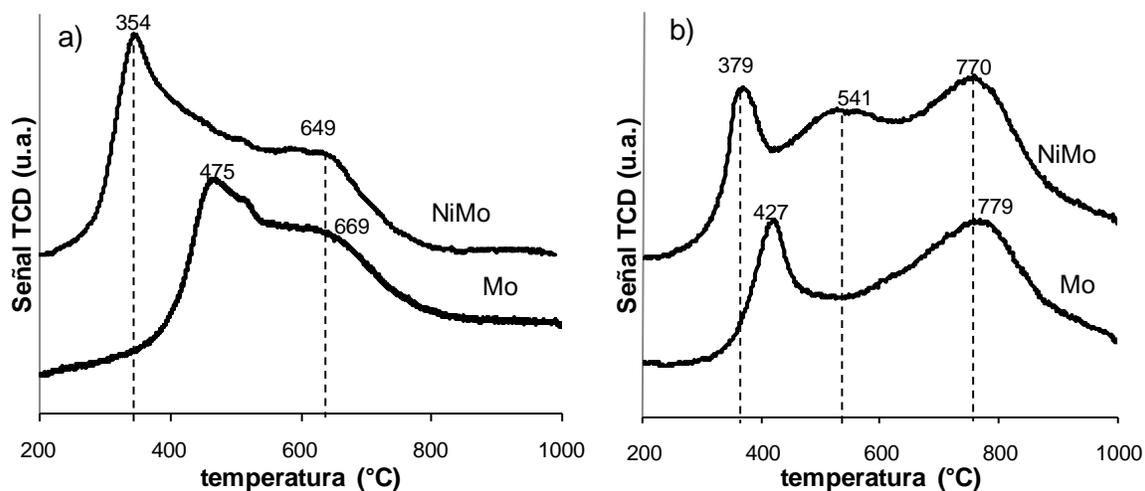
Catalizador	Energía de borde (eV)
NiMo/ZrSBA-15	3.6
NiW/ZrSBA-15	4.0
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3
NiW/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8

La energía de borde de los catalizadores *promovidos*, es menor a la de los catalizadores *sin promover*, debido a la formación de las especies aglomeradas de Mo y W. También se observa que la energía de borde de los catalizadores soportados en ZrSBA-15 es mayor que la de los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que significa que el soporte de sílice mesoporosa con zirconia dispersó mejor a las diferentes especies metálicas presentes en los catalizadores.

### 5.2.5 Reducción a temperatura programada

Los termogramas de reducción de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en ZrSBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presentan en las Figuras 5.12. a) y 5.12 b), respectivamente.

Para los catalizadores de W y NiW soportados en ZrSBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los termogramas se presentan en las Figuras 5.13 a) y 5.13 b).

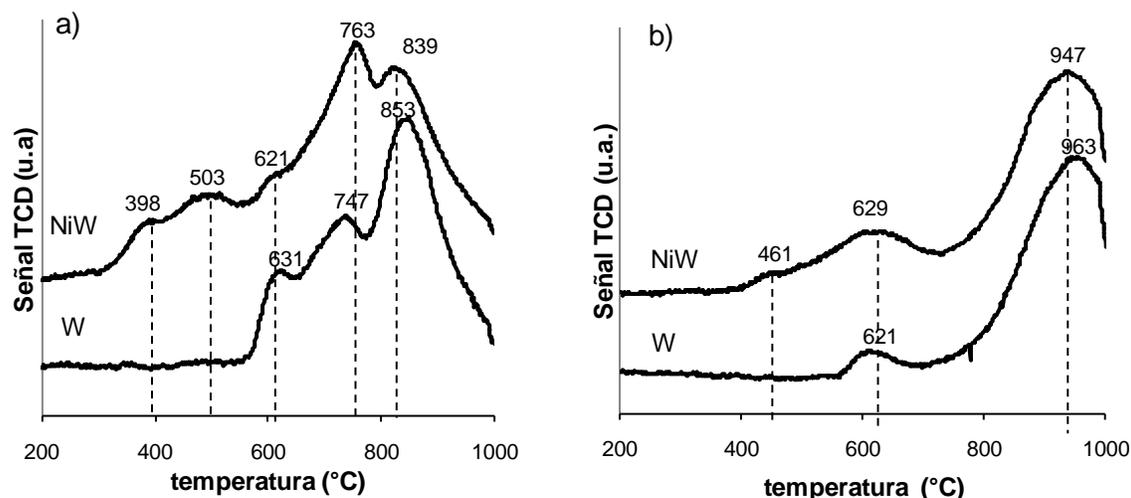


**Figura 5.12. Termogramas de reducción de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en ZrSBA-15 (a) y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b).**

El catalizador de Mo/ZrSBA-15 presenta dos picos de reducción, el primero con un máximo en 475 °C y el segundo en 669 °C. De acuerdo a la literatura [51, 66], el primer pico corresponde a la primera etapa de reducción de las especies de Mo en coordinación octaédrica dispersa (de Mo<sup>6+</sup> a Mo<sup>4+</sup>), con una baja interacción con el soporte. Como se puede observar, el termograma del Mo/ZrSBA-15 después de 550 °C, presenta claramente un hombro que se puede asignar a la primera etapa de reducción de las especies de Mo octaédricas más aglomeradas, que van desde Mo octaédrico polimérico (de 500 a 580 °C), MoO<sub>3</sub> cristalino (580 a 630 °C) y a la segunda etapa de reducción del Mo octaédrico (de Mo<sup>4+</sup> a Mo<sup>0</sup>).

El catalizador de Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también presenta dos picos, el primero con un máximo en 427 °C y el segundo en 779 °C. De acuerdo a la literatura [51, 66], el primer pico corresponde a la primera etapa de reducción de las especies de Mo en coordinación octaédrica y el segundo pico se relaciona a la primera etapa de reducción del Mo<sup>6+</sup> en coordinación tetraédrica que interacciona fuertemente con el soporte.

Los termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo soportados en ambos materiales (ZrSBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presentan un corrimiento de los máximos a menores temperaturas. Esto puede atribuirse al efecto del NiO en la dispersión de las especies de Mo, en particular de las especies de Mo octaédrico. En el termograma del catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, también aparece un tercer máximo en 541 °C el cual está asociado a la reducción de las especies aglomeradas de Mo octaédrico polimérico.



**Figura 5.13. Termogramas de reducción de los catalizadores de W y NiW soportados en ZrSBA-15 (a) y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b).**

Para el caso de los catalizadores de W y NiW, la asignación de los picos correspondientes a cada una de las especies de W es más difícil, que para los catalizadores de Mo, debido a la presencia de un etapa adicional de reducción donde se forman las especies de W<sup>5+</sup> (esta etapa de reducción aún no está bien estudiada).

Algunos autores [67] mencionan que el óxido de tungsteno puro presenta un esquema de reacción en cuatro etapas, dichas etapas son: WO<sub>3</sub> → WO<sub>3-x</sub> → WO<sub>2</sub> → W, en donde 0 < x < 3 y dependiendo de las condiciones de reducción puede corresponder a una gran 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>, entre otros).

El catalizador de W/ZrSBA-15 presenta tres picos, el primero con un máximo en 631 °C este pico se relaciona con la primera etapa de reducción del WO<sub>3</sub> octaédrico aglomerado, el segundo pico con un máximo en 747 °C corresponde al WO<sub>3</sub> cristalino que se puede apreciar en los difractogramas de DRX de polvos y el último, con un máximo en 853 °C se relaciona a la primera etapa de reducción del WO<sub>3</sub> tetraédrico.

Para el catalizador de W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sólo se observan dos picos con máximos en 621 y 963 °C, el primer pico corresponde a la primera etapa de reducción del WO<sub>3</sub> octaédrico y el segundo pico se relaciona a la primera etapa de reducción del WO<sub>3</sub> tetraédrico.

Los catalizadores de NiW (NiW/ZrSBA-15 y NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), muestran la presencia de especies que se reducen a temperaturas más bajas, lo cual, nuevamente se puede atribuir a el efecto dispersante del NiO.

En la Tabla 5.6 se presentarán los resultados del grado de reducción de las especies metálicas, que como ya se había mencionado en el capítulo anterior, muestra una relación entre el consumo de H<sub>2</sub> experimental y el consumo de H<sub>2</sub> teórico (ver anexo 6) requerido para la reducción completa de todas las especies metálicas (Ni, Mo, W).

A continuación se muestran los resultados del grado de reducción de las especies metálicas presentes en los catalizadores de no-promovidos de Mo y W y los catalizadores promovidos con Ni (NiMo y NiW) (Tabla 5.6).

**Tabla 5.6. Grado de reducción ( $\alpha$ ) de los catalizadores de Mo, W sin promotor y promovidos con Ni.**

<b>Catalizador no promovido</b>	$\alpha$	<b>Catalizador promovido</b>	$\alpha$
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.69
W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34	NiW/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.67
Mo/ZrSBA-15	0.57	NiMo/ZrSBA-15	0.79
W/ZrSBA-15	0.60	NIW/ZrSBA-15	0.76

Como se puede observar en la Tabla 5.6, los catalizadores de Mo y W, ya sea soportados en ZrSBA-15 ó  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentan grados de reducción muy parecidos, debido a que se impregnó la misma carga molar de las especies metálicas en ambos soporte. Sin embargo, el catalizador de W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene un grado de reducción menor al resto de los catalizadores, lo cual se debe a que hay una fuerte interacción entre el W y el soporte, que dificulta la reducción del W, tal y como se observa en las Tablas 5.7 y 5.8. También se puede apreciar un incremento en el grado de reducción de los catalizadores cuando se incorpora el promotor (NiO), lo que nos indica que el NiO promueve una mayor reducción de las especies oxidadas de Mo y W.

En las Tablas 5.7 y 5.8, se muestran los resultados del grado de reducción de las especies metálicas en dos intervalos de temperatura, el primero de temperatura ambiente a 580 °C y el segundo de 580 a 1000 °C, respectivamente.

En la Tabla 5.7 se observa que en el intervalo que va de la temperatura ambiente a 580 °C, los catalizadores de Mo, ya sean soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o en ZrSBA-15, tienen un mayor grado de reducción que los catalizadores de W. Es importante recordar que en este intervalo de temperaturas, que va de la temperatura ambiente a 580 °C, se lleva a cabo la primera etapa de reducción de las especies de Mo en coordinación octaédrica dispersa (de Mo<sup>6+</sup> a Mo<sup>4+</sup>) y que la activación de los catalizadores se realiza a 400 °C, por lo que se espera que los catalizadores impregnados con MoO<sub>3</sub> sean los más activos de la serie ya que al tener un mayor grado de reducción se favorece la formación de MoS<sub>2</sub>.

Además se puede observar que la adición del promotor (NiO) genera una mayor reducción de las especies oxidadas tanto de Mo como de W. Y también se puede observar que los catalizadores de NiMo y NiW soportados en ZrSBA-15 tienen un mayor grado de reducción que los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo tanto de estos soportes, el de ZrSBA-15 es el que favorece una mayor formación de las especies metálicas sulfuradas.

**Tabla 5.7. Grado de reducción de las especies metálicas de temperatura ambiente a 580 °C.**

<b>Catalizador no promovido</b>	$\alpha$	<b>Catalizador promovido</b>	$\alpha$
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28
W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	NiW/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05
Mo/ZrSBA-15	0.31	NiMo/ZrSBA-15	0.50
W/ZrSBA-15	0.04	NIW/ZrSBA-15	0.16

En la Tabla 5.8, se observa el grado de reducción de las especies metálicas en el intervalo de temperatura de 580 a 1000 °C. Los resultados muestran que en este intervalo de temperaturas los catalizadores de W y NiW, ya sean soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o en ZrSBA-15, presentan un mayor grado de reducción que los catalizadores de Mo y NiMo, sin embargo, las condiciones de activación y reacción, no permiten que se lleve a cabo la reducción de las especies metálicas en este intervalo de temperaturas.

**Tabla 5.8. Grado de reducción de las especies metálicas de 580 a 1000 °C.**

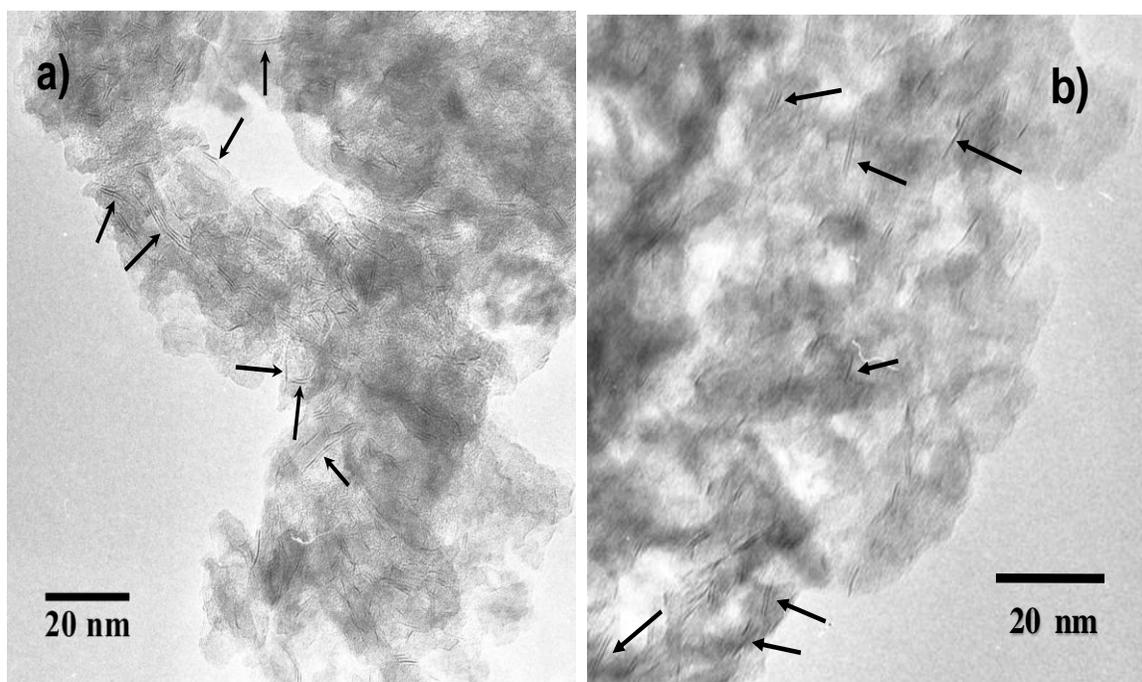
<b>Catalizador no promovido</b>	$\alpha$	<b>Catalizador promovido</b>	$\alpha$
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40
W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32	NiW/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.62
Mo/ZrSBA-15	0.26	NiMo/ZrSBA-15	0.28
W/ZrSBA-15	0.56	NIW/ZrSBA-15	0.60

### 5.2.6 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

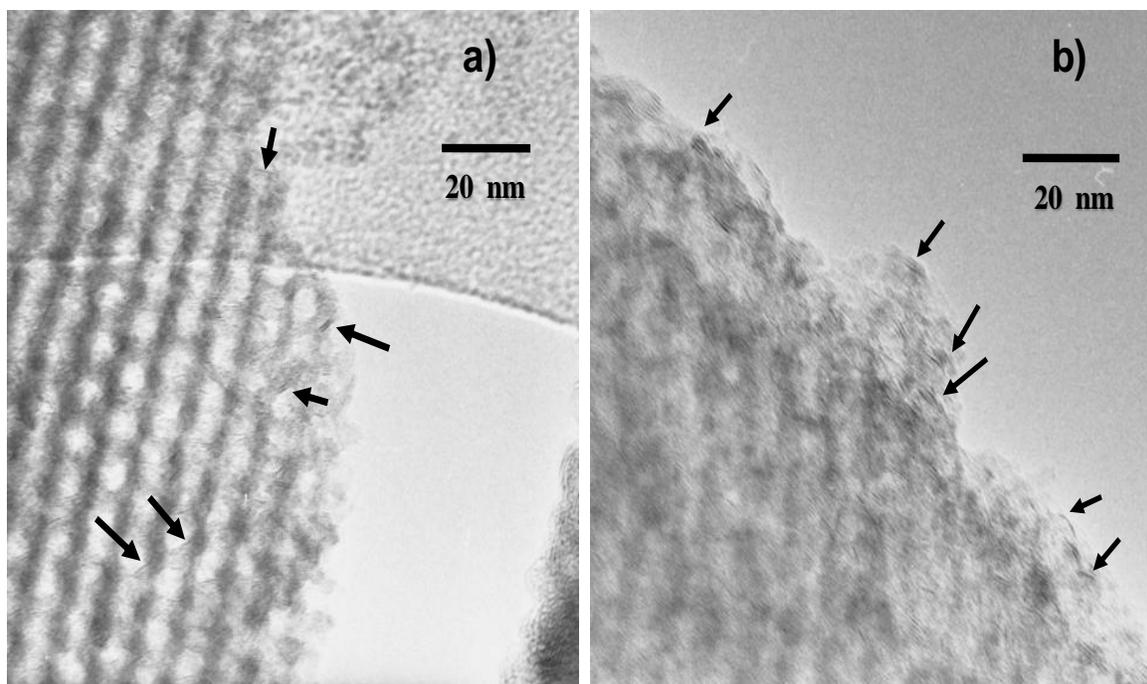
En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de los catalizadores sulfurados, por microscopía HRTEM.

Con esta técnica se realizó un análisis de la morfología de la fase activa en la superficie de los catalizadores; es decir, al tamaño y el apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>.

En las Figuras 5.14 y 5.15, se muestran las micrografías de los catalizadores de NiMo y NiW soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrSBA-15, respectivamente.



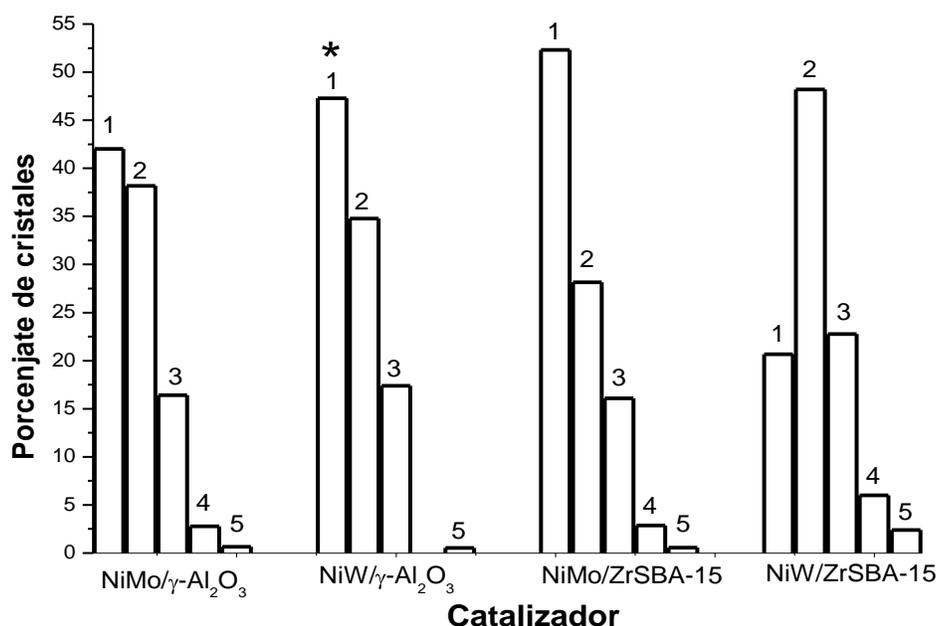
*Figura 5.14. Micrografías de HRTEM de los catalizadores sulfurados soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a) NiMo y b) NiW.*



**Figura 5.15. Micrografías de HRTEM de los catalizadores sulfurados soportados en ZrSBA-15, a) NiMo y b) NiW.**

En las Figuras 5.14 y 5.15, se observa que los catalizadores de NiMo y NiW soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forman cristales con una mayor longitud que los soportados en ZrSBA-15. Además, se aprecia que el catalizador que forma cristales más apilados es el de NiW/ZrSBA-15 (Figura 5.15.b).

A continuación, se presentan de forma grafica los resultados cuantitativos del grado de apilamiento (Figura 5.16) y el tamaño (Figura 5.17) de los cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>. Estos resultados fueron obtenidos a partir de la medición de al menos 100 partículas de la fase activa.



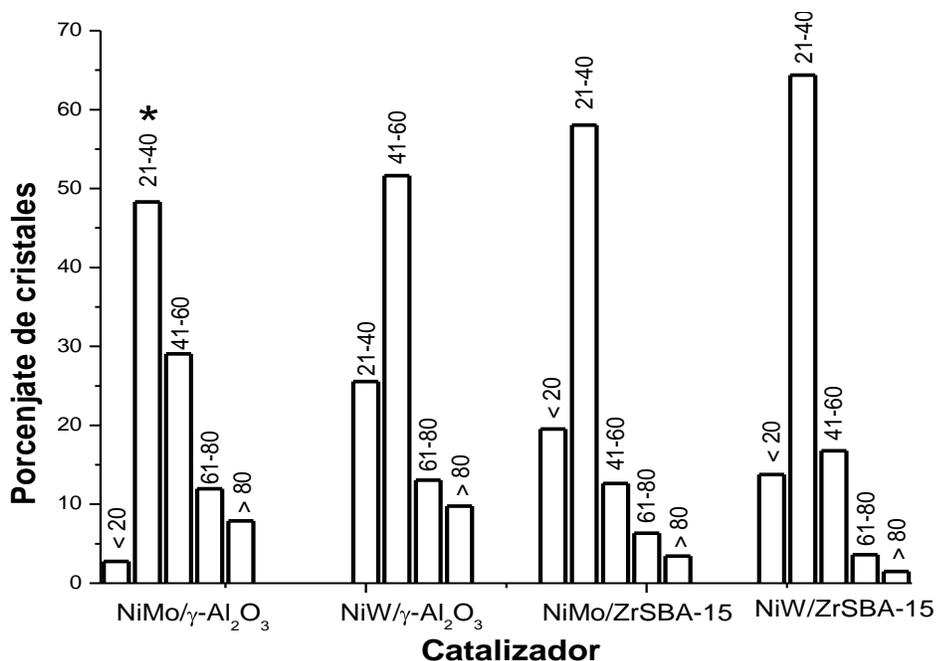
\* Número de capas

**Figura 5.16. Distribución del apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> para los catalizadores de NiMo y NiW soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrSBA-15.**

Como se puede observar en la Figura 5.16, tanto para los catalizadores de NiMo como para los de NiW se obtuvieron cristales poco aglomerados que van de 1 a 3 capas de Mo y W.

El catalizador que presentó un mayor grado de apilamiento fue el de NiW/ZrSBA-15 con un promedio de 2.2 capas, mientras que el resto de los catalizadores presentaron un promedio de 1.7 capas. Cabe mencionar que para obtener éste resultado se realizó un análisis estadístico, en el cual se contabilizaron al menos 100 lecturas de las micrografías de cada catalizador sulfurado. Mediante la cual se obtuvieron los datos del grado de apilamiento y la longitud de los sulfuros.

La Figura 5.17 muestra los resultados de la longitud de los cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, presentes en los catalizadores sulfurados de NiMo y NiW soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrSBA-15.



\* Longitud (Å)

**Figura 5.17. Distribución de la longitud de los cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> para los catalizadores de NiMo y NiW soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrSBA-15.**

Como se observa en la Figura 5.17, los catalizadores de NiMo y NiW soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan una longitud promedio de los cristales de 48 Å para el catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de 55 Å para el de NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Mientras tanto, el catalizador de NiMo/ZrSBA-15 presentó una longitud promedio de 36 Å y el de NiW/ZrSBA-15 de 35 Å, lo que indica que las especies sulfuradas de Mo y W están mejor dispersas sobre el material ZrSBA-15 que sobre la alúmina, lo que confirma los resultados de DRS UV-Vis.

### 5.3 Pruebas de actividad catalítica

Como se mencionó en el desarrollo experimental, la actividad de los catalizadores de NiMo y NiW soportados en ZrSBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se evaluó en dos etapas experimentales.

En la primera etapa experimental las reacciones de HDS (DBT y 4,6-DMDBT), HDN (quinolina) e HDA (naftaleno) se efectuaron por separado, posteriormente, en una segunda etapa experimental, dentro del mismo reactor batch, se llevaron a cabo de manera simultánea las reacciones de HDS e HDN (DBT, 4,6-DMDBT y quinolina), así como, de HDS e HDA (DBT, 4,6-DMDBT y naftaleno). Los resultados de estas dos etapas experimentales se muestran a continuación.

Primero se presentan los resultados obtenidos con los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y luego los resultados obtenidos con los catalizadores soportados en ZrSBA-15.

### 5.3.1 Catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Tabla 5.9, presenta las conversiones alcanzadas durante las dos etapas experimentales con el catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 5.9. Conversiones obtenidas en las reacciones de HDT con el catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

t (hr)	HDS		HDN	HDS + HDN			HDA	HDS + HDA		
	DBT	4,6- DMDBT	Quin.	Quin.	DBT	4,6- DMDBT	Naf.	Naf.	DBT	4,6- DMDBT
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.25	-	-	88	90	4	0	46	30	8	0
0.50	-	-	92	93	7	0	61	37	14	0
0.75	-	-	94	95	10	0	69	42	19	0
1	15	7	96	96	13	0	73	45	23	1
2	36	13	97	97	24	0	79	51	33	2
3	53	20	98	98	35	0	85	57	42	5
4	68	28	99	99	50	0	89	65	52	8
5	80	37	99	99	61	0	92	73	64	13
6	85	43	99	99	71	0	95	79	73	18
7	89	50	100	100	81	0	96	84	79	22
8	93	56	100	100	87	0	98	88	85	28

Como se puede observar en la Tabla 5.9, el comportamiento del catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT, demostró que éste catalizador, tiende a convertir en mayor proporción las molécula de DBT que las de 4,6-DMDBT, este resultado era de esperarse ya que el soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> propició la formación de sulfuros largos y con un promedio de una a tres capas, lo cual, de acuerdo al modelo Rim-Edge de Daage y Chianelli, le permitió tener una mayor selectividad hacia la ruta de desulfuración directa (DSD), esto se confirma con los resultados de selectividad de los catalizadores (ver Tabla 5.13). Por otra parte, al ser catalizadores (NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mayoritariamente selectivos hacia la ruta de DSD, la reacción de HDS del 4,6-DMDBT obtiene conversiones mas bajas ya que se necesita hidrogenar los anillos aromáticos para remover el azufre contenido en dicha molécula [75].

Para las reacciones de HDN e HDA, este catalizador logró altas conversiones, para el caso de la quinolina se logró un aparente 100 % de conversión y para el naftaleno se alcanzó un 98 % de conversión.

Al llevar a cabo las reacciones de HDS e HDN simultáneamente, se observa una afectación en el desempeño del catalizador en la reacción simultánea de DBT y 4,6-DMDBT, debido a la adición de la quinolina. Los efectos más notorios son los siguientes: la presencia de la quinolina no permite que se realice la reacción de HDS del 4,6-DMDBT y provoca una disminución en la conversión alcanzada por el DBT. Este resultado fue de esperarse dado que es ampliamente conocido que los compuestos nitrogenados como la quinolina actúan como inhibidores de la ruta de hidrogenación (HID) ya que se adsorben fácilmente en los sitios activos de los catalizadores para HDS [75].

La quinolina se adsorbe en los sitios activos del  $\text{MoS}_2$  los cuales son vacancias electrónicas (ácidos de Lewis), por medio de los pares electrónicos del átomo de nitrógeno (base de Lewis). Como resultado de esta adsorción de quinolina se ven afectados más fuertemente los sitios de hidrogenación y la ruta principal de HDS del 4,6-DMDBT.

Haciendo un balance de materia durante la reacción simultánea de HDS e HDN, se logró observar que el 33 % (100 ppm) de la quinolina adicionada inicialmente permanece adsorbida en el catalizador durante toda la reacción, por lo que desde los primeros minutos se observó que la cantidad de quinolina que desaparece es muy grande (~ 90 %). Sin embargo, la desaparición de la quinolina se debe a la suma de dos factores, el primero de ellos es que la quinolina permanece adsorbida sobre los sitios activos del catalizador y el segundo efecto es la reacción de HDN, que se sigue efectuando en los sitios libres del catalizador.

Al realizar la reacción simultánea de HDS con HDA, se observó una clara disminución en la conversión de los tres compuestos presentes en la reacción. Este resultado se puede atribuir a que el naftaleno actúa como un inhibidor competitivo y puede reaccionar tanto por la ruta de DSD como por la ruta de HID, y ya que la molécula de DBT reacciona preferentemente por la ruta de DSD y la molécula de 4,6-DMDBT por la ruta de HID, el naftaleno compite con ambas moléculas por ocupar los sitios activos del catalizador, con lo cual se ve afectada la conversión de los tres compuestos presentes en la reacción.

### **5.3.2 Catalizador de $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Las conversiones obtenidas con el catalizador  $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se muestran en la Tabla 5.10.

**Tabla 5.10. Conversiones obtenidas en las reacciones de HDT, con el catalizador NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

t (hr)	HDS		HDN	HDS + HDN			HDA	HDS + HDA		
	DBT	4,6- DMDBT	Quin.	Quin.	DBT	4,6- DMDBT	Naf.	Naf.	DBT	4,6- DMDBT
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.25	3	1	87	74	4	0	36	26	5	0
0.50	6	2	92	83	6	0	47	32	8	1
0.75	9	2	95	89	8	0	58	35	11	1
1	11	3	96	92	10	0	63	38	13	1
2	16	4	97	95	14	0	73	44	18	2
3	22	6	98	97	21	0	82	53	29	6
4	30	9	99	98	28	0	88	62	40	9
5	41	14	99	98	38	0	91	70	51	14
6	52	20	99	99	47	0	94	76	60	19
7	58	23	100	99	54	0	95	82	68	23
8	65	27	100	99	62	0	97	87	76	29

Como se aprecia en la Tabla 5.10, las conversiones obtenidas en la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT, utilizando el catalizador de NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron más bajas que las obtenidas cuando se realizó la misma reacción con el catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Este fenómeno se puede atribuir a la morfología de los cristales de WS<sub>2</sub> (longitud y número de capas). Y también, de acuerdo a los resultados obtenidos por TPR (en el intervalo que va de la temperatura ambiente a 580 °C, ver Figura 5.13.b y Tabla 5.7) el catalizador de NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta un menor grado de reducción que el catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lo que apunta a que es difícil de reducirlo y sulfurar en las condiciones utilizadas (400 °C). Por lo que era de esperarse una menor actividad por parte del catalizador de NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para las reacciones de HDN e HDA, el catalizador de NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una buena actividad, ya que logra una conversión aparente del 100 % de la quinolina y logra convertir casi en su totalidad al naftaleno (97 %).

Al efectuar la reacción simultánea de HDS con HDN, se aprecia que la reacción de HDS del 4,6-DMDBT no se efectúa al estar presente la quinolina y la conversión del DBT sufre una ligera disminución, lo cual nuevamente puede atribuirse a que la quinolina actúa como un inhibidor de la ruta de HID. Por otra parte, el balance de materia de la quinolina durante esta reacción simultánea de HDS e HDN, muestra que desde el inicio de la reacción el 33 % (100 ppm) de la quinolina que se tenía inicialmente se adsorbió sobre el catalizador, lo cual permitió una conversión aparente de la quinolina del 74 % desde los primeros minutos.

Para la reacción simultánea de HDS con HDA, se observa que las conversiones logradas por el DBT y el 4,6-DMDBT no se ven afectadas debido a la presencia del naftaleno, ya que, este resultado es diferente del descrito antes para el catalizador NiMo soportado en alúmina.

### 5.3.3 Catalizador NiMo/ZrSBA-15

A continuación se presentan las conversiones obtenidas en las pruebas de actividad catalítica con el catalizador de NiMo/ZrSBA-15 (Tabla 5.11).

**Tabla 5.11. Conversiones obtenidas en las reacciones de HDT, con el catalizador de NiMo/ZrSBA-15.**

t (hr)	HDS		HDN	HDS + HDN			HDA	HDS + HDA		
	DBT	4,6- DMDBT	Quin.	Quin.	DBT	4,6- DMDBT	Naf.	Naf.	DBT	4,6- DMDBT
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.25	-	-	89	92	7	0	73	39	10	2
0.50	-	-	93	95	10	0	81	51	17	5
0.75	-	-	95	96	16	0	85	60	25	8
1	13	5	96	97	20	0	89	68	29	11
2	35	18	97	98	29	0	94	76	38	18
3	56	34	98	98	38	0	97	83	50	27
4	73	50	98	99	50	0	97	88	61	38
5	83	63	99	99	65	0	98	91	71	49
6	88	71	99	99	77	0	99	94	80	63
7	94	82	100	100	85	0	99	96	88	76
8	96	88	100	100	90	0	99	98	92	84

Como se observa en la Tabla 5.11, para la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT, el catalizador de NiMo/ZrSBA-15 logró altas conversiones de ambas moléculas. De la misma manera ocurre con las reacciones de HDN e HDA, ya que el catalizador de NiMo/ZrSBA-15 logró convertir totalmente a la quinolina y en un 99.5 % al naftaleno. Dichas conversiones pueden atribuirse a que el soporte de ZrSBA-15 propicia la formación de sulfuros más cortos (de aproximadamente 36 Å) que los formados en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de aproximadamente 50 Å) y ambos forman cristales de 1 a 3 capas, esta morfología y la buena dispersión de los sulfuros, permiten que los catalizadores (NiMo y NiW) soportados en ZrSBA-15 sean más selectivos hacia la ruta de HID que los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tal y como se observa en los resultados de selectividad de los catalizadores. Otra característica importante de los catalizadores soportados en ZrSBA-15 (NiMo/ZrSBA-15 y NiW/ZrSBA-15) es que a la temperatura de activación (400 °C) presentan un mayor grado de reducción que los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Tabla 5.7), por lo que era de esperarse que los catalizadores soportados en ZrSBA-15 fueran más activos que los soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, también se puede observar que el catalizador con mayor grado de reducción es el de NiMo/ZrSBA-15, por estas razones el catalizador de NiMo/ZrSBA-15 es el más activo de la serie.

Al observar los resultados de la conversión de la reacción simultánea de HDS con HDN, es evidente que la molécula de quinolina impide que se efectúe la reacción de HDS del 4,6-DMDBT al inhibir completamente la ruta de HID, además también afecta la reacción de HDS del DBT, ya que se obtienen conversiones más bajas de éste reactante. Por otra parte el balance de materia de la quinolina durante esta reacción, muestra que se adsorbió el 35 % de la quinolina inicial, este resultado en conjunto con la conversión obtenida por la propia reacción de HDN permitió obtener conversión del 92 % de quinolina desde los primeros minutos.

Al realizar la reacción simultánea de HDS con HDA en presencia del catalizador de NiMo/ZrSBA-15 se observa un fenómeno similar al presentado por el catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, debido a que el naftaleno compite con el 4,6-DMDBT y el DBT por ocupar los sitios activos, por lo que se observa una disminución en las conversiones de ambas moléculas.

### 5.3.4 Catalizador de NiW/ZrSBA-15

A continuación se presentan las conversiones alcanzadas con el catalizador de NiW/ZrSBA-15 en las pruebas de actividad catalítica (Tabla 5.12).

**Tabla 5.12. Conversiones obtenidas en las reacciones de HDT, con el catalizador de NiW/ZrSBA-15**

t (hr)	HDS		HDN	HDS + HDN			HDA	HDS + HDA		
	DBT	4,6- DMDBT	Quin.	Quin.	DBT	4,6- DMDBT	Naf.	Naf.	DBT	4,6- DMDBT
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.25	6	2	86	74	6	0	74	32	9	2
0.50	11	3	92	83	13	0	83	45	15	3
0.75	15	6	95	89	18	0	88	55	20	4
1	20	8	96	92	23	0	92	62	24	6
2	28	13	97	95	30	0	95	71	34	13
3	38	20	98	97	40	0	97	80	47	23
4	50	31	99	98	54	0	97	86	58	33
5	68	48	99	98	61	0	98	89	68	44
6	80	62	99	99	70	0	98	93	77	56
7	87	72	100	99	79	0	99	95	85	68
8	90	79	100	99	84	0	99	97	90	78

En la Tabla 5.12, se puede observar que con el catalizador de NiW/ZrSBA-15 se alcanzan conversiones altas para el DBT y el 4,6-DMDBT, 90 y 79 % respectivamente en la reacción simultánea de HDS. Sin embargo, estas conversiones son menores a las obtenidas con el catalizador de NiMo/ZrSBA-15. En este caso se puede observar que a la temperatura de activación (400 °C), el catalizador de NiW/ZrSBA-15 presenta un menor grado de reducción que el catalizador de NiMo/ZrSBA-15 y por lo tanto el catalizador de NiW/ZrSBA-15

obtiene conversiones menores a las obtenidas por el catalizador de NiMo/ZrSBA-15.

Las reacciones de HDN e HDA, siguen manteniendo la tendencia presentada por los catalizadores de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/ZrSBA-15, ya que convierte en su totalidad a la quinolina y obtiene una alta conversión del naftaleno.

Al efectuar la reacción simultánea de HDS con HDN en presencia del catalizador de NiW/ZrSBA-15 se observa un efecto similar al mostrado por los demás catalizadores de la serie (NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/ZrSBA-15), es decir, se observa que la quinolina inhibe completamente la ruta de HID con lo cual se ve impedida la reacción de HDS del 4,6-DMDBT y también provoca un descenso en la conversión del DBT. Además, al realizar el balance de materia se observó que el 33 % de la quinolina adicionada inicialmente permaneció adsorbida en el catalizador durante la reacción.

Las conversiones obtenidas al realizar la reacción simultánea de HDS con HDA en presencia del catalizador de NiW/ZrSBA-15, demuestran que la presencia del naftaleno no afecta las conversiones obtenidas para el DBT y el 4,6-DMDBT. Sin embargo, se aprecia una ligera reducción en la conversión del naftaleno, lo cual se puede deber a la alta competencia que mantienen las moléculas presentes en la mezcla reaccionante por ocupar los sitios de HID.

## **5.4 Selectividad de los catalizadores evaluados**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para la relación de productos en las reacciones de HDS del DBT y el 4,6-DMDBT. Las trayectorias de estas reacciones se muestran en las Figuras 5.18 y 5.19, respectivamente. En dichas Figuras, se resaltan los productos tomados en cuenta para calcular la

relación de productos, misma que nos da una idea de la selectividad de los catalizadores en cada reacción.

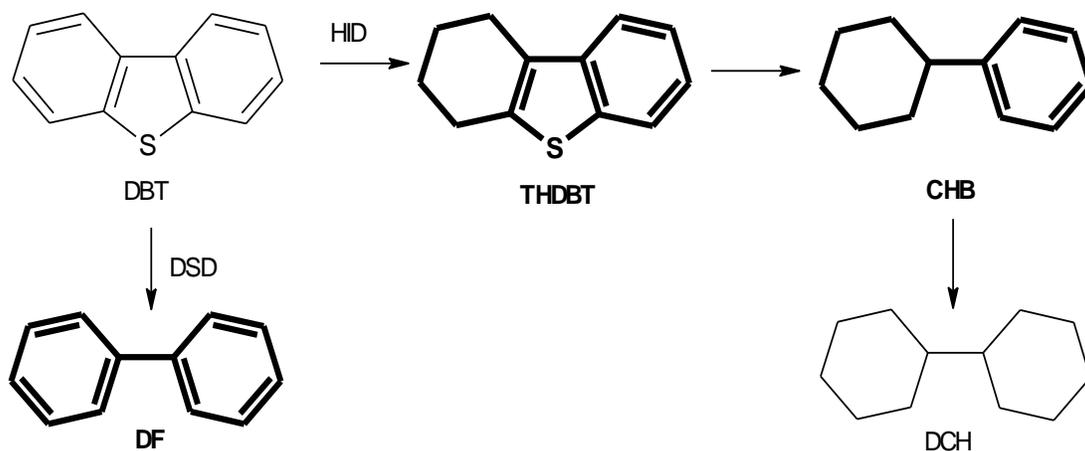


Figura 5.18. Trayectoria de reacción de HDS del DBT.

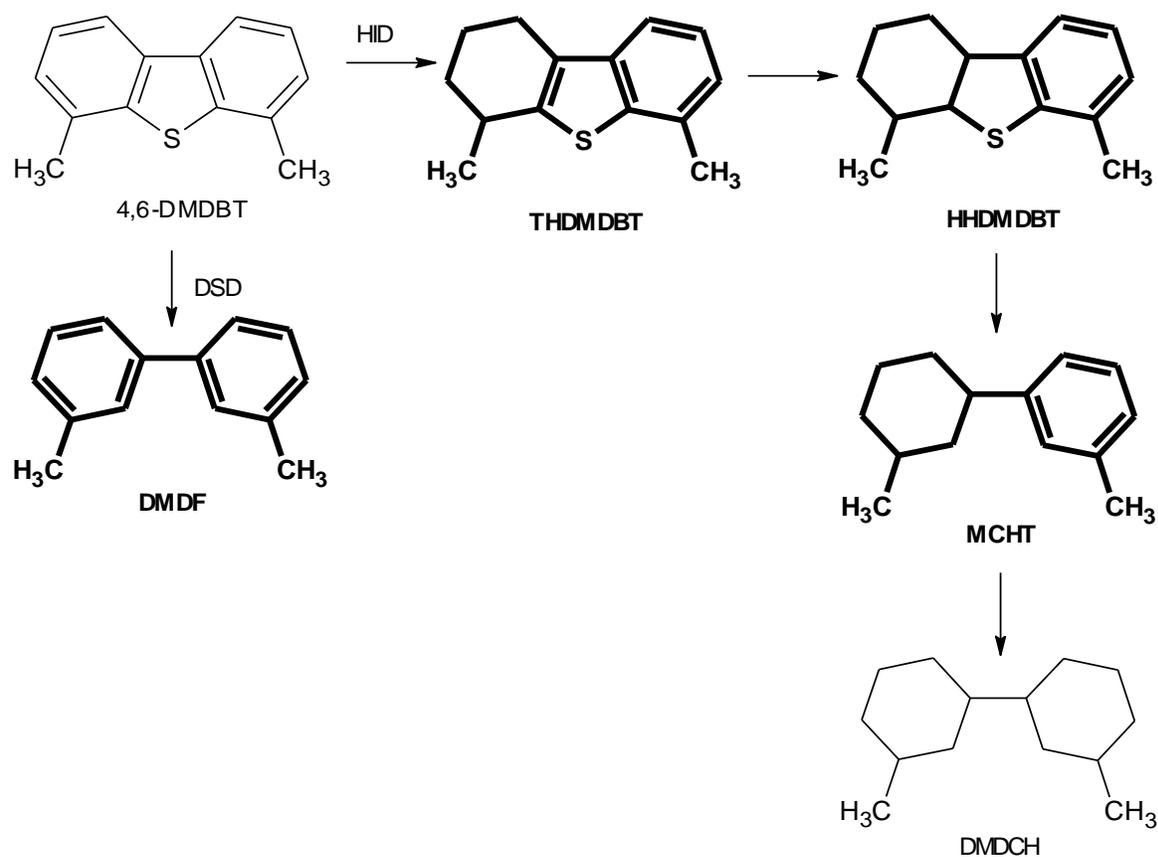


Figura 5.19. Trayectoria de reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

En la Tabla 5.13, se muestra la relación de productos de HDS de DBT, calculada a 20 % de su conversión en las reacciones de HDS, HDS con HDN simultánea y, HDS con HDA simultánea (ver anexo 9, cálculo de la relación de productos para la reacción de HDS del DBT efectuada con el catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Tabla 5.13. Relación de productos (DSD/HID) obtenidos con los catalizadores de NiMo y NiW, a 20 % de conversión de DBT.**

Catalizador	HDS		HDS + HDN		HDS + HDA	
	DF/THDBT	DF/CHB	DF/THDBT	DF/CHB	DF/THDBT	DF/CHB
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	2.4	45.5	100.0	11.1	3.2
NiW/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	3.1	47.6	32.3	11.1	3.8
NiMo/ZrSBA-15	6.3	1.5	41.7	125.0	5.6	1.8
NiW/ZrSBA-15	11.1	1.6	55.6	125.0	7.1	1.9

Como se puede observar en la Tabla 5.13, los catalizadores de NiMo y NiW soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, promueven más la ruta de DSD que los catalizadores soportados en ZrSBA-15, este resultado se debe a la morfología de los sulfuros formados en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que forma sulfuros de una a tres capas con una longitud de aproximadamente 50 Å, lo cual le permite tener una mayor selectividad hacia la ruta de DSD.

También se puede observar que al realizar de forma simultánea las reacciones de HDS con HDN, la selectividad de los cuatro catalizadores hacia la ruta de DSD se incrementó en varios órdenes de magnitud, este resultado confirma que la quinolina inhibe la ruta de HID ya que se adsorbe fuertemente sobre los sitios “rim” los cuales, de acuerdo al modelo de Daage y Chianelli, son lo únicos que pueden conducir a la reacción de HDS por la ruta de HID.

Por otra parte, al realizar de manera simultánea la reacción de HDS con HDA, se observa una pequeña disminución en la selectividad de los catalizadores hacia la

ruta de DSD, causada por la competencia entre el naftaleno y el DBT por ocupar los sitios activos del catalizador.

A continuación, se presenta la relación de productos (HID/DSD) de HDS del 4,6-DMDBT obtenidos con los catalizadores NiMo y NiW (a 20 % de conversión de 4,6-DMDBT, Tabla 5.14) en las reacciones de HDS e HDS con HDA. Cabe señalar nuevamente que la presencia de la quinolina en la reacción simultánea de HDS con HDN, inhibe la ruta de HID e impide que se lleve a cabo la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

**Tabla 5.14. Relación de productos obtenidos en HDS de 4,6-DMDBT con los catalizadores de NiMo y NiW, a 20 % de conversión de 4,6-DMDBT.**

Catalizador	HDS		HDS + HDA	
	(TH+HH)/DMDF	MCHB/DMDF	(TH+HH)/DMDF	MCHB/DMDF
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8	7.2	4.3	8.3
NiW/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1	7.0	2.9	7.3
NiMo/ZrSBA-15	5.0	6.7	6.0	7.0
NiW/ZrSBA-15	4.6	6.9	3.6	7.0

Donde: TH = THDMDBT y HH = HHDMDBT

Como se observa en la Tabla 5.14, independientemente del catalizador con el que sea realizada la reacción de HDT, la molécula de 4,6-DMDBT reacciona preferentemente por la ruta de HID.

También se puede observar que al realizar las reacciones de HDT en presencia de los catalizadores de NiMo y NiW soportados en ZrSBA-15 se obtuvo una mayor proporción de los intermediarios azufrados (TH y HH). Mientras que la relación de productos desulfurados MCHB/DMDF fue muy similar (alrededor de 7.0) tanto para los catalizadores soportados en ZrSBA-15 como para los soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 5.5 Determinación de las Constantes Cinéticas de la Hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT

En este apartado se presentan las constantes de rapidez de reacción, calculadas para cada uno de los catalizadores de la serie en las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT, además, se comparan estos resultados con los obtenidos en las reacciones simultáneas de HDS con HDN e HDS con HDA. Los resultados de las constantes de rapidez de reacción se muestran en la Tabla 5.15. Cabe mencionar que las constantes de rapidez de reacción fueron calculadas al inicio de cada una de las reacciones tal y como se muestra en el anexo 10.

**Tabla 5.15. Constantes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden, calculadas en L/(s • g de catalizador)**

Catalizador	HDS		HDS + HDN		HDS + HDA	
	DBT	4,6	DBT	4,6	DBT	4,6
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1•10 <sup>-5</sup>	5.2•10 <sup>-6</sup>	8.9•10 <sup>-6</sup>	0	9.6•10 <sup>-6</sup>	1.1•10 <sup>-6</sup>
NiW/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.9•10 <sup>-6</sup>	1.9•10 <sup>-6</sup>	6.7•10 <sup>-6</sup>	0	8.1•10 <sup>-6</sup>	1.6•10 <sup>-6</sup>
NiMo/ZrSBA-15	1.7•10 <sup>-5</sup>	1.0•10 <sup>-5</sup>	1.2•10 <sup>-5</sup>	0	1.4•10 <sup>-5</sup>	7.4•10 <sup>-6</sup>
NiW/ZrSBA-15	1.4•10 <sup>-5</sup>	6.7•10 <sup>-6</sup>	1.1•10 <sup>-5</sup>	0	1.3•10 <sup>-5</sup>	6.0•10 <sup>-6</sup>

Nota: 4,6 = 4,6-DMDBT

Como se observa en la Tabla 5.15, las constantes de rapidez de reacción siguen la tendencia mostrada durante las pruebas de actividad catalítica. Así, durante la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT el catalizador de NiMo/ZrSBA-15 fue el más activo, y de forma general los catalizadores soportados en ZrSBA-15 presentaron mayor actividad durante esta reacción, ya que el valor de las constantes de rapidez de reacción es mayor que el de los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, se observa que independientemente del soporte durante la reacción de HDS, los catalizadores de NiMo poseen constantes de rapidez de reacción superiores a las de los catalizadores de NiW.

También se observa que al realizar las reacciones simultáneas de HDS con HDN, la presencia de la quinolina afecta la reacción de HDS, impidiendo por completo que se lleve a cabo la reacción del 4,6-DMDBT y reduciendo el valor de las constantes de rapidez de reacción del DBT.

Por otra parte, al efectuar las reacciones simultáneas de HDS con HDA, el valor de las constantes de rapidez de reacción disminuyó, pero de una forma menos drástica en comparación con la reacción simultánea de HDS con HDN, inclusive se nota que la adición del naftaleno a la reacción de HDS permite que se lleve a cabo la reacción del 4,6-DMDBT.

## 6.- Discusión de resultados

En este capítulo, se discutirán los resultados de las pruebas de caracterización efectuadas a los soportes y a los catalizadores, así como, los resultados obtenidos de las pruebas de actividad catalítica.

### ***Soportes***

Como se observa en los resultados de fisisorción de  $N_2$ , las propiedades texturales del SBA-15 disminuyeron en 28 % cuando se le impregnó zirconia, lo cual es un resultado coherente ya que al SBA-15 se le impregnó 25 % en peso de  $ZrO_2$ . Cabe señalar que la disminución de las propiedades texturales del soporte se deben a que la  $ZrO_2$  se ha introducido en los poros del SBA-15, provocando la disminución del volumen y diámetro de los poros, y por consecuencia la disminución del área superficial.

Esta disminución de las propiedades texturales provocó que el soporte de ZrSBA-15 adsorbiera una menor cantidad de  $N_2$  en comparación con su antecesor (SBA-15). Sin embargo, la forma de la isoterma de fisisorción de  $N_2$  del ZrSBA-15 sigue siendo del Tipo IV y tiene una histéresis Tipo H1, lo cual significa que al impregnar el 25 % en peso de  $ZrO_2$  en el SBA-15, se sigue teniendo un material mesoporoso con poros de forma y tamaño uniformes.

Por otra parte, los resultados de difracción de rayos X de ángulos bajos (Figura 5.3), de los soportes SBA-15 y ZrSBA-15, muestran claramente las tres reflexiones características de los planos (100), (110) y (200). Esto significa que la impregnación de la  $ZrO_2$  al SBA-15 no modificó el arreglo hexagonal ordenado de

los poros de este último. No obstante, los cálculos del espesor de pared (Tabla 5.2) indican que al impregnar la  $ZrO_2$  al SBA-15 la pared del soporte se vuelve más gruesa, con lo que se confirma que la  $ZrO_2$  se ha introducido en los poros del SBA-15.

### ***Catalizadores de Mo y W, promovidos y no promovidos***

Cuando se realizó la preparación de los catalizadores no promovidos (Mo y W) y promovidos (NiMo y NiW), se presentó un fenómeno similar al observado cuando se impregnó la  $ZrO_2$  en el SBA-15, es decir, las propiedades texturales de los catalizadores (ver Tabla 5.3) disminuyeron al impregnar la fase activa y volvieron a disminuir cuando se les impregnó el promotor. Esta disminución de las propiedades texturales nuevamente fue provocada por la introducción de los óxidos metálicos en los poros del ZrSBA-15 y de la  $\gamma-Al_2O_3$ , cabe mencionar que las cargas metálicas totales en los catalizadores fueron de 15 % en peso para los catalizadores de NiMo y 22.3 % en peso para los catalizadores de NiW.

Los difractogramas de DRX de ángulos bajos de los catalizadores no promovidos (Mo y W) y promovidos (NiMo y NiW) soportados en ZrSBA-15 (Figura 5.9), muestran que aún después de la impregnación de las fases activas y el promotor, los catalizadores siguen presentando las tres reflexiones características de los materiales que tienen un arreglo hexagonal de sus poros. Por otra parte, los cálculos del espesor de pared de los catalizadores (Tablas 5.2 y 5.4), indican un ligero incremento en el espesor de la pared (de aproximadamente 3 Å), el cual es provocado por la introducción de las fases activas y el promotor en los poros del soporte.

A los catalizadores no promovidos y promovidos, se le realizaron dos pruebas de caracterización adicionales, a las efectuadas a los soportes, dichas pruebas de caracterización son TPR y HRTEM. La primera de estas pruebas (TPR) proporcionó información referente al grado de reducción de las especies metálicas

presentes en el catalizador; mientras tanto, la segunda prueba de caracterización (HRTEM), aportó información sobre la morfología de los catalizadores en su estado sulfurado (longitud y grado de apilamiento de las partículas de  $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$ ).

Los resultados de TPR indican que las especies de  $\text{Mo}^{6+}$  en general se reducen a menores temperaturas que las especies de  $\text{W}^{6+}$ , y también se puede observar que uno de los efectos del promotor (NiO) es disminuir la temperatura a la cual se lleva a cabo la reducción de las especies metálicas (Mo o W) presentes en el catalizador.

El grado de reducción de los catalizadores de NiMo y NiW soportados en ZrSBA-15 es muy parecido entre sí (ver Tabla 5.6); lo cual es un resultado razonable, ya que al sintetizar los catalizadores, se impregnó la misma carga molar ( $8 \cdot 10^{-4}$  mol/g) de las fases activas (Mo y W), por lo que se esperaba un consumo de  $\text{H}_2$  similar para ambas fases activas. Los catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , también fueron impregnados con la misma carga molar ( $8 \cdot 10^{-4}$  mol/g) de las fases activas. Sin embargo, el catalizador de  $\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  consumió una menor cantidad  $\text{H}_2$  que el catalizador de  $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , debido a la fuerte interacción entre el  $\text{WO}_3$  y la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que impide su completa reducción. Pese a estos resultados, al impregnar el promotor (NiO), el consumo de  $\text{H}_2$  de los catalizadores de NiMo y NiW soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se hace similar, aunque sigue siendo menor que el de los catalizadores de NiMo y NiW soportados en ZrSBA-15.

El análisis de las micrografías de HRTEM de los catalizadores promovidos sulfurados, señala que el soporte de ZrSBA-15 propicia la formación de cristales de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  con una longitud promedio de 36 Å y 35 Å, respectivamente. Estas partículas sulfuradas son más cortas que las originadas con el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , donde la longitud promedio fue de 48 Å para el catalizador de NiMo y de 55 Å para el catalizador de NiW.

También se encontró que el catalizador que en promedio forma un mayor número de pilas fue el de NiW/ZrSBA-15 que tuvo un promedio de 2.2 capas. Para el resto de los catalizadores, el valor promedio de número de capas fue de 1.7. Estos resultados muestran que los dos soportes (ZrSBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tienden a formar cristales de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> de 1.7 a 2.2 capas, y además que en el soporte de ZrSBA-15 se forman cristales más cortos que en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo que era de esperarse que los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaran una mayor selectividad hacia la ruta de DSD y los catalizadores soportados en ZrSBA-15 una mayor tendencia hacia la ruta de HID, de acuerdo al modelo Rim-Edge de Daage y Chianelli.

### ***Actividad catalítica***

Al realizar las reacciones de HDT en ausencia y en presencia de compuestos nitrogenados y aromáticos, se pudo observar que durante la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT, los catalizadores de NiMo y NiW soportados en ZrSBA-15 llevaron a una mayor conversión del 4,6-DMDBT que los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En cuanto a la conversión del DBT, el catalizador más activo fue el de NiMo/ZrSBA-15; por lo tanto de esta serie de catalizadores, los más activos para la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT fueron los soportados en ZrSBA-15, lo cual era de esperarse ya que los catalizadores soportados en ZrSBA-15 presentaron mejores propiedades texturales (ver Tabla 5.3) y además tienen un mayor grado de reducción en el rango que va de la temperatura ambiente a 580 °C, que los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Tabla 5.7), también se puede observar que de los catalizadores soportados en ZrSBA-15 el de NiMo/ZrSBA-15 fue el que obtuvo un mayor grado de reducción en el mismo rango de temperaturas, por lo que es razonable que este catalizador sea el más activo para efectuar la reacción de HDS simultánea de BDT y 4,6-DMDBT.

También, se observó que para la reacción de HDN los cuatro catalizadores presentaron una tendencia similar; es decir, durante la primera hora, la reacción ocurrió muy rápido, después se estabilizó, y a las ocho horas de reacción prácticamente toda la quinolina había desaparecido de la solución.

Al realizar las reacciones de HDA, se apreció un comportamiento similar al presentado por los catalizadores durante la reacción de HDN con quinolina; es decir, durante la primera hora la reacción de HDA se llevó a cabo muy rápido, luego se estabilizó y aunque en este caso no se alcanzó el cien por ciento de conversión en las ocho horas de reacción, se obtuvieron conversiones altas para todos los catalizadores (de entre 97 y 99.5 % de conversión). Además, se observó que durante la primera hora de reacción, con los catalizadores de NiMo y NiW soportados en ZrSBA-15, se obtuvo una mayor conversión del naftaleno, lo que puede estar relacionado con el hecho de que en este soporte se forman cristales más cortos y apilados que en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por otra parte, los resultados obtenidos al realizar las reacciones simultáneas de HDS con HDN, muestran que la reacción de HDS del 4,6-DMDBT está completamente inhibida por la presencia de la quinolina; es decir, la quinolina actuó como un veneno para los sitios de HID ya que es en estos sitios activos en donde se realiza la hidrogenación del 4,6-DMDBT. Además, también se nota una ligera disminución en la conversión alcanzada por el DBT, para el cual también se ve impedida la ruta de HID. Para confirmar que la quinolina envenena los sitios activos para hidrogenación de anillos aromáticos se realizó una prueba; la reacción de HDA de naftaleno en presencia de quinolina. Se observó que en este caso la conversión de naftaleno disminuyó significativamente llegando a 50 % en ocho horas. Cabe mencionar, que se realizaron balances de materia para todos los reactantes participantes en cada una de las reacciones de HDT. De forma particular, se encontró que al llevar a cabo de manera simultánea las reacciones de HDS e HDN, e independientemente del catalizador empleado, aproximadamente un 33 % de la quinolina que inicialmente se tenía en la solución

reaccionante, permanece adsorbida sobre los sitios activos de los catalizadores sulfurados, por lo que la cantidad de quinolina que desapareció de la solución fue alta desde los primeros minutos de la reacción.

Ahora bien, al efectuarse las reacciones simultáneas de HDS con HDA, en presencia de un catalizador de NiW (soportado en ZrSBA-15 o  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), se encontró que el naftaleno no afecta las conversiones obtenidas para el DBT y el 4,6-DMDBT (Tablas 5.10 y 5.12). Pero, al realizar estas reacciones en presencia de un catalizador de NiMo (soportado en ZrSBA-15 o  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), se observa una disminución en la conversión de los tres compuestos presentes en la reacción de HDT, es decir, se da un efecto de inhibición competitiva, ya que el naftaleno compite con el 4,6-DMDBT y el DBT por ocupar los sitios activos de HID y DSD del catalizador. El efecto anterior tiene que estar relacionado con la diferencia en las interacciones entre las moléculas de reactivos (naftaleno, DBT y 4,6-DMDBT) y los sulfuros de Mo y W. Sin embargo, para comprobar esta afirmación se requiere de un estudio adicional.

### ***Selectividad de diferentes catalizadores***

Como una medida de la selectividad de los catalizadores, hacia alguna de las dos rutas de reacción de HDS, se calculó la relación de productos (DSD/HID) para el DBT y (HID/DSD) para el 4,6-DMDBT.

Los resultados de la relación de productos para el DBT durante las reacciones de HDT (Tabla 5.13), demuestran que los catalizadores de NiMo y NiW soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovieron más la ruta de DSD que los catalizadores soportados en ZrSBA-15. Además, se observó que al realizar de forma simultánea las reacciones de HDS con HDN, la selectividad de los catalizadores hacia la ruta de DSD creció en varios órdenes de magnitud, debido a que la ruta de HID se vio impedida por la adsorción de la quinolina en los sitios activos de hidrogenación.

Cuando se llevó a cabo la reacción simultánea de HDS con HDA, también se apreció una ligera disminución en la selectividad de los catalizadores hacia la ruta de HID, sin embargo, los balances de materia indicaron que el naftaleno no se quedó adsorbido irreversiblemente en el catalizador, por lo tanto, se presentó una inhibición competitiva.

Los resultados de la relación de productos del 4,6-DMDBT durante las reacciones de HDT (Tabla 5.14), demostraron que independientemente del catalizador con el que se realice la reacción, la molécula de 4,6-DMDBT reaccionó preferentemente por la ruta de HID.

Por otra parte, al realizar la reacción simultánea de HDS con HDN, se observó que la presencia de la quinolina en esta reacción simultánea, impidió que se llevara a cabo la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, debido a que se inhibe completamente la ruta de HID.

### ***Constantes de rapidez de reacción de HDS***

Al llevar a cabo las reacciones de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT, los valores de las constantes de rapidez de reacción de los catalizadores de NiMo y NiW fueron mayores cuando se utilizó como soporte ZrSBA-15 que cuando se usó  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este resultado concuerda con los obtenidos con las pruebas de las de TPR y HRTEM, ya que, los resultados de TPR demostraron que sobre el soporte de ZrSBA-15, tanto las fases activas como el promotor se reducen a menores temperaturas que cuando se depositan sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados de HRTEM mostraron que en la ZrSBA-15 se forman cristales más cortos y apilados de la fase activa sulfurada, por lo que, era de esperarse que los catalizadores de NiMo y NiW soportados en ZrSBA-15 fueran los más activos de la serie.

Por otra parte, las constantes de rapidez de las reacciones simultáneas de HDS con HDN, indican una inhibición de la ruta de HID, debido a que, la reacción de HDS del 4,6-DMDBT no se efectuó y se incrementó la selectividad del DBT hacia la ruta de DSD.

Al efectuar las reacciones simultáneas de HDS con HDA, los valores de las constantes de rapidez de reacción demuestran que independientemente del soporte utilizado, los catalizadores de NiW tienen una mayor resistencia a la inhibición competitiva, que se presenta, al realizar la reacción simultánea de HDS con algún compuesto aromático (naftaleno).

## 7.- Conclusiones

Con base en los resultados encontrados por medio de las pruebas de caracterización y las pruebas de actividad catalítica, se pueden hacer las siguientes conclusiones:

- Al impregnar  $ZrO_2$  en la sílice mesoporosa (SBA-15), se obtiene un material (ZrSBA-15) con propiedades texturales superiores a las de la  $\gamma-Al_2O_3$  (soporte comúnmente utilizado en el proceso de HDT) que mantiene el ordenamiento original de los poros del precursor SBA-15.
- El método de impregnación incipiente permite dispersar muy bien la  $ZrO_2$  sobre el SBA-15 y favorece la formación de cristales de zirconia tan pequeños que la prueba de difracción de rayos X de polvos no los detecta. Es decir, los cristales de  $ZrO_2$  son de un tamaño menor a 50 Å.
- Al impregnar la fase activa ( $MoO_3$  ó  $WO_3$ ) y el promotor (NiO), las propiedades texturales de los catalizadores soportados en ZrSBA-15 disminuyen en un mayor porcentaje (36 %) en comparación con los catalizadores soportados en  $\gamma-Al_2O_3$  (13 %). Pese a esto, las propiedades texturales de los catalizadores soportados en ZrSBA-15 son mayores a las de los catalizadores soportados en  $\gamma-Al_2O_3$ .
- La impregnación de la fase activa ( $MoO_3$  ó  $WO_3$ ) y el promotor, no afectan las principales características del sistema poroso de los catalizadores (ordenamiento de mesoporos, diámetro de poro, espesor de pared).

- El soporte de ZrSBA-15 dispersa mejor a las fases activas ( $\text{MoO}_3$  ó  $\text{WO}_3$ ) y el promotor ( $\text{NiO}$ ), tal y como se observa en los resultados de DRS UV-Vis y DRX. Cabe mencionar que sobre ambos soportes ( $\text{ZrSBA-15}$  ó  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), las especies metálicas de  $\text{MoO}_3$  se dispersan mejor que las de  $\text{WO}_3$ , además, la impregnación del promotor ( $\text{NiO}$ ) incrementa la dispersión de ambas fases activas.
- La reducción de las diferentes especies metálicas ( $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) se realiza a temperaturas más bajas, cuando se depositan sobre ZrSBA-15, que cuando son depositadas en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Además cuando los catalizadores son promovidos con  $\text{NiO}$ , se observa la presencia de especies metálicas que se reducen a temperaturas aún más bajas.
- En ambos soportes se impregnó la misma carga molar ( $8 \cdot 10^{-4}$  mol/g) de las fases activas ( $\text{MoO}_3$  ó  $\text{WO}_3$ ). Al depositar las fases activas en ZrSBA-15, el consumo de  $\text{H}_2$  durante la reducción de ambas es similar. Sin embargo, si se depositan en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el catalizador de  $\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  consume una menor cantidad de  $\text{H}_2$  que el catalizador de  $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , debido a la fuerte interacción entre el  $\text{WO}_3$  y la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que impide su completa reducción.
- El soporte de ZrSBA-15 propicia la formación de cristales de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  más cortos (aproximadamente 35.5 Å), que los formados en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (con longitudes superiores a 47.7 Å).
- Tanto el soporte de ZrSBA-15 como el de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  propician la formación de cristales de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  de 1.7 capas, con excepción del catalizador de  $\text{NiW}/\text{ZrSBA-15}$  que forma en promedio 2.2 capas y que no fue el más activo de la serie.

- Para realizar la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT, el catalizador más activo de la serie, es el de NiMo/ZrSBA-15, ya que, con éste se obtuvieron las mayores conversiones de ambas moléculas.
- Durante la reacción de HDN, todos los catalizadores lograron eliminar totalmente a la quinolina de la mezcla reaccionante y mostraron una tendencia similar entre sí, es decir, en la primera hora la quinolina desaparece rápidamente, después lo hace más lentamente dando origen a los productos de HDN. Sin embargo, el balance de materia indicó que alrededor de 30-35 % de la quinolina inicial quedó adsorbida sobre el catalizador sin transformarse a los productos.
- El comportamiento de los catalizadores (NiMo y NiW) soportados en ZrSBA-15 ó  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es similar durante las reacciones de HDN e HDA. Sin embargo, para las reacciones de HDA las conversiones obtenidas se encuentran en el intervalo del 97 al 99.5 % de conversión del naftaleno y se observa que todo el naftaleno convertido se transforma en productos.
- Al efectuar simultáneamente las reacciones de HDS con HDN, todos los catalizadores muestran que la ruta HID de la reacción de HDS se inhibe completamente, por lo que, la inhibición ocasionada por la presencia de la quinolina, impide que se lleve a cabo la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, y provoca una ligera disminución en la conversión del DBT en la reacción de HDS.
- Al llevar a cabo la reacción simultánea de HDS con HDA, los catalizadores de NiW soportados en ZrSBA-15 ó  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tienen una mayor resistencia, que los análogos de NiMo, al efecto de inhibición

competitiva, que se origina al realizar de manera simultánea las reacciones de HDA del naftaleno y de HDS del DBT y el 4,6-DMDBT. Es decir los catalizadores de NiW son resistentes a la presencia de aromáticos a diferencia de los catalizadores de NiMo, sin importar la naturaleza del soporte utilizado.

- La presencia de los compuestos nitrogenados (quinolina) y aromáticos (naftaleno), provocan efectos diferentes en el comportamiento de los catalizadores de HDS. Es decir, al realizar la reacción de HDS en presencia de un compuesto nitrogenado, se observa que se inhibe completamente la ruta de HID. Por otra parte, al estar presente un compuesto aromático durante la reacción de HDS, se provoca una competencia por ocupar los sitios activos del catalizador y la reacción se desacelera (inhibición competitiva).
- El catalizador de NiMo/ZrSBA-15 fue el más activo entre los estudiados, ya que, pese a la inhibición provocada por la presencia de los compuestos nitrogenados y aromáticos, logró dar las más altas conversiones de DBT y 4,6-DMDBT.

## 8. Anexos

### Anexo 1

#### *Preparación del soporte $ZrO_2$ – SBA-15*

La cantidad de precursor de  $ZrO_2$  utilizada en este trabajo se calculó utilizando la ecuación 20.

$$B \text{ g SiO}_2 \left( \frac{X \text{ g ZrO}_2}{(1-X) \text{ g de SiO}_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol ZrO}_2}{123.2 \text{ g ZrO}_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } (n-PrO)_4Zr}{1 \text{ mol ZrO}_2} \right) \dots (20)$$

$$\cdot \left( \frac{327.6 \text{ g } (n-PrO)_4Zr}{1 \text{ mol } (n-PrO)_4Zr} \right) \left( \frac{100}{70} \right) = Y \text{ g } (n-PrO)_4Zr$$

En donde:

B = Es la cantidad de  $SiO_2$  que se desea impregnar

X = Es la fracción de  $ZrO_2$  que se desea obtener en el soporte

(1 – X) = Es la fracción de sílice

Y = Son los gramos de precursor de zirconia que se debe utilizar

### Anexo 2

#### *Impregnación de la fase activa ( $MoO_3$ y $WO_3$ )*

Los catalizadores de NiMo deben tener una proporción final de 12 % en peso de  $MoO_3$  y 3 % en peso de NiO.

Con el fin de obtener las cargas deseadas, primero se debe sintetizar el catalizador de Mo con un 12.4 % en peso de  $MoO_3$  y 87.6 % en peso de soporte. La cantidad de precursor de  $MoO_3$  utilizada se calculó con la ecuación 21:

$$\left(\frac{0.124 \text{ g MoO}_3}{0.876 \text{ g Soporte}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.9 \text{ g MoO}_3}\right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3}\right) \left(\frac{1235.9 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}}\right) \dots (21)$$

$$\cdot \left(\frac{100}{99}\right) = \frac{0.175 \text{ g HMA}}{1 \text{ g soporte}}$$

En el caso de los catalizadores de NiW, las proporciones finales son 19.3 % en peso de WO<sub>3</sub> y 3 % en peso de NiO.

Para lograr estas cargas primero se debe sintetizar el catalizador de W con un 19.9 % en peso de WO<sub>3</sub> y 80.1 % en peso de soporte. La cantidad de precursor de WO<sub>3</sub> utilizada se calculó con la ecuación 22:

$$\left(\frac{0.199 \text{ g WO}_3}{0.801 \text{ g Soporte}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol WO}_3}{231.8 \text{ g WO}_3}\right) \left(\frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol WO}_3}\right) \left(\frac{2956.2 \text{ g MTA}}{1 \text{ mol MTA}}\right) \dots (22)$$

$$\cdot \left(\frac{100}{97}\right) = \frac{0.273 \text{ g MTA}}{1 \text{ g soporte}}$$

### Anexo 3

#### ***Impregnación del promotor (NiO)***

La cantidad necesaria de precursor nitrato de níquel (NN) se calculó con la ecuación 23:

$$\left(\frac{0.03 \text{ g NiO}}{0.97 \text{ g cat. sin promover}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol NNi}}{1 \text{ mol NiO}}\right) \left(\frac{290.8 \text{ g NNi}}{1 \text{ mol NNi}}\right) \dots (23)$$

$$= \frac{0.12 \text{ g NNi}}{\text{g de cat. sin promover}}$$

### Anexo 4

#### ***Preparación de disoluciones para las pruebas de actividad catalítica***

Para realizar las reacciones de HDT, se prepararon soluciones de DBT, 4,6-DMDBT, quinolina y naftaleno. Para obtener las concentraciones deseadas se calculó la cantidad de reactivo necesaria en cada caso, tal como se muestra a continuación.

Para preparar la solución de DBT con una concentración de 1300 ppm, la cantidad de reactivo utilizada se calculó con la ecuación 24.

$$\left(\frac{184.26 \text{ g DBT}}{1 \text{ mol DBT}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol DBT}}{1 \text{ mol S}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol S}}{32.07 \text{ g S}}\right) \left(\frac{0.13 \text{ g S}}{100 \text{ g solución}}\right) \dots (24)$$

$$= \frac{1.494 \text{ g DBT}}{100 \text{ g solución}}$$

Para preparar la solución de 4,6-DMDBT con una concentración de 500 ppm, la cantidad de reactivo utilizada se calculó con la ecuación 25.

$$\left(\frac{212.31 \text{ g 4,6 - DMDBT}}{1 \text{ mol 4,6 - DMDBT}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol 4,6 - DMDBT}}{1 \text{ mol S}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol S}}{32.07 \text{ g S}}\right) \left(\frac{0.05 \text{ g S}}{100 \text{ g solución}}\right) \dots (25)$$

$$= \frac{0.33 \text{ g 4,6 - DMDBT}}{100 \text{ g solución}}$$

Para preparar la solución de quinolina con una concentración de 300 ppm, la cantidad de reactivo utilizada se calculó con la ecuación 26.

$$\left(\frac{129.16 \text{ g quinolina}}{1 \text{ mol quinolina}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol quinolina}}{1 \text{ mol N}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol N}}{14 \text{ g N}}\right) \left(\frac{0.03 \text{ g N}}{100 \text{ g solución}}\right) \dots (26)$$

$$= \frac{0.28 \text{ g quinolina}}{100 \text{ g solución}}$$

Para preparar la solución de naftaleno con una concentración de 0.016 mol/L, la cantidad de reactivo utilizada se calculó con la ecuación 27.

$$\frac{0.016 \text{ mol naftaleno}}{L} \left(\frac{128.2 \text{ g naftaleno}}{\text{mol naftaleno}}\right) = \frac{2.12 \text{ g de naftaleno}}{L} \dots (27)$$

## Anexo 5

### Cálculo de energía de borde ( $E_g$ )

Para obtener la energía de borde de algún material, se grafica  $[F(R) \cdot h\nu]^2$  en función de  $h\nu = E_g$  (eV), como se muestra en la Figura 8.1. Para encontrar el valor de la energía de borde se trazó una línea recta cuya intersección con el eje de las abscisas corresponde a la energía de borde del material en cuestión.

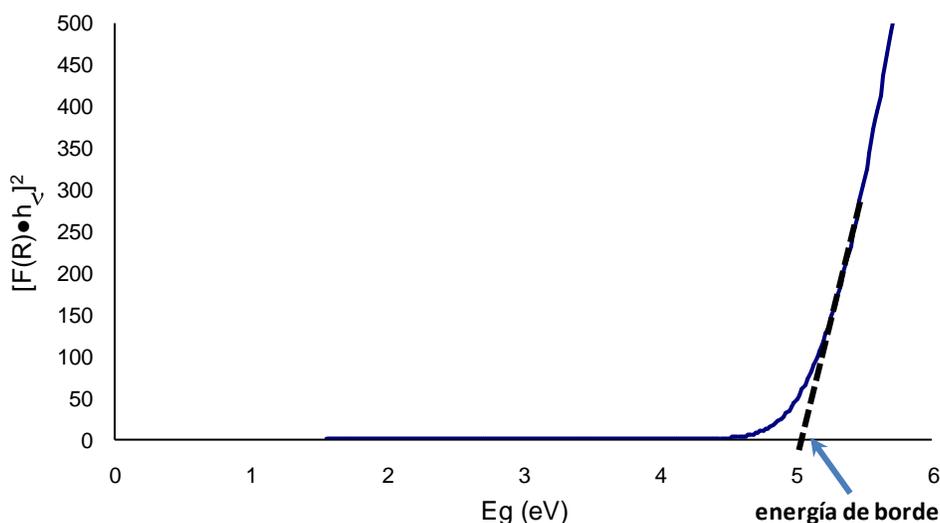


Figura 8.1. Diagrama para obtener la energía de borde.

## Anexo 6

### Cálculo de grado de reducción

Para calcular el grado de reducción ( $\alpha$ ) se utiliza una relación entre el consumo de  $H_2$  experimental y el consumo de  $H_2$  teórico (ecuación 19).

$$\alpha = \frac{\text{consumo experimental de } H_2}{\text{consumo teórico de } H_2} \dots (19)$$

El consumo experimental de  $H_2$ , se calcula integrando el área bajo la curva del termograma de reducción del catalizador, misma que se multiplica por un factor de calibración.

El consumo teórico de  $H_2$  se calcula tomando en cuenta el mecanismo de reducción de los óxidos metálicos. Por ejemplo, para los catalizadores de NiMo, la reducción se lleva a cabo de la siguiente manera:



Como se observa en el mecanismo de reducción del  $MoO_3$  y el  $NiO$ , durante la reducción del  $MoO_3$  se consume un total de tres moles de  $H_2$  y en la reducción del  $NiO$ , sólo se consume un mol de  $H_2$ . Por lo tanto, si los catalizadores de NiMo contienen  $8.3 \cdot 10^{-4}$  moles de  $MoO_3$  y  $4 \cdot 10^{-4}$  moles de  $Ni$  por gramo de catalizador. El consumo teórico de  $H_2$ , de estos catalizadores será de  $28.9 \cdot 10^{-4}$  mol  $H_2/g$  cat. lo que equivale a 64.78 mL de  $H_2$  STP/g cat., tal y como se demuestra en las ecuaciones 28 y 29.

$$(8.3 \times 3 + 4) \cdot 10^{-4} \text{ moles de } H_2 = 28.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol } H_2 \dots (28)$$

Calculado en mL a condiciones estándar de temperatura y presión:

$$28.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol de } H_2 \left( \frac{22414 \text{ mL}}{1 \text{ mol de } H_2} \right) = 64.78 \text{ mL} \dots (29)$$

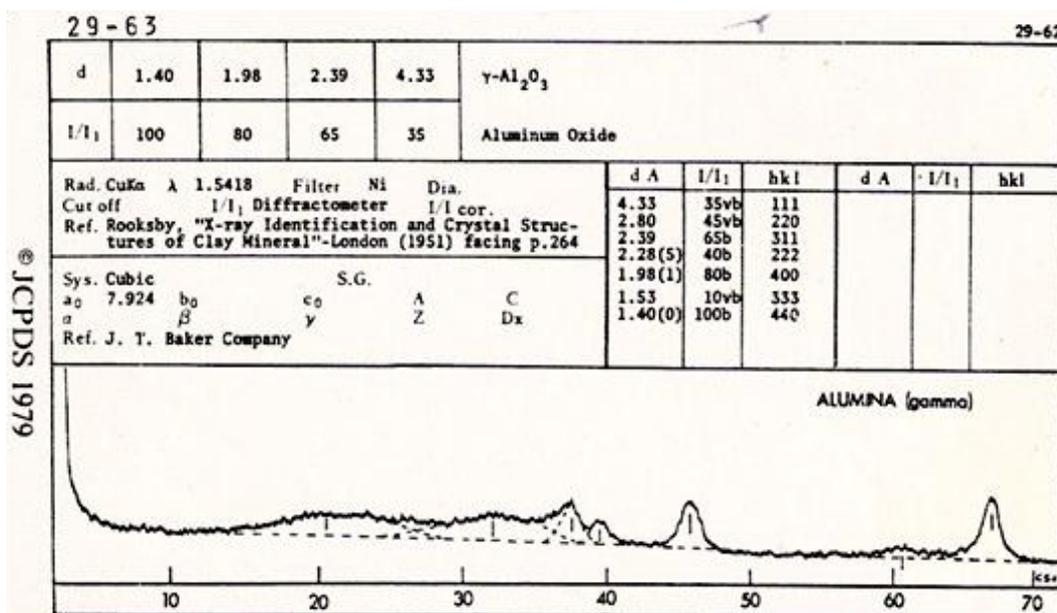
## **Anexo 7. Tarjetas de Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) utilizadas.**

WO<sub>3</sub> en fase ortorrómbica, tarjeta JCPDS 20-1324

20-1324 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database Quality: i

WO <sub>3</sub>		d Å	Int.	h k l	
Tungsten Oxide					
Rad: CuKα Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp:					
Cutoff: Int: Diffractometer I/ICor:					
Ref: Roth, Waring, J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A, 70 281 (1966)					
Sys: Orthorhombic S.G.:					
a: 7.384 b: 7.512 c: 3.846 A: 0.9830 C: 0.5120					
A: B: C: Z: 8 mp:					
Ref: Ibid.					
Dx: 14.437 Dm: SS/POM: F30-39(.015,51)					
ea: nwB: ey: Sign: 2V:					
Ref:					
CAS no.: 1314-35-8. Stabilized with 2% Nb2O5. 03W type. Mwt: 231.85.					
Volume(CD): 213.33.					
d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
3.85	100	0 0 1	1.657	16	4 2 0
3.75	65	0 2 0	1.645	6	1 4 1
3.69	95	2 0 0	1.597	2	3 3 1
3.43	2	0 1 1	1.553	6	2 2 2
3.35	10	1 2 0	1.535	10	2 4 1
3.10	25	1 1 1	1.522	10	4 2 1
2.686	35	0 2 1	1.493	6	3 4 0
2.662	35	2 0 1	1.486	6	4 3 0
2.633	50	2 2 0			
2.525	6	1 2 1			
2.173	16	2 2 1			
2.099	2	0 3 1			
2.056	2	3 2 0			
2.018	10	1 3 1			
1.998	6	3 1 1			
1.923	20	0 0 2			
1.878	10	0 4 0			
1.846	20	4 0 0			
1.820	10	1 4 0			
1.806	16	1 1 2			
1.712	10	0 2 2			
1.706	10	2 0 2			
1.688	16	0 4 1			
1.674	10	2 4 0			
1.665	16	4 0 1			

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fase cubica, tarjeta JCPDS 29-63



ZrO<sub>2</sub> en fase tetragonal, tarjeta JCPDS 42-1164

42-1164					Wavelength= 1.5418					
ZrO <sub>2</sub>	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Zirconium Oxide	2.995	100	1	0	1	.8847	1	2	1	5
	2.635	39	0	0	2	.8783	1	0	0	6
	2.574	34	1	1	0	.8753	1	3	2	3
	2.134	2	1	0	2	.8707	1	4	1	1
	1.8410	34	1	1	2	.8668	1	3	1	4
	1.8200	38	2	0	0	.8602	1	4	0	2
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: d-sp: Calculated	1.5820	12	1	0	3	.8580	1	3	3	0
Cut off: Int.: Diffract. I/cor.:	1.5553	13	2	1	1	.8313	1	1	1	6
Ref: Teufer, G., Acta Crystallogr., 15, 1187 (1962)	1.4975	7	2	0	2	.8158	3	3	3	2
	1.3850	<1	2	1	2	.8139	3	4	2	0
	1.3175	6	0	0	4	.7957	2	3	0	5
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 <sub>2</sub> /nmc (137)	1.2870	8	2	2	0	.7910	3	2	0	6
a: 3.64 b: c: 5.27 A: C: 1.4478	1.2388	<1	1	0	4	.7888	3	4	1	3
α: β: γ: Z: 2 mp:	1.1940	3	2	1	3	.7777	3	4	2	2
Ref: Ibid.	1.1824	3	3	0	1					
	1.1728	3	1	1	4					
	1.1564	2	2	2	2					
	1.1511	2	3	1	0					
Dx: 5.861 Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> = 253(.0030, 40)	1.0672	2	2	0	4					
	1.0548	3	3	1	2					
	1.0124	2	1	0	5					
	.9983	2	3	0	3					
Pattern taken at 1250 C. D-values calculated using cell parameters reported in reference. O <sub>2</sub> Zr type. PSC: IP6. To replace 24-1164. See ICSD 23928 (PDF 73-1441). Mwt: 123.22. Volume[CD]: 69.83.	.9915	2	3	2	1					
	.9206	2	2	2	4					
	.9100	3	4	0	0					

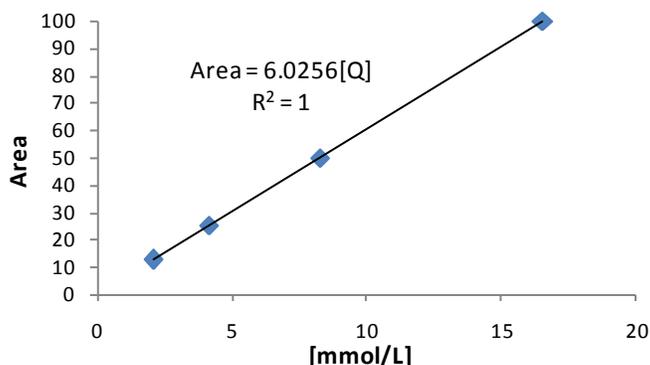
## Anexo 8. Balance de materia de quinolina

Para el cálculo del balance de materia se siguieron los siguientes pasos:

1. Se construyeron las curvas de calibración para determinar la concentración de los productos y reactantes que intervinieron en la reacción de HDN, como ejemplo se muestra la curva de calibración de la quinolina (tabla 8.1 y Figura 8.2).

**Tabla 8.1. Datos de la curva de calibración de la quinolina**

Concentración de quinolina (mmol/L)	Área
16.6	99.8
8.3	49.7
4.1	25.2
2.1	12.5



**Figura 8.2. Curva de calibración de la quinolina**

2. El balance de materia se calcula tal como se muestra en la ecuación 30.

$$v_r [Q_{inicial}] = ([Q_{adsorbida}] + [Q_{reaccionó}] + [Q_{sin\ reaccionar}])v_r \quad \dots (30)$$

Donde  $v_r$  = volumen de la mezcla reaccionante = 0.04L

3. Por lo tanto, la cantidad de quinolina adsorbida se calcula con la ecuación 31.

$$n_{Q_{adsorbida}} = n_{Q_{inicial}} - n_{Q_{reaccionó}} - n_{Q_{sin\ reaccionar}} \quad \dots (31)$$

4. La cantidad de quinolina que reaccionó se calcula con la ecuación 32.

$$n_{Q_{reaccionó}} = n_{THQ-5} + n_{DHQ} + n_{OPA} + n_{OPCHA} + n_{PB} + n_{PCHE} + n_{PCH} \quad \dots (32)$$

Ejemplo:

A partir de las ecuaciones 31 y 32, se calculó la cantidad quinolina adsorbida al transcurrir ocho horas de la reacción simultánea de HDS con HDN en presencia del catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Con la ecuación 32 se calculó la cantidad de quinolina que reaccionó, el resultado se muestra en la ecuación 33.

$$n_{Q_{reaccionó}} = (5.0 + 2.7 + 0.4 + 0.2 + 0.1 + 0.3 + 2.2) \text{ mmol} = 10.9 \text{ mmol} \quad \dots (33)$$

Posteriormente, el valor de la quinolina que reaccionó junto con el valor inicial (16.2 mmol) y el de la quinolina que no reaccionó (0.1 mmol) se sustituyeron en la ecuación 31 para calcular la cantidad de quinolina adsorbida en el catalizador, el resultado se muestra en la ecuación 34.

$$n_{Q_{adsorbida}} = (16.2 - 10.9 - 0.1) \text{ mmol} = 5.3 \text{ mmol} \quad \dots(34)$$

Finalmente el porcentaje de quinolina adsorbida se calculó con la ecuación 35.

$$\% Q_{adsorbida} = \frac{n_{Q_{adsorbida}}}{n_{Q_{inicial}}} * 100 \% = \frac{5.3 \text{ mmol}}{16.2 \text{ mmol}} * 100 \% = 32.7 \% \quad \dots(35)$$

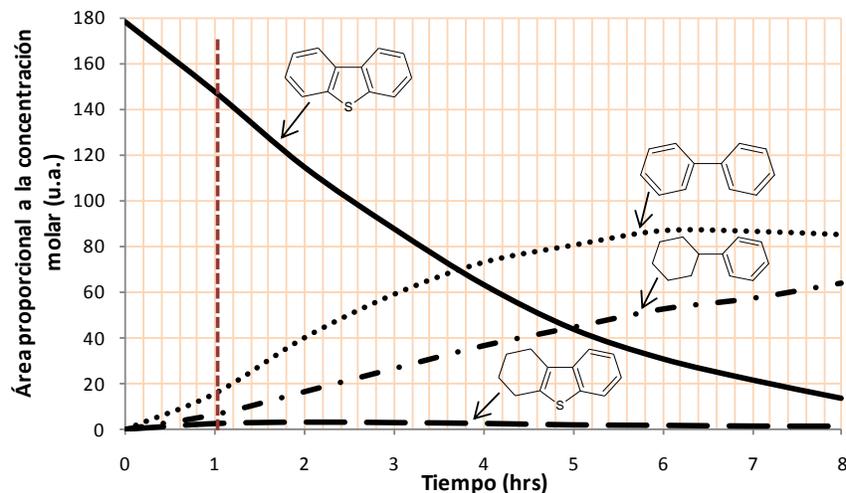
## Anexo 9. Relación de productos

Como se mencionó en el capítulo de resultados, para calcular la relación de productos al 20 % de la conversión del DBT en la reacción de HDS, se tomó en cuenta al difenilo como producto de la ruta de DSD, al ciclohexilbenceno como producto desulfurado de la ruta de HID y como producto sulfurado de la ruta de HID al tetrahidrodibenzotiofeno.

Para calcular la relación de productos (DSD/HID) a 20 % de la conversión del DBT, primero se deben graficar todos los productos involucrados en el análisis (ver Figura 8.3) y después se traza una línea vertical a las abscisas en el valor de área correspondiente al 20 % de conversión del DBT, posteriormente se leen los valores de área de los productos de la reacción. Finalmente se obtienen los valores de la relación de productos al dividir los valores de área leídos, tal y como se muestra en las ecuaciones 36 y 37.

$$\frac{DF}{THDB} = \frac{18.5}{1.5} = 12.5 \quad \dots(36)$$

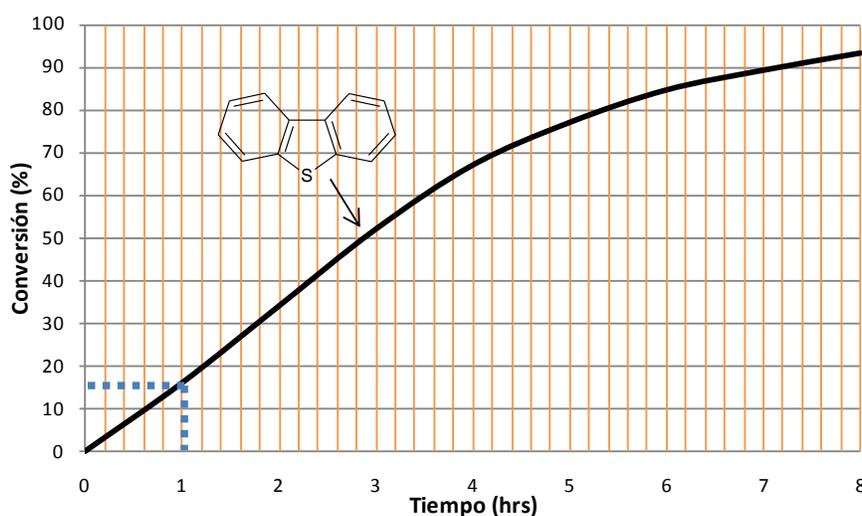
$$\frac{DF}{CHB} = \frac{18.5}{8} = 2.4 \quad \dots(37)$$



**Figura 8.3.** Distribución de productos de la reacción de DBT efectuada con el catalizador de  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ .

## Anexo 10. Constantes de rapidez de reacción

Las constantes de rapidez de reacción, fueron calculadas al inició de la reacción, para lo cual se leyeron los valores de conversión de la primera hora de reacción, como ejemplo se muestra la Figura 8.4 (conversión del DBT en la reacción de HDS efectuada con el catalizador de  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ ), de la cual se obtuvo que en la primera hora de la reacción HDS se convirtió un 16 % del DBT.



**Figura 8.4.** Grafica de conversión contra tiempo, de la reacción de HDS del DBT efectuada con el catalizador de  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ .

Conociendo la conversión obtenida por el DBT en la primera hora de reacción y la concentración inicial del DBT (0.032 mol/L) se procedió a calcular la cantidad de moles convertidos de DBT en la primera hora de reacción con la ecuación 38, en la cual también se consideró que la reacción se llevó a cabo con 0.15 g de catalizador.

$$\frac{0.16 \% * 0.032 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \text{ h} * 0.15 \text{ g de catalizador}} = 0.034 \frac{\text{mol}}{\text{L} * \text{h} * \text{g de catalizador}} \quad \dots (38)$$

De la ecuación 38 se obtiene la expresión de rapidez de reacción en mol/(h\*g de catalizador) al multiplicarla por el volumen del reactor (0.04 L), tal y como se muestra en la ecuación 39.

$$r_o = 0.034 \frac{\text{mol}}{\text{L} * \text{h} * \text{g de catalizador}} * 0.04 \text{ L} = 0.013 \frac{\text{mol}}{\text{h} * \text{g de catalizador}} \quad \dots (39)$$

Posteriormente se despeja la constante de rapidez de reacción de la ecuación 40 (expresión de rapidez de reacción).

$$K_1 = \frac{r_o}{[DBT]_o} = \frac{r_o}{0.032 \text{ mol/L}} \quad \dots (40)$$

En seguida, se sustituyen los datos en la ecuación 41.

$$K_1 = \frac{0.013 \frac{\text{mol}}{\text{h} * \text{g de catalizador}}}{0.032 \text{ mol/L}} = 0.042 \frac{\text{L}}{\text{h} * \text{g de catalizador}} \quad \dots (41)$$

Finalmente se obtiene el valor de la constante de rapidez de reacción, como se reportan en los resultados, con la ecuación 42.

$$K_1 = \frac{0.042 \frac{\text{L}}{\text{h} * \text{g de catalizador}}}{3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}} = 11.0 \times 10^{-6} \frac{\text{L}}{\text{s} * \text{g de catalizador}} \quad \dots (42)$$

---

## 9.- Referencias

- [1] C. Song, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catalysis Today*, 86 (2003) 211-263
- [2] C. Song, X. Ma, New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization, *Applied Catalysis B*, 41 (2003) 207-238.
- [3] L. Lizama, T. Klimova, Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15, *Applied Catalysis B*, 82 (2008) 139-150
- [4] R. Shafi, G. J. Hutchings, Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview, *Catalysis Today*, 59 (2000) 423-442
- [5] A. N. Röthlisberger, R. Prins, Influence of nitrogen-containing components on the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt-Pd on alumina catalysts, *Topics in Catalysis*, 46 (2007) 65-78
- [6] C. Fu, A. Schaffer, Effect of Nitrogen Compounds on Cracking Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research Dev.*, 24 (1985) 68-75
- [7] M. Domínguez, A. Torres, L. Díaz, E. Arce, E. Ramírez, HDS, HDN and HDA activities of nickel-molybdenum catalysts supported on alumina, *Fuel Processing Technology*, 89 (2008) 788-796.
- [8] "Sol-gel synthesized nanomaterials for environmental Applications", *Tesis Doctoral*, Yang Xiangxin, Kansas State University, 2008.
- [9] American Petroleum Institute, [www.api.org](http://www.api.org)
- [10] "Nuevos catalizadores para HDS profunda soportados en SBA-15 recubierto con ZrO<sub>2</sub>", *Tesis Licenciatura*, Alejandro Soriano Zárate, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [11] Instituto Mexicano del Petróleo, [www.imp.mx](http://www.imp.mx)
- [12] Pemex, [www.pemex.com](http://www.pemex.com)
- [13] H. Topsøe, B. Clausen, F. Massoth, *Hydrotreating catalysis science and technology*, Springer, Germany, 1996, 310 pp.

- [14] T. Fujikawa, H. Kimura, K. Kiriyama, K. Hagiwara, Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels, *Catalysis Today*, 111 (2006) 188-193
- [15] K. Knudsen; B. Cooper, H. Topsøe, Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel, *Applied Catalysis A: General*, 189 (1999) 205-215
- [16] M. Vrinat, R. Bicaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez, New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 570-577
- [17] G. Laredo, A. Reyes, L. Cano, J. Castillo, Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, *Applied Catalysis A: General*, 207 (2001) 103–112
- [18] B.C.Gates, H. Topsøe, Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4 methylthiophene and 4,6-dimethylthiophene, *Polyhedron*, 16 (1997) 3213.
- [19] T. Xiao, A. York, H. Al-Megren, et al, Preparation of molybdenum carbide-based catalysts for deep HDN, *Chemistry*, 3 (2000) 451–458
- [20] “Synthesis, characterization and hydroprocessing activity of modified transition metal phosphides”, *Tesis Doctoral*, Ibrahim Inamah Abu, The University of British Columbia, 2007
- [21] “Efecto de la incorporación de Al, Ti y Zr al soporte SBA-15 sobre el desempeño de catalizadores de NiW en reacciones de HDS y HDA”, Tesis Licenciatura, M. Elena Leal Gutiérrez, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [22] H. Topsøe, The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 322 (2007) 3–8
- [23] J. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. Olesen, et al., Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts, *Journal of Catalysis*, 249 (2007) 220–233
- [24] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219
- [25] S. Kim, Y. Lee, K. Jun, J.Park, H.S. Potdar, Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol–gel derived boehmite, *Materials Chemistry and Physics*, 104 (2007) 56–61
- [26] J. D. Minford, Handbook of aluminum bonding technology and data, 1<sup>a</sup> edición, editorial CRC Press, 1993

- [27] T. Klimova, L. Peña, L. Lizama, et al, Modification of Activity and Selectivity of NiMo/SBA-15 HDS Catalysts by Grafting of Different Metal Oxides on the Support Surface, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 1126–1133
- [28] O. Gutiérrez, F. Pérez, G. Fuentes, et al, Deep HDS over NiMo/Zr-SBA-15 catalysts with varying MoO<sub>3</sub> loading, *Catalysis Today*, 130 (2008) 292–301
- [29] J. Herrera, J. Reyes, P. Roquero, T. Klimova, New hydrotreating NiMo catalysts supported on MCM-41 modified with phosphorus, *Microporous and Mesoporous Materials*, 83 (2005) 283–291
- [30] H. Yang, J. Chen, Z. Ring, Removal of organic nitrogen compounds in LCO reduce hydrodesulfurization severity, *International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium Proceedings*, (2005) A83-A90
- [31] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, et al, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, 279 (1998) 548-552
- [32] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, et al, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024-6036
- [33] “Nuevos materiales Ti- y Zr-SBA-15 preparados por injertado químico”, Tesis Maestría, O. Yair Gutiérrez Tinoco, Universidad Nacional Autónoma de México, 2005.
- [34] S. Garg, K. Soni, G. Kumaran, et al, Effect of Zr-SBA-15 support on catalytic functionalities of Mo, CoMo, NiMo hydrotreating catalysts, *Catalysis Today*, 130 (2008) 302–308
- [35] “Diseño de materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ti para reacciones de hidrotratamiento”, Tesis Doctoral, Merced Martínez Rosales, Universidad Nacional Autónoma de México, 2002
- [36] R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres, Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and Application, *Catalysis Today*, in press (2008)

- [37] C. Thomazeau, C. Geantet, M. Lacroix, Predictive approach for the design of improved HDT catalysts:  $\gamma$ -Alumina supported (Ni, Co) promoted  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  active phases et al, *Applied Catalysis A: General*, 322 (2007) 92–97
- [38] J. Grimblot, Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)- $\text{MoS}_2$  supported hydroprocessing catalysts, *Catalysis Today*, 41 (1998) 111–128
- [39] M. Daage, R. Chianelli, Structure- Function relations in molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” model, *Journal of Catalysis*, 149 (1994) 414–427
- [40] H. Shimada, Morphology and orientation of  $\text{MoS}_2$  clusters on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  supports and their effect on catalytic performance *Catalysis Today*, 86 (2003) 17–29
- [41] D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds, *Advances in Catalysis*, 42 (1998) 345–471
- [42] S. Kasztelan, A descriptive model of surface sites on molybdenum(tungsten) disulfide particles, *Langmuir*, 6 (1990) 590–595
- [43] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism, *Journal of Catalysis*, 191(2000) 409–422
- [44] S. Brunauer, H. Emmett, E. Teller, adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309–319
- [45] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207–219
- [46] K. Sing, D. Everett, R. Haul, et al, Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure & Appl. Chem.*, 57 (1985) 603–619
- [47] J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, 3<sup>a</sup> edición, Compañía editorial continental S.A. de C.V., México, 1986
- [48] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5<sup>a</sup> edición, editorial Mc Graw–Hill, España, 2001
- [49] V. Fenelonov, V. Romannikov, A. Derevyankin, Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.)

- using low-angle XRD and adsorption data, *Microporous and Mesoporous Materials*, 28 (1999) 57–72
- [50] D. Barton, M. Shtein, R. Wilson, Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 630–640
- [51] L. Lizama, T. Klimova, Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15, *Applied Catalysis B: Environmental*, 82 (2008) 139–150
- [52] T. Klimova, L. Lizama, J.C. Amezcua, et al, New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT hydrodesulfurization Effect of the alumination method, *Catalysis Today*, 98 (2004) 141–150
- [53] R. Weber, Effect of local structure on the UV-Visible absorption of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides, *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 470–474
- [54] P. Webb, Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis, *MIC Technical Publications*, (2003) 1–12
- [55] L. Cordero, F. Llambias, A. Lopez, Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of Mo/O<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mo/O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalysts effect of the impregnation pH and molybdenum loading, *Applied Catalysis*, 74 (1991) 125–136
- [56] “Efecto del soporte en las características y actividad del catalizador (Ni)Mo / ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 en HDS profunda” Tesis Doctoral, O. Yair Gutiérrez Tinoco, Universidad Nacional Autónoma de México, 2009
- [57] F. Delannay, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, 1<sup>a</sup> edición, editorial Marcel Dekker, 1984
- [58] “Síntesis, caracterización y evaluación de actividades de nuevos catalizadores de HDS preparados a partir de heteropoliácidos H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> y H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> soportados en SBA-15”, Tesis Maestría, L. Yolanda Lizama Hoth, Universidad Nacional Autónoma de México, 2006
- [59] Y. Han, F. Chen, Z. Zhong, Controlled Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica SBA-15, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 24450–24456

- [60] O. Gutiérrez, G. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova, SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts, *Catalysis Today*, 116 (2006) 485–497
- [61] V. Sundaramurthy, I. Eswaramoorthi, A. Dalai, J. Adjaye, Hydrotreating of gas oil on SBA-15 supported NiMo catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 560–568
- [62] “Desarrollo de catalizadores de HDS soportados en materiales mesoporosos tipo SBA-15 modificados con Al”, Tesis Maestría, Javier Reyes Cabrera, Universidad Nacional Autónoma de México, 2005
- [63] L. Zhu, Q. Fang, G. He, et al, Spectroscopic ellipsometry characterization of ZrO<sub>2</sub> thin films by nitrogen-assisted reactive magnetron sputtering, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9 (2006) 1025–1030
- [64] O. Gutiérrez, D. Valencia, G. Fuentes, T. Klimova, Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO<sub>2</sub> species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization *Journal of Catalysis*, 249 (2007) 140–153
- [65] L. Qu, W. Zhang, P. Kooyman, R. Prins, MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports, *Journal of Catalysis*, 215 (2003) 7–13
- [66] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, editorial John Wiley & Sons, Alemania, 1997
- [67] V. Logie, G. Maire, D. Michel, J. Vignes, Skeletal Isomerization of Hexenes on Tungsten Oxide Supported on Porous  $\gamma$ -Alumina, *Journal of Catalysis*, 188 (1999) 90–101
- [68] Micromeritics Instrument Corporation, [www.micromeritics.com](http://www.micromeritics.com)
- [69] NOM-086-SEMARNAT-SENERT-SCFI-2005
- [70] M. J. Girgis, B. C. Gates, Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2021-2058
- [71] T. Klimova, J. Reyes, O. Gutiérrez, L. Lizama, Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio, *Applied Catalysis A: General*, 335 (2008) 159 – 171

- [72] K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Laboratories, USA, 1987
- [73] S. Kim, Y. Lee, J. Bae, H.S. Potdar, K. Jun, Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether, *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 113–120
- [74] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, editorial WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Holanda, 2007