



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

“CATALIZADORES DE NiMo SOPORTADOS
EN MATERIALES NANOESTRUCTURADOS
DE SÍLICE Y TITANIA PARA
HIDRODESULFURACIÓN PROFUNDA”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA –CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

P R E S E N T A :

JUAN ARTURO MENDOZA NIETO

T U T O R :

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva



2010

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. Martin Guillermo Hernández Luna	FQ, UNAM
Secretario:	Dr. Rafael Herrera Najera	FQ, UNAM
Vocal:	Dra. Dora Alicia Solís Casados	UAEMEX
1^{er}. Suplente:	Dr. Pedro Roquero Tejeda	FQ, UNAM
2^{do}. Suplente:	Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva	FQ, UNAM

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio 222, Conjunto E, Edificio de Ingeniería Química,
Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Agradecimientos

A la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva por su asesoría y apoyo a lo largo de la realización de este trabajo de tesis.

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 apoyo en el análisis de muestra por DRX de polvos.

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

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

Al CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de posgrado con número de registro 221930.

Al CONACyT por el apoyo otorgado a través del proyecto 100945.

Dedicatorias

*A mi madre por todo el amor, comprensión y apoyo incondicional que me has brindado a lo largo de toda mi vida.
Gracias.*

*A Mau por ser mi gran compañero en esta aventura de la vida.
Gracias por todo lo que hemos logrado juntos.*

A mis hermanos Memo y Jorge por brindarme su apoyo y estar siempre a mi lado.

A mis sobrinos: Aranza, Jorge, Erick, Emiliano y a ti que te esperamos con ansias, por ser los mejores sobrinos que alguien puede tener y sobre todo por llenar mi vida de felicidad.

A mi abuelita por todo el cariño que me has brindado.

A mis amigos del “Árbol”, por todas las experiencias que hemos compartido a lo largo de ocho años.

A todos mis amigos de la Facultad de Química que siempre formaran parte de esta gran etapa.

A mis compañeros del laboratorio Diego, Laura, Oscar y Patricia por los buenos momentos que hemos compartido.

α ÍNDICE

	Página
Resumen	1
1. Introducción	3
2. Marco Teórico	
2.1 Generalidades	8
2.2 Hidrodesulfuración (HDS)	11
2.2.1 Mecanismo de reacción de HDS	14
2.3 Catalizadores para HDS	16
2.3.1 Materiales nanoestructurados	20
2.3.2 Soportes mesoporosos de sílice	21
2.3.3 Nanotubos de titanato (TNT)	27
2.3.4 Ligantes de coordinación usados en la preparación de catalizadores de HDS	30
2.3.5 Fase activa en HDS	33
3. Objetivos	38
4. Desarrollo Experimental	
4.1 Síntesis de soportes nanoestructurados	39
4.1.1 SBA – 15	39
4.1.2 MCM – 41	41
4.1.3 Nanotubos de titanato (TNT)	41
4.2 Modificación de soportes de sílice con titanio	42
4.3 Síntesis de catalizadores de NiMo	42
4.4 Técnicas de caracterización	44

4.4.1 Fisisorción de N ₂	44
4.4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)	49
4.4.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	50
4.4.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX) y de ángulos bajos (DRX. a. b.)	51
4.4.5 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)	54
4.4.6 Reducción a temperatura programada (TPR)	55
4.5 Evaluación de la actividad catalítica	57
5. Resultados	
5.1 Microscopia de barrido (SEM-EDX)	59
5.2 Fisisorción de N ₂	60
5.2.1 Características Texturales	62
5.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)	65
5.4 DRX de ángulos bajos	67
5.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV – Vis)	69
5.6 Reducción a temperatura programada (TPR)	71
5.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	75
5.7.1 Catalizadores sulfurados analizados vía HRTEM	76
5.8 Evaluación de la actividad catalítica	83
5.8.1 Relación de productos	86
5.8.2 Coeficientes de rapidez de reacción	89
6. Análisis y discusión de resultados	
6.1 Soportes	91
6.2 Efecto de adición de ácido cítrico	95
6.3 Efecto de la incorporación de TiO ₂	103
7. Conclusiones	110
8. Referencias Bibliográficas	112
9. Anexos	118

β

LISTADO DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1	Reservas mundiales de crudo (datos de 2009) 4
Figura 1.2	Principales países productores de crudo 5
Figura 2.1	Diagrama general de refinación del crudo 10
Figura 2.2	Esquema del proceso típico de HDS 11
Figura 2.3	La dificultad de desulfuración de diferentes compuestos en función de su estructura 13
Figura 2.4	Esquema general de la reacción de HDS para DBT y 4,6-DMDBT 14
Figura 2.5	Mecanismo general de reacción para HDS 15
Figura 2.6	Esquema general de alternativas de síntesis para catalizadores de HDS 17
Figura 2.7	Ejemplos de materiales mesoestructurados ordenados (a, b y c) y no ordenados (d) 23
Figura 2.8	Esquema general de formación de sólidos mesoporosos con arreglo hexagonal 24
Figura 2.9	Esquema de injertado químico de un alcóxido metálico en la superficie de sílice 26
Figura 2.10	Representación de las diferentes aplicaciones a estructuras mesoporosas 27
Figura 2.11	Formación de nanotubos de titanato (TNT) 28
Figura 2.12	Distribución de tamaños de poros presentes en TNT 29
Figura 2.13	Aniones de los agentes: (A) ácido cítrico, (B) EDTA y (C) NTA 30

Figura 2.14	Estructura propuesta para el anión $[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]^{4-}$	32
Figura 2.15	Estructura propuesta para el complejo bimetalico $\text{Co}_2[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$.	33
Figura 2.16	Morfología de los cristales de MoS_2	34
Figura 2.17	Estructura de los cristales de MoS_2 . Átomos de Mo (azul) y de azufre (amarillo)	35
Figura 2.18	Modelo de "Rim - Edge"	35
Figura 2.19	Representación esquemática de la fase activa NiMoS	36
Figura 2.20	Representación de diferentes fases presentes en un catalizador de $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}$ soportado en alúmina	37
Figura 2.21	Ejemplos de sitios activos para (A) hidrogenólisis y (B) hidrogenación	37
Figura 4.1	Diagrama general del desarrollo experimental. a) fisisorción de N_2 , b) SEM, c) TEM, d) DRX, e) DRŜ, f) TPR y g) HRTEM. 1) Injertado químico y 2) Reacción de HDS	40
Figura 4.2	Representación esquemática del fenómeno de adsorción en multicapa, condensación capilar e histéresis presentes en un poro	45
Figura 4.3	Tipos de isotermas de adsorción	46
Figura 4.4	Tipos de histéresis	47
Figura 4.5	Planos de red con diferentes índices de Miller (h, k, l)	51
Figura 4.6	Difracción de rayos χ producida por un cristal. Ilustración de la ley de Bragg	52
Figura 4.7	Espectro de absorción en UV-Vis de especies de Mo	54
Figura 5.1	Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los soportes (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15, así como de los catalizadores de NM correspondientes	60
Figura 5.2	Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los soportes (A) MCM-41 y Ti-MCM-41 y (B) SM y Ti-SM, así como de los respectivos catalizadores de NMA	61
Figura 5.3	Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para TNT y los catalizadores de NM	61
Figura 5.4	Distribución de tamaño de poro para los soportes (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15, y los catalizadores de NM	64

Figura 5.5	Distribución de tamaño de poro para los soportes (A) MCM-41 y Ti-MCM-41 y (B) SM y Ti-SM y los catalizadores de NMA respectivos	65
Figura 5.6	Distribución de tamaño de poro para TNT y los respectivos catalizadores de NM	65
Figura 5.7	Difractogramas de rayos X de polvos para los catalizadores de NM soportados en (A) SBA-15 y (B) MCM-41 y SM	66
Figura 5.8	Difractogramas de rayos X de polvos para (A) TiO ₂ y (B) TNT y los catalizadores de NM	66
Figura 5.9	Difractogramas de ángulos bajos para los catalizadores de NM soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15	68
Figura 5.10	Difractogramas de ángulos bajos para materiales soportados en (A) MCM-41 y (B) acercamiento de la Figura A	68
Figura 5.11	Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores de NM soportados en (A) SBA-15 y Ti-SBA-15 y (B) MCM-41 y Ti-(MCM-41)	70
Figura 5.12	Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores de NM soportados en (A) SM y Ti-SM y (B) TNT	71
Figura 5.13	Termogramas de reducción para los catalizadores de NM soportados en (A) SBA-15 y Ti-SBA-15 y (B) TNT	72
Figura 5.14	Termogramas de reducción para los catalizadores de NMA soportados en (A) SBA-15, MCM-41 y SM y (B) Ti-(SBA-15, MCM-41 y SM)	73
Figura 5.15	Micrografía del soporte SBA-15 con arreglo hexagonal de los poros	75
Figura 5.16	Morfología de los nanotubos de titanato (TNT)	75
Figura 5.17	Patrón de difracción SAED de TNT	76
Figura 5.18	Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de NM soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15	77
Figura 5.19	Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de NMA soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15	77
Figura 5.20	Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de NMA soportados en (A) MCM-41 y	78

	(B) Ti-MCM-41	
Figura 5.21	Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de NMA soportados en (A) SiM y (B) Ti- SiM	79
Figura 5.22	Micrografías de HRTEM para los catalizadores soportados en TNT: (A) NM y (B) NMA	79
Figura 5.23	Distribución de (A) tamaño de cristales de MoS_2 y (B) apilamiento, presentes en los catalizadores de NM	80
Figura 5.24	Distribución de (A) tamaño de cristales de MoS_2 y (B) apilamiento, presentes en los catalizadores de NMA	81
Figura 5.25	Curvas de conversión (%) obtenidas para (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT con los catalizadores de NM	84
Figura 5.26	Curvas de conversión (%) obtenidas para (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT con los catalizadores de NMA	85
Figura 5.27	Esquema de reacción para el DBT	86
Figura 5.28	Esquema de reacción para el 4,6-DMDBT	87
Figura 6.1	Conversiones obtenidas para (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT con los catalizadores de NM a 8 h de reacción	101
Figura 6.2	Conversiones obtenidas para (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT con los catalizadores de NMA a 8 h de reacción	108
Figura 9.1	Para el catalizador NM/SBA-15 se muestra: (A) espectro de reflectancia difusa y (B) gráfico E_g vs $[F(R)h\nu]^2$	123
Figura 9.2	Termograma de reducción del catalizador de NM/TNT	125
Figura 9.3	Gráfico de distribución de productos formados en la HDS de DBT	128
Figura 9.4	Gráfico de distribución de productos formados en la HDS de 4,6-DMDBT	128
Figura 9.5	Gráfico correspondiente a una cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT en presencia del catalizador NMA/SiM	129

Y LISTADO DE TABLAS

		Página
Tabla 1.1	La cantidad de azufre permitida (ppm) en combustibles fósiles	6
Tabla 1.2	Contenido máximo de azufre en combustibles limpios	6
Tabla 2.1	Composición elemental típica del crudo	8
Tabla 2.2	Tipos de crudos	8
Tabla 2.3	Tipos de crudos presentes en México	9
Tabla 4.1	Lista de catalizadores sintetizados	43
Tabla 5.1	Composición química de TNT y soportes injertados con TiO ₂	59
Tabla 5.2	Composición química de catalizadores seleccionados soportados en SBA-15 (SEM-EDX)	60
Tabla 5.3	Características texturales de soportes y catalizadores	63
Tabla 5.4	Parámetros de estructura calculados para los materiales sintetizados a partir de SBA-15 y MCM-41	69
Tabla 5.5	Energías de borde calculadas para soportes y los respectivos catalizadores de NM	71
Tabla 5.6	Consumo de H ₂ y grado de reducción para los diferentes catalizadores de NM	74
Tabla 5.7	Tamaño y número de pilas promedio de MoS ₂ en diferentes catalizadores de NM	82
Tabla 5.8	Conversión (%) de DBT y 4,6-DMDBT para los diferentes catalizadores de NM y efectos de estudio	83
Tabla 5.9	Relación de productos para DBT y 4,6-DMDBT	88
Tabla 5.10	Formación de productos (%) al 50% de conversión de DBT	88

Tabla 5.11	Formación de productos (%) al 30% de conversión de 4,6-DMDBT	89
Tabla 5.12	Constantes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden	90
Tabla 6.1	Lista de catalizadores clasificados por efecto de estudio	94
Tabla 9.1	Volumen de impregnación para cada soporte	119
Tabla 9.2	Productos formados para la reacción de HDS de DBT	126
Tabla 9.3	Productos formados para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT	126

δ

NOMENCLATURA

α	Grado de reducción de especies oxidadas
δ	Espesor de la pared (Å)
a_0	Parámetro de celda (Å)
A	Ácido cítrico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
d_{100}	Distancia interplanar del plano 1 0 0 (Å)
D_{ads}	Diámetro de poro de adsorción (Å)
D_{des}	Diámetro de poro de desorción (Å)
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Diciclohexilo
DMDCH	Dimetildiciclohexilo
DMDF	Dimetildifenilo
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DRS	Siglas en inglés de espectroscopia de reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos X
DRX a. b.	Difracción de rayos X de ángulos bajos
DSD	Ruta de desulfuración directa en la reacción de HDS
E_g	Energía de borde (eV)
EtOH	Etanol
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno

NOMENCLATURA

HID	Ruta de hidrogenación en la reacción de HDS
HMA	Heptamolibdato de amonio
HRTEM	Siglas en inglés de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
IUPAC	Siglas de International Union of Pure and Applied Chemistry
k	Coeficiente de rapidez de reacción ($L / g_{cat} * s$)
MCHT	Metilciclohexiltolueno
MCM-41	Siglas en inglés de Mobil Composition of Matter
NM	Catalizador de NiMo
NMA	Catalizador de NiMo sintetizado en presencia de ácido cítrico
NTC	Siglas en inglés de nanotubos de carbono
S _{BET}	Área superficial (m^2 / g)
S _μ	Área de microporos (m^2 / g)
SBA-15	Siglas en inglés de Santa Barbara Amorphous No. 15
SAED	Siglas de Selected Area Electron Diffraction
SEM	Siglas en inglés de microscopia electrónica de barrido
SM	Sílice comercial Merck
TEM	Siglas en inglés de microscopia electrónica de transmisión
TEOS	Tetraetilortosilicato
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
Ti-MCM-41	Soporte MCM-41 modificado vía injertado químico con TiO ₂
Ti-SBA-15	Soporte SBA-15 modificado vía injertado químico con TiO ₂
Ti-SM	Soporte SM modificado vía injertado químico con TiO ₂
TNT	Siglas en inglés de nanotubos de titanato
TPR	Siglas en inglés de reducción a temperatura programada
V _p	Volumen de poros (cm^3 / g)
V _μ	Volumen de microporos (cm^3 / g)

Σ RESUMEN

Debido a la creciente necesidad de combustibles fósiles limpios bajos en azufre (≤ 15 ppm de S), la alta contaminación atmosférica y las estrictas normas ambientales que se tienen en la actualidad, es necesario plantear alternativas que brinden soluciones a esta problemática.

Una alternativa económicamente viable, se halla en el proceso de refinación del crudo, en el que los procesos de HDT, son empleados en la remoción de heteroátomos (S, O y N). Entre estos procesos, el proceso de HDS es empleado para remover azufre de los compuestos aromáticos presentes en el crudo. El éxito del proceso de HDS es debido a la implementación de catalizadores. Por tal motivo, este trabajo se enfoca en el desarrollo de nuevos catalizadores para HDS.

En este trabajo fueron analizados 2 efectos. El primero fue el efecto de la adición de ácido cítrico (A) como agente ligante a catalizadores soportados en materiales de distinta naturaleza química. Para esto, se sintetizaron catalizadores de NiMo soportados en SBA-15, Ti-SBA-15 y TNT.

El segundo efecto evaluado fue el efecto de adición de TiO_2 a tres diferentes materiales de sílice con distintas características texturales entre sí (SM, SBA-15 y MCM-41). En este caso fueron preparados catalizadores de NiMoA, todos en presencia de ácido cítrico.

En ambos casos, se observó que la adición de A y la incorporación de Ti aumentan la dispersión de la fase activa, lo que conlleva a un aumento considerable en la actividad, debido a que estos aditivos ayudan a disminuir la longitud y apilamiento de los sulfuros de molibdeno (MoS_2), respectivamente.

Además, en el presente trabajo se realizó una comparación de los soportes nanoestructurados sintetizados: SBA-15, MCM-41, TNT con la sílice comercial (SM) amorfa como referencia. También, se realizó la comparación de materiales similares modificados con TiO_2 : Ti-SBA-15, Ti-MCM-41 y Ti-SM.

Los catalizadores de NiMo con una composición nominal del 12% en peso de MoO₃ y 3% en peso de NiO, fueron sintetizados vía coimpregnación incipiente. Posteriormente, todos los catalizadores fueron calcinados a 500 °C durante 4 h.

Tanto soportes como los catalizadores de NiMo correspondientes, fueron caracterizados por las técnicas de: fisisorción de N₂, DRX, SEM-EDX, TEM, DRS UV-Vis y TPR. Los catalizadores sulfurados fueron probados en la reacción catalítica de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT.

En este trabajo, el catalizador de NiMoA/Ti-SBA-15, resultó ser el más activo para ambos compuestos refractarios, con 93 y 89 % de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente. En el caso de la selectividad, todos los catalizadores removieron azufre principalmente por la ruta de hidrogenación, exceptuando los catalizadores de NiMo soportados sobre TNT, los cuales resultaron tener una alta preferencia por la ruta de DSD para el DBT.

1 INTRODUCCIÓN

En la mayor parte del mundo se han intensificado notablemente los esfuerzos por abatir los niveles de contaminación ambiental, producida principalmente por el sector industrial y automotriz. A pesar de la implementación de normas más estrictas y el uso de tecnología avanzada, aun no se ha logrado dar solución a la problemática ambiental en la que nos encontramos actualmente.

Las primeras regulaciones relacionadas a los combustibles fósiles fueron introducidas en la década de 1970 en los Estados Unidos y Japón, con el fin de restringir el uso de tetraetilo y tetrametilo de plomo como aditivos.

La tarea actual es disminuir el contenido y presencia de azufre en combustibles. Las emisiones de azufre (SO_2 y SO_3) causan serios daños en la salud y contribuyen al deterioro del medio ambiente, siendo responsables directas del fenómeno atmosférico denominado como “lluvia ácida”, que se refiere a las precipitaciones con cantidades superiores a las normales de ácidos nítrico y sulfúrico [1-2].

Por esta razón, el azufre debe de ser removido de los combustibles, ya que cuando los compuestos azufrados son oxidados durante el proceso de combustión, se liberan óxidos de azufre a la atmósfera, los cuales al mezclarse con la humedad del ambiente provocan la lluvia ácida.

La reducción de azufre en combustibles fósiles tiene altos costos. A diferencia del plomo, que es un aditivo del combustible, el azufre es un compuesto natural del petróleo crudo, que se encuentra en diferentes proporciones según el tipo de crudo, profundidad y yacimiento del cual ha sido extraído.

Por otro lado, en los últimos 20 años se ha registrado un aumento en el uso de combustibles fósiles para satisfacer la creciente demanda energética de la población. Los estudios realizados durante el año 2009, muestran una buena perspectiva con respecto a las reservas de crudo

1. INTRODUCCIÓN

probadas a nivel mundial (Figura 1.1). En el caso particular de México, éstas reservas son sumamente inferiores a las de otras naciones. Sin embargo, México aun figura como sexto dentro de los principales productores de petróleo crudo a nivel mundial, como se observa en la Figura 1.2 [3].

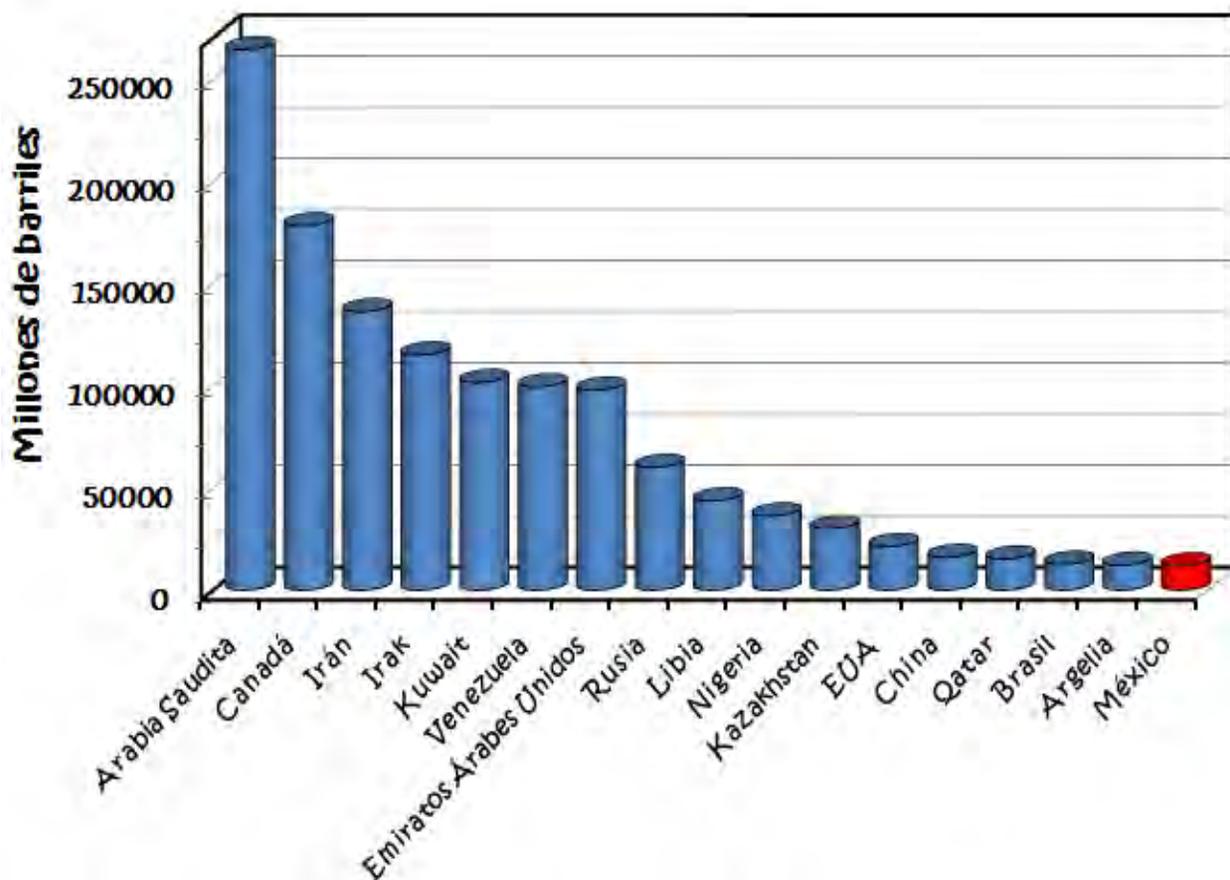


Figura 1.1 Reservas mundiales de crudo hasta 2009 [3].

Desafortunadamente, las reservas de petróleo ligero que se encuentran en el mundo han disminuido considerablemente [4], por lo que actualmente el petróleo que se encuentra extrayéndose con mayor frecuencia es el denominado pesado, que contiene heteroátomos difíciles de remover, tales como O, N, S y algunos metales como vanadio y níquel.

Entre varias impurezas, el que se encuentra en mayor cantidad en el petróleo es el azufre, el cual puede encontrarse en diversos compuestos, tales como tioles, mercaptanos, tiofenos y sus derivados policíclicos: dibenzotiofenos y dibenzotiofenos sustituidos [5-6].

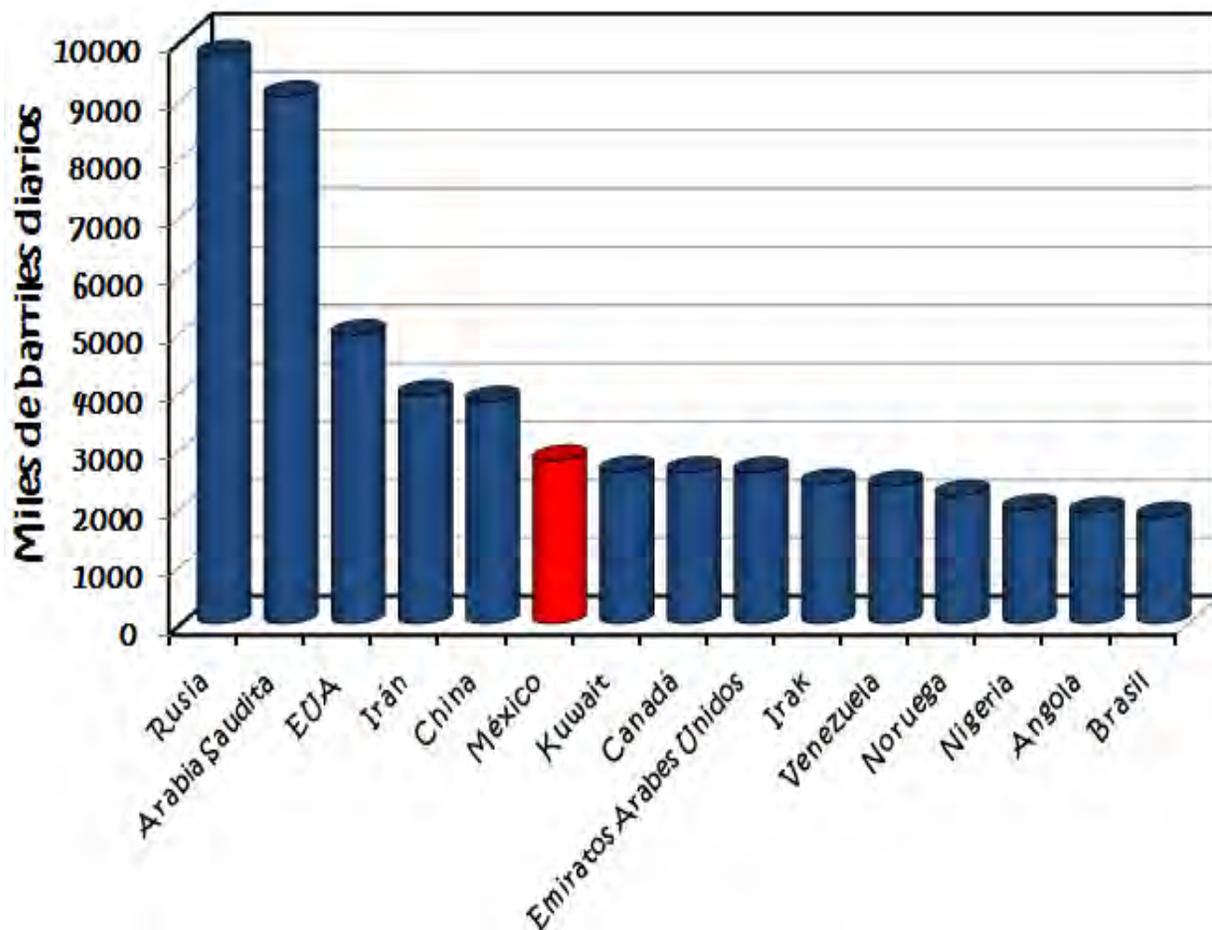


Figura 1.2 Principales países productores de crudo [3].

Hoy en día, a medida que los avances tecnológicos han permitido la implementación de mejores convertidos catalíticos, capaces de disminuir considerablemente las emisiones de gases de invernadero al medio ambiente, podría considerarse que el problema de contaminación ambiental está siendo solucionado.

Sin embargo, en países como Estados Unidos o México, el hecho de que el número de vehículos este aumentando de forma exponencial, lleva a que, las emisiones de estas fuentes móviles se están convirtiendo en una problemática que debe resolverse lo antes posible.

En consecuencia, en la actualidad existe un severo problema de contaminación ambiental, por lo que las normas relacionadas a la protección del medio ambiente están siendo cada vez más estrictas como se nota en la Tabla 1.1 [4].

1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1 La cantidad de azufre permitida (ppm) en combustibles fósiles [4].

Combustible	Año			
	1989	1993	2006	2010
Gasolina	5,000	500	15	15
Diesel	20,000	5,000	500	15
Combustible para aviones	3,000	3,000	3,000	<3,000

Es por lo que es necesario apostar por el uso de combustibles más limpios (Tabla 1.2) que cumplan con los límites permisibles de emisiones a la atmósfera y que además sean alternativas económicamente viables para enfrentar esta problemática [7].

Tabla 1.2 Contenido máximo de azufre en combustibles limpios [7].

Combustible	ppm S
Azufre reducido	~ 150
Bajo en azufre	~ 50
Ultra bajo en azufre (UBA)	~ 10

Por su parte, la agencia de protección ambiental (EPA por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos tras realizar un estudio económico [8], encontró que los costos de desulfuración para cumplir el límite impuesto por la norma para el caso del diesel, son de aproximadamente el doble que los costos necesarios para alcanzar el límite requerido para la gasolina. De igual forma esta agencia determinó que los costos relacionados a la reducción de azufre en diesel son costeables considerando la tecnología con la que se cuenta en la actualidad.

A continuación, se enlistan algunas alternativas que podrían permitir la disminución de emisiones de gases de invernadero al medio ambiente, así como lograr disminuir el contenido de heteroátomos presente en el crudo.

1. El uso de biocombustibles como reemplazo a los combustibles fósiles actualmente utilizados, tales como biodiesel y bioetanol, como alternativa del diesel y la gasolina, respectivamente [9].

1. INTRODUCCIÓN

2. Ajustes en las condiciones de reacción de acuerdo al crudo a tratar, así como la reconfiguración de las instalaciones actuales de la red nacional de refinerías con nueva tecnología [8,10].
3. Desarrollo e innovación de nuevos procesos capaces de eliminar las principales impurezas presentes en el crudo, tales como compuestos de N, O, S y metales pesados [10, 11].
4. Implementación de nuevos catalizadores capaces de remover la mayor cantidad de azufre presente en el crudo, durante el proceso de hidrosulfuración bajo las condiciones de temperatura y presión actualmente utilizadas [12].

La última alternativa propuesta, es la que da fundamento a la realización de este trabajo de tesis, el cual se encuentra enfocado en el desarrollo de nuevos catalizadores para hidrosulfuración profunda, capaces de remover el azufre de los compuestos aromáticos presentes en el corte del crudo del que se obtiene el combustible diesel.

Por último, es claro notar que cuál sea la alternativa a utilizar, mientras ésta sea económicamente sustentable y paulatinamente repercuta en la disminución del contenido de azufre en combustibles, los beneficios serán evidentes en la disminución de emisiones de SO₂ a la atmósfera.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Generalidades

El petróleo crudo es un recurso natural no renovable, que no posee valor por sí mismo. Es por esto que surge la necesidad de procesarlo y refinarlo, con el objeto de obtener productos útiles que poseen mayor valor económico, tales como los combustibles fósiles: la gasolina, turbosina y diesel; convirtiendo de esta manera al crudo a la materia prima más importante en el mundo actual [8].

El crudo principalmente es una mezcla compleja de hidrocarburos, aunque también es posible que contenga azufre o nitrógeno [7]. La mayoría de los crudos contienen niveles considerables de H₂S y de otros compuestos de azufre, trazas de metales como níquel y vanadio y además diferentes sales. Estos compuestos son indeseables y deben ser removidos de los hidrocarburos total o parcialmente durante los distintos procesos de refinación. En la Tabla 2.1 se muestra la composición típica elemental del crudo:

Tabla 2.1 Composición elemental típica del crudo [7]

Elemento	Intervalo (% en peso)
Carbón	83.0 – 87.0
Hidrógeno	10.0 – 14.0
Nitrógeno	0.1 – 2.0
Oxígeno	0.05 – 1.5
Azufre	0.05 – 6.0
Metales (Ni y V)	< 1000 ppm

Tabla 2.2 Tipos de crudo [13]

Crudo	Densidad (g/ cm ³)	Densidad °API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 – 39
Superligero	< 0.83	> 39

La Tabla 2.2, muestra la clasificación de crudos de acuerdo a su densidad en °API. La mayoría de los crudos extraídos actualmente, se encuentra entre 20 y 45 °API. Por su parte, México cuenta con tres tipos de crudos y

2. MARCO TEÓRICO

cada uno contiene una composición de azufre distinta y diferente valor de °API (Tabla 2.3) [13].

Entre los crudos mexicanos, el crudo Olmeca es el más ligero y no contiene altos porcentajes de azufre en su composición. En contraste el crudo Maya es el más pesado de acuerdo a sus grados API y él que se encuentra en mayor proporción [13]. La situación de estar extrayendo un crudo pesado como el Maya, propicia un severo problema en la remoción de las impurezas, repercutiendo en la imposibilidad de cumplir normas ambientales estrictas y limitando la calidad de los combustibles producidos en las refinerías nacionales.

Tabla 2.3 Tipos de crudos presentes en México [13].

Crudo	Tipo	Densidad °API	% peso de azufre
Olmeca	Superligero	39.3	0.8
Itsmo	Ligero	33.6	1.3
Maya	Pesado	22.0	3.3

El contenido de azufre en el petróleo oscila en función de la procedencia del crudo. Es por lo tanto un elemento químico muy abundante en el petróleo, el de mayor contenido después del carbono y el hidrógeno. Además, a medida que se van explotando los yacimientos, la calidad del crudo disminuye, aumentando de esta forma el contenido de azufre.

El contenido de azufre y la densidad API son las dos propiedades que tienen mayor influencia en el valor del crudo, por lo que a un crudo pesado con alto contenido de azufre, será más difícil de tratar y consecuentemente más altos serán costos de operación [10].

Para eso, el sistema nacional de instalaciones petroleras de PEMEX cuenta con la infraestructura necesaria para extraer crudo de pozos y plataformas marítimas, refinar y purificar el crudo en sus seis refinerías, además de distribuir vía ductos, transporte terrestre y marítimo los productos derivados del crudo.

Los procesos que se llevan a cabo dentro de un complejo petroquímico, pueden ser clasificados de acuerdo a la función que desempeñan en el procesamiento del crudo. Así, se tienen procesos que:

- Separan físicamente los componentes de la carga mediante una destilación al vacío o atmosférica.

2. MARCO TEÓRICO

- Son útiles para eliminar compuestos indeseables, como heteroátomos, metales pesados y sales (hidrotratamiento).
- Aumentan el valor agregado de residuos y los que elevan la calidad de los productos [13]. La configuración de estos diferentes procesos que tienen lugar en una refinería se muestran en la Figura 2.1.

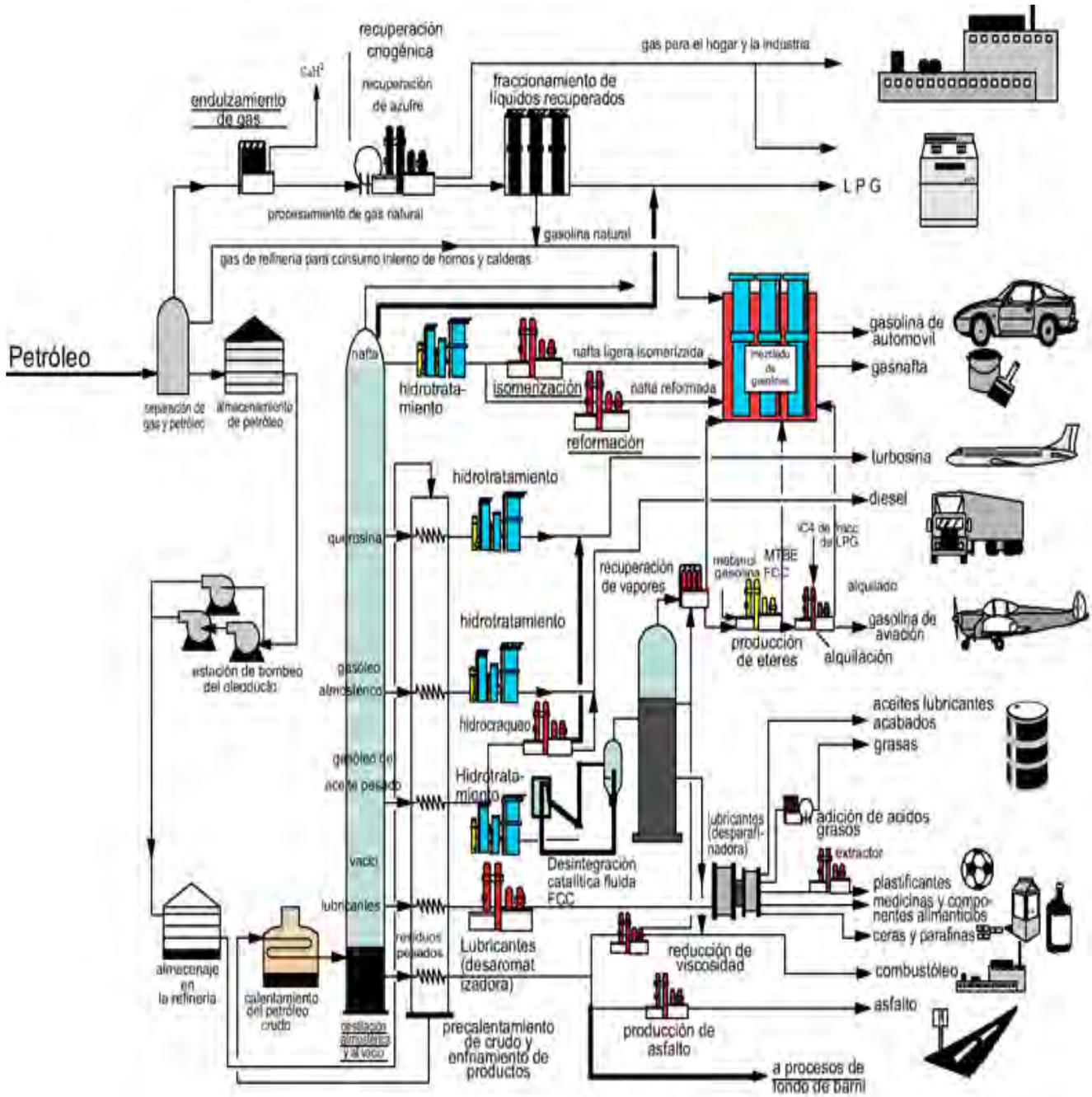


Figura 2.1 Diagrama general de refinación del crudo [13].

Por otro lado, es conocida la importancia de los procesos catalíticos en la industria de la refinación del petróleo. Estos procesos tienen entre sus

objetivos principales la obtención de combustibles fósiles, tales como gasolinas y diesel, que presenten un alto número de octano y cetano, respectivamente y que contengan el menor número de compuestos contaminantes. Por lo que poner interés en estos procesos catalíticos parece permitir proponer una alternativa para la resolución de los problemas de contaminación del medio ambiente, altos contenidos de azufre, nitrógeno y oxígeno en combustibles y legislaciones ambientales más estrictas.

2.2 Hidrodesulfuración (HDS)

En general, los procesos de hidrotreatmento (HDT) consisten en la hidrogenación catalítica de hidrocarburos introducidos en un reactor constituido por varias camas catalíticas a presión alta de hidrógeno. Este tipo de proceso, es comúnmente utilizado en la remoción de heteroátomos tales como: azufre, nitrógeno y oxígeno, así como de metales pesados (níquel y vanadio) de corrientes intermedias [14].

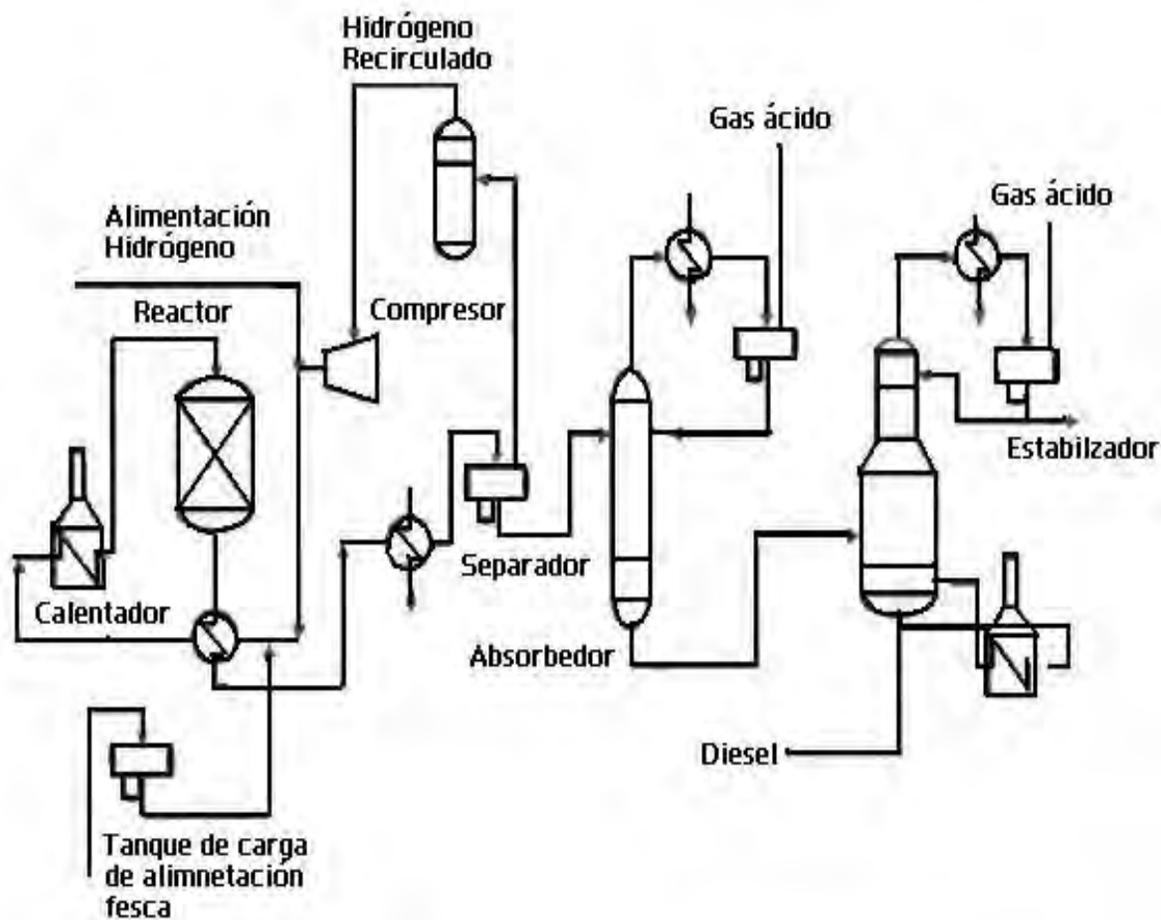


Figura 2.2 Esquema del proceso típico de HDS [14].

El hidrotratamiento, como conjunto de procesos es una de las principales herramientas que tienen las refinerías para adaptar los combustibles a las especificaciones ambientales y mejorar su calidad.

Cambios en la calidad y disponibilidad de los crudos han impulsado fuertemente el crecimiento de los procesos catalíticos, encargados de la transformación de las fracciones pesadas en ligeras y la eliminación de heteroátomos por medio de los procesos de HDT.

Los procesos de hidrogenación engloban procesos de hidrocraqueo (HC), hidrodeshidrosulfuración (**HDS**), hidrodeshidrogenación (HDN), hidrodeshidrometalización (HDM) y hidrodeshidroxigenación (HDO).

En la actualidad, el crecimiento de los procesos de HDT sobre todo los de HDS, HDN y HDM, es debido a las normas ambientales que restringen los contenidos de S y N en los combustibles, con el objeto de disminuir los problemas de contaminación.

Entre los procesos de hidrotratamiento, él que tiene mayor importancia es el proceso de HDS. Este proceso comenzó a ponerse en práctica durante la II guerra mundial y tiene como objetivo eliminar la impureza más abundante en el crudo, el azufre. La calidad de los combustibles diesel es mejorada vía la hidrogenación de los compuestos refractarios presentes.

El esquema típico para el proceso de HDS, se muestra en la Figura 2.2. Para destilados de bajo y medio punto de ebullición, las condiciones de reacción típicas se encuentran entre 300–400 °C de temperatura y 0.7–5.0 MPa de presión de hidrógeno, en presencia de un catalizador de molibdeno (Mo) promovido con cobalto (Co) y soportado en γ -alúmina. En general, cuánto más alta es la temperatura de ebullición, mayor es el contenido de azufre y por tanto, se requieren de condiciones de operación más severas para llevar a cabo la desulfuración [7].

El objetivo de la desulfuración profunda [15] es la remoción de compuestos azufrados a una concentración por debajo de 30 ppm en diesel. Por tanto, si se desea cumplir con las especificaciones ambientales internacionales de 15–30 ppm de S en diesel, se tienen las siguientes alternativas:

1. Operar el proceso de HDS a temperaturas y presiones mayores.
2. Utilizar reactores de mayor tamaño o mayor número de ellos [11].
3. Implementar nuevos catalizadores para HDS [16–17].

2. MARCO TEÓRICO

Las primeras dos opciones, representan un aumento en los costos de operación, ya que al implementar estas alternativas es necesario modificar la infraestructura con la que cuentan las refinerías.

Una tecnología complementaria al proceso de HDS convencional, es necesaria para cumplir con las regulaciones ambientales cada vez más estrictas. Aunque el proceso de HDS con el catalizador de NiMo/Al₂O₃ elimina con cierta facilidad algunos compuestos azufrados, tales como mercaptanos. En contraste, los compuestos refractarios presentes en el corte del diesel, como los dibenzotiofenos sustituidos, suelen ser difíciles de remover debido a su mayor complejidad en la estructura molecular, alto punto de ebullición y baja reactividad, como se muestra en la Figura 2.3.

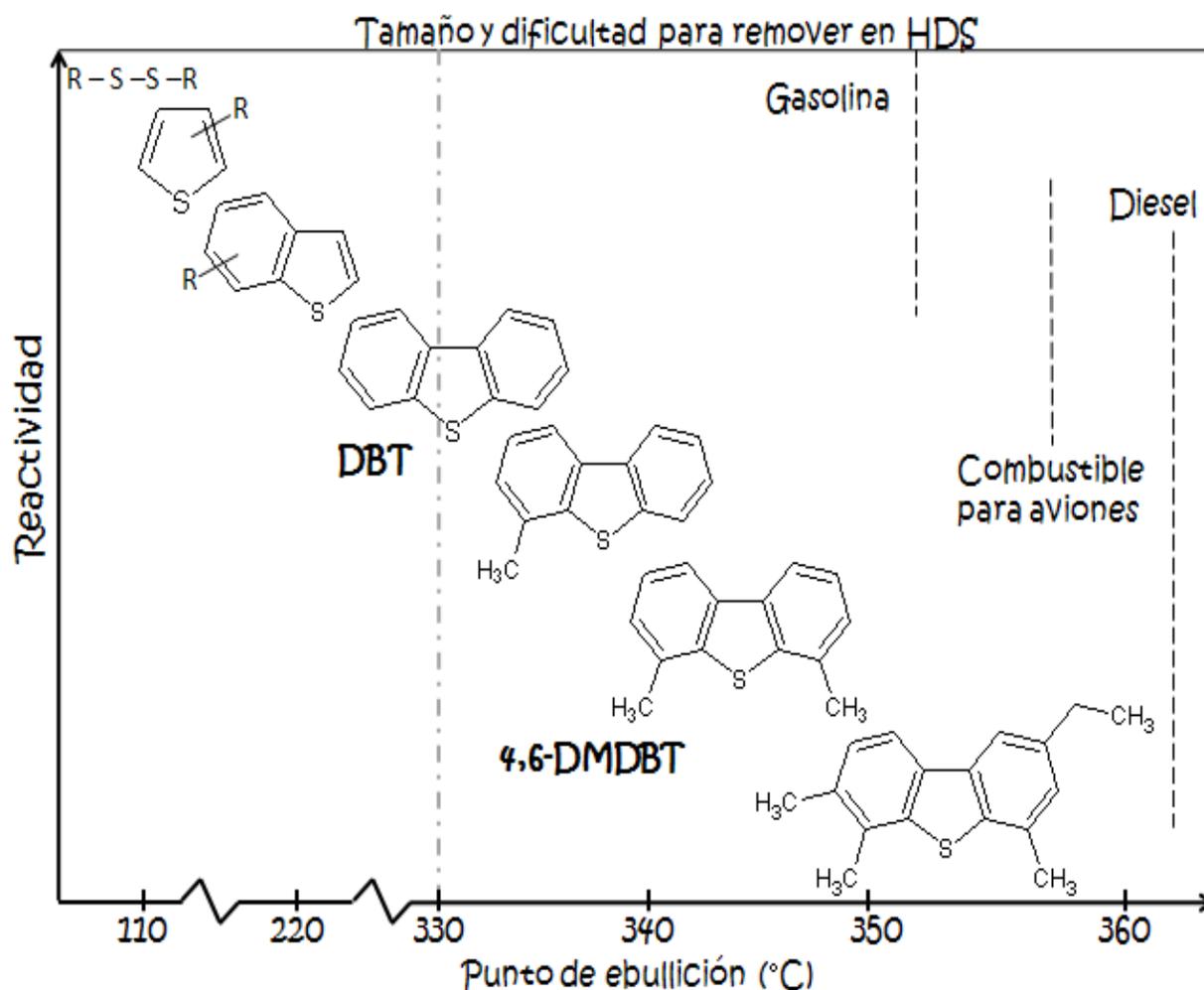


Figura 2.3 La dificultad de desulfuración de diferentes compuestos en función de su estructura [1,5].

La modificación de la estructura del proceso de HDS resulta ser costosa. Por lo anterior una alternativa viable y menos costosa, es realizar

investigaciones acerca de nuevos catalizadores de HDS que presenten una mejor eficiencia en la remoción de azufre de los compuestos refractarios [8]. Remplazar el catalizador en el reactor existente y continuar con las mismas condiciones de reacción, es el cambio más deseable para disminuir los niveles de S en los combustibles fósiles. Este cambio no altera la infraestructura establecida en las refinerías y además minimiza los costos de operación.

2.2.1 Mecanismo de reacción de HDS

En la reacción de HDS, se rompe el enlace entre los átomos de carbono y azufre (C-S), dando pie a la formación del enlace C-H. El átomo de azufre se combina con el hidrógeno para formar ácido sulfhídrico (H₂S), como se muestra en el siguiente esquema:

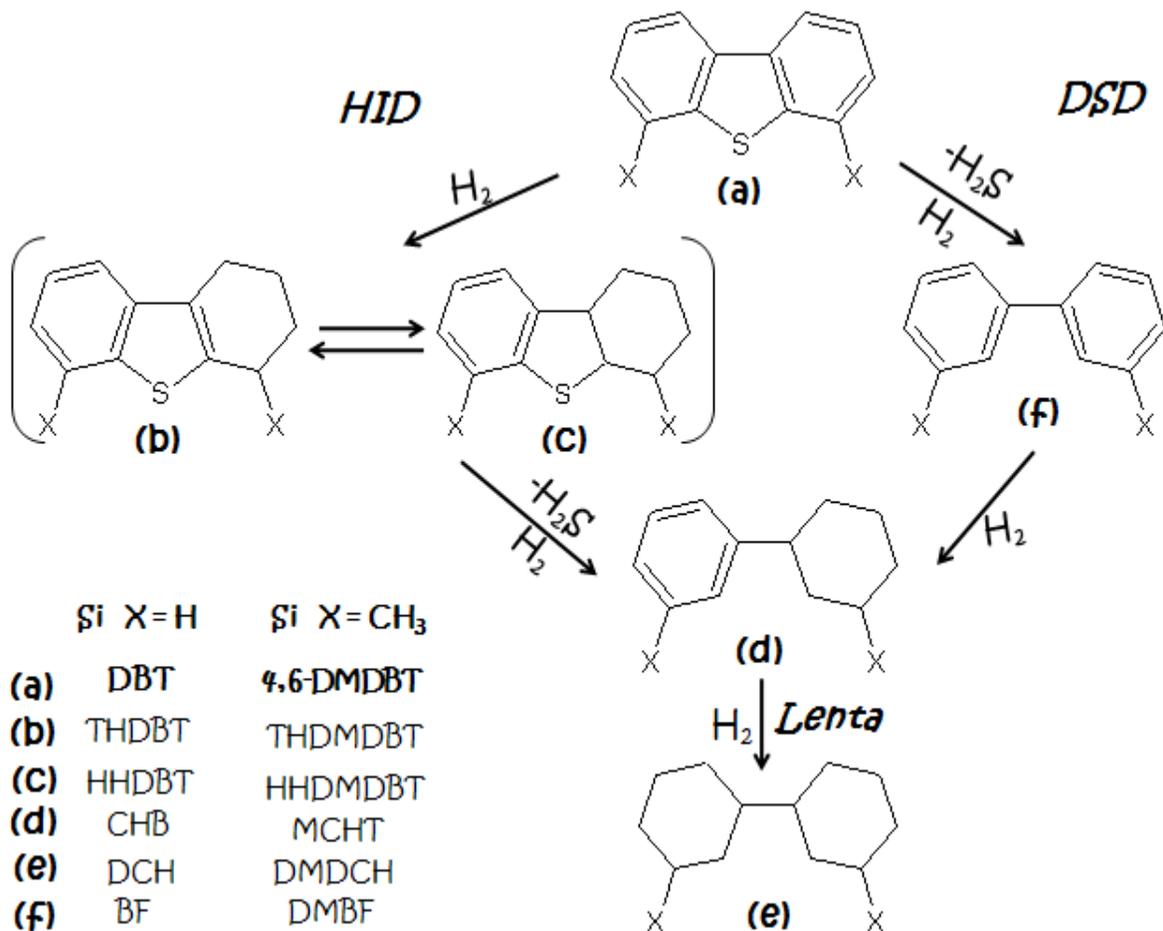


Figura 2.4 Esquema general de la reacción de HDS para DBT y 4,6-DMDBT.

2. MARCO TEÓRICO

Ma et al. [15, 18], mostraron que en la reacción de HDS de compuestos refractarios, la ruta de hidrogenación del anillo favorece la desulfuración y la producción de hidrocarburos. En comparación, la ruta de DSD promueve la remoción de azufre en una sola atapa como se muestra en la Figura 2.4 [19–20]. En relación a lo anterior, se sabe que la densidad electrónica del átomo de azufre se encuentra relacionada con la reactividad de la molécula en la remoción de azufre por medio de la ruta de desulfuración directa.

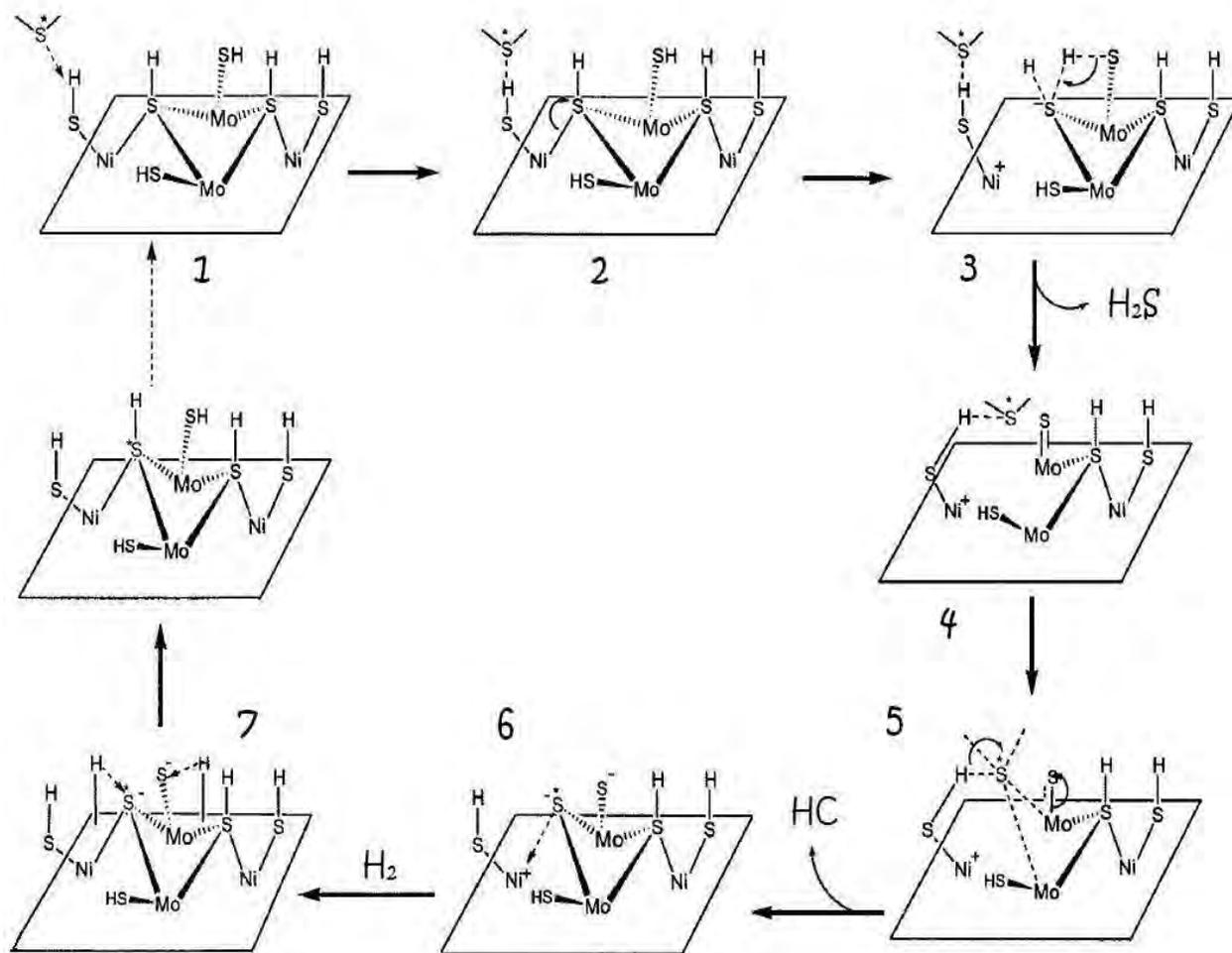


Figura 2.5 Mecanismo general de reacción para HDS [21].

La hidrogenación de un anillo en los dibenzotiofenos sustituidos provoca que la rígida estructura aromática plana se pliegue, incrementando así la densidad electrónica sobre el átomo de azufre. Con esto la estrecha coordinación de la molécula con el sitio activo y el enlace carbón-azufre se debilita. El resultado de este fenómeno es que los sustituyentes en las posiciones 4 ó 6 permiten favorecer la ruta de hidrogenación, promoviendo

conjuntamente la eliminación de azufre y aromáticos. Mejorando con esto último el nivel de cetano presente en el combustible diesel.

La Figura 2.5, muestra el mecanismo cíclico de reacción para la HDS de compuestos azufrados tales como: tiofeno, DBT y sus derivados sustituidos [21]. Las etapas intermedias en la remoción de azufre contemplan los siguientes fenómenos que se enlistan a continuación:

- **Paso 1:** Adsorción del compuesto azufrado en el sitio activo.
- **Paso 2:** Hidrogenación de los enlaces C=C insaturados.
- **Pasos 3 y 4:** Salida del H₂S del sitio activo.
- **Paso 5:** Ruptura del enlace C-S.
- **Paso 6:** Salida del hidrocarburo del sitio activo.
- **Paso 7:** Adición de hidrógeno a los enlaces rotos de azufre y carbón.

2.3 Catalizadores para HDS

Un catalizador es una sustancia que modifica la rapidez con la que se lleva a cabo una reacción química, sin consumirse durante la reacción y al término de esta, el catalizador no sufre ninguna alteración. Sin embargo, debido a las condiciones de operación en la mayoría de los procesos de refinado del crudo, el catalizador puede resultar contaminado o desactivado, provocando una disminución en la actividad catalítica del mismo.

Debido a las regulaciones cada vez más estrictas en lo que concierne a los contenidos permitidos de azufre (hasta 5%), N (hasta 1%) y metales pesados en combustibles fósiles, el HDT eficiente se ha convertido en la meta a alcanzar en el menor plazo posible. Por tal motivo es necesario desarrollar una nueva generación de catalizadores que presenten mayor actividad y cambios en la selectividad de la reacción de HDS, así como mayor resistencia al envenenamiento durante el proceso.

Para mejorar la actividad catalítica de los catalizadores empleados en el proceso de HDS profunda y por tanto disminuir más eficientemente el contenido de S presente en compuestos azufrados, es necesario modificar las propiedades físicas y químicas de los catalizadores actualmente utilizados en la industria de la refinación del crudo. Este objetivo se

2. MARCO TEÓRICO

intenta lograr actualmente a través de las siguientes líneas de investigación:

- Modificar los catalizadores convencionales mediante la incorporación de aditivos [17].
- Sustituir o modificar el soporte convencional de alúmina por otros materiales [27 – 29].
- Buscar nuevos sulfuros metálicos con mayor actividad con respecto a los empleados actualmente de Mo y W [30].

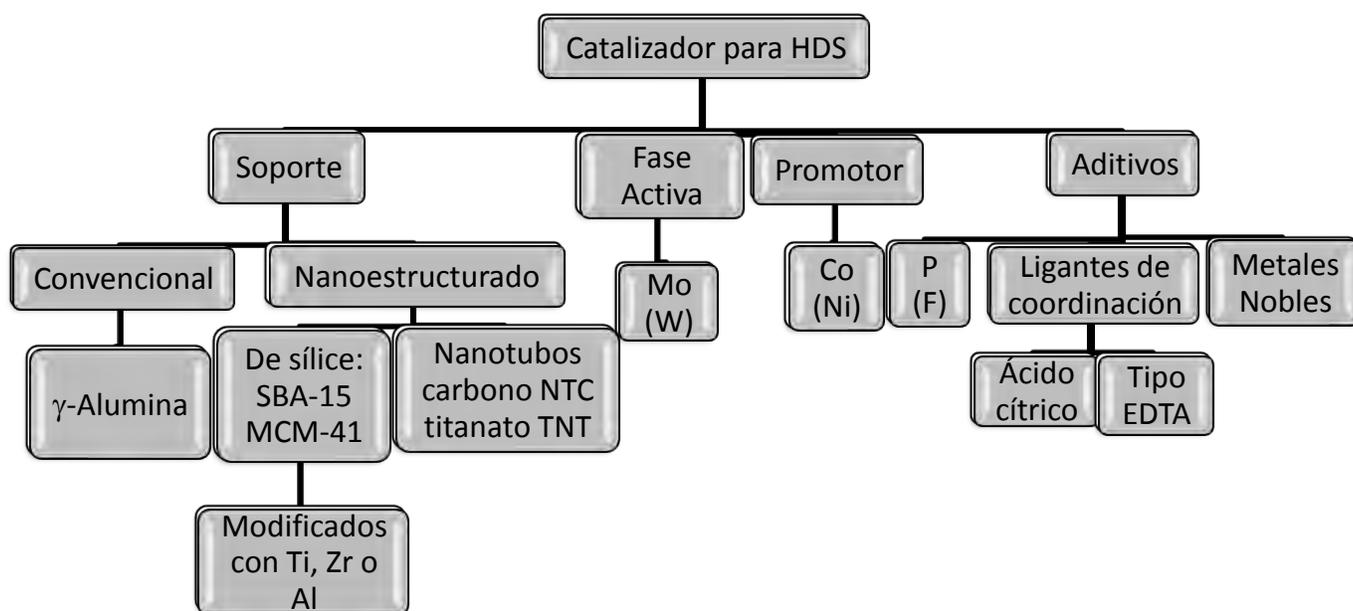


Figura 2.6 Esquema general de alternativas para el desarrollo de nuevos catalizadores para HDS [22–26].

Algunas de las modificaciones planteadas en los puntos anteriores para los catalizadores de HDS, se muestran en la Figura 2.6, donde se observa que existe una amplia gama de posibilidades durante la síntesis de catalizadores.

En la literatura se reportan diferentes comportamientos de actividad catalítica y selectividad para los catalizadores calcinados o frescos [31], así como para aquellos que fueron sintetizados vía impregnación o coimpregnación de la fase activa y promotor [16, 32]. De esta forma se tienen dos factores más a contemplar durante la preparación de catalizadores: el método de preparación y el tratamiento térmico post-síntesis.

En general, los catalizadores de HDS, se encuentran conformados principalmente por tres componentes básicos: soporte, fase activa y promotor. Los sulfuros de Mo o W promovidos por Co o Ni han mostrado ser las fases activas en los catalizadores tradicionales de hidrotratamiento, principalmente en la HDS. En este trabajo se ha propuesto continuar con el empleo de estas fases activas pero soportadas en materiales diferentes a la γ -Al₂O₃ [12].

Sé sabe que la naturaleza del soporte influye en las propiedades catalíticas y electrónicas del catalizador de sulfuro de Ni(Co)Mo. Al modificar el soporte catalítico, se puede lograr mejorar las interacciones entre el metal depositado y el soporte. De esta forma se facilita la formación de los sulfuros de molibdeno (MoS₂) altamente dispersos y que permiten posteriormente incrementar la actividad catalítica en la reacción de HDS.

La literatura muestra que las zeolitas (materiales cristalinos microporosos), han sido utilizadas ampliamente dentro del área de la catálisis. Estos materiales presentan la problemática de poseer un tamaño de poros inferior a 11 Å, lo que permite que los poros puedan ser bloqueados con cierta facilidad al depositar la fase activa y el promotor sobre su superficie. En años recientes fueron sintetizados nuevos materiales nanoestructurados de SiO₂. Estos materiales han atraído mucha atención debido a que presentan características de estructura más favorecedoras, que permiten la formulación de nuevos catalizadores especialmente para la transformación de moléculas de reactantes grandes [33].

Las estructuras mesoporosas de sílice, en particular las conocidas como MCM-41 y SBA-15, poseen un arreglo hexagonal de mesoporos. Dichos materiales cuentan con un gran potencial para ser empleados como soportes, pues además de favorecer una mejor dispersión, pueden facilitar la difusión de moléculas grandes a través de los poros en donde se encuentran los sitios activos debido a sus propiedades texturales:

2. MARCO TEÓRICO

distribución uniforme de poros, diámetro de poro de 10 a 100 Å y área específica entre 700 y 1200 m²/g [34].

Otra ventaja de los materiales mesoporosos ordenados de sílice, es que ofrecen la posibilidad de introducir otras especies dentro de su estructura y por este medio ajustar otras propiedades en el catalizador. Se ha publicado que materiales tipo SBA-15 modificados con Al³⁺, Ti⁴⁺ y Zr⁴⁺, mejoran la actividad catalítica en diferentes reacciones de hidrotratamiento cuando se han empleado como soportes [32].

Por otro lado, dentro de los soportes nanoestructurados factibles para HDS se encuentran los nanotubos de carbono (CNT) sintetizados por primera vez en 1991 por Sumio Iijima [35]. Este material se encuentra constituido por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollará sobre si misma una lámina de grafito. Pueden ser de pared simple (una sola lámina enrollada) o de pared múltiple con varias láminas concéntricas enrolladas. De manera análoga a estos materiales estructurados, los nanotubos de titanato (TNT) han atraído gran interés en las últimas dos décadas [36].

Tanto los CNT como los TNT, poseen características interesantes: una relación longitud/diámetro elevada, un diámetro del orden de nanómetros y su longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso algunos centímetros. Debido a las características anteriores estos materiales han sido probados dentro del área de la catálisis para el desarrollo de nuevos catalizadores basados en NiMo [29] y CoMo [37] para HDS del combustible diesel. Además, es importante mencionar que estos materiales de forma tubular poseen interesantes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas que les capacita para ser utilizados ampliamente en electrónica, medicina, almacenamiento de energía y biotecnología.

Por último, con el objetivo de aumentar la actividad catalítica y modificar la selectividad de los catalizadores convencionales, se recurre a la incorporación de aditivos [38], tales como: fósforo (P) o flúor (F), que permiten mejorar la actividad en comparación con los catalizadores sintetizados en ausencia de estos aditivos. Sin embargo, cabe mencionar que los catalizadores preparados en presencia de los aditivos, presentan cierto deterioro en las características texturales y disminución en el arreglo de los poros del soporte empleado [39].

Además del uso de aditivos, en últimas fechas los ligantes de coordinación han sido empleados como otra alternativa en la mejora de la actividad catalítica. Entre ellos, el ácido cítrico (A) [16] y los ligantes del tipo EDTA [32, 38] son ejemplos claros de ligantes que han mostrado la capacidad de mejorar la actividad catalítica. Además, la presencia de estos ligantes favorece la ruta de hidrogenación (HID) sobre la ruta de DSD para la reacción de HDS de compuestos azufrados. A continuación, se abordan con mayor amplitud los temas relacionados a la naturaleza del soporte y al uso de aditivos tales como ligantes de coordinación en la preparación de catalizadores de HDS.

2.3.1 Materiales nanoestructurados

En la última década se ha observado un acelerado crecimiento en la investigación y desarrollo de nanotecnología, especialmente en lo que está relacionado con materiales nanoestructurados. Los materiales mesoporosos ordenados son una clase relevante entre los materiales nanoestructurados, ya que poseen una alta área superficial y volumen de poro, así como uniformidad en el tamaño de sus poros.

Estos materiales presentan altas expectativas y amplias oportunidades para formar parte de una nueva generación de materiales funcionales que impulsen su aplicación en membranas, sensores, intercambio iónico, separación, almacenamiento de energía, catálisis, fotocatalisis, purificaciones, biología molecular de aislamiento y biotecnología, por mencionar algunas áreas donde pueden ser empleados este tipo de materiales [36].

Los materiales nanoestructurados son de importancia científica y tecnológica, debido a su vasta habilidad para adsorber e interactuar con átomos, iones y moléculas sobre su amplia área superficial y dentro de sus poros. Estos materiales pueden presentar un orden o desorden estructural en 1, 2 ó 3 dimensiones y contener poros de algunos nanómetros hasta decenas de nanómetros (1 – 100 nm).

En algunas aplicaciones, como por ejemplo, en la catálisis, estos materiales presentan la ventaja de las propiedades texturales más deseadas en sólidos como los son: ordenamiento de poros con una alta área superficial y porosidad, gran estabilidad térmica, estrechos tamaños y volumen de poro, uniformidad en la estructura de poros.

En general, los poros presentes en materiales porosos pueden ser clasificados en dos tipos: poros abiertos que conectan a la superficie del material y poros cerrados que se encuentran aislados. En ciertas aplicaciones como en catálisis, adsorción, filtración, separación, detección y uso de membranas, los poros abiertos son requeridos ampliamente. En contraste, los poros cerrados son aplicados en procesos de aislamiento térmico y sónico [40].

Los poros poseen diversas formas y morfologías, tales como: cilíndrica, esférica y del tipo de ranura. De igual forma, los poros pueden tener una forma recta, curvada o presentar un arreglo hexagonal.

De acuerdo a la definición de la IUPAC, los poros se clasifican según su tamaño: microporos (tamaño de poro < 2 nm), mesoporos (2 – 50 nm) y macroporos (> 50 nm). Por su parte, la definición de objetos a nanoescala, se halla comprendida en tamaños de poro entre 1 – 100 nm. Aunque, para la mayoría de las aplicaciones, el tamaño de poro no excede los 100 nm, por lo que, actualmente la definición de materiales nanoporosos engloba a los materiales microporosos y mesoporosos [40].

Es de notar que si se desea emplear a los materiales nanoporosos como soportes catalíticos, hay que tener en consideración que la superficie del sólido presente características químicas adecuadas de acidez o basicidad, que combinadas con las características texturales del material permitan que se lleva a cabo la reacción y que aunado a esto sea selectivo y permita obtener altas conversiones.

Para lograr una alta adsorción y selectividad catalítica, materiales con una estrecha distribución de tamaño de poro (materiales nanoestructurados), tienden a ser más adecuados. En contraste, los materiales porosos convencionales (no ordenados) como sílice, alúmina y carbón activado se encuentran limitados en este rubro debido a su geometría y amplia distribución de tamaño de poro.

2.3.2 Soportes mesoestructurados de sílice

Los copolímeros no-iónicos en bloques, se están convirtiendo cada vez más importantes debido a que poseen características morfológicas adecuadas, que les permiten ser utilizados como plantillas estructurales en la síntesis de materiales mesoporosos ordenados.

Diferentes metodologías de síntesis se han desarrollado con el objetivo de fabricar nuevos materiales mesoporosos de sílice. Estas metodologías se

basan en la manipulación cuidadosa de las variables de proceso involucradas en la síntesis, tal como la temperatura, pH, fuerza iónica, tiempo de reacción, composición y uso de diferentes copolímeros no-iónicos en bloques con diferentes estructuras y propiedades físicas [36].

Así en 1992, Mobil Corporation scientists sintetizaron una serie de materiales mesoporosos ordenados que fueron designados como la familia M41S, en la que los materiales que presentan la mejor perspectiva de utilidad, son los denominados MCM-41, MCM-48 y MCM-50.

De estos nuevos materiales el que presenta un arreglo hexagonal similar al de un panal de abejas y una estrecha distribución de tamaño de poro, es el soporte de sílice denominado MCM-41, por sus siglas en inglés Mobil Composition of Matter [34]. Por su parte, los sólidos MCM-48 y MCM-50 presentan la estructura cúbica y laminar, respectivamente, como se observa en la Figura 2.7.

Los materiales de la familia M41S son sintetizados mediante el uso de tensoactivos iónicos como agentes estructurales y presentan un estrecho intervalo de tamaño de poro ubicado entre 2–10 nm y alta área superficial específica de alrededor de 600–1300 m²/g. Otro miembro de la familia M41S que presenta ciertas similitudes con las características texturales del MCM-41, es el material FSM-16, el cual fue desarrollado en 1993 por investigadores japoneses.

En 1998, Zhao y et al. [41–42] desarrollaron un gran número de materiales mesoporosos de sílice llamados SBA, que presentan un alto ordenamiento de poros y que pueden ser sintetizados con diferentes simetrías (hexagonal, cúbica y laminar) y con características texturales bien definidas, utilizando el medio ácido y tensoactivos no-iónicos de copolímeros de bloques, tales como copolímero de óxido de etileno (EO) y propileno (PO).

Así, el SBA-11 cúbico (pm3m) y el SBA-12 fueron sintetizados mediante el uso del copolímero C₁₆EO₁₀. Por su parte, empleando el copolímero C₁₂EO₄ fue preparado el SBA-14. Por otro lado, los copolímeros de tres bloques del tipo EO_nPO_mEO_n, tales como EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P₁₂₃) y EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆ (F₁₂₇), fueron utilizados para el desarrollo de los materiales mesoporosos de arreglo hexagonal (SBA-15) y cúbico (SBA-16), respectivamente.

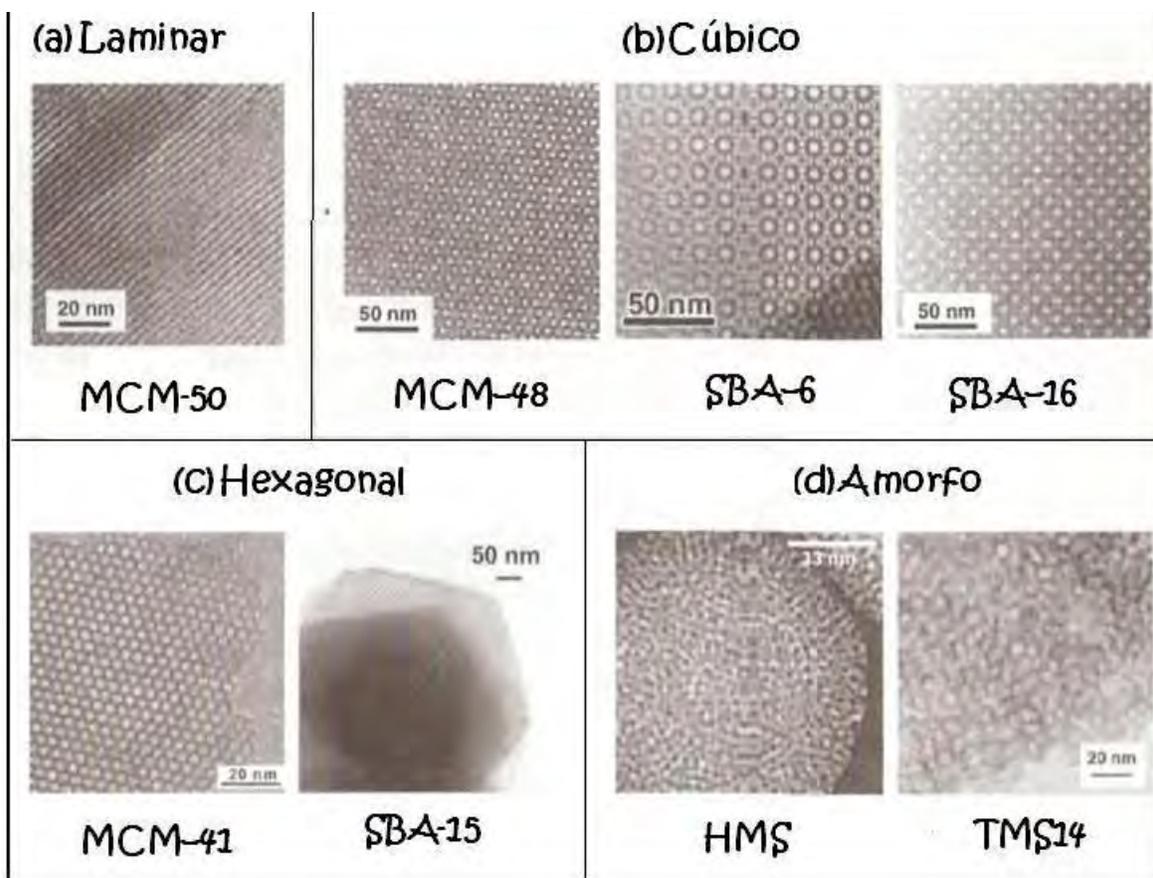


Figura 2.7 Ejemplos de materiales mesoestructurados ordenados (a, b y c) y no ordenados (d) [36].

Mientras el tamaño de poro del material MCM-41 se encuentra restringido a menos de 10 nm, existen otros materiales mesoporosos de sílice como el SBA-15 y el SBA-16 (Figura 2.7), que presentan un diámetro de poro superior de 30 nm, que pueden ser obtenidos mediante el uso de copolímeros anfifílicos en bloques como estructuras base [43].

Los materiales mesoestructurados HMS (por sus siglas en inglés Hexagonal Mesoporous Silica) y TMS14, se diferencian del soporte MCM-41 y SBA-15 debido a que no poseen un alto ordenamiento de sus poros, como se muestra en la Figura 2.7.

El arreglo hexagonal (p6mm) empaçado de canales cilíndricos presente en el SBA-15 (Figura 2.7) es similar al observado en el MCM-41. Sin embargo, cabe mencionar que dependiendo de los detalles del proceso de síntesis, el SBA-15 puede presentar ciertas irregularidades en la pared de los microporos con conexiones adyacentes entre canales. Esto se debe a la integración parcial de la parte PEO del surfactante en la pared de sílice, que es convertida a microporos durante la calcinación [35].

2. MARCO TEÓRICO

El material de sílice SBA-15 altamente ordenado, es el que presenta de esta familia de SBA's las mejores expectativas para el uso en catálisis, ya que posee una alta regularidad en su estructura, un grande espesor de pared y excelente estabilidad térmica. Además, el tensoactivo utilizado es barato y no tóxico y la síntesis es sencilla y reproducible.

A pesar de que el arreglo estructural (p6mm) del SBA-15 y del MCM-41 es similar, estos materiales poseen diferentes características en la estructura de la pared. El SBA-15 posee poros más grandes y un espesor de pared mayor, así como microporos e incluso mesoporos de entre 2-3 nm dispersos sobre esta pared. Los resultados de Zhao et al. [41-42] confirman que el SBA-15 calcinado es hidrotérmicamente estable, debido a que poseen paredes más gruesas que el material MCM-41.

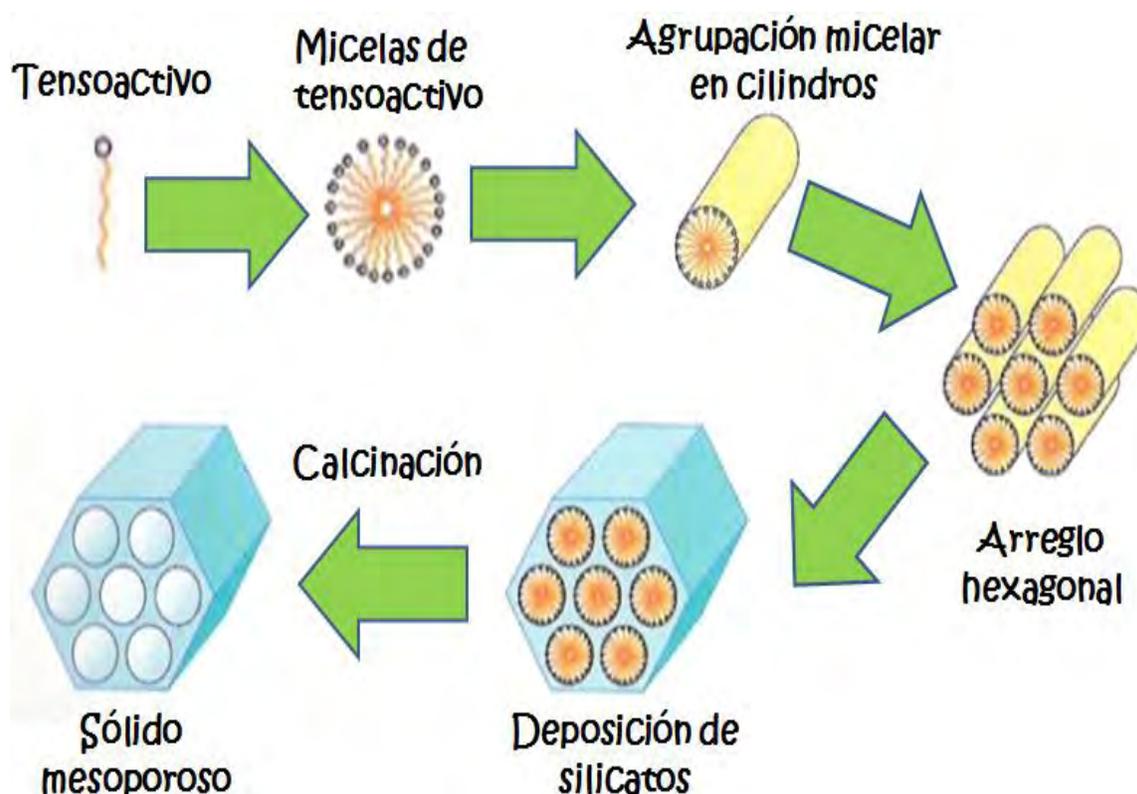


Figura 2.8 Esquema general de formación de sólidos mesoporosos con arreglo hexagonal [34].

La preparación de los sólidos mesoporosos de sílice MCM-41 y SBA-15 con arreglo hexagonal, se lleva a cabo en tres etapas principales:

1. Precipitación de especies de sílice en solución con algún tensoactivo, que origina aglomeraciones de partículas precursoras.

2. Cristalización hidrotérmica que produce compuestos porosos durante la cual da lugar la condensación y polimerización de cadenas de sílice.
3. Eliminación del material volátil vía calcinación del sólido en atmósfera de aire.

En particular para el SBA-15, su síntesis inicia con la formación de micelas del tensoactivo anfifílico Pluronic (P₁₂₃) en medio acuoso, las cuales al agregarse forman estructuras tubulares, que a su vez dan pie a la formación del arreglo hexagonal. Este arreglo de micelas es empleado como plantilla estructural del soporte. Sobre esta plantilla es depositada la fuente de sílice (TEOS) que polimeriza alrededor del tensoactivo. Finalmente se remueve la base polimérica (generalmente vía calcinación), dando origen a la estructura mesoporosa de sílice (Figura 2.8).

El material MCM-41, es preparado con tensoactivos iónicos, sales del tipo cetiltrimetil amonio catiónico (CTA⁺), que después de ser tratados térmicamente dejan un sólido con ordenamiento hexagonal con tamaño de poro uniforme entre 20-30 Å [43-44]. En general, el mecanismo de formación de materiales mesoestructurados de sílice en presencia de tensoactivos iónicos, involucra principalmente la interacción electrostática entre la estructura creciente de sílice y los grupos externos de los tensoactivos.

El SBA-15 es actualmente el miembro más prominente de la familia de materiales sintetizados a partir de copolímeros de tribloque, debido a su síntesis sencilla, tamaño de poro grande, estabilidad hidrotérmica y espesor de pared grueso.

Sin embargo, se ha reportado que estos materiales estructurados de sílice no resultan ser adecuados para dispersar las fases activas en HDS. Por lo que estos materiales de sílice pueden ser modificados con la incorporación de heteroátomos de Al⁺³, Ti⁺⁴ y Zr⁺⁴ vía injertado químico, con el objetivo de mejorar las interacciones del metal-soporte [45].

El esquema del proceso de injertado químico se presenta en la Figura 2.9, donde se muestra que las propiedades del óxido de sílice permiten aprovechar la reactividad de los grupos OH ubicados en la superficie, para formar enlaces covalentes e incorporar diferentes metales.

En el método de injertado químico primero los grupos OH reaccionan con una solución de alcóxidos metálicos, la superficie se hidroliza y al calcinar el sólido se logra obtener el metal en forma del óxido correspondiente [46].

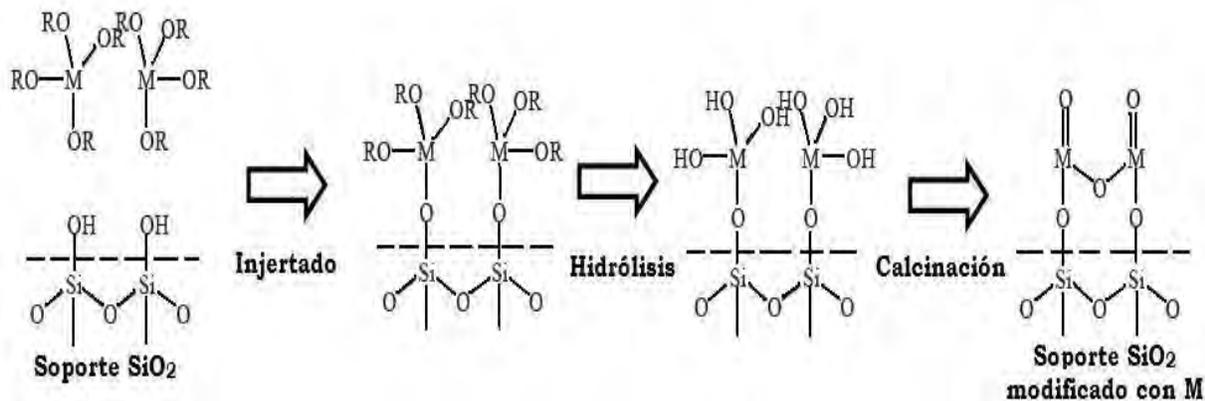


Figura 2.9 Esquema de injertado químico de un alcóxido metálico en la superficie de sílice [46].

La Figura 2.10 muestra las diferentes aplicaciones que pueden tener lugar en las estructuras hexagonales de los soportes mesoporosos de sílice [33], en donde:

- La sección (a), ilustra la deposición de óxidos metálicos sobre la superficie del soporte, como puede ser la impregnación de los óxidos de molibdeno o tungsteno como fase activa y los óxidos de níquel o cobalto como promotores, durante la síntesis de los catalizadores de HDS. Como se observa estos óxidos se depositan dentro de los poros y pueden ocasionar un taponamiento de estos.
- La sección (b) muestra la incorporación de complejos de coordinación organometálicos sobre la superficie en el interior de los poros.
- La incorporación de heteroátomos, como por ejemplo Ti^{4+} se muestra en la sección (c), en donde se observa que el titanio (esferas blancas) es depositado sobre la superficie del soporte mesoestructurado.
- Por último, la sección (d) ilustra la modificación de la superficie del soporte de sílice con moléculas orgánicas en donde el radical R puede ser un grupo: metilo, fenilo, cloro, amina secundaria, acetato, etc.

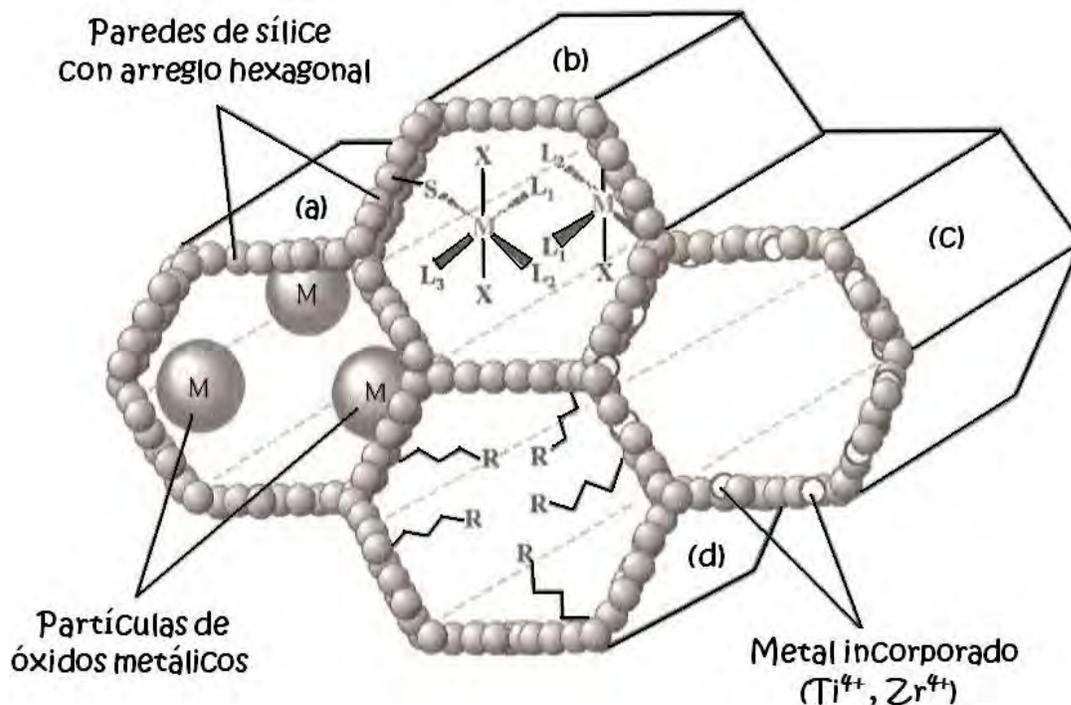


Figura 2.10 Representación de las diferentes aplicaciones a estructuras mesoporosas [33].

2.3.3 Nanotubos de titanato (TNT)

La síntesis de nanotubos se ha convertido en uno de los objetivos más importantes dentro de la investigación de nanotecnología. Diversos tipos de materiales han sido sintetizados con estas características en las últimas décadas. Durante 1998 – 1999, Kasuga et al. [47–48] reportaron la preparación de los primeros materiales nanoestructurados con base en titanato de forma tubular. Estos materiales fueron sintetizados por medio de un tratamiento hidrotérmico con una solución acuosa de NaOH 10M a diferentes tiempos y temperaturas de reacción, utilizando en todos estos óxido de titanio (TiO_2) como agente precursor.

Los nanotubos de titanato (TNT) son sintetizados a partir de una fuente de titanato, ya sea del tipo anatasa, rutilo o amorfa [49–50], donde la formación de los tubos depende de qué tipo de fuente de titanio se emplee durante la síntesis.

El método empleado para la síntesis de nanotubos de titanato presenta la ventaja de no requerir del uso de una plantilla base de tensoactivo como ocurre en el caso de la síntesis de materiales mesoestructurados de sílice (SBA-15 y MCM-41), aunado a esto este método de preparación permite la

obtención de diámetros de poro pequeños de alrededor de 10 nm y una alta área superficial de hasta 400 m²/g [51].

Los materiales tubulares de titanato presentan una relación longitud/diámetro elevada, ya que su diámetro es del orden de nanómetros y su longitud varía desde micras hasta milímetros. Los nanotubos de titanato han sido empleados dentro del área de la catálisis para el desarrollo de nuevos catalizadores basados en CoMo [37] y NiMo [29] para HDS.

Sin embargo, se sabe que la estructura de los TNT presenta la desventaja de ser fácilmente afectada por cambios pequeños en las condiciones de síntesis, tales como: temperatura y tiempo de reacción, temperatura de calcinación y concentración del ácido nítrico (HNO₃) empleado durante el lavado del sólido.

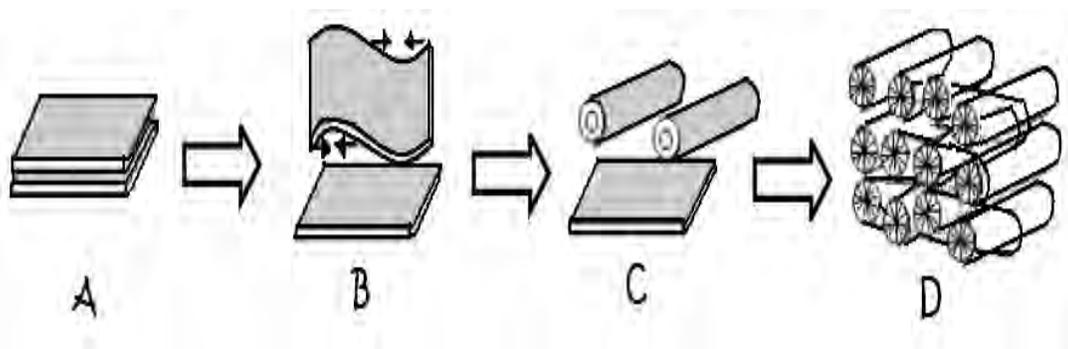


Figura 2.11 Formación de nanotubos de titanato (TNT) [52].

El mecanismo de formación de los nanotubos de titanato se muestra en la Figura 2.11. Se puede observar que la titania en presencia de NaOH lleva a la formación de los tubos a partir de láminas de titanato de sodio (Paso A). Estas láminas comienzan a enrollarse durante el proceso de neutralización con HNO₃ (Paso B), dando pie a la formación de los tubos de titanato (Paso C) y finalmente estos se estructuran en agregados de tubos entrecruzados (Paso D).

Por otro lado, debido a que los TNT son sintetizados a través de un proceso hidrotérmico, estos presentan propiedades de intercambio iónico, además de poseer una alta área superficial específica en comparación a el área superficial baja que presenta el óxido de titanio empleado como precursor. Sin embargo, Yu et al. [53] reportaron que al ser sometidos a un proceso térmico y al aumentar la temperatura de calcinación, el área superficial y en general las características texturales de los TNT tienden a disminuir

drásticamente en comparación con las características de los TNT no calcinados.

Otro factor que debe ser estudiado dentro de la caracterización de los nanotubos de titanato, es el contenido de sodio que presentan estos materiales y que se encuentra estrechamente relacionado con la concentración del HNO_3 . Lee et al. [51, 54–55] reportaron que al lavar el material con una concentración de 1×10^{-3} N de HNO_3 , el contenido de sodio (Na) en el material es de aproximadamente 7.3%, mientras que si la concentración del ácido empleado es mayor, entonces el contenido de Na se reduce considerablemente hasta llegar a cero cuando se ocupa una concentración de HNO_3 de 0.1 N. La pérdida de sodio de la estructura de nanotubos lleva a que la estructura de los TNT se destruya casi por completo y por tanto sea menos estable térmicamente en comparación con los nanotubos sintetizados con un mayor contenido de Na.

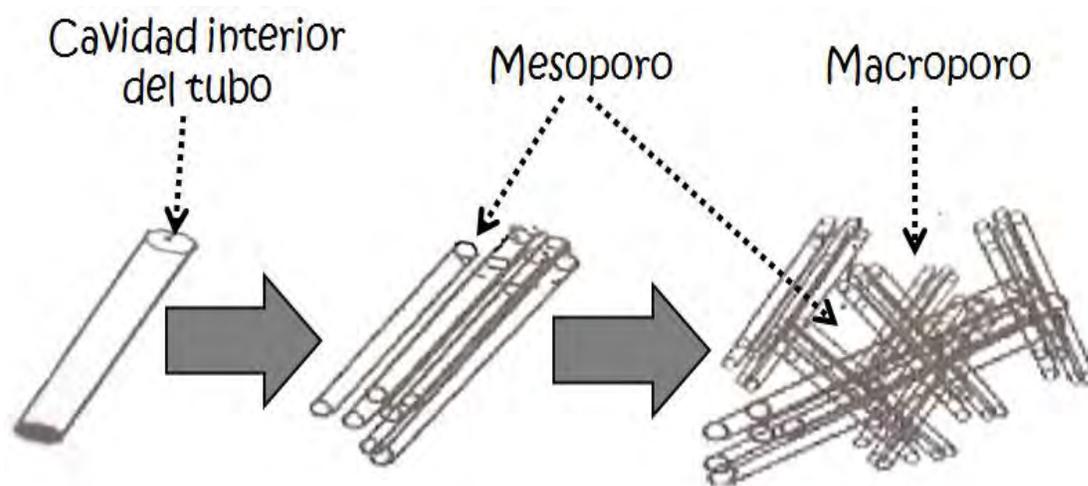


Figura 2.12 Distribución de tamaños de poros presentes en TNT [36].

Lee et al. [54–55] también reportan que las características texturales (S_{BET} y diámetro de poro) de los TNT disminuyen cuando se emplean concentraciones mayores de ácido durante el lavado, por lo que el material sintetizado con mayor contenido de sodio en la estructura de los TNT es el que presenta mejores características texturales, así como la mayor estabilidad térmica.

De manera análoga a los nanotubos de carbono (CNT), los nanotubos de titanato presentan la característica de poseer una pared simple o múltiple [49]. Además, la cavidad interior de estos tubos es clasificada como mesoporo, mientras que los espacios entre los agregados de tubos corresponden a macroporos, como se muestra en la Figura 2.12.

2.3.4 Ligantes de coordinación usados en la preparación de catalizadores de HDS

Un agente ligante es una molécula con dos o más pares de electrones, que pueden actuar como base de Lewis con el fin de formar enlaces ácido-base con un ion metálico. Los ligantes que son descritos como agentes polidentados son nombrados mediante los prefijos mono-, di-, tri-, tetra-, penta- y hexa-dentado para indicar que dicho ligante forma desde una hasta seis enlaces con el metal [56].

Los ligantes de coordinación más comúnmente empleados en soluciones acuosas durante la preparación de catalizadores de HDS son el ácido cítrico (A), ácido nitriloacético (NTA por sus siglas en inglés) y ácido etilendiamino tetraacético (EDTA por sus siglas en inglés). Las estructuras de los aniones de estos ligantes se muestran en la Figura 2.13. Los aniones de NTA y EDTA contienen respectivamente, cuatro y seis pares de electrones donadores, mientras que el ácido cítrico se encuentra únicamente tridentado.

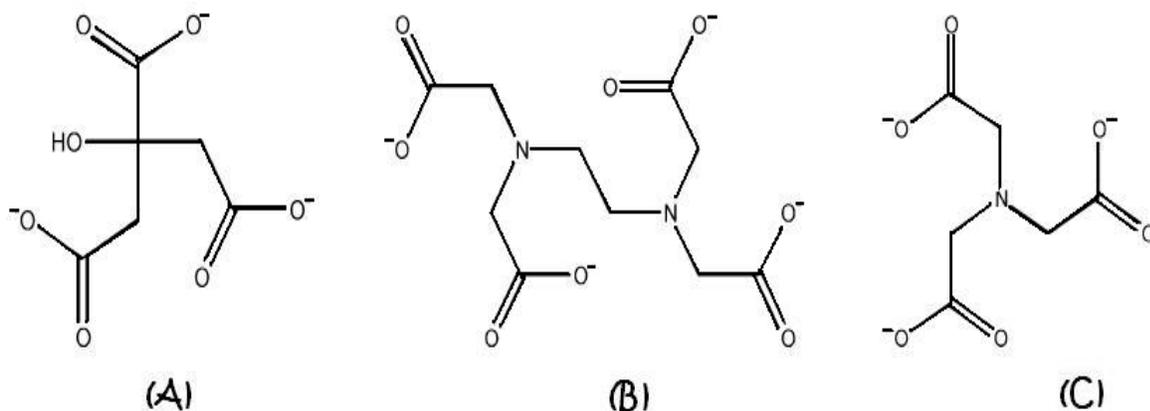


Figura 2.13 Aniones de los agentes ligantes: **(A)** ácido cítrico, **(B)** EDTA y **(C)** NTA [56].

Debido a su naturaleza química, el comportamiento que muestran los agentes ligantes en solución depende fuertemente del valor de pH presente en la disolución. Prins et al. [57–58] reportaron el comportamiento de las especies de Mo y Ni en solución acuosa, en presencia del ligante NTA en función del pH.

Van Dillen et al. [56] propusieron que los efectos benéficos producidos por la adición de agentes ligantes a las soluciones precursoras con metales, tales como molibdeno y níquel son:

1. Incremento en la viscosidad de las soluciones. El aumento en la viscosidad evita la redistribución de la solución impregnada durante la etapa de secado, así como favorece a una distribución uniforme de los componentes de la fase activa que son depositados sobre la superficie del soporte.
2. Los agentes ligantes no forman componentes cristalinos sino más bien una fase de gel, lo que lleva a una alta dispersión de las especies oxidadas.

Aunado a lo anterior, el aumento en la viscosidad en las soluciones de iones metálicos coordinados con agentes ligantes permite, durante la etapa de secado la formación de precursores que al ser depositados sobre el soporte muestran una distribución más homogénea y una alta dispersión de los óxidos metálicos.

Debido a que las interacciones de los óxidos con el soporte son débiles, estos pueden ser reducidos a sus fases metálicas en presencia de hidrógeno a temperaturas menores en comparación aquellos catalizadores sintetizados en ausencia de algún ligante.

A la fecha, en la bibliografía hay información sobre el uso de diferentes agentes ligantes durante la preparación de catalizadores de HDS. La mayoría de estos estudios se realizaron sobre el soporte convencional γ -alúmina. Fueron usados ligantes del tipo EDTA y NTA en catalizadores de Mo promovidos por Ni [59–61] y Co [62–63] sobre soportes amorfos de ZrO_2 - TiO_2 y Al_2O_3 , respectivamente.

Otros estudios de HDS de compuestos refractarios se han realizado utilizando catalizadores preparados de CoMoA modificados con P [62, 64] y B_2O_3 [65–66] en presencia de ácido cítrico (A). Caso análogo se tiene para los catalizadores de NiW sintetizados en presencia de A para la reacción de hidrogenación de tetralina. En todos los casos donde se empleó algún ligante de coordinación, se obtuvieron mejoras en la dispersión de los óxidos de Mo(W) y Co(Ni) sobre la superficie de los soportes utilizados (Al_2O_3 y B_2O_3) y un aumento significativo en la actividad catalítica.

Recientemente, la deposición de la fase activa utilizando precursores con agentes ligantes en solución, se ha extendido hacia el uso de soportes mesoporosos de sílice [67], tales como el SBA-15 [16], empleados como soportes para la reacción de HDS de diferentes compuestos refractarios. En dichos trabajos también se ha observado que la adición de ácido cítrico

(A) permite obtener una mejor dispersión de las especies MoO_3 y NiO sobre la superficie de estos soportes nanoestructurados y consecuentemente un considerable aumento en la actividad catalítica y modificación de la selectividad del catalizador [68–70].

Diversos estudios han demostrado que las soluciones acuosas conformadas por iones de metales coordinados con agentes ligantes brindan precursores adecuados para la preparación de catalizadores heterogéneos para HDS y HDN, principalmente si estos compuestos son depositados sobre el soporte vía impregnación incipiente.

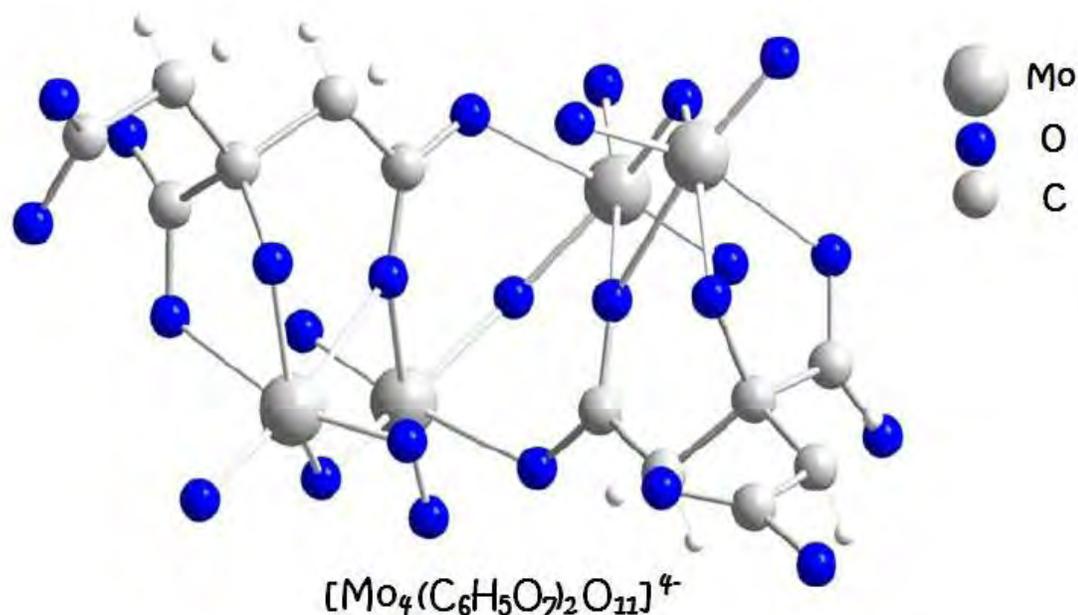


Figura 2.14 Estructura propuesta para el anión $[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]^{4-}$ [71].

La estructura de estos aniones en solución aun es tema de discusión, ya que aun no ha sido posible definir completamente como y cuáles son las interacciones que tienen lugar en la coordinación de metales tales como Mo y Co(Ni) en presencia de agentes ligantes.

Recientemente Klimov et al. [71–72] han reportado la estructura propuesta para los complejos conformados por el Mo y el ligante ácido cítrico (Figura 2.14) y para el complejo bimetalico una vez que se ha introducido el promotor Co a la solución (Figura 2.15). En dichos trabajos se empleó heptamolibdato de amonio (HMA) y acetato de cobalto como precursores de Mo y Co, respectivamente.

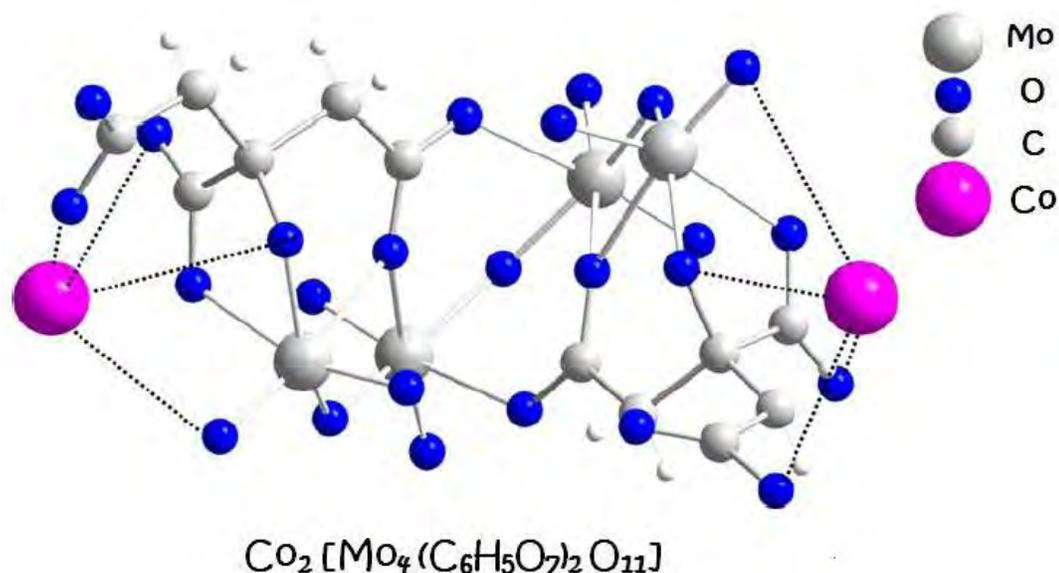


Figura 2.15 Estructura propuesta para el complejo bimetalico $\text{Co}_2[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ [71].

2.3.5 Fase activa en HDS

La fase activa es el elemento principal en cualquier catalizador, ya que es responsable de la actividad catalítica del mismo. Sin embargo, esta fase en su forma de óxido requiere de un soporte sobre el cual puede dispersarse para aumentar de esta forma la superficie de contacto.

Para las reacciones de hidrotratamiento, las fases activas son sulfuros de metales de transición. Los metales nobles, tales como Ru, Os, Rh, Pt y Pd, presentan una mayor actividad en las reacciones de HDS de compuestos refractarios. Sin embargo, el alto costo de estos ha limitado su uso en el proceso de hidrodesulfuración. Por lo que a nivel industrial, los sulfuros de molibdeno (MoS_2) y tungsteno (WS_2) promovidos con Ni(Co) son empleados generalmente como fase activa en los catalizadores para HDS.

Es claro que la estructura de los cristales de los sulfuros de Mo o W formados sobre la superficie posee un papel importante en la actividad catalítica y selectividad del catalizador. En la Figura 2.16, se muestra esquemáticamente la estructura de los cristales de MoS_2 , que están formados por hexágonos de una capa de átomos de Mo ubicada entre dos capas de átomos de azufre. Para cada capa de MoS_2 , un átomo de Mo (IV) está coordinado en forma de bipirámide trigonal con seis iones de azufre (S^{2-}).

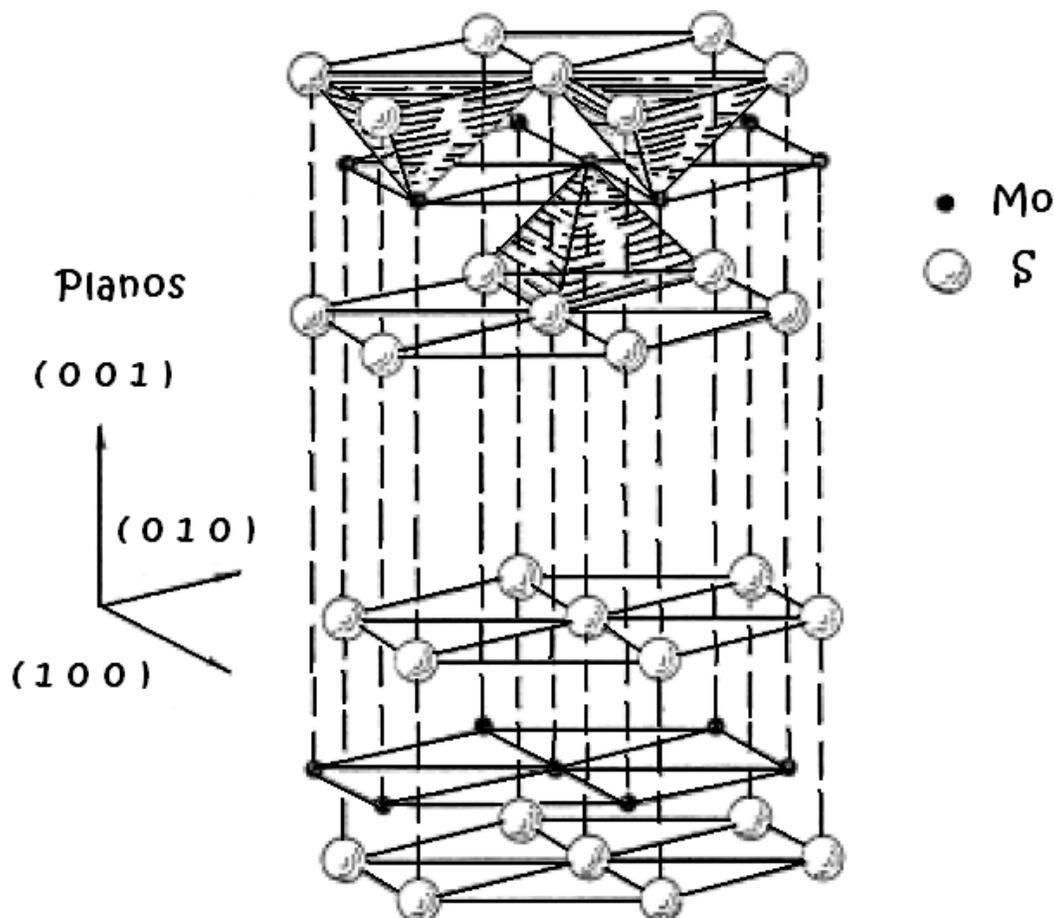


Figura 2.16 Morfología de los cristales de MoS₂ [73-74].

Otra manera de visualizar la estructura de los sulfuros de molibdeno se muestra en la Figura 2.17. En la sección (A) se muestra la forma hexagonal presente en los MoS₂, donde se exhiben los bordes de molibdeno y azufre, donde se observa que un átomo de Mo en el borde se encuentra coordinado solo con cuatro átomos de S, mientras que un átomo de Mo en el interior de la estructura se halla coordinado con seis átomos de azufre. Las secciones (B) y (C) muestran desde diferentes perspectivas los bordes presentes en la estructura hexagonal de sulfuros de molibdeno apilados.

Sin promotor, los sulfuros de Mo asumen una forma triangular. Cuando se añade el promotor, este entra en los cristales, transformando la estructura a hexágonos truncados o triángulos con aristas recortadas. Por su parte, la sección (E) y (D) corresponden a la representación de la estructura triangular de los sulfuros de molibdeno depositados sobre nanopartículas de Au (1 1 1) y que fueron observadas mediante microscopía de tunelaje, donde dicha estructura triangular es atribuida a los MoS₂ que presentan una sola capa [77 - 79].

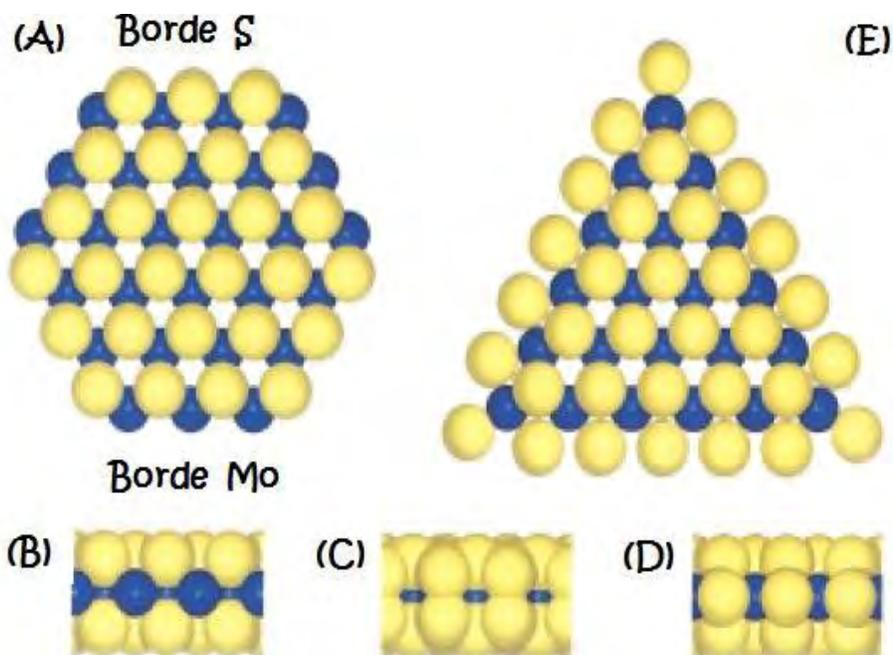


Figura 2.17 Estructura de los cristales de MoS_2 . Átomos de Mo (azul) y de azufre (amarillo) [75–78].

Mediante el modelo “rim-edge”, Daage y Chianelli [80] demostraron que existen dos tipos de sitios activos en los cristales de MoS_2 . Dicho modelo llama a los sitios asociados con las superficies de las capas terminales en las pilas que forman al cristal como borde (edge) y los sitios correspondientes a las esquinas de las capas internas de las pilas fueron denominados como cuerpo (rim). Además se considera que los planos basales del cristal no presentan ninguna actividad catalítica (Figura 2.18).

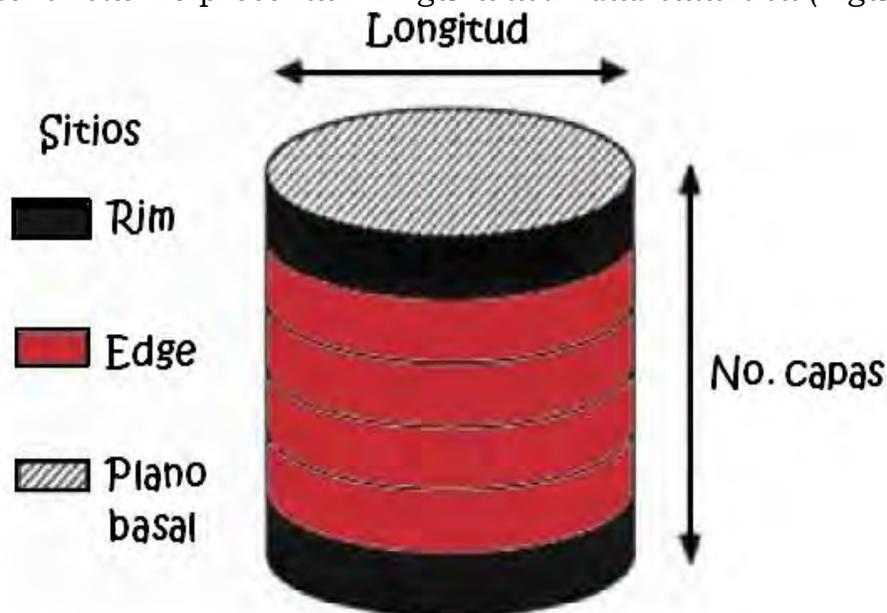


Figura 2.18 Modelo de “Rim – Edge” [79–81].

2. MARCO TEÓRICO

De acuerdo con el modelo de “rim–edge”, la hidrogenólisis (DSD) del enlace C–S se relaciona con los sitios “edge”. Mientras que en los sitios “rim” se llevan a cabo las dos rutas de HDS (DSD e HID). La DSD puede llevarse a cabo en cualquiera de las caras activas del cristal de MoS_2 , debido al fenómeno presentado por los sitios “rim”.

Los sitios activos catalíticamente son los conformados por las especies de MoS_2 en coordinación con el promotor Ni(Co), en donde el promotor se encuentra entrelazado a las esquinas de a superficie de los cristales de MoS_2 a través de un puente de sulfuro, dando pie a la formación de las especies NiMoS o CoMoS [30, 82] (Figura 2.19).

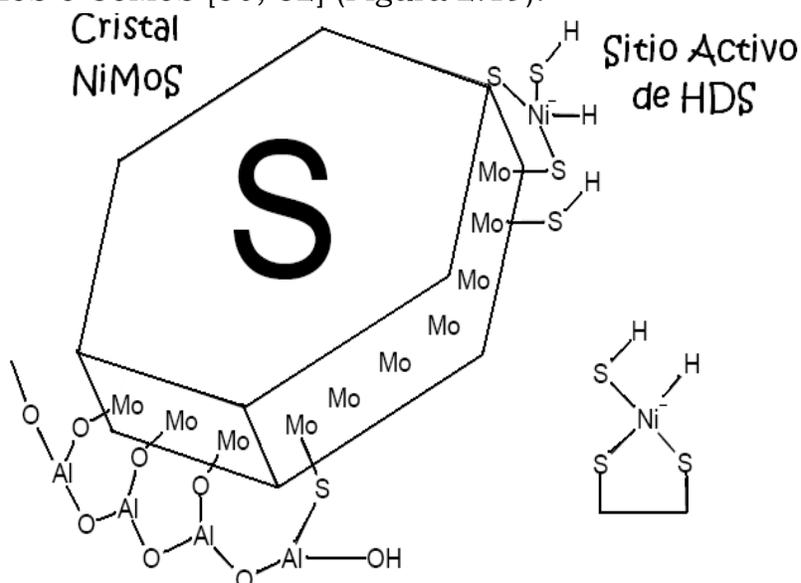


Figura 2.19 Representación esquemática de la fase activa NiMoS [83].

Continuando con la descripción de la estructura de los sulfuros que se forman sobre la superficie del soporte, la Figura 2.20 ilustra las distintas fases que pueden presentarse en los catalizadores de Co(Ni)Mo soportados sobre γ -alúmina. En dicha figura se observa que el molibdeno puede encontrarse en coordinación con átomos de azufre y promotor dando pie a la formación de las especies de MoS_2 y Co(Ni)-Mo-S, así mismo el promotor puede encontrarse aglomerado sobre la superficie del soporte o como sulfuro de cobalto o níquel [82–85].

En general, el mecanismo de la reacción de HDS de compuestos azufrados es explicado por el modelo de vacancias. En este modelo se supone que la molécula con azufre tiene que coordinarse con el par de electrones de azufre en el lugar vacante del catalizador, por lo que es necesario que los catalizadores cuenten con vacancias de azufre en su superficie.

Resumiendo, se puede concluir que el catalizador de HDS convencional posee dos diferentes tipos de sitios catalíticamente activos: uno induce la hidrogenólisis o la desulfuración directa (DSD) en un solo paso, mientras que el otro sitio cataliza primero la hidrogenación (HID) del anillo aromático para la subsecuente desulfuración del compuesto azufrado.

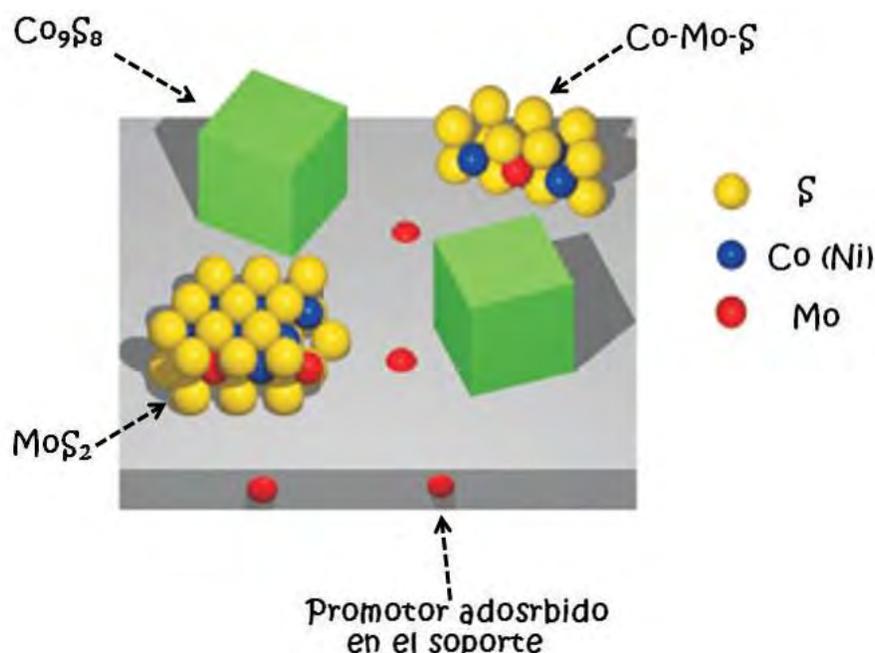


Figura 2.20 Representación de diferentes fases presentes en un catalizador de Co(Ni)Mo soportado en alúmina [82 – 85].

Bataille et al. [86], diferenciaron entre los sitios que promueven el rompimiento de los enlaces C–S vía la hidrogenólisis (DSD) y los sitios correspondientes a la hidrogenación (HID), señalando que para el caso de la HID se requiere una vacancia asociada con un grupo SH y con un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de Mo, mientras que para la DSD se necesitan dos vacancias asociadas con un azufre aniónico, como se observa en la Figura 2.21.

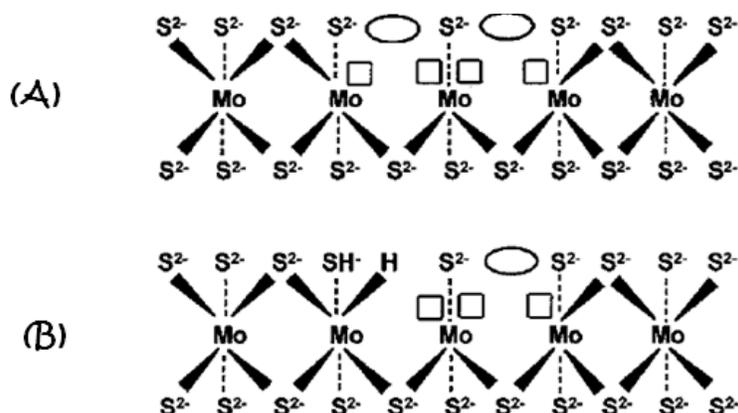


Figura 2.21 Ejemplos de sitios activos para (A) hidrogenólisis y (B) hidrogenación [86].

3

OBJETIVOS

- **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar catalizadores de NiMo soportados en materiales nanoestructurados de sílice y titania, así como evaluar su comportamiento catalítico en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) profunda.

- **OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Sintetizar los soportes mesoestructurados de sílice: SBA-15 y MCM-41, así mismo preparar el soporte de nanotubos de titanato (TNT).
2. Modificar los soportes de sílice: SBA-15, MCM-41 y SM, vía injertado químico con TiO_2 .
3. Emplear ácido cítrico (A) durante la impregnación simultánea y preparación de catalizadores de NiMo, como agente ligante.
4. Caracterizar los soportes y sus respectivos catalizadores de NiMo, mediante el uso de las siguientes técnicas:
 - Fisisorción de N_2
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y de transmisión de alta resolución (HRTEM)
 - Difracción de rayos X (DRX) de polvos y de ángulos bajos
 - Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)
 - Reducción a temperatura programada (TPR)
5. Evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la reacción simultánea de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.
6. Determinar el efecto producido en la actividad y/o selectividad de cada catalizador, debido: **a)** la adición de ácido A como aditivo y **b)** la modificación de los soportes de sílice con TiO_2 .

4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales utilizados para la síntesis de soportes y catalizadores de NiMo empleados en este trabajo, así mismo se describen brevemente las técnicas utilizadas para su caracterización, activación y evaluación de la actividad catalítica.

En la Figura 4.1 se muestra el esquema general del trabajo experimental realizado, donde se especifican los soportes y catalizadores sintetizados, así mismo se indican las técnicas de caracterización empleadas en particular en cada material. Los cálculos para la síntesis tanto de soportes como de catalizadores se muestran en el anexo A.

4.1 SÍNTESIS DE SOPORTES NANOESTRUCTURADOS

4.1.1 SBA-15

La síntesis del soporte mesoporoso SBA-15, se realizó de acuerdo con la metodología establecida por Zhao et al. [41-42] en 1998. Los reactivos utilizados para la síntesis de SBA-15 fueron: copolímero Pluronic P₁₂₃ (Aldrich), ácido clorhídrico (HCl concentrado, Baker) y tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich 98%).

El procedimiento para la obtención del SBA-15 se describe a continuación: 4 g de Pluronic P₁₂₃ se disolvieron en agua destilada a temperatura ambiente, posteriormente se agregó HCl 2M y se dejó durante 2 h con agitación. Una vez que se obtuvo la mezcla homogénea, ésta fue colocada en un reactor autoclave marca Parr, a una temperatura de 35 °C y agitación. A esta temperatura se agregó 8.5 g de TEOS; se disminuyó la agitación y se dejó durante 20 h. Pasado este tiempo se detuvo la agitación y se elevó la temperatura a 80 °C, manteniéndose estas condiciones durante 48 h. El producto resultante fue filtrado, lavado con agua destilada y secado a vacío. Por último, el sólido blanco obtenido fue pulverizado y calcinado a 300 °C durante 30 min y posteriormente a 550

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

°C durante 6 h, con una velocidad de calentamiento de 0.8 °C/min. Para la realización de este trabajo fue necesario sintetizar tres lotes de SBA-15, siguiendo la metodología antes descrita.

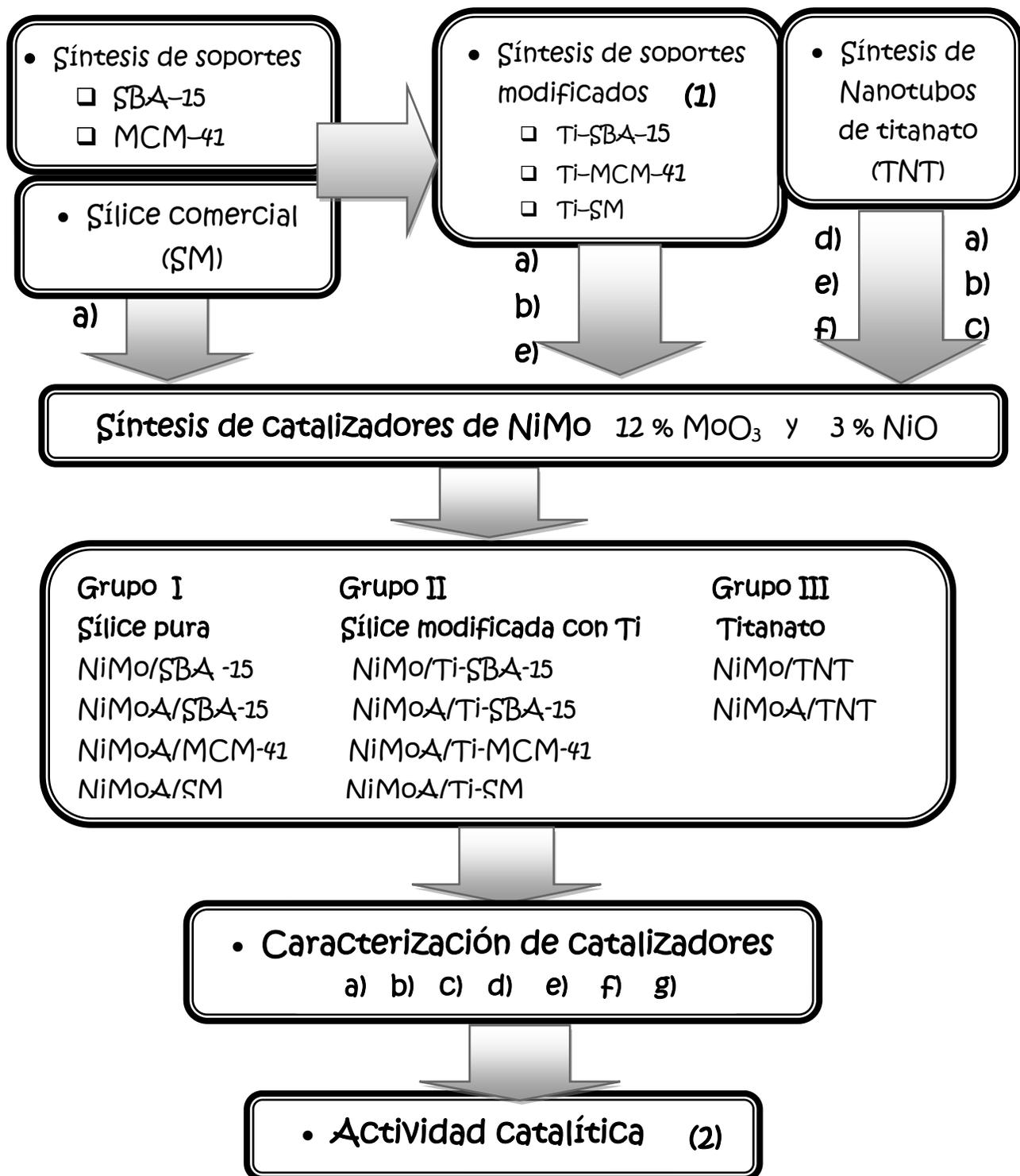


Figura 4.1 Diagrama general del desarrollo experimental.
 a) Fisisorción de N_2 , b) SEM, c) TEM, d) DRX, e) DRS, f) TPR y g) HRTEM
 1) Inertado químico y 2) Reacción de HDS

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1.2 MCM-41

La síntesis del soporte mesoporoso MCM-41, se realizó de acuerdo a la metodología establecida por bibliografía, para la preparación de estructuras de sílice mesoporosas ordenadas [88-89].

Los reactivos utilizados para la síntesis de MCM-41 fueron: Ludox AS-40 (Dupont, 40% en peso de sílica coloidal en agua), hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Merck 20% en peso en solución acuosa), cloruro de cetiltrimetilamonio (HDTMACl, 25% en peso en solución acuosa).

El procedimiento para la síntesis del MCM-41 se describe a continuación: a 19.26 g de Ludox AS-40 fue agregado 18.52 g de TEOH y se agitó durante 10 min. Posteriormente se agregó gota a gota 48 g HDTMACl y se agitó durante 5 min más. La mezcla obtenida fue colocada en un reactor autoclave marca Parr, a una temperatura de 104 °C y agitación durante 24 h. Pasado este tiempo la mezcla se filtró a vacío. Posteriormente el polvo se lavó con una mezcla de 15 mL de HCl y 600 mL de etanol. Una vez seco el polvo, éste fue calcinado a 600 °C durante 22 h a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

Para la realización de este trabajo fue necesario sintetizar un lote de MCM-41, siguiendo la metodología antes descrita.

4.1.3 Nanotubos de titanato

La síntesis de nanotubos de titanato (TNT), se realizó de acuerdo a la metodología establecida en la literatura [47-48], utilizando como la materia prima el óxido de titanio.

Los reactivos utilizados para la síntesis de TNT son: TiO₂ comercial (PM = 79.90 g/mol), hidróxido de sodio (NaOH, ReProQuiFin), ácido nítrico concentrado (HNO₃, Baker 65%).

El procedimiento para la obtención del TNT se describe a continuación: 3 g de TiO₂ comercial fueron pesados y depositados en el reactor autoclave; posteriormente en el autoclave se agregó 180 mL de una disolución de NaOH 10 M y se agitó vigorosamente. La temperatura del reactor se llevó hasta 110 °C y se mantuvo durante 20 h. Pasado este tiempo, la mezcla obtenida en el reactor fue neutralizada con HNO₃ diluido. Una vez neutralizado, el producto fue filtrado a vacío y se dejó secar a 100 °C. Para

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

la realización de este trabajo fue necesario sintetizar un lote de TNT, siguiendo la metodología antes descrita.

- **Sílice comercial**

Una vez sintetizados los soportes nanoestructurados, se decidió utilizar como punto de referencia una sílice comercial amorfa, la cual tiene las siguientes características: sílice gel Merck 70 – 230 (SM) con un diámetro de poro de 40 Å (Aldrich).

4.2 MODIFICACIÓN DE SOPORTES DE SILICE CON TITANIO

Los soportes mesoporosos de sílice sintetizados (SBA-15 y MCM-41) y la sílice comercial amorfa de referencia (SM) fueron modificados con Ti^{4+} , de acuerdo a lo establecido en [32, 90–91].

Los reactivos utilizados para la modificación de soportes de sílice con titanio se enlistan a continuación: isopropóxido de titanio $(iPrO)_4Ti$ (Aldrich 97%) como precursor de titanio y etanol anhidro absoluto (EtOH, ReProQuiFin 99.5%).

El procedimiento para la obtención de los soportes de sílice modificados con titanio se describe a continuación: 3.83 mL de $(iPrO)_4Ti$ fue agregado en 200 mL de EtOH anhidro. Posteriormente, fueron pesados 2 g del soporte de sílice correspondiente a modificar y agregó a la mezcla de EtOH y $(iPrO)_4Ti$ antes realizada. Después de agitar por 3 h, el producto se filtró a vacío y se lavo con EtOH. Una vez seco el polvo, éste fue calcinado a 100 °C durante 1 h y a 550 °C durante 5 h, a una velocidad de calentamiento de ambas rampas de 1 °C/min.

De acuerdo el procedimiento antes descrito, se sintetizaron los siguientes soportes modificados con titanio: Ti-SBA-15, Ti-MCM-41 y Ti-SM.

4.3 SINTESIS DE CATALIZADORES DE NiMo

Una vez que fueron sintetizados los soportes de sílice modificados con titanio y los nanotubos de titanato, se procedió a la preparación de los catalizadores de NiMo correspondientes, los cuales fueron sintetizados mediante el método de impregnación incipiente. Todos los catalizadores preparados presentan la siguiente composición nominal: 12% en peso de MoO_3 y 3% en peso de NiO.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los reactivos a utilizar para la síntesis de los catalizadores de NiMo fueron: heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HMA, Merck 99% de pureza), nitrato de níquel (II) $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (Baker) y ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A, Merck 99.5% de pureza) [16].

Previo a la incorporación de Mo y Ni a cada soporte, fue necesario determinar su volumen de impregnación, con el objeto de conocer cuál es la cantidad máxima de agua que el soporte puede aceptar antes de que todos sus poros se encuentren ocupados por el fluido.

El volumen de impregnación fue característico de cada soporte y los valores correspondientes para cada soporte empleado se muestran en la Tabla 9.1. El procedimiento para la impregnación simultánea de MoO_3 y NiO se describe a continuación:

- Con base en el volumen de impregnación de cada soporte, se calculó la cantidad de HMA y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ requerida, ya que esta cantidad varía según el soporte. Se pesó un gramo del soporte correspondiente y se agregó gota a gota la cantidad equivalente a su volumen de impregnación con la solución conformada con los precursores de Mo y Ni.
- Los catalizadores de NiMoA fueron preparados siguiendo el procedimiento antes descrito, con la particularidad que la impregnación se realizó a un pH básico y la solución a impregnar contiene además al ligante de coordinación A.

Tabla 4.1 Lista de catalizadores sintetizados.

	Catalizador	Nomenclatura
Grupo I Sílice pura	NiMo/SBA -15	NM/SBA -15
	NiMoA/SBA-15	NMA/SBA-15
	NiMoA/MCM-41	NMA/MCM-41
	NiMoA/SM	NMA/SM
Grupo II Sílice modificada con Ti	NiMo/Ti-SBA-15	NM/Ti-SBA-15
	NiMoA/Ti-SBA-15	NMA/Ti-SBA-15
	NiMoA/Ti-MCM-41	NMA/Ti-MCM-41
	NiMoA/Ti-SM	NMA/Ti-SM
Grupo III Titanato	NiMo/TNT	NM/TNT
	NiMoA/TNT	NMA/TNT

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Una vez impregnado el catalizador, éste dejó secar a temperatura ambiente durante 12 h con el fin de evaporar el disolvente. Pasado este tiempo, se calcinó el catalizador utilizando dos rampas de calentamiento: la primera a 100 °C durante 6 h y la segunda a 500 °C durante 4 h, a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min y 3 °C/min, respectivamente.

De acuerdo a los procedimientos antes descritos, se sintetizaron los siguientes catalizadores de NiMo, los cuales se clasifican en la Tabla 4.1, según la naturaleza del soporte utilizado. En dicha tabla se denota a los catalizadores de NiMo como NM y si además se encuentra presente el ácido cítrico se emplea la notación de NMA.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los soportes y catalizadores de NiMo sintetizados en este trabajo fueron analizados y caracterizados mediante las siguientes técnicas: fisisorción de nitrógeno; microscopía electrónica de barrido (SEM); microscopía electrónica de transmisión (TEM); microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM); difracción de rayos X de polvos (DRX) y de ángulos bajos (DRX-ab); espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y reducción a temperatura programada (TPR). Dichas técnicas proporcionan información acerca de la estructura, arreglo y morfología de cada material.

4.4.1 Fisisorción de N₂

La técnica de fisisorción de nitrógeno es ampliamente utilizada dentro del campo de catálisis heterogénea, ya que mediante el uso de ésta técnica es posible determinar las características texturales de cada material, en particular su área superficial específica (S_g), volumen total de poros (V_p), área de microporos (S_{μ}), volumen de microporos (V_{μ}), diámetro de poro de adsorción (D_{ads}) y de desorción (D_{des}), principalmente.

Cuando se lleva a cabo una reacción en presencia de un catalizador sólido, ésta toma lugar en la superficie del catalizador, por lo que determinar sus características texturales es relevante, ya que el área superficial, tamaño y forma del poro pueden influir de manera importante sobre la actividad catalítica y/o la selectividad.

Para este trabajo en particular se empleó el equipo ASAP 2000 de Micromeritics en la determinación de las características texturales de los soportes y catalizadores de NiMo sintetizados, para lo cual se utilizó la adsorción física de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196 °C). Las

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

muestras, previo a su análisis con nitrógeno fueron degasificadas a 270 °C y a presión de vacío <math> < 500 \mu\text{m Hg}</math>, con el objeto de eliminar la mayor cantidad de gases y agua que pudieran encontrarse adsorbidas en el sólido.

Posteriormente se obtiene la isoterma de adsorción-desorción de N_2 sobre la muestra degasificada. La Figura 4.2 muestra un ejemplo de isoterma de adsorción - desorción, en el cual es posible observar las diferentes etapas en las que se lleva a cabo la adsorción física de nitrógeno dentro de un poro.

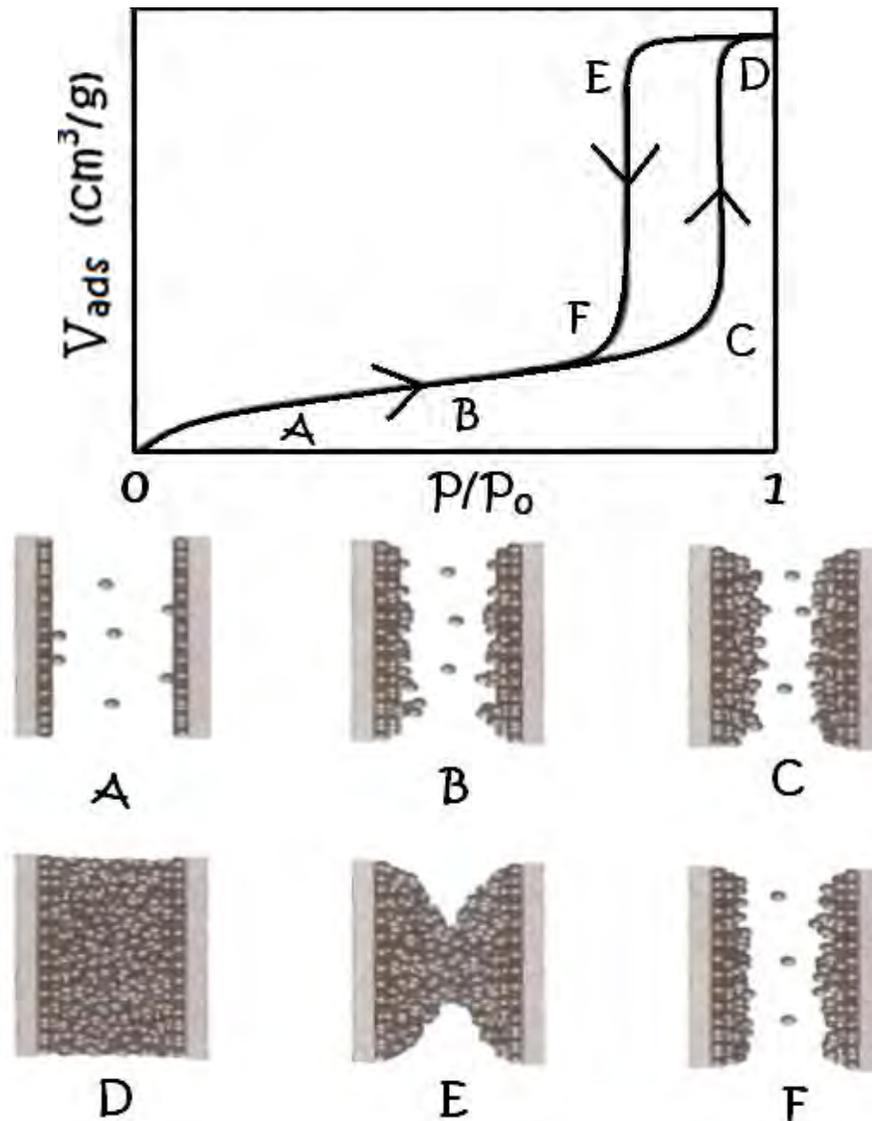


Figura 4.2 Representación esquemática del fenómeno de adsorción en multicapa, condensación capilar y histéresis presentes en un poro [36].

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

- **Punto A:** A bajas presiones se ha formado la monocapa sobre la superficie del sólido. Aumentar la presión relativa hasta este punto es suficiente para determinar el área superficial específica del material.
- **Punto B:** Corresponde al inicio de la formación de multicapas.
- **Punto C:** Posterior a la formación de las multicapas y al alcanzar un punto crítico, ocurre el fenómeno de condensación capilar dentro del poro, ocasionándose así la transición del punto C al D.
- **Punto D:** En este momento el poro se encuentra saturado completamente con el nitrógeno líquido. Hasta este punto termina la etapa de adsorción.
- **Punto E:** Comienza la etapa de desorción mediante la evaporación del líquido contenido dentro del poro, formándose así un menisco a una presión menor en la que ocurrió la condensación capilar en el punto D. A este fenómeno se le conoce como histéresis.
- **Punto F:** A presiones bajas comprendidas entre los puntos F y A, es donde se observa la reversibilidad de la adsorción física de nitrógeno sobre un sólido, ya que es posible retornar a las condiciones iniciales del análisis.

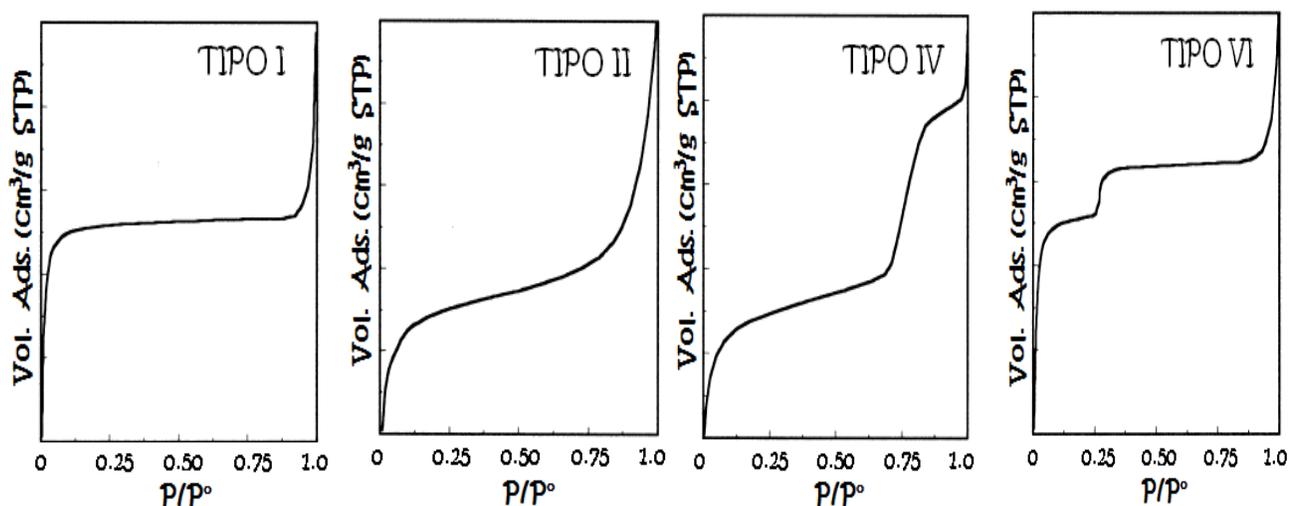


Figura 4.3 Tipos de isotermas de adsorción [36, 40].

La clasificación de la IUPAC creada en el año de 1985, marca seis diferentes tipos de isotermas de adsorción, aunque es preciso mencionar que solo cuatro de estos tipos de isotermas se han encontrado dentro de la caracterización de catalizadores, por lo que en la Figura 4.3 se muestran las isotermas de tipo I, II, IV y VI.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La isoterma de tipo I es de la forma de la isoterma de Langmuir y corresponde típicamente a sólidos microporosos, en donde es de notar que la formación de la monocapa en estos materiales ocurre a presiones relativas inferiores a 0.1.

Mientras que la isoterma de tipo II describe el comportamiento característico de sólidos macroporosos que presentan fuertes interacciones con el adsorbato. Este caso es característico de la fisisorción, en la que además se presenta la formación de multicapas a altas presiones relativas.

La isoterma del tipo IV se encuentra relacionada con materiales mesoporosos, en los que dentro de sus poros se lleva a cabo el fenómeno de condensación capilar que propicia la presencia de histéresis en la isoterma (los tipos de histéresis observadas en sólidos se muestran adelante).

Por último, en la isoterma tipo VI se presenta la adsorción sobre el sólido en pasos, este tipo de isoterma se ha observado en materiales ultramicroporosos uniformes.

Tal como se abordó en el punto E de la Figura 4.2, la histéresis es un fenómeno característico para materiales mesoporosos y está relacionada con la condensación capilar ocurrida dentro de los poros.

Las isotermas de tipo IV presentan típicamente este fenómeno. La forma de la histéresis está relacionada con la forma de mesoporos, por lo que es importante estudiar los diversos tipos de histéresis existentes.

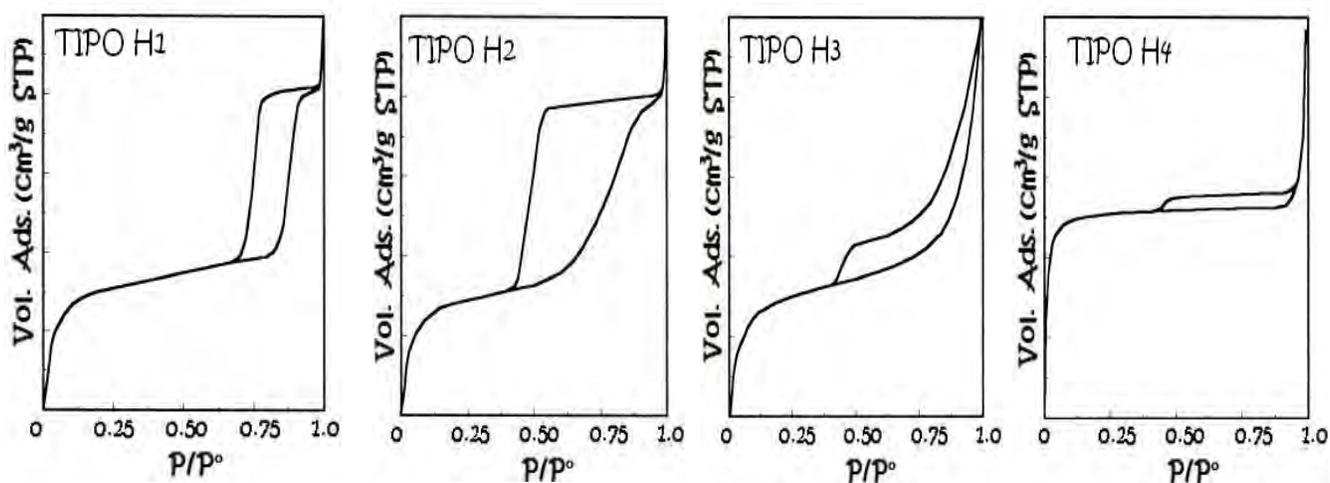


Figura 4.4 Tipos de histéresis [36, 40].

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La explicación teórica clásica del fenómeno de histéresis se encuentra basada en un cambio de geometría del poro durante el proceso de adsorción-desorción del adsorbato.

De acuerdo a la IUPAC, se han observado cuatro tipos de histéresis (Figura 4.4), en donde el tipo H1 es asociado a materiales porosos con poros de forma cilíndrica y que presentan un arreglo ordenado y definido de poros en forma de canales o aglomerados compactos de esferas uniformes.

De igual forma, se observó que el tipo de histéresis H2 se encuentra relacionado con sólidos que no presentan uniformidad y que además su distribución de poros no presenta tamaño ni forma definida.

Por su parte, los tipos de histéresis usualmente encontradas en sólidos con aglomerados de partículas, formando así rendijas en los poros con uniformidad se relacionan con el tipo H3, mientras que sin uniformidad se tiene el tipo H4.

Por último, para estimar el valor del área superficial (S_{BET}) de cada material, fue empleado el modelo de multicapas adsorbidas sobre un sólido propuesto en 1938 por Brunauer-Emmett-Teller (BET), el cual fue basado en el mecanismo de formación en una monocapa propuesto por Langmuir en 1916.

Los puntos obtenidos en la isoterma de adsorción a presiones bajas ($P/P_0 < 0.3$), son aquellos que corresponden a la formación de la monocapa de moléculas de nitrógeno adsorbidas sobre la superficie del sólido, por lo que estos puntos son utilizados en la forma lineal de la ecuación de BET [92], que se muestra en la ecuación 1:

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

Donde: **P** = Presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas.

P₀ = Presión de saturación del adsorbato.

V_a = Volumen de gas adsorbido a la presión P a condiciones STP.

V_m = Volumen de gas N₂ requerido para la formación de la monocapa.

C = K₁/K = Constante de BET, que relaciona la constante de equilibrio de adsorción de la formación de la primera capa adsorbida (K₁) con la constante de equilibrio de licuefacción (K).

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con los datos obtenidos de la pendiente (m) y la ordenada al origen (b) de la ecuación de BET, se determina el volumen de la monocapa con la ecuación 2 y por consiguiente el área superficial del sólido con la ecuación 3:

$$V_m = \frac{1}{m+b} \quad (2) \quad \text{y} \quad S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{V} * N_A * \sigma = 4.354 * V_m \quad (3)$$

Donde: S_{BET} = Área superficial específica [m^2/g].

N_A = Número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol).

V = Volumen molar del gas a condiciones STP [mL/mol].

V_m = Volumen de gas de N_2 requerido para la formación de la monocapa [mL/g].

σ = Área ocupada por una molécula de nitrógeno adsorbida ($16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$).

La distribución de diámetro de poro de adsorción y desorción se realizó mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La gráfica de $dV/d\log D$ en función de diámetro de poro adsorción (D_{ads}) o de desorción (D_{des}), proporciona la distribución de diámetro de poro correspondiente.

4.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés **Scanning Electron Microscope**), se basa en un rastreo programado sobre la superficie del sólido analizado, mediante el uso de un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de esto se produce en la superficie del mismo diferentes tipos de señales.

Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales son utilizados en estudios de superficies, aunque las más utilizadas en el caso del microscopio electrónico de barrido son aquellas que corresponden a electrones retodispersos y secundarios [93].

La espectroscopía de dispersión de rayos X, acoplada a un microscopio de barrido, es una técnica empleada en el análisis elemental de una muestra. Esta técnica se basa en la interacción de radiación electromagnética con la materia, con un posterior análisis de los rayos X emitidos por la muestra se determina de que compuesto se encuentra conformada la muestra, ya

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

que éstos rayos son característicos de la estructura atómica de cada elemento.

Ésta técnica es utilizada para obtener información sobre la morfología del sólido, así como para realizar análisis químico del mismo, por lo que en este trabajo se empleó esta técnica para analizar la composición química de los soportes y catalizadores preparados. En el presente trabajo de tesis se utilizó el microscopio de barrido marca JEOL 5900 LV con análisis químico realizado con el equipo OXFORD ISIS.

4.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la técnica de TEM (por sus siglas en inglés Transmission **Electron Microscopy**), se utiliza un microscopio electrónico de transmisión, el cual emplea un haz de electrones de alto voltaje con el fin de crear una imagen ampliada de hasta un millón de veces de la muestra analizada.

Este microscopio consiste en una fuente de emisión de tungsteno. El cañón es conectado a una fuente de alto voltaje de aproximadamente 120 kV, con lo que comenzará la emisión de electrones al vacío. En la parte superior del microscopio, las lentes manipulan los haces de electrones permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra [93].

Generalmente, este microscopio se encuentra conformado por tres conjuntos de lentes con muchas posibles variantes en la configuración de éstas, que son denominadas lentes condensadoras, lentes objetivo y lentes de proyección, respectivamente.

Dentro de este trabajo la técnica TEM fue empleada para la caracterización de estructura y morfología de nanotubos sintetizados.

Por otro lado, la técnica de TEM puede ser utilizada con alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés High Resolution Transmission **Electron Microscopy**), esto con el fin de lograr observar estructuras a escala atómica.

La técnica de HRTEM se empleó en este trabajo para la caracterización de los catalizadores de NiMo sulfurados, lo que permitió determinar el tamaño y apilamiento de los cristales de la fase activa (MoS_2) en diferentes catalizadores. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

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

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es la forma más exacta para determinar las longitudes y ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, resultando así el fenómeno de difracción.

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la porción restante pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de difracción.

Las reflexiones son provocadas por una serie de planos paralelos dentro del cristal. La orientación y espacio interplanar de estos planos, se encuentran definidos por los índices de Miller: h , k y l (Figura 4.5); los cuales constituyen la forma más común de designar planos en una estructura cristalina.

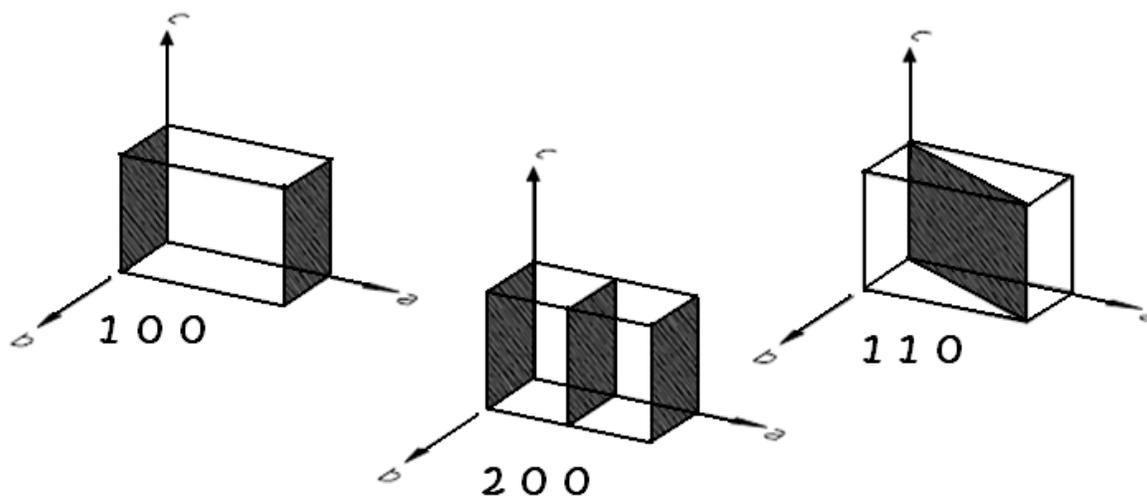


Figura 4.5 Planos de red con diferentes índices de Miller (h , k , l).

Los requisitos para la difracción de rayos X son:

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. El espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
2. Los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera muy regular.

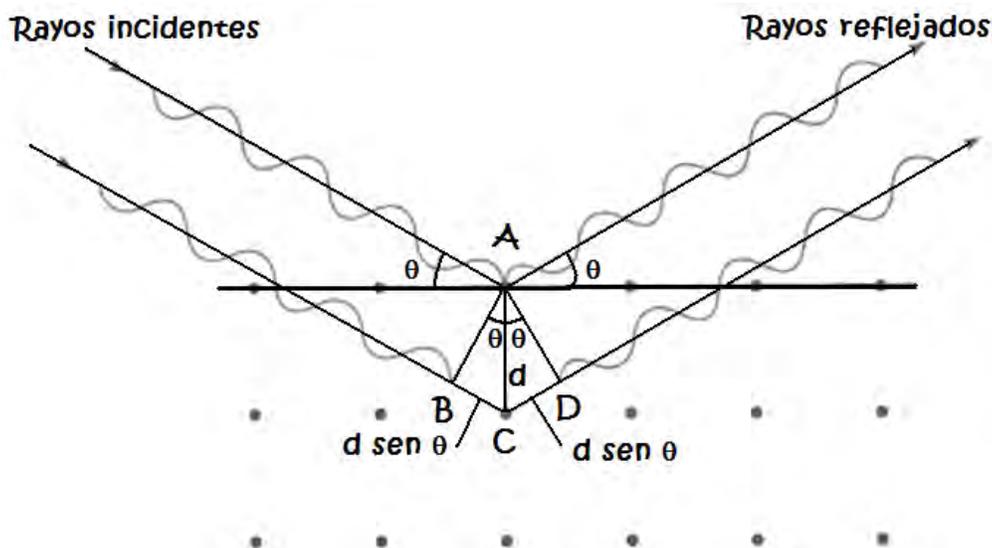


Figura 4.6 Difracción de rayos X producida por un cristal [93].
Ilustración de la ley de Bragg.

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X para cristales. En la Figura 4.6 se muestra el esquema del fenómeno de difracción de rayos X por los planos de un cristal, en el que se nota que cuando un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en A y C.

Si la distancia $BC + CD = n\lambda$, donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en AD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Además, $BC = CD = d \sin \theta$, donde d es la distancia interplanar del cristal. Así, la ecuación 4 describe que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Dicha ecuación es conocida como la ley de Bragg. Aunque, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición de la ecuación 5:

$$\sin \theta = n\lambda / 2d \quad (5)$$

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El fundamento teórico resulta ser el mismo para ambas técnicas de difracción de rayos X, de polvos y de ángulos bajos (DRX y DRX a.b., respectivamente). La diferencia entre ambas radica en la escala empleada, la cual depende del ángulo en el que incide la radiación.

La técnica de DRX de polvos, fue empleada en este trabajo para identificar las fases cristalinas de los óxidos metálicos de Ti, Ni y Mo presentes en soportes y catalizadores. Cabe mencionar que las fases cristalinas son detectables si el tamaño del cristal es mayor de 50 Å.

El equipo empleado para este análisis fue un SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° en la escala de 2θ, con una velocidad de 1° (2θ)/min. Por su parte, la prueba de DRX a.b., fue realizada en un difractómetro BRUCKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA. En ambas técnicas se utilizó la radiación de CuKα, con longitud de onda λ= 1.5405 Å.

La técnica de DRX a.b. es empleada con mucha frecuencia en materiales nanoestructurados, como lo son los sopores SBA-15 y MCM-41, y permite determinar distancias entre los planos (100), (110) y (200).

Por otro lado, al combinar los datos obtenidos en la técnica de DRX a.b., con los de fisisorción de N₂, se puede calcular el espesor de la pared de ambos soportes mesoporosos. La magnitud del espacio entre los planos es función de los índices de Miller y para este caso donde se tiene un arreglo hexagonal en ambos soportes, se emplea la ecuación 6:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (6)$$

Para este cálculo se emplea el plano (100), donde se tiene que h=1, k=0 y l=0, por lo que la expresión anterior se puede simplificar de la siguiente manera y restando a este valor el diámetro de poro, se tiene el espesor de la pared correspondiente [94]:

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (7) \quad \text{y} \quad \delta = a - D_{ads} \quad (8)$$

Donde: **d_{hkl}** = Distancia interplanar definida con los índices de Miller h, k y l(Å).

a, c = Parámetros de celda (Å).

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

d_{100} = Distancia interplanar del plano (100) (Å).

D_{ads} = Diámetro de poro obtenido de fisisorción de N_2 (Å).

δ = Espesor de la pared de poro del material nanoestructurado (Å).

4.4.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

El fenómeno de reflectancia difusa toma lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. En donde, se promueve la excitación de una transición electrónica por medio de un fotón en la región de longitudes de onda de 200 a 800 nm sin la modificación de la radiación entrante.

A diferencia de la espectroscopía electrónica convencional, donde la ley de Lambert-Beer propone que la luz absorbida es determinada como la absorbancia relacionada con la concentración y el grosor de la muestra, al tratarse con polvos, los efectos de dispersión (reflexión, refracción y difracción) causan severas pérdidas en transmitancia, por lo que para caracterizar estos sólidos debe de emplearse la técnica de reflectancia difusa.

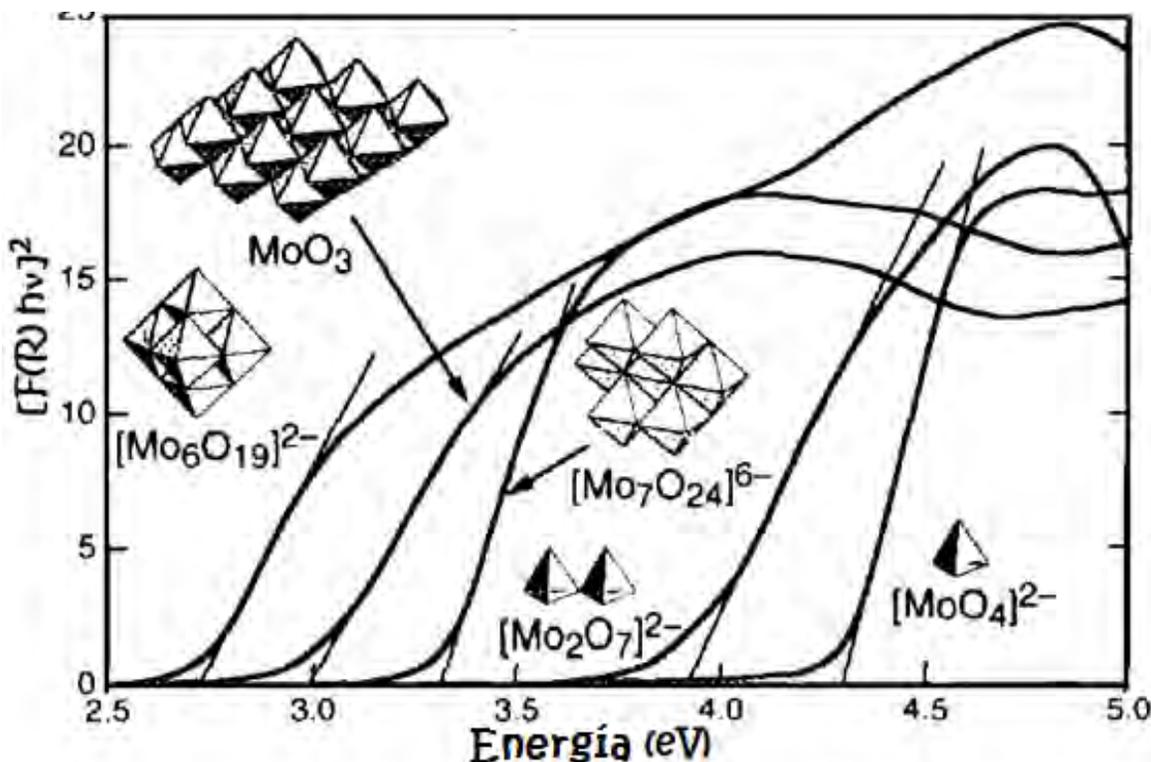


Figura 4.7 Espectros de absorción en UV-Vis de especies de Mo [95].

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana y por tanto, en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, predominando cuando los materiales de las superficies reflectantes son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda. La radiación que incide la muestra se dispersa en varios puntos de su camino. La fracción de esta radiación que regresa desde el interior de la muestra es el componente reflejado difusivamente.

En el presente trabajo, mediante esta técnica, se caracterizaron los soportes que contienen titania y todos los catalizadores de NiMo sintetizados. Con los espectros de reflectancia difusa obtenidos se procedió al cálculo de la energía de borde de cada uno de estos materiales. Este parámetro es relevante para la caracterización, ya que como se observa en la Figura 4.7, la energía de borde se encuentra estrechamente relacionada con la dispersión de MoO₃ o de titania en el material.

Los espectros de reflectancia difusa (DRS) fueron obtenidos en un espectrómetro Cary (5E) UV-Vis-NIR marca Varian con aditamento Harrick Praying Mantis y usando politetrafluoroetileno como referencia.

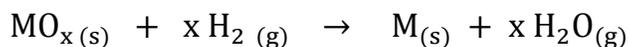
4.4.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de TPR (por sus siglas en inglés de Temperature Programmed Reduction), es ampliamente utilizada dentro de la caracterización de sólidos, ya que permite monitorear la reducción de un sólido por medio de un gas, mientras que la temperatura aumenta linealmente con respecto al tiempo.

En este trabajo, los catalizadores de NiMo en su forma de óxido, fueron sometidos a un incremento lineal de la temperatura y expuestos a una corriente de Ar/H₂, la cual promueve la reducción de las especies metálicas presentes en el catalizador. Estas reducciones de la fase activa ocurridas en el sólido son monitoreadas continuamente al comparar la concentración de hidrógeno a la entrada y salida del reactor de cuarzo, con el fin de determinar el consumo de hidrógeno debido al proceso de reducción, que varía de catalizador en catalizador.

La reacción química de óxido-reducción que ocurre para el análisis de esta técnica se muestra a continuación:

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL



Los catalizadores de NiMo presentan para la especie Mo^{6+} , dos diferentes arreglos estructurales: octaédrico y tetraédrico. Como se ilustra en la Figura 4.7, la especie de Mo^{6+} tetraédrica se encuentra dispersada sobre la superficie, ya que presenta un alto valor de energía de borde (4.3 eV). En contraste, el valor de 2.9 eV para la energía de borde de la especie Mo^{6+} octaédrica, indica que esta especie se encuentra aglomerada sobre la superficie y por tanto menos dispersa que la especie Mo^{6+} tetraédrica.

En seguida, se muestra que para los catalizadores de NiMo sintetizados en este trabajo, se tienen dos etapas de reducción para la especie de Mo^{6+} y una sola etapa para la especie de Ni^{2+} :

Etapas de reducción de MoO_3 :



Etapas de reducción de NiO :



En general, la especie de Mo^{6+} octaédrico al encontrarse en interacción débil con el soporte y se reducen en presencia de hidrógeno a temperaturas menores a 650 °C. No así para las especies de Mo^{6+} tetraédrico en interacción fuerte con el soporte que son reducidas a temperaturas mayores a 650 °C.

Mediante la técnica de TPR, se obtienen perfiles de reducción, en los que se presentan diferentes picos, donde cada uno de estos picos corresponde a un proceso de reducción de alguna especie química presente y el área bajo la curva de este pico corresponde al consumo de hidrógeno requerido para lograr la reducción de la especie en cuestión. De igual forma, de esta técnica se obtiene información acerca de la temperatura a la cual se lleva a cabo esta reducción. Para poder realizar un comparativo entre catalizadores, se estima el valor del grado de reducción α , mediante la ecuación 9.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

$$\alpha = \frac{\text{Consumo de H}_2 \text{ exp. del catalizador} - \text{Consumo de H}_2 \text{ exp. del soporte}}{\text{Consumo de H}_2 \text{ teórico}} \quad (9)$$

Para los catalizadores de NiMo sintetizados en este trabajo, el consumo teórico de hidrógeno corresponde al valor de 65.03 mL H₂/g soporte. En el Anexo D se muestra el cálculo de este valor teórico.

El equipo empleado para TPR fue AutoChem II 2920 equipado con un detector de conductividad térmica de Micromeritics. Se utilizó una mezcla de Ar/H₂ (10 vol. % H₂) para el análisis, con una rapidez de calentamiento de 10°C/min de temperatura ambiente hasta 1000°C.

4.5 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica fue evaluada mediante el seguimiento de la reacción de hidrodesulfuración (HDS) simultánea de los compuestos azufrados DBT y 4,6-DMDBT, en presencia de los diferentes catalizadores de NiMo sintetizados.

Los reactivos utilizados para la reacción de HDS simultánea fueron: hexadecano (HXD, Aldrich 99%), dibenzotiofeno (DBT, Aldrich 98%) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, Aldrich 97%).

Previo a la realización de la reacción de HDS, se llevó a cabo una etapa de activación del catalizador, con el objetivo de dar pie a la formación de las especies sulfuradas MoS₂ y NiS₂, las cuales son las especies activas para la reacción de HDS.

La etapa de activación se llevó a cabo en un sistema continuo, en donde se emplea un reactor en forma de “U” de vidrio, en el que se depositó 0.15 g del catalizador de NiMo correspondiente. El catalizador fue sometido primero a un flujo de N₂ de 20 mL/min durante 20 min, mientras se alcanza la temperatura de 150 °C; posteriormente se hizo pasar un flujo de H₂S/H₂ (15% en volumen de H₂S) de 15 mL/min durante 4 h a una temperatura de 400 °C; al finalizar este tiempo y disminuir la temperatura a 150 °C, se suministró el flujo de N₂ nuevamente.

Las reacciones que ocurren durante la etapa de activación de cada catalizador se describen a continuación:



4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Una vez activado, el catalizador fue depositado en un reactor por lotes junto con 40 mL de una solución de DBT (1300 ppm) y 4,6-DMDBT (500 ppm) en hexadecano. La reacción se llevó a cabo a 300 °C, en presencia de H₂ a 50 bar (700 Psia) con agitación constante. Cada hora fue recolectada una muestra del reactor, con el fin de monitorear la reacción durante 8 h.

Las muestras obtenidas a cada tiempo fueron analizadas en un cromatógrafo de gases marca Agilent serie 6890, por medio del cual fue posible cuantificar la concentración de reactantes y productos que se tienen en diferentes tiempos. La conversión de DBT y 4,6-DMDBT a cualquier tiempo se calculó mediante la ecuación 10:

$$\% \text{ Conversión A} = \frac{[A]_0 - [A]_t}{[A]_0} * 100\% \quad (10)$$

Donde: A = DBT ó 4,6-DMDBT

t = tiempo en el que se realizó el muestreo ($0 \leq t \leq 8$)

Con la información obtenida del cromatógrafo, se construyen curvas de conversión en función del tiempo para ambos compuestos refractarios, con el fin de comparar la actividad de cada catalizador.

Por su parte, para determinar la selectividad, los porcentajes de formación de los productos intermedios son graficados en función de la conversión (%) de DBT ó 4,6-DMDBT, según corresponda. Mientras, que para calcular la relación entre el producto formado en la ruta de desulfuración directa (DSD) y el producido vía la ruta de hidrogenación (HID), se eligió una conversión fija de ambos compuestos azufrados (50 % para DBT y 30% para 4,6-DMDBT).

5 RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de las técnicas empleadas para la caracterización de soportes y catalizadores de NiMo sintetizados en este trabajo, así mismo se incluyen los resultados para la evaluación de la actividad catalítica.

Para presentar los resultados obtenidos en cada técnica empleada para la caracterización, se empleará la notación NM para los catalizadores de NiMo y si además se encuentra presente el ácido cítrico (A) se denotará como NMA.

5.1 Microscopía de barrido (SEM-EDX)

Mediante la técnica de SEM-EDX fue posible obtener información acerca de la composición química de los soportes (Tabla 5.1) y catalizadores (Tabla 5.2) sintetizados.

Tabla 5.1 Composición química de TNT y soportes injertados con TiO_2 .

Soporte	% en peso de SiO_2	% en peso de TiO_2	% en peso de Na_2O
Ti-SBA-15	81.7	18.3	-----
Ti-MCM-41	83.1	16.9	-----
Ti-SM	84.1	15.9	-----
TNT	-----	93.8	6.2

Para el caso de los soportes, se determinó la composición química de los nanotubos de titanato (TNT) y de los tres soportes de sílice que fueron modificados vía injertado químico con titanía: Ti-(SBA-15, MCM-41 y SM). La técnica de SEM-EDX fue empleada para determinar la cantidad de TiO_2 que fue incorporada a la superficie de cada soporte (Tabla 5.1). Cabe

señalar que la carga de TiO₂ injertada sobre la superficie fue cercana a la esperada para cada soporte [90–91].

En cuanto a los catalizadores de NiMo, de igual manera se les caracterizó vía SEM-EDX con el fin de verificar que la composición real de los catalizadores sea cercana a la composición nominal establecida del 12% en peso de MoO₃ y 3% en peso de NiO. Como ejemplo en la Tabla 5.2, se muestran los resultados para los catalizadores de NiMo soportados en SBA-15 y Ti-SBA-15.

Tabla 5.2 Composición química de catalizadores seleccionados soportados en SBA-15 (SEM-EDX).

Catalizador	% en peso de SiO ₂	% en peso de TiO ₂	% en peso de MoO ₃	% en peso de NiO
NM/SBA-15	84.5	-----	12.3	3.2
NM/Ti-SBA-15	67.2	17.2	12.2	3.4
NMA/Ti-SBA-15	67.8	16.1	12.8	3.3

5.2 Fisisorción de N₂

En la Figura 5.1 se muestran las isotermas de adsorción–desorción de N₂ para los materiales soportados sobre SBA-15 y Ti-SBA-15. La Figura 5.2 por su parte presenta las isotermas de los catalizadores de NiMo preparados con ácido cítrico (NMA) sobre soportes del tipo MCM-41 y SM.

Por otro lado, la Figura 5.3 muestra las isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno líquido a -196 °C, para los nanotubos de titanato y sus catalizadores de NiMo.

La forma de las isotermas de los soportes y catalizadores de NiMo presentados en las Figuras 5.1 y 5.2, son del tipo IV según la clasificación de la IUPAC, característica de materiales mesoporosos. Por su parte, los materiales sintetizados sobre TNT presentan isotermas del tipo II, característica de sólidos macroporosos con interacciones fuertes con el adsorbato [36].

Las isotermas de adsorción–desorción conservan la forma característica de los soportes sintetizados (SBA-15, MCM-41, SM y TNT), lo que indica que la incorporación de los metales Mo y Ni fue homogénea.

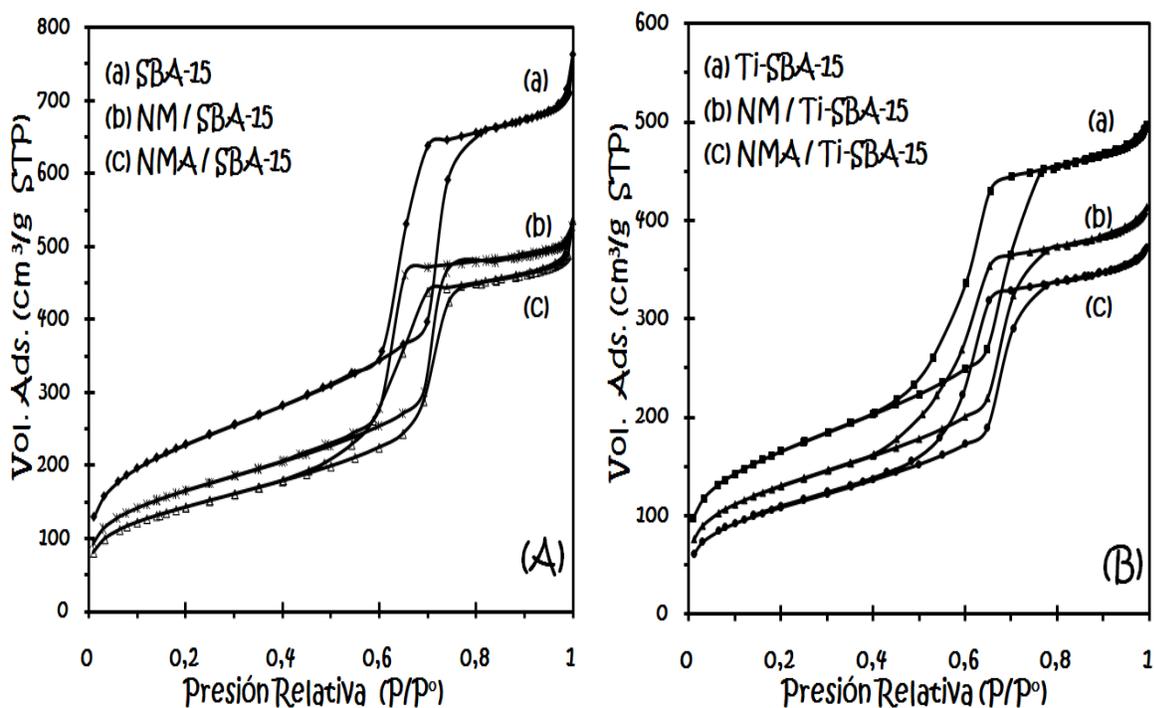


Figura 5.1 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los soportes **(A)** SBA-15 y **(B)** Ti-SBA-15, así como de los catalizadores de NM correspondientes.

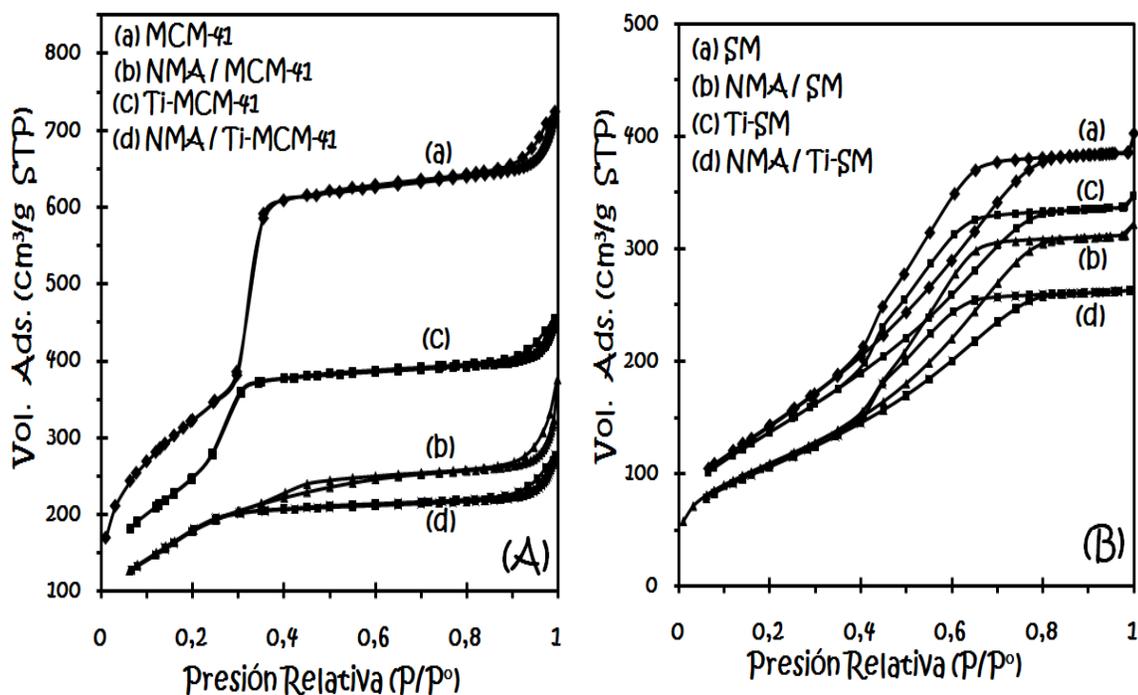


Figura 5.2 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para para los soportes **(A)** MCM-41 y Ti-MCM-41 y **(B)** SM y Ti-SM, así como de los respectivos catalizadores de NMA.

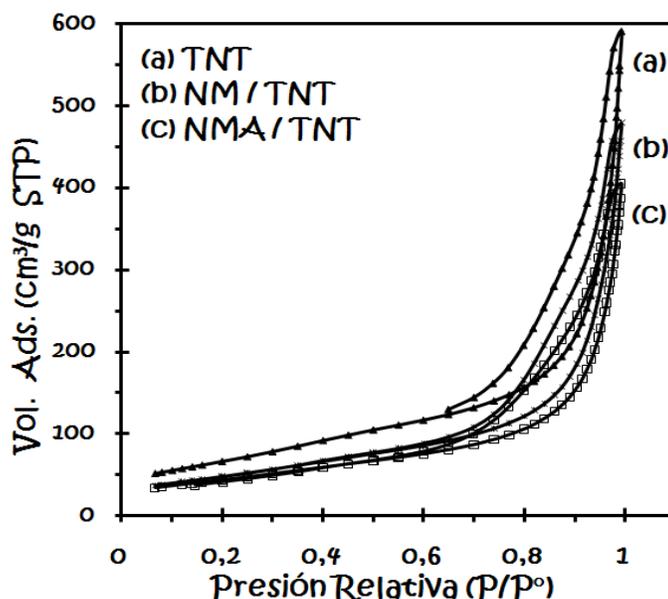


Figura 5.3 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para TNT y los catalizadores de NiMo.

Todos los soportes y catalizadores de NiMo caracterizados vía fisisorción de nitrógeno líquido, excepto los sintetizados sobre MCM-41, presentan el fenómeno de histéresis. Los materiales soportados sobre SBA-15 y SM exhiben histéresis del tipo H1 y H2, correspondientes a sólidos con uniformidad y no uniformidad de tamaño de poros, respectivamente. En los TNT, el hecho que se presente éste fenómeno de histéresis tipo H3 es indicio de presencia de mesoporos de tamaño no uniforme (2–50 nm).

5.2.1 Características texturales

El área superficial específica (S_{BET}) y de microporos (S_{μ}), volumen de poros (V_p) y de microporos (V_{μ}), diámetro de adsorción (D_{ads}) y desorción (D_{des}), para los materiales sintetizados en este trabajo se enlistan en la Tabla 5.3.

De estas características, el área superficial (S_{BET}) es una de las más relevantes, ya que ésta relaciona el área de superficie disponible normalizada por gramo de soporte. El valor del área superficial puede ser relacionado con la facilidad que tienen las especies metálicas de dispersarse sobre el soporte.

De los soportes de sílice utilizados en este trabajo, el MCM-41 es el que presenta el valor de área específica mayor ($\sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$), seguido por el SBA-15 con $\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$. Por otro lado, es de notar que los materiales soportados sobre SBA-15, además de presentar la característica de contener poros ordenados, también presentan microporos, lo que brinda a

este material mesoporoso características particulares que lo hace diferente a los otros materiales de sílice (MCM-41 y SM). Los soportes de SM y TNT presentan los valores de área superficial más bajos.

En la Tabla 5.3 se observa una disminución considerable en S_{BET} , S_{μ} , V_P y V_{μ} de los soportes de sílice modificados con Ti. Esto se debe al incremento de la densidad del material al depositar titanía en la superficie de los materiales de sílice.

Tabla 5.3 Características texturales de soportes y catalizadores.

Material	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	D_{ads} (Å)	D_{des} (Å)
SBA-15	827	116	1.086	0.043	75	57
NM/SBA-15	598	83	0.776	0.031	75	56
NMA/SBA-15	516	55	0.748	0.020	75	56
Ti-SBA-15	593	92	0.754	0.037	65	56
NM/Ti-SBA-15	468	58	0.626	0.022	66	55
NMA/Ti-SBA-15	395	33	0.565	0.010	65	54
MCM-41	1183	-----	1.081	-----	27	27
NMA/MCM-41	671	-----	0.475	-----	<20	<20
Ti-MCM-41	910	-----	0.673	-----	26	26
NMA/Ti-MCM-41	674	-----	0.400	-----	<20	<20
SM	528	-----	0.597	-----	47	33
NMA/SM	399	-----	0.498	-----	47	32
Ti-SM	508	-----	0.537	-----	48	33
NMA/Ti-SM	389	-----	0.407	-----	47	33
TNT	242	-----	0.752	-----	30 , 680	29 , 119
NM/TNT	175	-----	0.637	-----	28 , 320	28 , 119
NMA/TNT	159	-----	0.537	-----	28 , 318	28 , 107

Además del área superficial, el diámetro y volumen de poro, son características texturales relevantes, debido a que por medio de éstas es posible establecer la forma y dimensiones que poseen los poros presentes en dicho material.

A pesar de que los materiales SBA-15 y MCM-41 presentan valores diferentes de área superficial específica y diámetro de poro, el volumen total de poros en ambos soportes es el mismo ($1.08 \text{ cm}^3/g$). En la Tabla

5.3 se observa que los soportes de sílice SBA-15 y MCM-41 presentan el doble de volumen en sus poros en comparación a la SM.

La distribución de tamaño de poro para los materiales sintetizados en SBA-15 y Ti-SBA-15 y los catalizadores de NiMo, se muestra en la Figura 5.4. Al depositar titania sobre el soporte SBA-15 disminuye el diámetro de poro a 65 Å. Ambos materiales poseen una estrecha distribución de tamaño. Los resultados obtenidos para los soportes del tipo MCM-41 (Figura 5.5), donde se observa que su distribución de tamaño de poro es igualmente estrecha y que el valor promedio de tamaño de estos materiales es de ~27 Å, mientras que para sus catalizadores de NMA no puede ser determinado con el equipo ASAP 2000, ya que el valor mínimo que detecta es 20 Å.

Para los materiales preparados sobre soportes del tipo SM la Figura 5.5 muestra que poseen una distribución de tamaño muchos más amplia con valores entre 20-100 Å. Por último, la Figura 5.6 muestra las distribuciones de tamaño para el soporte TNT y sus catalizadores correspondientes, donde se nota que estos materiales presentan dos tamaños de poro: el primero alrededor de 30 Å corresponde a los poros en el interior de los nanotubos y el segundo a los poros entre nanotubos (>300 Å) [96].

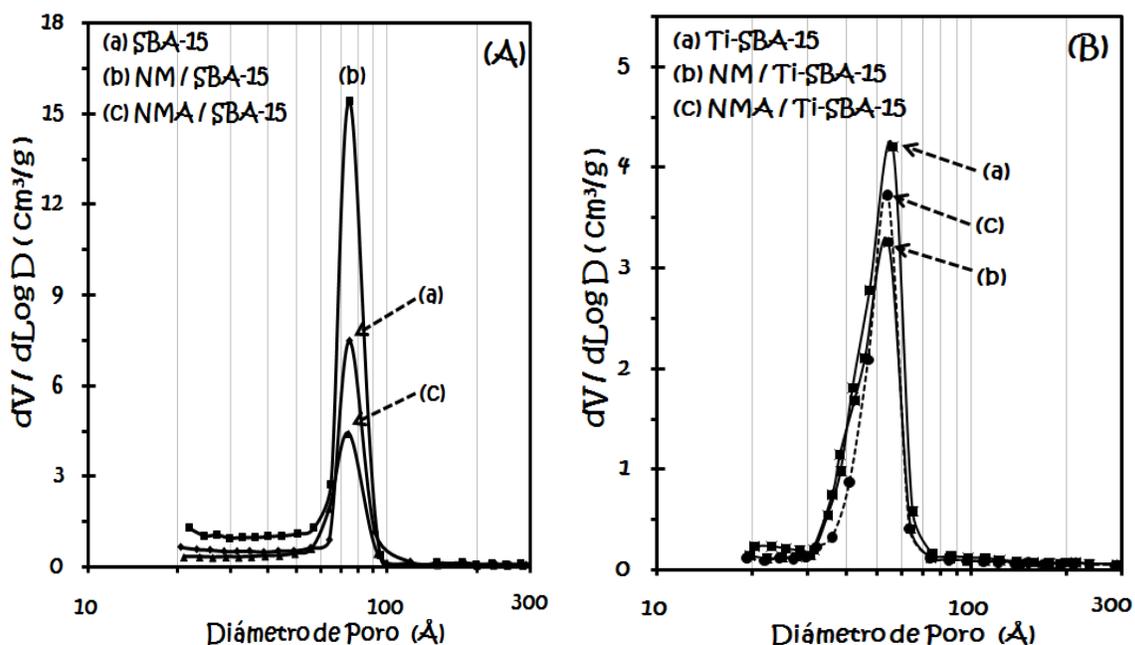


Figura 5.4 Distribución de tamaño de poro para los soportes **(A)** SBA-15 y **(B)** Ti-SBA-15, y los catalizadores de NM respectivos.

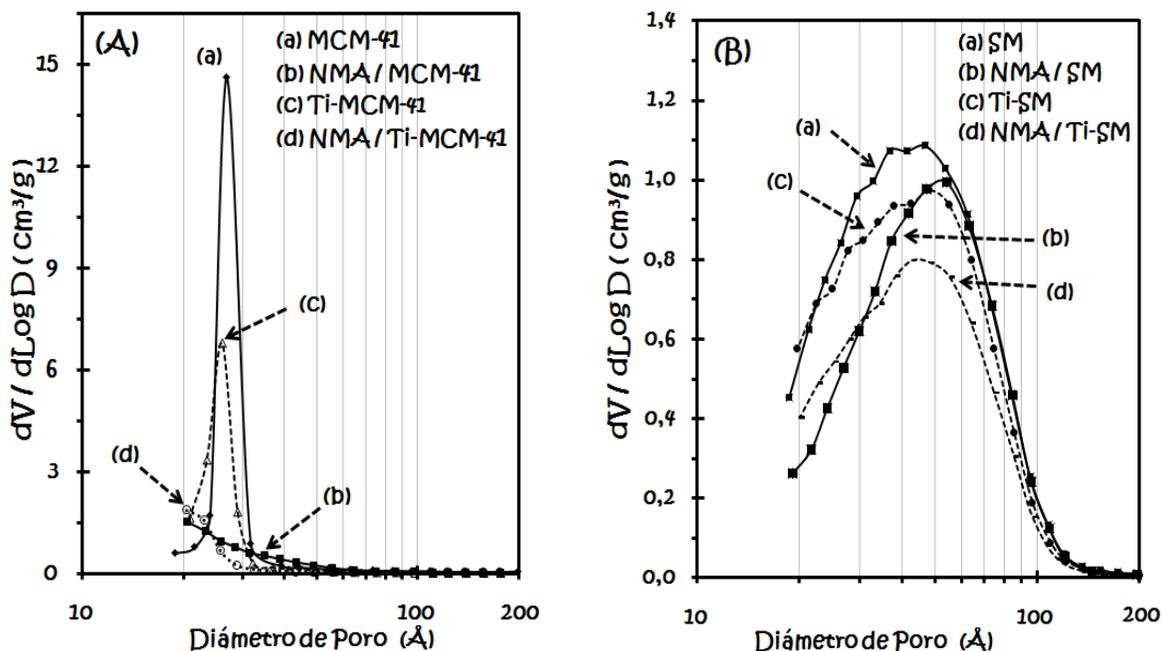


Figura 5.5 Distribución de tamaño de poro para los soportes **(A)** MCM-41 y Ti-MCM-41 y **(B)** SM y Ti-SM y los catalizadores de NMA respectivos.

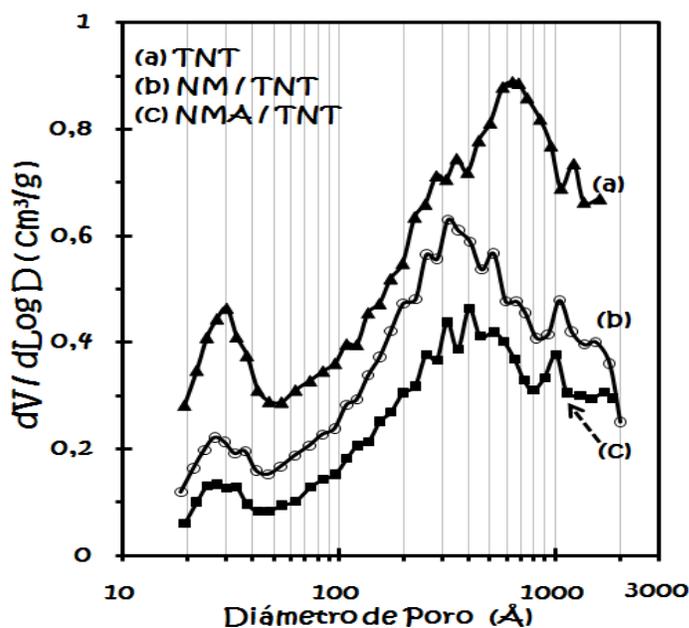


Figura 5.6 Distribución de tamaño de poro para TNT y los respectivos catalizadores de NM.

5.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los catalizadores de NiMo sintetizados, fueron analizados con la técnica de DRX de polvos, con el fin de determinar si las especies metálicas depositadas (MoO_3 , NiO y TiO_2) sobre cada uno de los soportes de sílice fueron dispersadas adecuadamente (Figura 5.7).

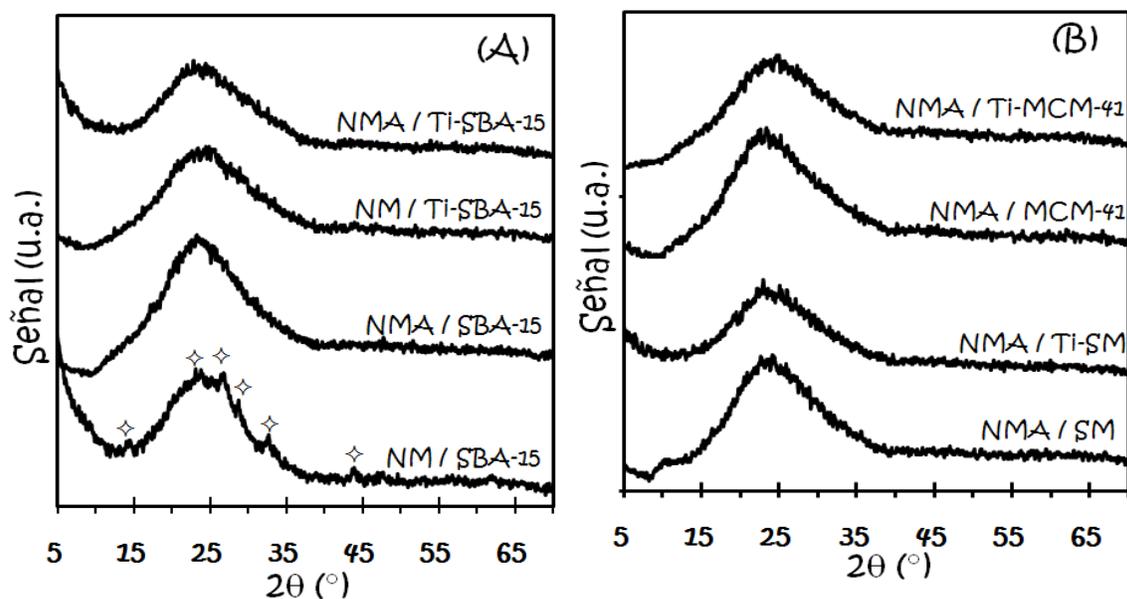


Figura 5.7 Difractogramas de rayos X de polvos para los catalizadores de NiMo soportados en **(A)** SBA-15 y **(B)** MCM-41 y SM.

Las señales características de fases cristalinas presentes en los difractogramas de las Figuras 5.7 y 5.8, corresponden a las especies:

- ◇ Molibdato de Niquel (NiMoO_4), ▽ Trititanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) y
- ◇ Titania anatasa (TiO_2), con números de tarjetas JCPDS 33-0948, 31-1329 y 21-1272, respectivamente, que se muestran en el Anexo B.

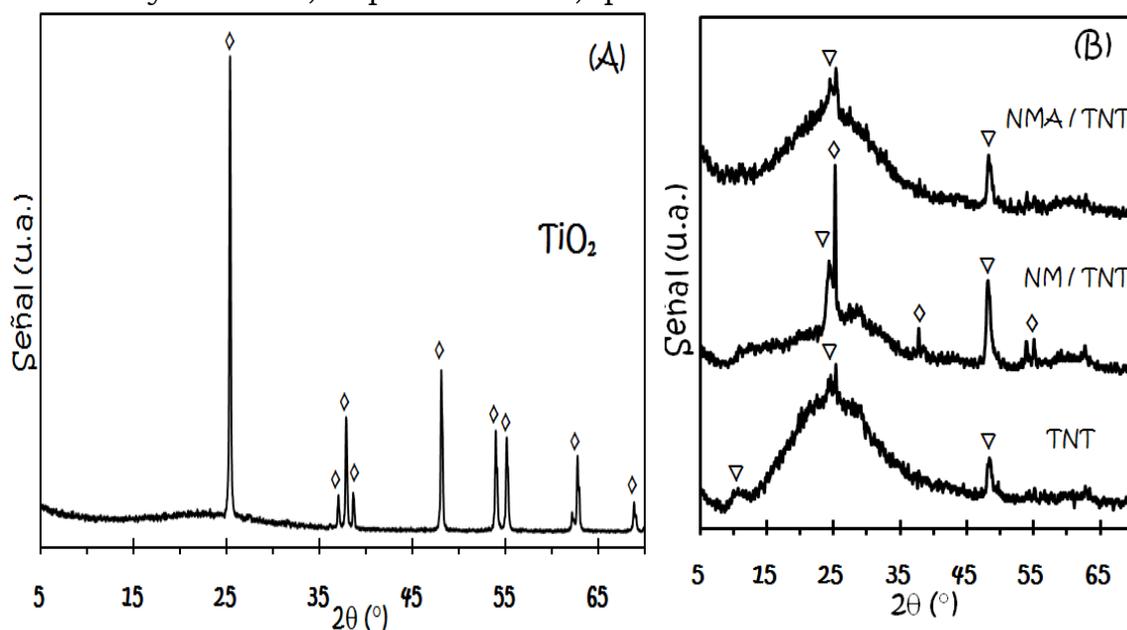


Figura 5.8 Difractogramas de rayos X de polvos para **(A)** TiO_2 , **(B)** TNT y los catalizadores de NiMo.

En la Figura 5.7(A), se observan los difractogramas de la serie de catalizadores de NM soportados sobre SBA-15, donde únicamente el catalizador de NM/SBA-15 presenta diversas aglomeraciones de molibdato de níquel en su fase monoclinica (NiMoO_4). Esta fase cristalina no se observa si el soporte SBA-15 se modifico con TiO_2 o si se usa A durante la preparación del catalizador.

Para el caso de los catalizadores de NMA soportados sobre MCM-41 y SM [Figura 5.7(B)], no se presentan aglomeraciones relacionadas a las fases cristalinas de óxidos de molibdeno, níquel o titanio impregnadas. Cabe mencionar que esto puede deberse a que todos estos catalizadores fueron preparados con ácido cítrico.

Por otro lado, la Figura 5.8 [B] muestra que el compuesto de trititanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), es la especie predominante en la estructura de los TNT y del catalizador de NMA/TNT [96]. En contraste, en el catalizador de NM se observa que la estructura de éste se encuentra conformada por una mezcla entre la especie de óxido de titania anatasa (Figura 5.8(A)) y en menor proporción se observan las señales características del trititanato de sodio [51]. Esto indica que al depositar las especies de Ni y Mo en TNT, el soporte de trititanato de sodio se transforma parcialmente a TiO_2 anatasa. La destrucción parcial de los nanotubos puede ser atribuida a la formación de molibdato de sodio (Na_2MoO_4). Provocando que el sodio ubicado entre los nanotubos sea removido de la matriz, provocando que la estructura de los tubos se modifique y regrese a la estructura del precursor. Al usar A esta transformación no se observa y la estructura del soporte se mantiene.

5.4 DRX de ángulos bajos

Ésta técnica fue empleada para el cálculo del espesor de la pared, así como para verificar si el arreglo hexagonal de poros presente en los soportes SBA-15 y MCM-41, se conserva después del injertado con TiO_2 y posteriormente a la coimpregnación incipiente de la fase activa (Mo), promotor (Ni) y el ácido cítrico como agente ligante (A).

En la Figura 5.9, se presentan los difractogramas de ángulos bajos correspondientes a los catalizadores de NiMo soportados en SBA-15 y Ti-SBA-15, donde se nota que el arreglo hexagonal ($p6mm$) característico del soporte se conserva en sus respectivos catalizadores [97]. Esto se confirma por la presencia de las tres reflexiones características de SBA-15 que corresponden a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0).

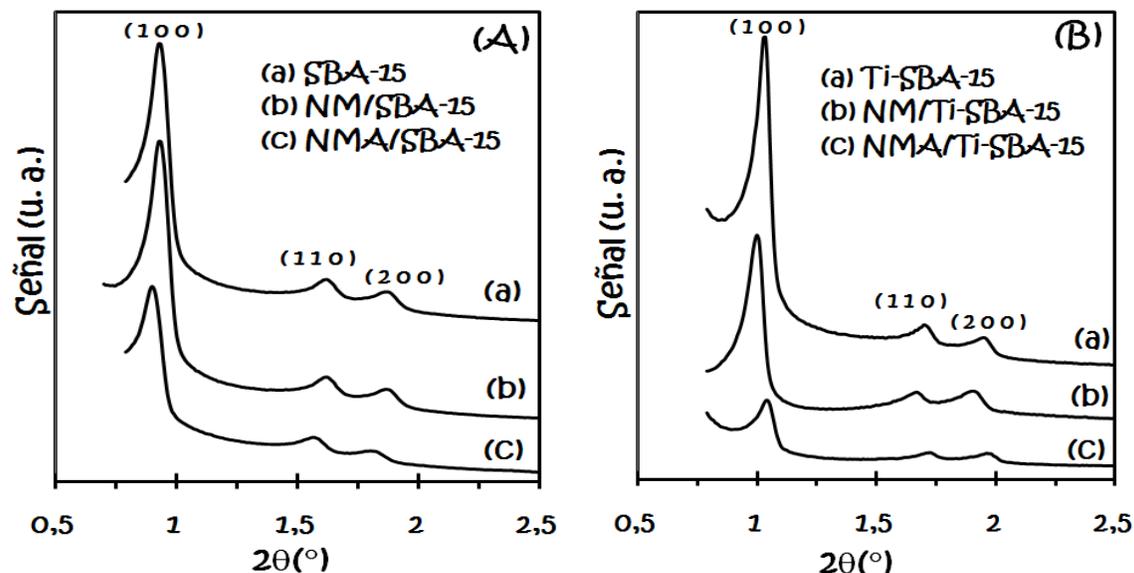


Figura 5.9 Difractogramas de ángulos bajos para los catalizadores de NM soportados en **(A)** SBA-15 y **(B)** Ti-SBA-15.

En contraste, la Figura 5.10 muestra los difractogramas obtenidos para la serie de catalizadores sintetizada sobre el soporte de sílice MCM-41. En la Figura 5.10(B) se puede observar que los planos de red (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), que conforman la estructura del soporte hexagonal [98] no se conservan plenamente en sus subsecuentes catalizadores de NM en presencia de ácido cítrico como agente ligante. Esto indica que las especies metálicas de Mo y Ni se aglomeran en los poros del material provocando su taponamiento y repercutiendo en la pérdida del ordenamiento de los poros.

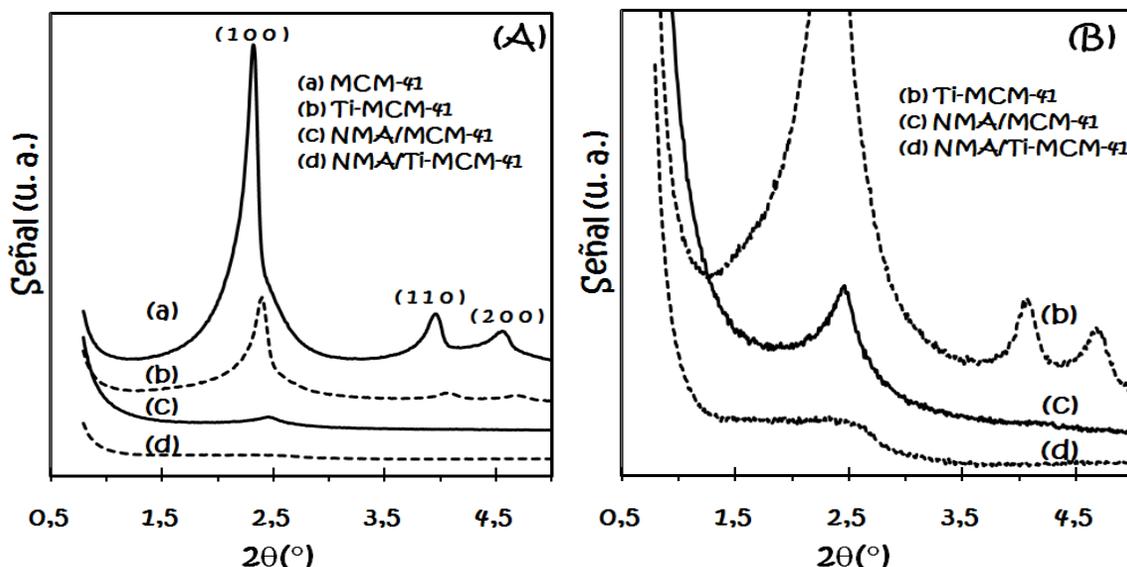


Figura 5.10 Difractogramas de ángulos bajos para materiales soportados en **(A)** MCM-41 y **(B)** acercamiento de la Figura (A).

En la Tabla 5.4 se enlistan para cada material sintetizado a partir de SBA-15 y MCM-41, sus correspondientes parámetros de celda (a_0), diámetro de poro (D_{ads}) y espesor de la pared (δ), éste último calculado a partir de la combinación de resultados obtenidos de las técnicas de DRX de ángulos bajos y fisisorción de N_2 . Los parámetros a_0 y δ fueron calculados de acuerdo a las ecuaciones 7 y 8 descritas en la parte experimental. En la Tabla 5.4, se observa que al modificar el soporte de sílice con TiO_2 o al depositar Mo, Ni y A durante la preparación de los catalizadores, el espesor de la pared de todos los catalizadores aumenta.

Tabla 5.4 Parámetros de estructura calculados para los materiales sintetizados a partir de SBA-15 y MCM-41.

Material	2θ (°)	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	D_{ads} (Å)	δ (Å)
SBA-15	0.93	94.9	110	75	35
NM/SBA-15	0.93	94.9	111	75	36
NMA/SBA-15	0.90	98.1	113	75	38
Ti-SBA-15	1.03	85.7	104	65	39
NM/Ti-SBA-15	1.03	85.7	107	66	41
NMA/Ti-SBA-15	1.04	84.9	108	65	43
MCM-41	2.32	38.0	48	26	22
NMA/MCM-41	2.46	35.9	41	<20	>21
Ti-MCM-41	2.41	36.6	49	26	23
NMA/Ti-MCM-41	2.52	35.0	40	<20	>20

5.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

Los espectros de reflectancia difusa fueron utilizados para distinguir las señales características de las especies tetraédricas y octaédricas de molibdeno oxidado presentes en cada uno de los catalizadores sintetizados. Ésta técnica permite obtener información adicional acerca de la dispersión de las especies metálicas presentes. La absorción de molibdeno tetraédrico y octaédrico ocurre entre 250-280 y 300-330 nm, respectivamente. Adicionalmente ambos tipos de especies de molibdeno absorben entre 220-240 nm.

La Figura 5.11 muestra los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores preparados sobre SBA-15 y Ti-SBA-15. Es notorio que los

catalizadores preparados en presencia de A muestran una intensidad mayor en sus espectros con respecto a los catalizadores preparados sin ácido cítrico. Todos los espectros de DRS fueron obtenidos con la misma línea base. También es posible observar que los catalizadores de NM y NMA soportados en SBA-15 presentan una menor intensidad en sus espectros comparado con los catalizadores soportados sobre Ti-SBA-15; misma tendencia es observada en los materiales sintetizados a partir de MCM-41.

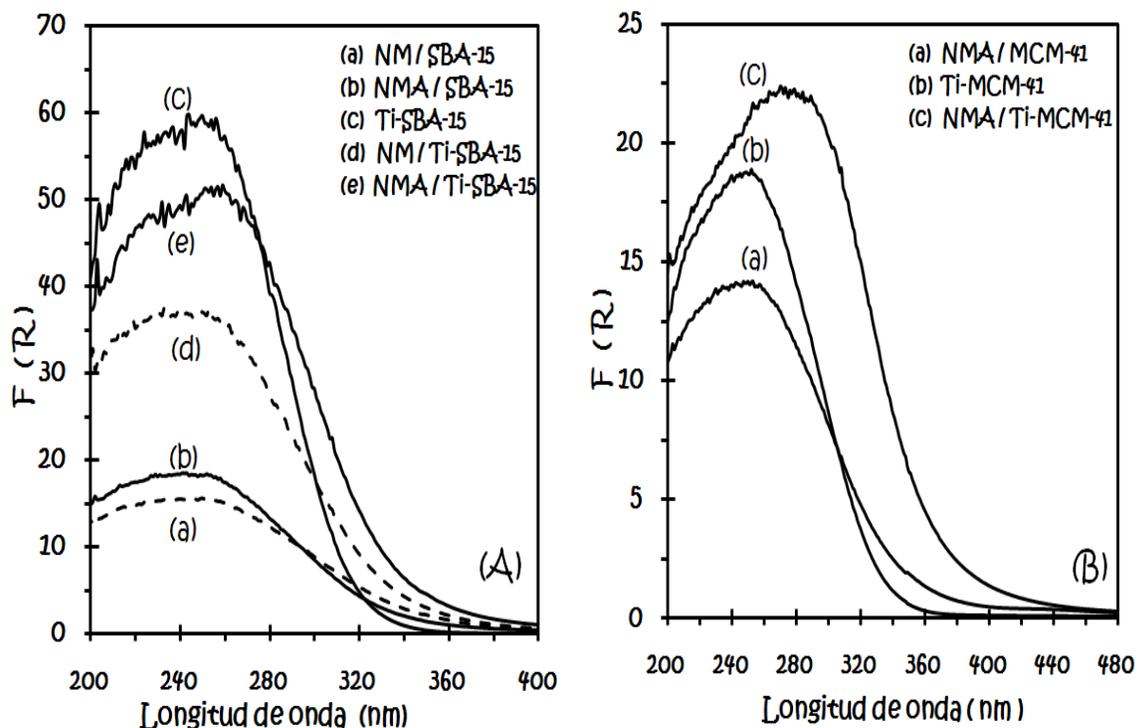


Figura 5.11 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores de NM soportados en **(A)** SBA-15 y Ti-SBA-15 y **(B)** MCM-41 y Ti-MCM-41.

Para el soporte amorfo de SM y su homólogo Ti-SM, la Figura 5.12 muestra sus espectros de reflectancia difusa. Se observa que el catalizador sintetizado sobre Ti-SM presenta una mayor intensidad en su espectro. De manera análoga, esta figura presenta los espectros correspondientes a los catalizadores de NM soportados sobre TNT. Se observa que la banda de absorción para TNT tiene lugar entre 300–320 nm para sus catalizadores respectivos de NM y NMA.

La energía de borde de absorción, brinda información acerca de la dispersión de las especies de molibdeno presentes sobre cada soporte. A valores mayores de energía de borde se tiene una mayor dispersión. En la Tabla 5.5 se enlistan las energías de borde calculadas (Anexo C) para cada soporte y catalizador empleados.

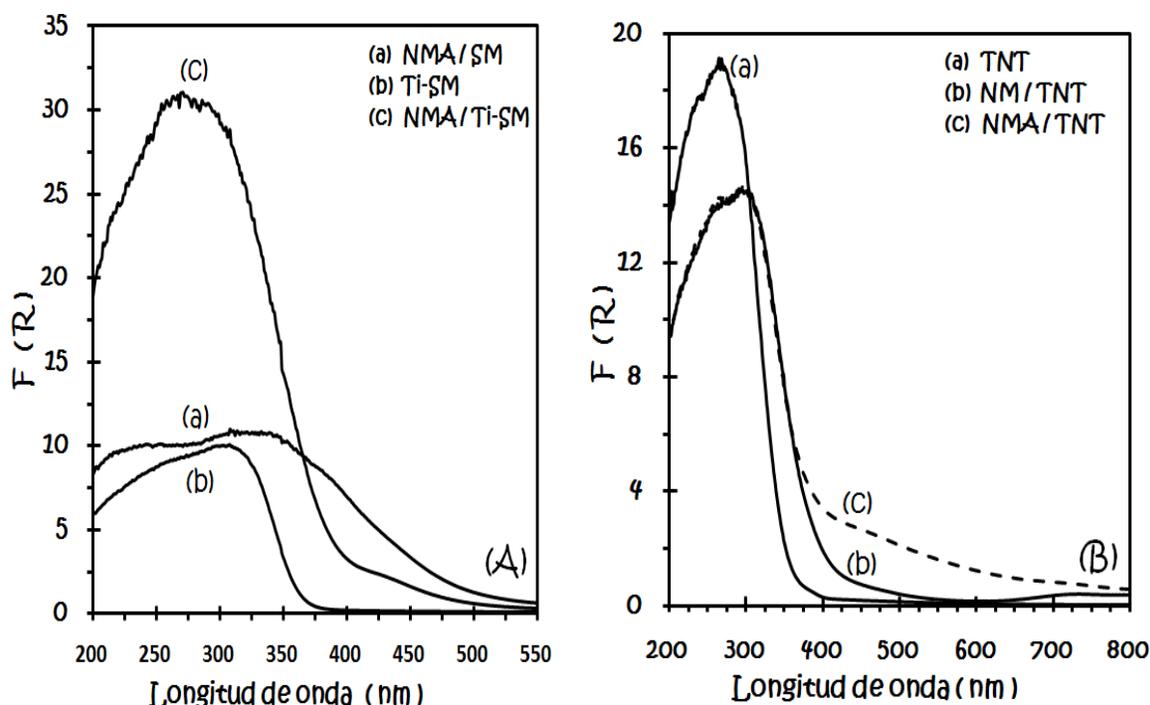


Figura 5.12 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores de NM soportados en **(A)** SM y Ti-SM y **(B)** TNT.

En la Tabla 5.5, se observa que el soporte Ti-SBA-15 es el que presenta el valor más alto de E_g . Los catalizadores sintetizados sobre soportes de sílice modificados con Ti y/o preparados con A presentan un valor mayor de E_g . Esto indica que las especies metálicas presentes en el catalizador se encuentran dispersadas sobre la superficie.

Tabla 5.5 Energías de borde calculadas para soportes y sus respectivos catalizadores de NM.

Catalizador	E_g (eV)	Catalizador	E_g (eV)	Soporte	E_g (eV)
NM/SBA-15	3.51	NM/Ti-SBA-15	3.69	Ti-SBA-15	4.01
NMA/SBA-15	3.69	NMA/Ti-SBA-15	3.74		
NMA/MCM-41	3.40	NMA/Ti-MCM-41	3.56	Ti-MCM-41	3.73
NMA/SM	2.55	NMA/Ti-SM	3.19	Ti-SM	3.41
		NM/TNT	3.10	TNT	3.55
		NMA/TNT	3.19		

5.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de TPR, es empleada para determinar el intervalo de temperatura en el cual se observan los perfiles de reducción de las especies oxidadas de molibdeno y níquel, presentes en cada catalizador de NiMo.

Para el caso de la especie octaédrica de molibdeno se tiene que su intervalo de reducción corresponde a 200–600 °C, mientras que para el molibdeno tetraédrico su intervalo de reducción es 600–1000 °C.

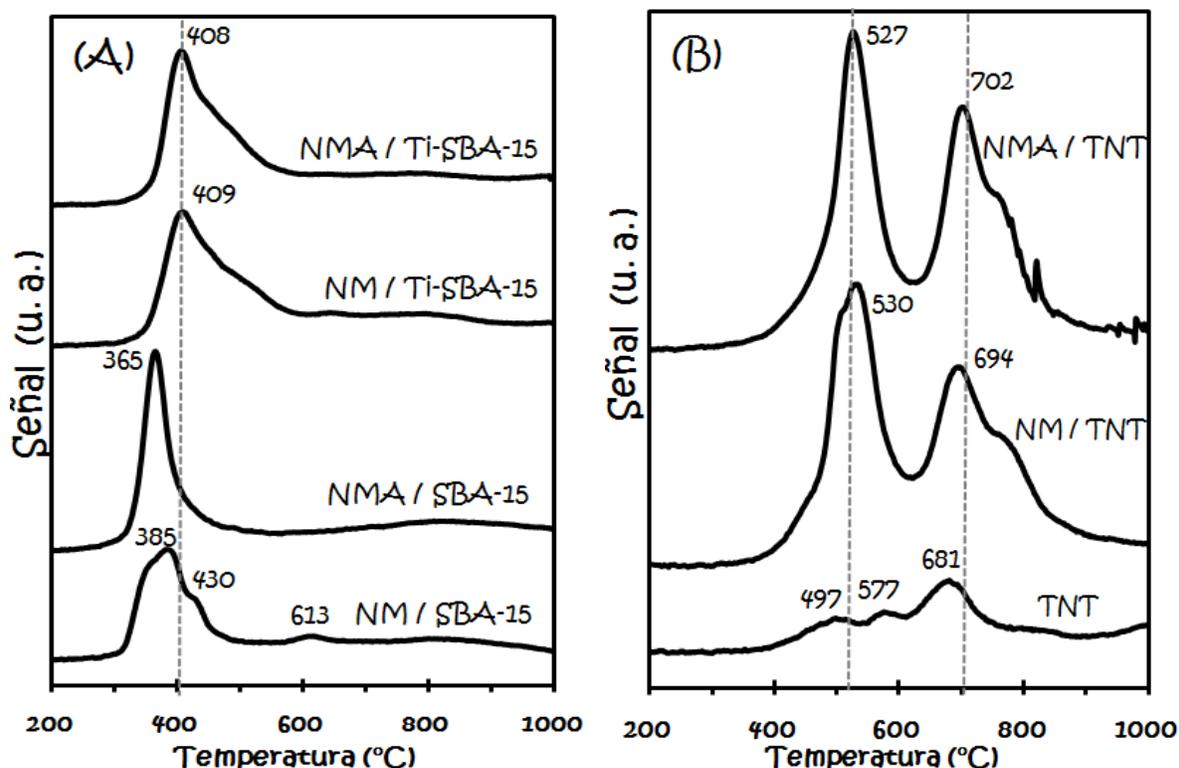


Figura 5.13 Termogramas de reducción para los catalizadores de NM soportados en (A) SBA-15 y Ti-SBA-15 y (B) TNT.

Los perfiles de reducción a temperatura programada para la serie de catalizadores soportados sobre SBA-15 se muestran en la Figura 5.13(A). Se puede observar que el catalizador de NM/SBA-15 presenta diferentes especies de molibdeno que se reducen a 385, 430 y 613 °C. Los catalizadores soportados sobre Ti-SBA-15 y/o preparados con A presentan un solo pico de reducción de Mo^{6+} octaédrico. Esto indica que la distribución de especies de molibdeno es más homogénea en estos catalizadores.

Los catalizadores preparados con A exhiben una distribución más uniforme de Mo octaédrico y un desplazamiento en los picos de reducción hacia temperaturas menores en comparación a los catalizadores sintetizados sin A. En contraste, los catalizadores soportados sobre Ti-SBA-15 presentan una distribución más amplia de Mo^{6+} y un desplazamiento de los picos de reducción hacia temperaturas mayores en comparación a los catalizadores preparados sobre SBA-15.

Los termogramas correspondientes a los catalizadores de NM y NMA soportados sobre TNT (Figura 5.13(B)) muestran dos picos de reducción en 530 y 700 °C. La adición de A en este caso también permite obtener una distribución más estrecha y definida de especies de molibdeno. Además, en esta figura se muestran los picos de reducción correspondientes al soporte de nanotubos de titanato, que resultó ser el único soporte con algún grado de reducción de especies oxidadas.

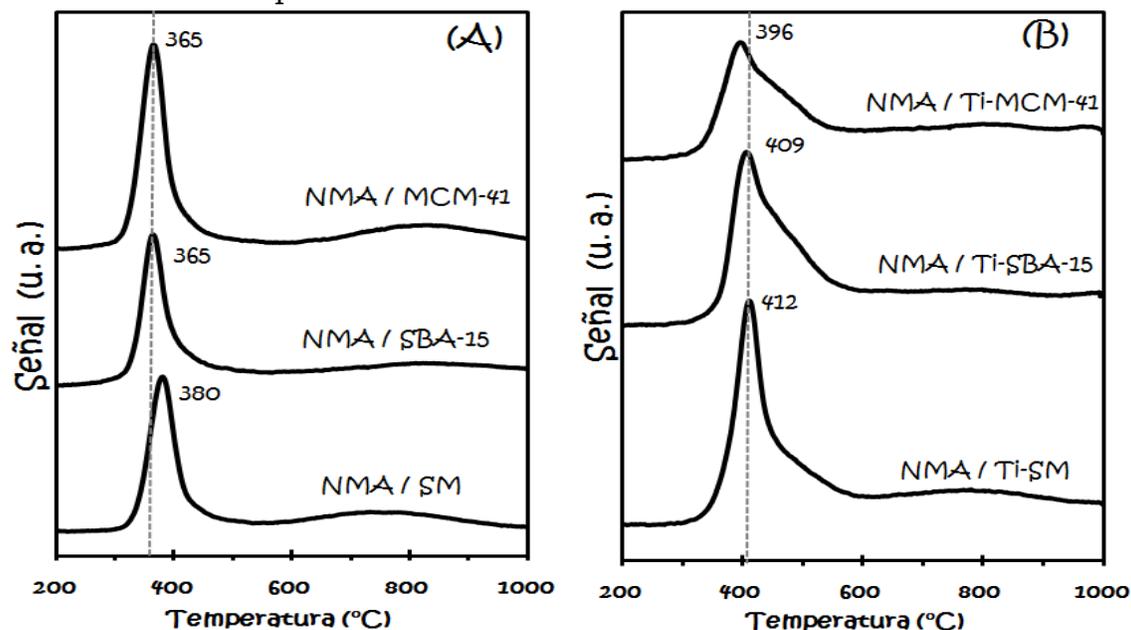


Figura 5.14 Termogramas de reducción para los catalizadores de NiMoA soportados en (A) SBA-15, MCM-41 y SM y (B) Ti-(SBA-15, MCM-41 y SM).

La Figura 5.14 (A), muestra los termogramas de los catalizadores de NMA soportados en tres diferentes soportes de sílice. Se observa que los catalizadores preparados sobre SM, SBA-15 y MCM-41 presentan un pico de reducción entre 365-380 °C dependiendo del soporte. En contraste, los catalizadores de NMA sintetizados sobre los soportes de sílice modificados con Ti (Figura 5.14(B)) exhiben una distribución más amplia de especies de Mo^{6+} octaédrico y un desplazamiento en los picos de reducción de molibdeno hacia temperaturas mayores en comparación a los catalizadores sintetizados sobre sílice pura. Esto es debido a la incorporación de Ti en los soportes de sílice.

El hidrógeno total requerido durante la reducción de las especies de molibdeno y níquel, está relacionado directamente con la cantidad de estas especies presente en los catalizadores sintetizados. En la Tabla 5.6 se reporta el consumo de hidrógeno correspondiente a cada catalizador de NM, así mismo se divide el intervalo total de temperatura en dos secciones,

5. RESULTADOS

las cuales corresponden al intervalo de reducción de las especies octaédricas y tetraédricas de molibdeno, respectivamente. Para el primer intervalo de temperatura de reducción (200–650 °C), el consumo de hidrógeno corresponde aproximadamente a la cantidad de molibdeno octaédrico presente en el catalizador, el cual en la etapa de activación a 400 °C reacciona con H₂S, dando lugar a la formación de las especies MoS₂, activas en la reacción de HDS.

Tabla 5.6 Consumo de H₂ y grado de reducción para los diferentes catalizadores de NM.

Catalizador	Consumo H ₂ 200-650 °C (mL/g)	Consumo H ₂ 650-1000 °C (mL/g)	Consumo total H ₂ (mL/g)	Grado de reducción α
NM/SBA-15	31.0	10.7	41.7	0.64
NMA/SBA-15	32.6	21.8	54.4	0.84
NM/Ti-SBA-15	36.9	20.8	57.6	0.89
NMA/Ti-SBA-15	33.2	19.0	52.1	0.80
NMA/MCM-41	34.3	16.8	51.0	0.78
NMA/Ti-MCM-41	27.5	19.9	47.4	0.73
NMA/SM	30.7	15.4	46.0	0.71
NMA/Ti-SM	26.8	11.7	38.6	0.59
NM/TNT	37.1	36.1	73.3	0.75
NMA/TNT	36.8	35.3	72.1	0.74
Soporte				
TNT	8.78	15.4	24.2	-----

Por otro lado, la Tabla 5.6 enlista el grado de reducción α obtenido para cada catalizador, el cual se calcula mediante la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo de H}_2 \text{ exp. del catalizador} - \text{Consumo de H}_2 \text{ exp. del soporte}}{\text{Consumo de H}_2 \text{ teórico}}$$

Este valor de grado de reducción (α) representa la fracción de especies de Mo reducidas en presencia de hidrógeno, tomando como referencia el consumo teórico de hidrógeno (65.03 mL H₂/g) requerido para reducir a todas las especies de Mo⁶⁺ y Ni²⁺ presentes en cada catalizador sintetizado. En el Anexo D se muestra el cálculo del consumo teórico de hidrógeno. Para el cálculo del valor de α para los catalizadores soportados en TNT, fue necesario restar el consumo de hidrógeno debido a la reducción del soporte TNT.

5.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

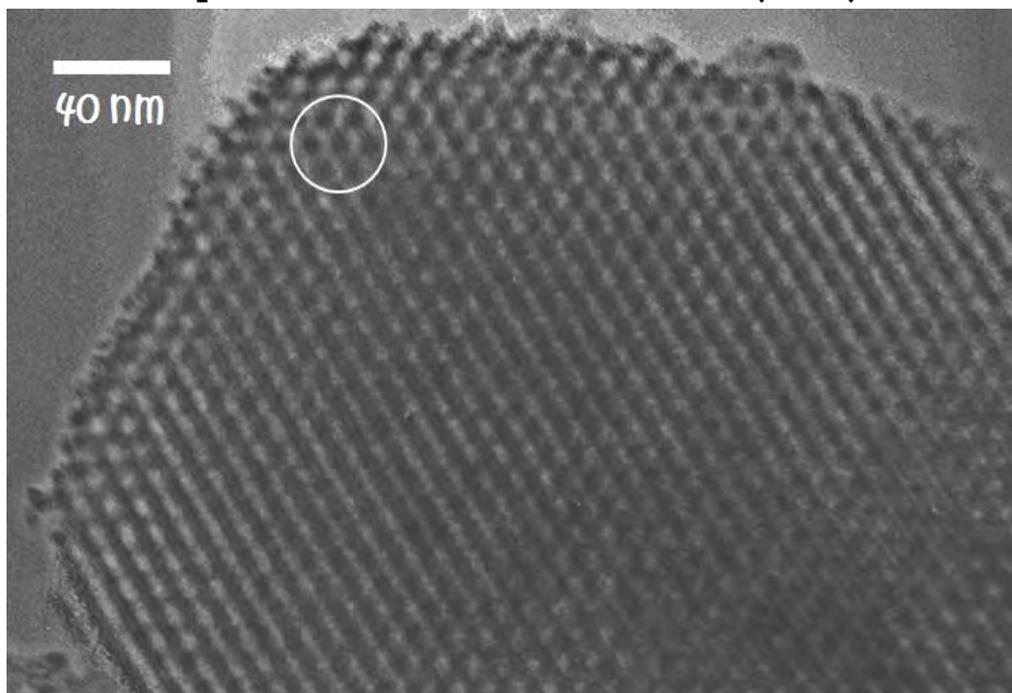


Figura 5.15 Micrografía del soporte SBA-15 con arreglo hexagonal de los poros.

Mediante ésta técnica de microscopía se confirmó el arreglo hexagonal de los poros presente en el soporte de sílice SBA-15 (Figura 5.15). Se observa que el SBA-15 es un material con el arreglo de poros bidimensional.

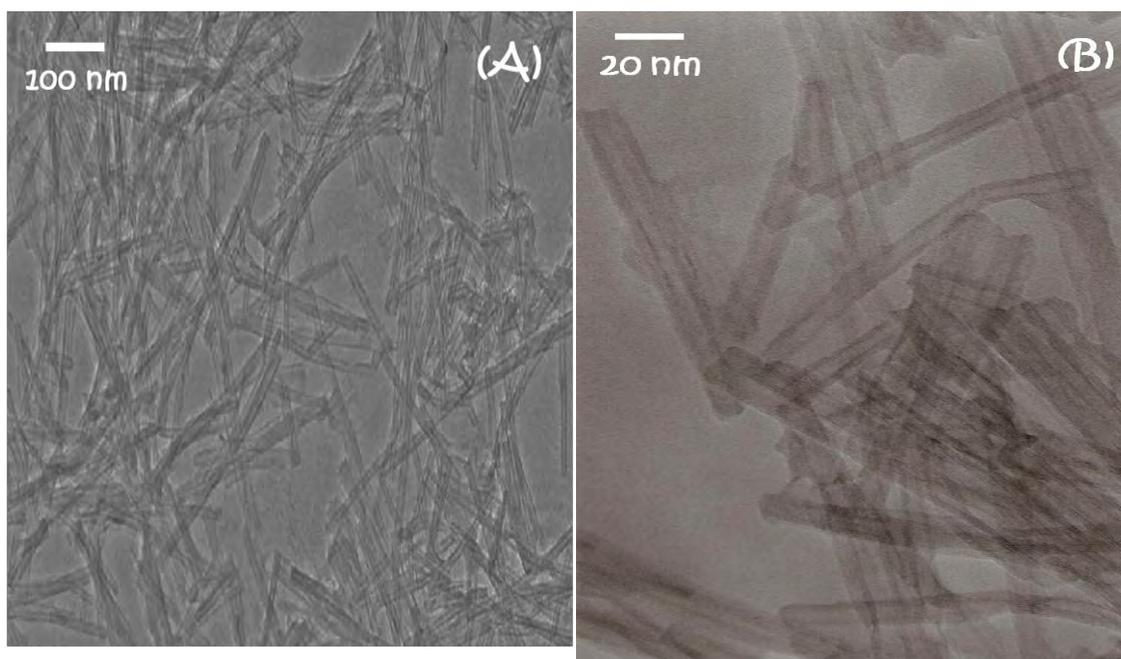


Figura 5.16 Morfología de los nanotubos de titanato (TNT).

Por otro lado, en la Figura 5.16 se observa la forma y estructura presente en los nanotubos de titanato, en donde es de notar que estos poseen la característica de encontrarse separados formando grupos desordenados y aglomerados. Este material es nanoestructurado en una dimensión.

La Figura 5.17 muestra el patrón SAED obtenido para los TNT. Los diámetros de los anillos observados concuerdan con las distancias interplanares de los planos (0 0 1), (0 1 1), (0 2 0) y (3 0 0) [99], que se reportan en la tarjeta JCPDS 31-1329 de la especie trititanato de sodio en el Anexo B.

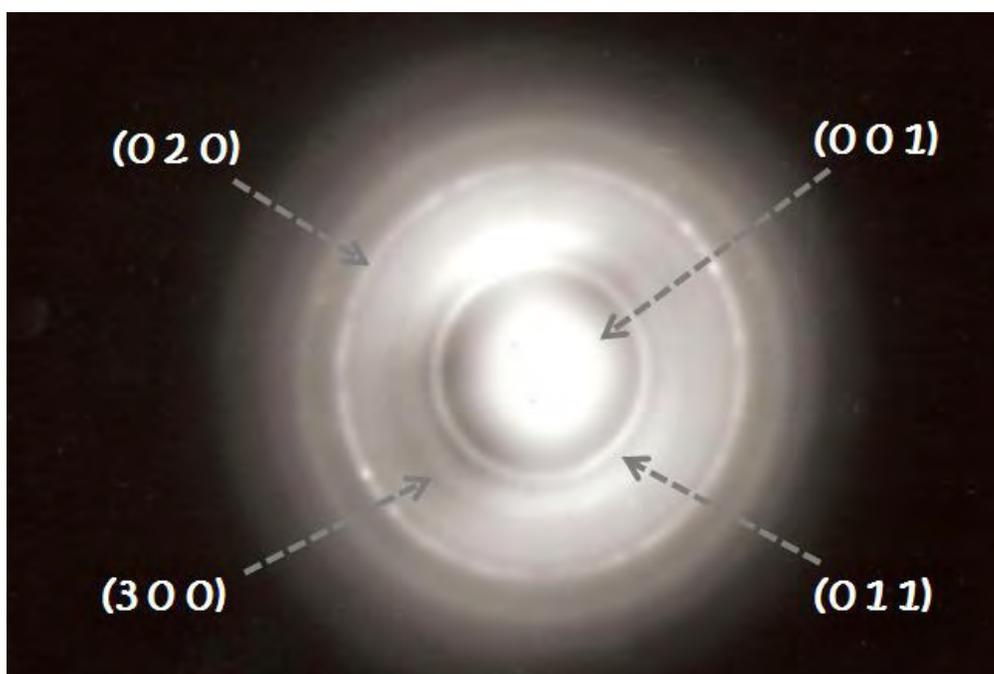


Figura 5.17 Patrón de difracción SAED de TNT.

5.7.1 Catalizadores sulfurados analizados vía HRTEM

Los catalizadores sulfurados fueron analizados mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), mediante la cual fue posible observar la morfología de los sulfuros de molibdeno (MoS_2) presentes en cada catalizador y determinar su tamaño y apilamiento. Es de notar que las flechas presentes en cada micrografía señalan el lugar donde mejor se observan los sulfuros de molibdeno.

Las micrografías de HRTEM correspondientes a la serie de catalizadores de NM y NMA sintetizados sobre SBA-15 y Ti-SBA-15, se muestran en las Figuras 5.18 y 5.19, respectivamente.

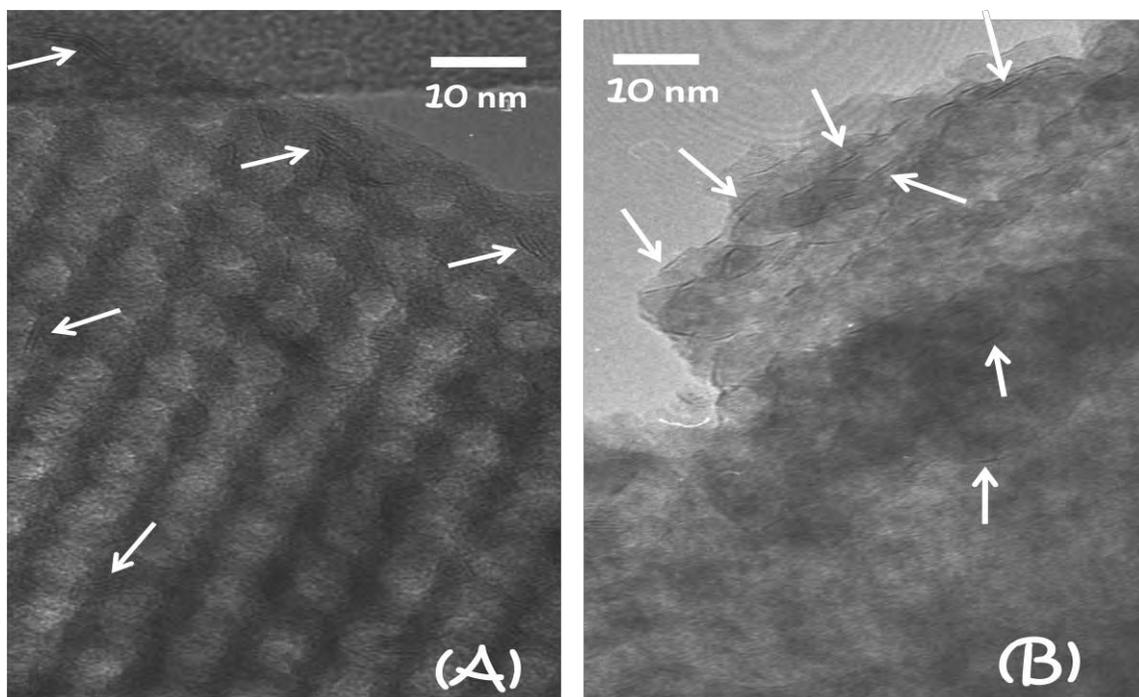


Figura 5.18 Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de NM soportados en **(A)** SBA-15 y **(B)** Ti-SBA-15.

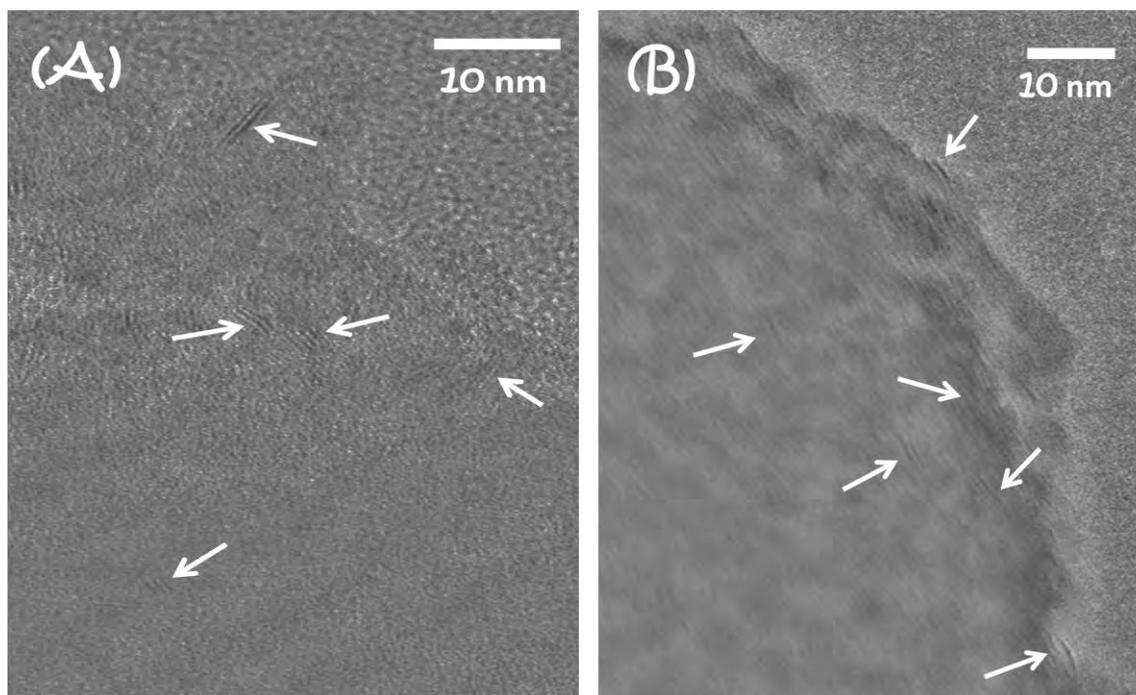


Figura 5.19 Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de NMA soportados en **(A)** SBA-15 y **(B)** Ti-SBA-15.

Al observar las micrografías de los catalizadores presentados en la Figura 5.18, es notorio que el catalizador de NM/Ti-SBA-15, presenta una mejor

dispersión de las especies sulfuradas de molibdeno, así como es evidente una disminución en el tamaño y número de pilas, debido a la adición de TiO_2 al soporte SBA-15. El mismo efecto, aunque en menor proporción ocurre para los catalizadores de NMA presentados en la Figura 5.19.

Por otro lado, al comparar cualitativamente las micrografías de los catalizadores de NM y NMA soportados sobre SBA-15 (Figuras 5.18(A) y 5.19(A)), es de notar que la cantidad y el tamaño de los sulfuros disminuyen considerablemente para el catalizador que contiene ácido cítrico. Lo mismo se reporta para el par de catalizadores soportados en Ti-SBA-15.

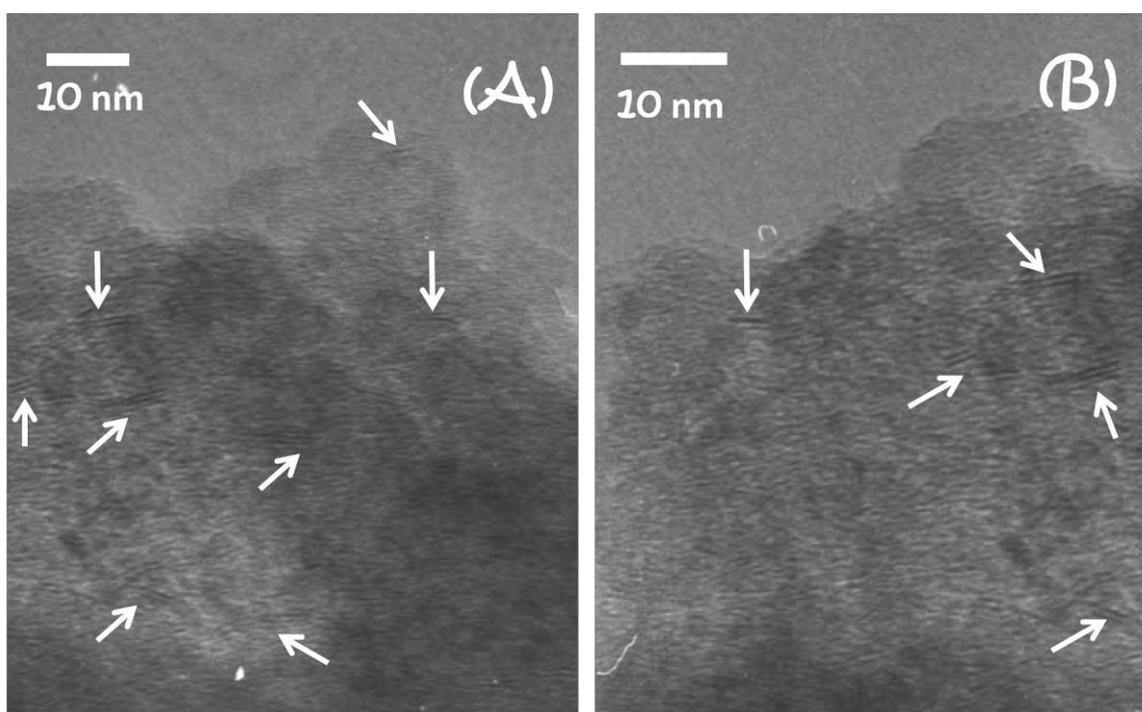


Figura 5.20 Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de NMA soportados en **(A)** MCM-41 y **(B)** Ti-MCM-41.

Para el caso de los catalizadores de NM sintetizados en presencia de ácido cítrico (A) sobre MCM-41, la Figura 5.20 muestra sus micrografías correspondientes, en las que se observan que el tamaño de los sulfuros es de aproximadamente de 3–4 nm en ambos casos.

De igual manera, en la Figura 5.21 se muestran las micrografías de HRTEM para los catalizadores de NMA soportados en SM y su homólogo Ti-SM. Al comparar ambos catalizadores, se observa que el tamaño y apilamiento de sulfuros de molibdeno (MoS_2) presentes, disminuyen

considerablemente para el caso del catalizador de NMA soportado sobre Ti-SM.

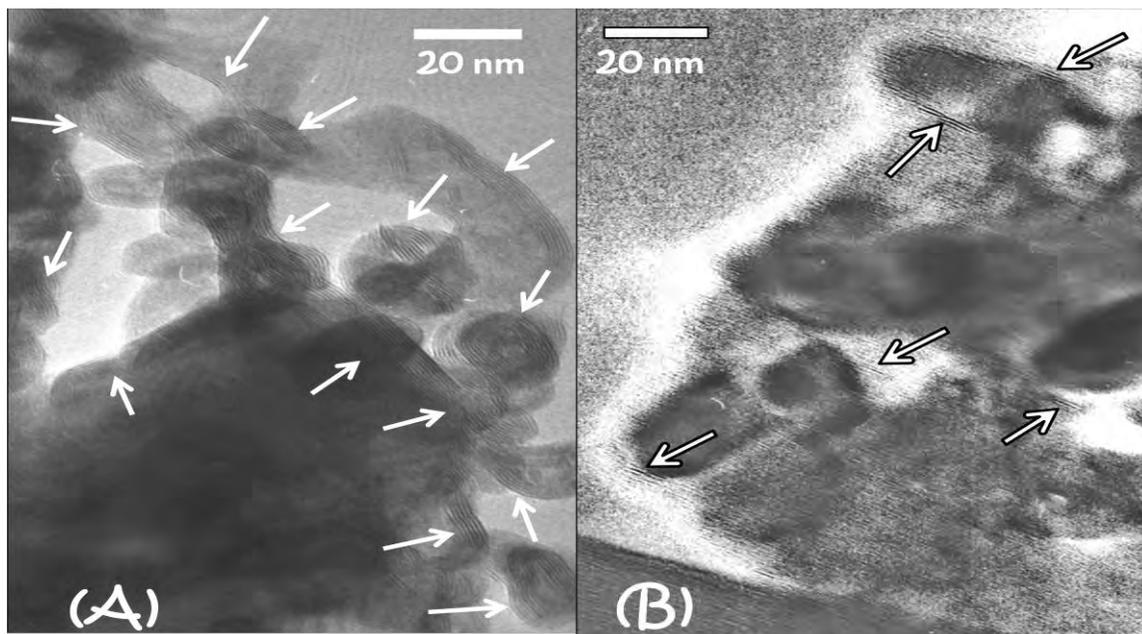


Figura 5.21 Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de NMA soportados en (A) SM y (B) Ti-SM.

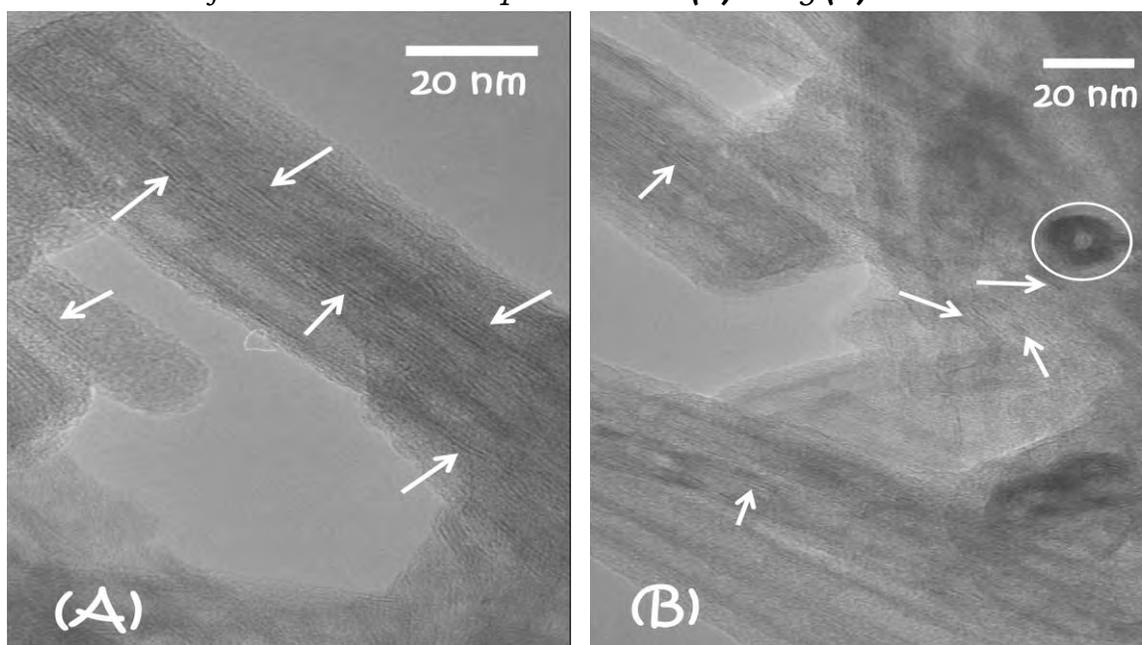


Figura 5.22 Micrografías de HRTEM para los catalizadores soportados en TNT: (A) NM y (B) NMA.

Por último, en la Figura 5.22 se presentan las micrografías de HRTEM de los catalizadores de NiMo sintetizados sobre el material de nanotubos de titanato, donde se observa que estos se encuentran constituidos por capas.

5. RESULTADOS

Dichas micrografías revelan que para el caso del catalizador de NM/TNT, el tamaño de sulfuros son mayores en promedio en 10 Å (Tabla 5.7) en comparación a los sulfuros observados en el catalizador preparado en presencia de A. La Figura 5.22 (B) muestra la micrografía del catalizador NMA/TNT en donde se observa transversal y longitudinalmente los tubos de titanato.

La distribución de tamaño de sulfuros de molibdeno y número de pilas presentes en los catalizadores de NM y NMA se muestran en las Figuras 5.23 y 5.24, respectivamente.

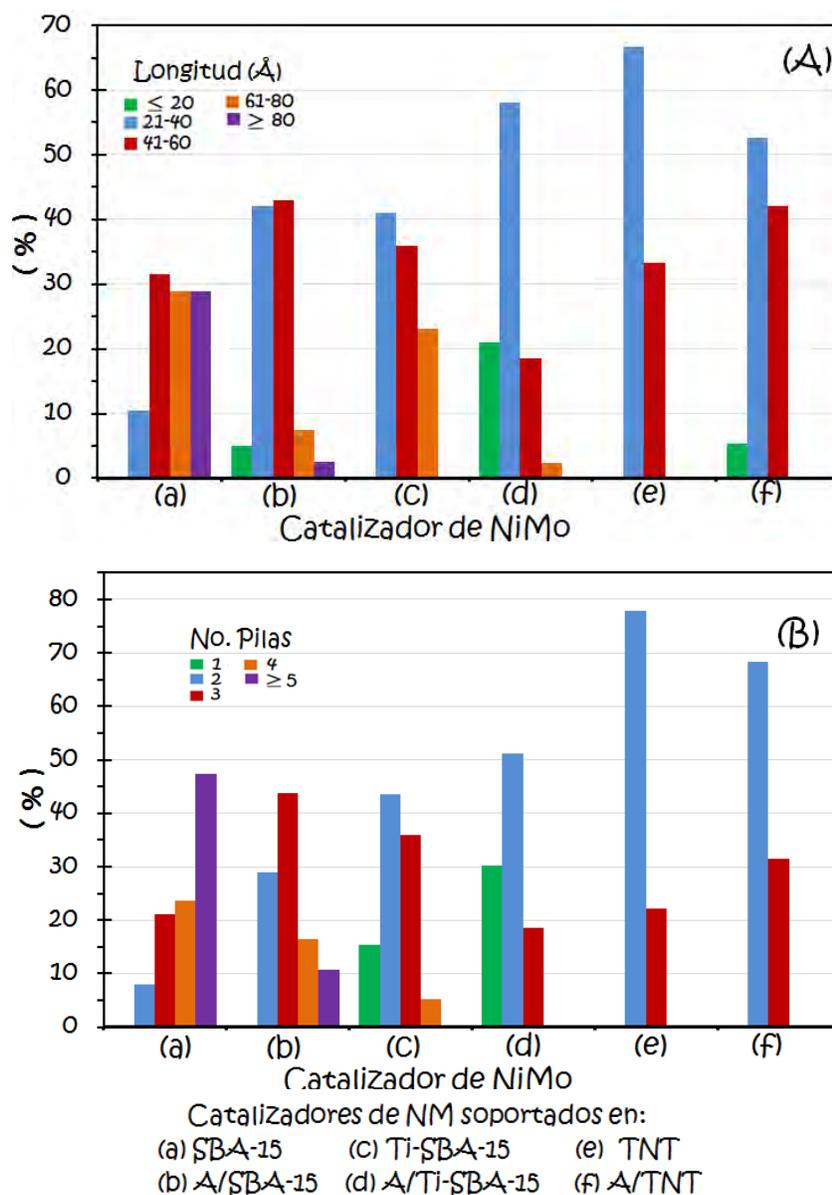


Figura 5.23 Distribución de (A) tamaño de cristales de MoS_2 y (B) apilamiento, presentes en los catalizadores de NM.

5. RESULTADOS

En la Figura 5.23, se observa que para los catalizadores soportados sobre SBA-15 y que fueron modificados con ácido cítrico (A) o TiO_2 , presentan una mejor dispersión, es decir, menor tamaño de sulfuros y menor apilamiento con respecto al catalizador de NM/SBA-15, el cual presenta una distribución de tamaño heterogénea: de 21 a >80 Å, mientras que el apilamiento promedio es de 4.7 pilas (Tabla 5.7).

Por otro lado, es notorio que la adición de ácido cítrico a los catalizadores de NM, promueve una disminución sobresaliente en el tamaño de los sulfuros (longitud y apilamiento).

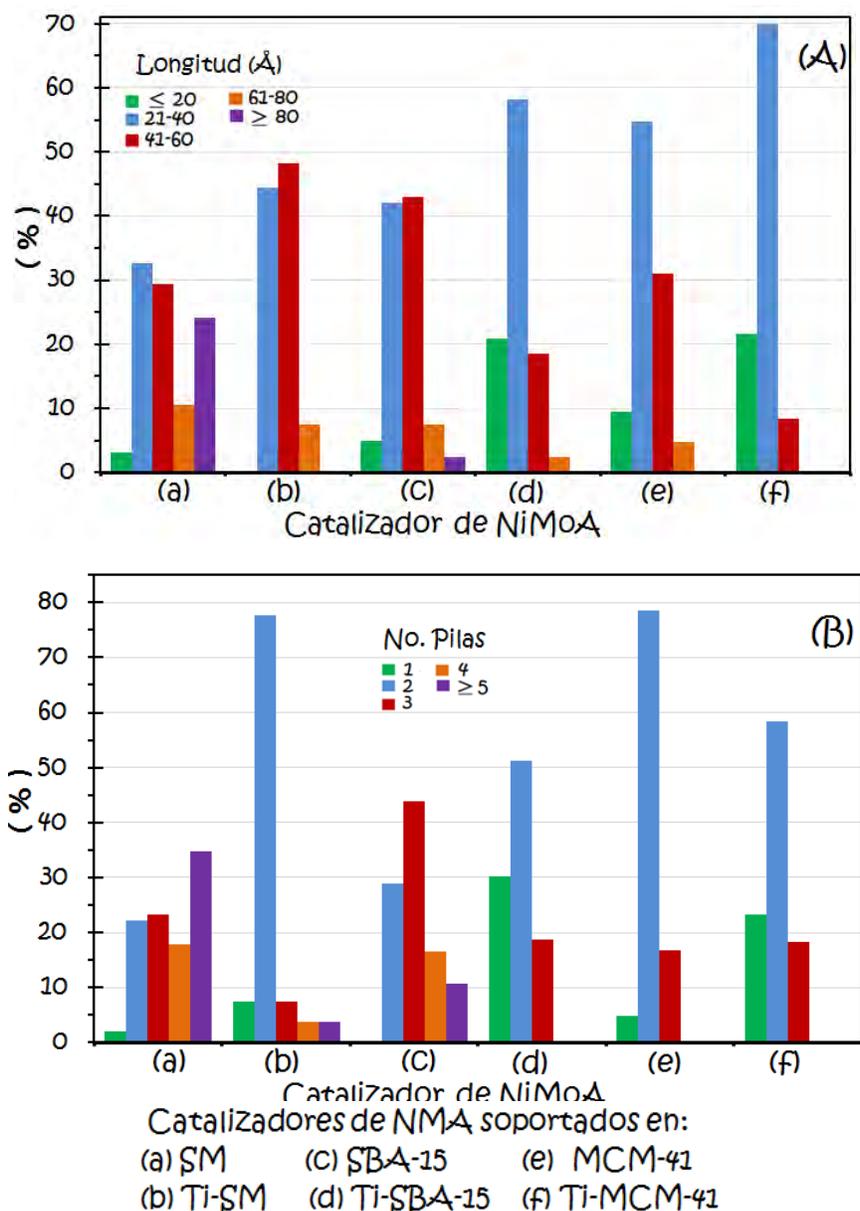


Figura 5.24 Distribución de **(A)** tamaño de cristales de MoS_2 y **(B)** apilamiento, presentes en los catalizadores de NMA.

La presencia de titanio en el catalizador conlleva a una disminución de la longitud de los cristales, aunque su papel principal lo desempeña en la disminución del apilamiento, donde se tienen los valores mínimos en el promedio de pilas ~2 (Tabla 5.7) para los catalizadores de NM y NMA soportados sobre Ti-SBA-15 y para ambos catalizadores soportados en TNT.

La Figura 5.24, muestra la distribución de tamaño y apilamiento de sulfuros presentes en los catalizadores de NMA soportados sobre sílice (SBA-15, MCM-41 y SM) y el comparativo con sus homólogos de Ti.

Esta figura muestra que estos catalizadores presentan distintas características de textura morfología de MoS₂ y que esta depende en gran medida de la presencia de Ti en el soporte.

En el caso del catalizador NMA/SM, se tiene una distribución de longitud de cristales heterogénea con algunos pequeños (~20 Å) y otros sulfuros muy extensos (≥80 Å). Dado que es un soporte amorfo, al injertar TiO₂, se logró la disminución más sobresaliente tanto en el número de pilas como en la longitud de los cristales, en comparación con los resultados obtenidos en el catalizador homólogo soportado en SM.

En contraste, los catalizadores de NMA con estructura mesoporosa ordenada, modificados con Ti-(SBA-15, MCM-41) y con mayor área superficial a la SM, mostraron una distribución estrecha de tamaño y apilamiento de sulfuros, ya que presenta tamaños entre 20 y 60 Å y un número de capas entre 1 y 3, respectivamente.

Tabla 5.7 *Tamaño y número de pilas promedio de MoS₂ en diferentes catalizadores de NM.*

Catalizador	Longitud (Å)	# Pilas	Catalizador	Longitud (Å)	# Pilas
NM/SBA-15	67.6	4.7	NM/Ti-SBA-15	49.1	2.3
NMA/SBA-15	44.1	3.1	NMA/Ti-SBA-15	32.9	1.9
NMA/MCM-41	39.6	2.1	NMA/Ti-MCM-41	30.0	1.8
NMA/SM	72.4	3.8	NMA/Ti-SM	45.7	2.3
			NM/TNT	49.2	2.3
			NMA/TNT	39.5	2.2

Por otra parte estos catalizadores presentan una ligera disminución en su número de pilas (~2), de igual forma el tamaño promedio del cristal disminuyó en un orden de ~16 y ~10 Å (Tabla 5.7) en comparación a sus catalizadores homólogo en SBA-15 y MCM-41, respectivamente. Por último, la Tabla 5.7 muestra el tamaño de los MoS₂ presentes y su apilamiento promedio en los catalizadores sintetizados en este trabajo.

5.8 Evaluación de la actividad catalítica

La prueba de actividad catalítica fue llevada a cabo para la hidrodesulfuración (HDS) profunda de los compuestos azufrados: dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Tabla 5.8 Conversión de DBT y 4,6-DMDBT para los diferentes catalizadores de NM y efectos de estudio.

Catalizador	Conversión (%)				Efectos de estudio	
	4 h		8 h		Adición de TiO ₂	Adición de A
	DBT	4,6-DMDBT	DBT	4,6-DMDBT		
NMA/SM	27	18	54	41	X	-----
NMA/Ti-SM	31	24	69	62	X	-----
NM/SBA-15	44	34	68	58	-----	X
NMA/SBA-15	56	44	82	75	X	X
NM/Ti-SBA15	48	35	86	81	-----	X
NMA/Ti-SBA15	75	60	93	89	X	X
NMA/MCM-41	44	29	77	66	X	-----
NMA/Ti-MCM41	47	31	80	66	X	-----
NM/TNT	43	13	71	29	-----	X
NMA/TNT	46	14	79	33	-----	X

Los resultados de conversión para el tiempo de 4 y 8 horas de reacción, obtenidos para cada uno de los compuestos modelo se enlistan en la Tabla 5.8.

La tabla muestra que el catalizador de NMA/Ti-SBA-15 resultó ser el más activo de toda la serie de catalizadores evaluados, al alcanzar en el tiempo de 4 y 8 horas de reacción, la mayor conversión para ambos compuestos

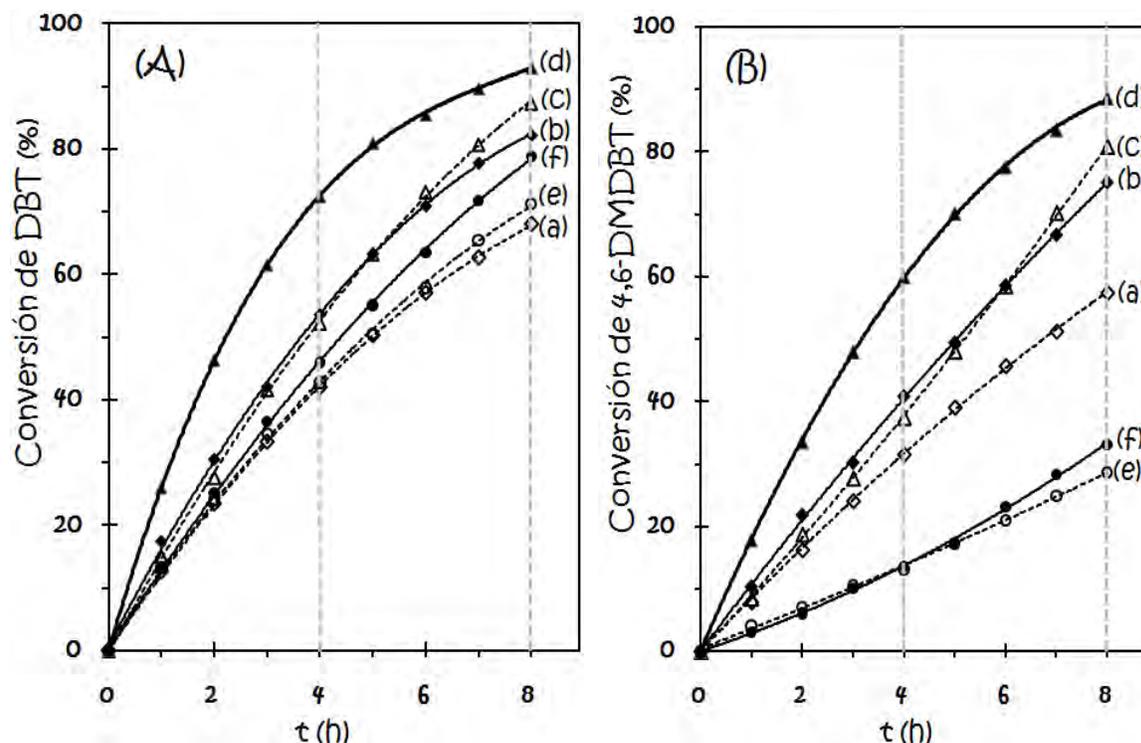
5. RESULTADOS

azufrados. En contraste, los catalizadores de NMA/SM y NM/TNT resultaron ser los que registraron la menor conversión para DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.

Por otro lado, los resultados obtenidos en la prueba de actividad catalítica muestran que las conversiones de DBT y 4,6-DMDBT dependen de dos efectos principales, que a continuación se mencionan:

1. Adición de ácido cítrico (A) como agente ligante, a catalizadores con soportes de diferente naturaleza química: sílice pura (SBA-15), sílice modificada con titanio (Ti-SBA-15) y titanato de sodio (TNT).
2. Modificación de soportes de sílice (SBA-15, MCM-41 y SM) con óxido de titanio.

Por lo anterior, es necesario evaluar cada efecto por separado, por lo que para el análisis de resultados los catalizadores serán divididos en dos grupos, que se muestran en la Tabla 5.8. La discusión de estos resultados se muestra más adelante en el capítulo 6.



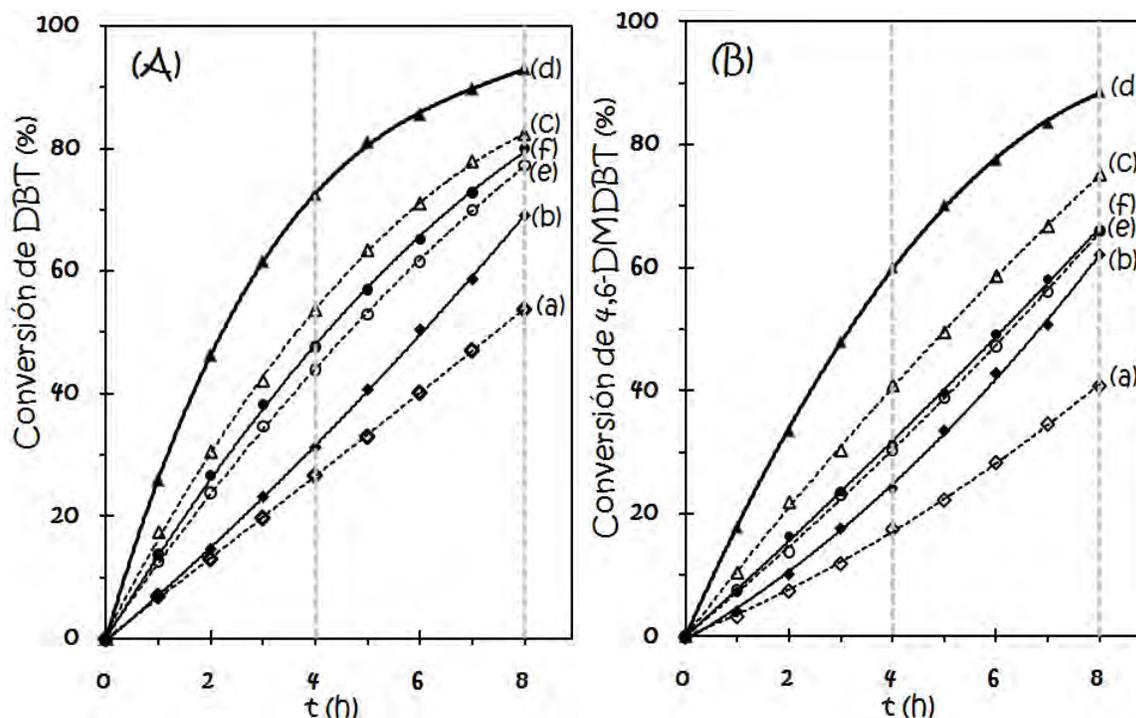
Catalizadores de NM soportados en:

- (a) SBA-15 (c) Ti-SBA-15 (e) TNT
(b) A/SBA-15 (d) A/Ti-SBA-15 (f) A/TNT

Figura 5.25 Curvas de conversión (%) obtenidas para **(A)** DBT y **(B)** 4,6-DMDBT con los catalizadores de NM.

5. RESULTADOS

La Figura 5.25 se muestra el comparativo de los perfiles de conversión obtenidos para los catalizadores de NM y NMA, soportados en materiales nanoestructurados de diferente naturaleza química (SBA-15, Ti-SBA-15 y TNT). En dicho gráfico, se observa que el catalizador NM/SBA-15 presentó la menor conversión para DBT y una intermedia para el 4,6-DMDBT. Por otra parte, para el 4,6-DMDBT es altamente notorio que los dos catalizadores de NiMo soportados en TNT presentan las menores conversiones con respecto a los demás catalizadores probados.



Catalizadores de NMA soportados en:

(a) SM (c) SBA-15 (e) MCM-41

(b) Ti-SM (d) Ti-SBA-15 (f) Ti-MCM-41

Figura 5.26 Curvas de conversión (%) obtenidas para **(A)** DBT y **(B)** 4,6-DMDBT con los catalizadores de NMA.

De igual forma, en la Figura 5.26 se muestra el comparativo de las curvas de conversión alcanzadas para ambos compuestos azufrados (DBT y 4,6-DMDBT), utilizando los catalizadores de NiMo en presencia del ligante ácido cítrico (A), soportados en diferentes soportes de sílice: SBA-15, MCM-41 y SM, así como en sus soportes homólogos de Ti.

En dicha figura, se nota que los catalizadores soportados en SM registran las conversiones más bajas de esta serie comparativa de catalizadores para ambos compuestos refractarios.

Por otro lado, se observa que los catalizadores soportados en materiales de sílice modificados con TiO_2 , muestran una mejora en la conversión con respecto a aquellos catalizadores que únicamente se encuentran soportados en sílice, exceptuando el caso del catalizador de NMA sobre Ti-MCM-41 para 4,6-DMDBT, en donde la conversión alcanzada es igual que la registrada para su catalizador homólogo de sílice.

5.8.1 Relación de productos

Por otro lado, además la actividad, también fue determinada la selectividad de diferentes catalizadores. Estos valores de selectividad, se calcularon siguiendo los esquemas de reacción mostrados en las Figuras 5.27 y 5.28, los cuales corresponden a los compuestos refractarios DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.

En ambos esquemas, se muestran que las dos posibles rutas que tienen lugar en el proceso de HDS profunda son: desulfuración directa (DSD) y hidrogenación (HID). La selectividad de cada catalizador se calculó como una relación de principales productos desulfurados obtenidos en las rutas de DSD y HID.

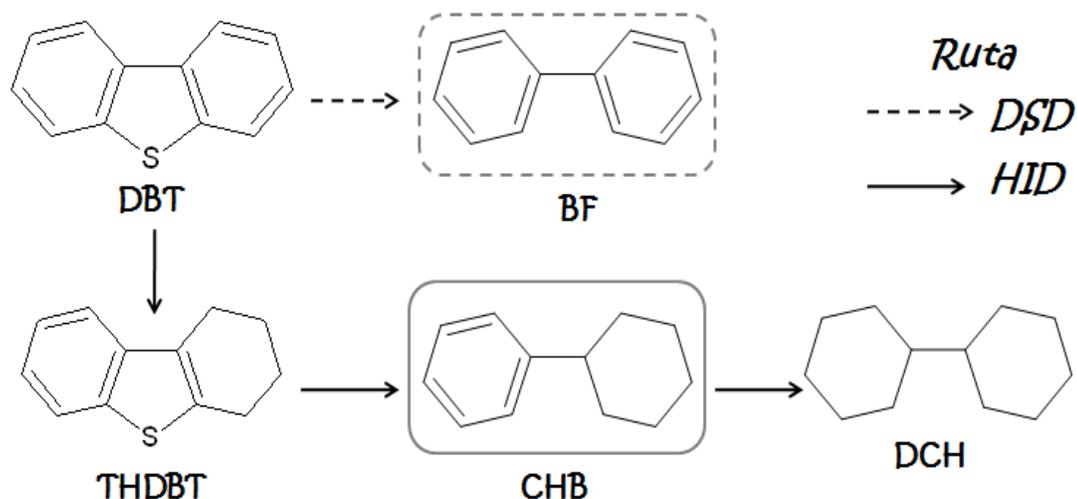


Figura 5.27 Esquema de reacción para el DBT [100].

En la Figura 5.27 se muestra que los productos que son monitoreados durante la reacción vía cromatografía de gases para el caso del DBT son el bifenilo (BF) para la ruta de DSD y el ciclohexilbenceno (CHB) para la ruta de HID.

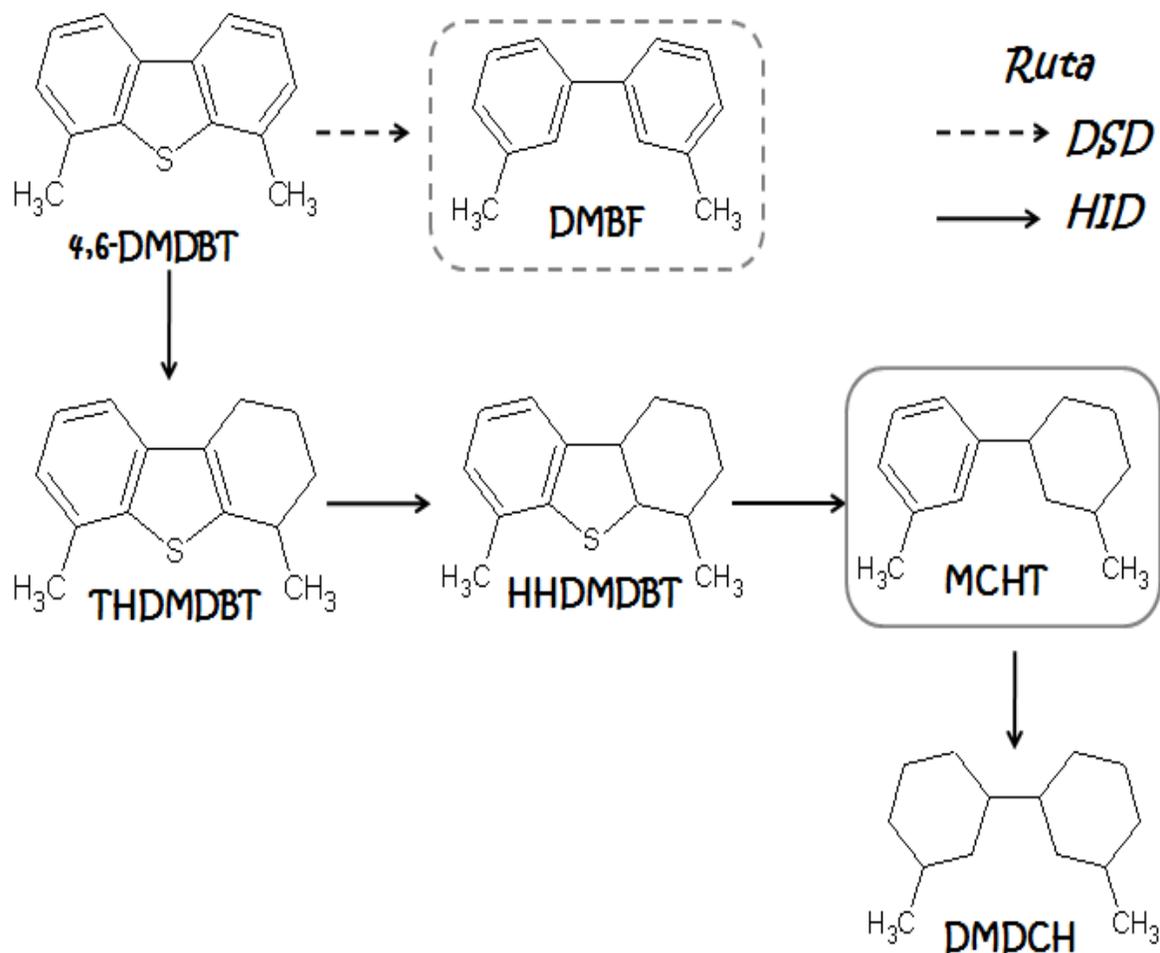


Figura 5.28 Esquema de reacción para el 4,6-DMDBT [101].

De manera análoga, la Figura 5.28 muestra que para el 4,6-DMDBT, los principales productos desulfurados son el dimetilbifenilo (DMBF) y el metilciclohexiltolueno (MCHT), para las rutas de DSD y HID, respectivamente. Por otro lado, el anexo E ilustra el listado de nombres y abreviaciones de cada compuesto (reactantes y productos) involucrados en la reacción de HDS.

La Tabla 5.9 muestra los resultados obtenidos para la selectividad, los cuales para ser comparados fueron calculados al 50% de conversión de DBT y al 30% de conversión de 4,6-DMDBT. Un ejemplo de cálculo para la relación de productos formados, se muestra en el Anexo F.

Es de notar, que si el valor del cociente es superior a la unidad, esto confirma que el producto que se formó prioritariamente durante la reacción es el que proviene de la ruta de DSD, como sucede en el caso de los catalizadores de NM soportados en TNT para el DBT.

Tabla 5.9 Relación de productos para DBT y 4,6-DMDBT.

Catalizador	DBT	4,6-DMDBT
	BF/CHB al 50% conversión	DMBF/MCHT al 30% conversión
NM/SBA-15	0.82	0.25
NMA/SBA-15	0.62	0.14
NM/Ti-SBA15	0.65	0.08
NMA/Ti-SBA15	0.72	0.11
NMA/MCM-41	0.85	0.20
NMA/Ti-MCM41	0.93	0.25
NMA/SM	0.70	0.34
NMA/Ti-SM	0.67	0.29
NM/TNT	4.16	0.26
NMA/TNT	4.35	0.28

En contraste, el resto de los catalizadores probados en este trabajo presentan una mayor facilidad para hidrogenar a los compuestos azufrados, al tener un valor del cociente de productos menor a la unidad, siendo los catalizadores de NMA/SBA-15 y NM/Ti-SBA-15 los que registran los valores más altos para la hidrogenación de DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.

Tabla 5.10 Formación de productos (%) al 50% de conversión de DBT.

Catalizador	Formación de productos (%)			
	THDBT	CHB*	DCH	BF*
NM/SBA-15	2.5	25.2	1.5	20.8
NMA/SBA-15	2.7	27.9	2.0	17.4
NM/Ti-SBA15	1.8	27.9	2.1	18.2
NMA/Ti-SBA15	1.3	27.1	1.9	19.7
NMA/MCM-41	2.1	25.3	1.1	21.5
NMA/Ti-MCM41	2.2	23.7	1.2	22.9
NMA/SM	2.1	27.0	1.9	19.0
NMA/Ti-SM	1.6	27.2	3.0	18.2
NM/TNT	1.0	9.4	0.5	39.1
NMA/TNT	1.1	8.9	0.4	39.6

5. RESULTADOS

Por último, en las Tablas 5.10 y 5.11, se registran los porcentajes de formación de los productos intermedios producidos durante la reacción de HDS profunda y que son reportados para una conversión fija de DBT y 4,6-DMDBT, del 50% y 30% de conversión, respectivamente.

Tabla 5.11 Formación de productos (%) al 30% de conversión de 4,6-DMDBT.

Catalizador	Formación de productos (%)				
	THDBT	HHDMDBT	MCHT*	DMDCM	DMDF*
NM/SBA-15	8.2	3.8	12.1	2.6	3.3
NMA/SBA-15	9.1	4.4	12.2	2.5	1.8
NM/Ti-SBA15	5.0	2.4	16.9	4.3	1.4
NMA/Ti-SBA15	7.7	3.2	14.6	2.9	1.6
NMA/MCM-41	7.0	4.4	13.8	2.0	2.8
NMA/Ti-MCM41	9.3	4.1	11.9	1.6	3.1
NMA/SM	8.0	3.8	11.5	2.8	3.9
NMA/Ti-SM	5.9	1.6	14.0	4.4	4.1
NM/TNT	8.8	3.5	12.6	1.8	3.3
NMA/ TNT	6.4	2.8	14.3	2.5	4.0

5.8.2 Coeficientes de rapidez de reacción

Otro parámetro que se calculó a partir de los datos experimentales obtenidos, es el coeficiente de rapidez de reacción. Éste se calculó suponiendo que la reacción de HDS es de orden uno para DBT y 4,6-DMDBT.

En la Tabla 5.12, se muestran los resultados obtenidos para los coeficientes de rapidez de reacción de pseudo primer orden, calculados para los reactantes DBT y 4,6-DMDBT y normalizados por gramo de catalizador utilizado.

Los resultados registrados en dicha tabla, muestran que el catalizador de NMA/Ti-SBA-15 es el que posee el mayor valor del coeficiente de rapidez de reacción para ambos compuestos azufrados.

5. RESULTADOS

Además, es posible notar que el catalizador de NMA/SM es el que presenta el valor más pequeño de k para el DBT, mientras que los catalizadores soportados en TNT son los que registraron los valores más bajos para el 4,6-DMDBT, confirmando así las conclusiones hechas con base en los valores de conversión obtenidos en las pruebas de actividad catalítica.

Tabla 5.12 Constates de rapidez de reacción de psuedo-primer orden.

Catalizador	DBT	4,6-DMDBT
	$k \times 10^6 \left(\frac{\text{L}}{\text{g cat} \cdot \text{s}} \right)$	$k \times 10^6 \left(\frac{\text{L}}{\text{g cat} \cdot \text{s}} \right)$
NM/SBA-15	10.1	6.9
NMA/SBA-15	13.5	8.9
NM/Ti-SBA15	13.3	7.8
NMA/Ti-SBA15	23.6	15.7
NMA/MCM-41	10.5	6.5
NMA/Ti-MCM41	11.9	7.0
NMA/SM	5.4	3.0
NMA/Ti-SM	6.2	4.8
NM/TNT	10.4	2.6
NMA/TNT	11.3	2.7

Con estos resultados, también es posible apreciar que la incorporación de ácido cítrico (A), así como el injertado de óxido de titanio a soportes, ayuda a mejorar la rapidez con la que se lleva a cabo la reacción de HDS.

El ejemplo de cálculo de estos coeficientes de rapidez de reacción por el método de rapidez inicial, se muestra en el Anexo G.

6 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En ésta sección se aborda el análisis y discusión de los resultados experimentales obtenidos que fueron mostrados en el Capítulo 5. Primero se analizan las características texturales de los soportes sintetizados en este trabajo. De aquí en adelante, para denominar a los catalizadores de NiMo Y NiMoA al mismo tiempo se ocupará la siguiente notación NM(A), mientras que para denotar el soporte de sílice y su homólogo de Ti al mismo tiempo se empleará el siguiente término Ti-(X), donde X=SBA-15, MCM-41 y SM.

6.1 Soportes

Las características texturales de los soportes preparados se muestran en la Tabla 5.3. Los soportes de sílice (MCM-41, SBA-15 y SM) sintetizados para este trabajo, presentan características texturales que varían en un intervalo muy amplio: S_{BET} entre 528 y 1183 m^2/g , V_P entre 0.597 y 1.086 cm^3/g y D_P entre 27 y 75 Å. El soporte de sílice ordenado SBA-15, es el único que presenta microporos dentro de los poros, otorgándole las siguientes características texturales de microporos: área de microporos 116 m^2/g y volumen de microporos de 0.043 cm^3/g .

En contraste los soportes modificados con Ti, presentan una significativa disminución en los valores de estas características. La disminución en las propiedades texturales de los soportes es debida a la incorporación de óxido de titanio sobre la superficie de sílice, que repercute en un aumento de la densidad del material modificado.

Por otro lado, la forma característica de las isotermas de adsorción-desorción tipo IV de todos los soportes de sílice no sufrió modificación tras la incorporación de TiO_2 , como se observa en las Figuras 5.1 y 5.2. Así

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

mismo la forma de las histéresis H1 para SBA-15 y H2 para SM, correspondientes a materiales altamente ordenados y desordenados, respectivamente, prevaleció después de la incorporación de óxido de titanio. Los soportes del tipo MCM-41, no presentan el fenómeno de condensación capilar relacionado con la formación de histéresis.

Por su parte, los nanotubos de titanato (TNT) presentan el área superficial más baja de todos los soportes ($242 \text{ m}^2/\text{g}$) y un volumen de poros de $0.752 \text{ cm}^3/\text{g}$, así como dos máximos en distribuciones de diámetro de poro. El primero corresponde a un diámetro de $\sim 30 \text{ \AA}$ y es atribuido a la cavidad de los nanotubos y el segundo de 680 \AA está relacionado al espacio presente entre los agregados de tubos.

El análisis químico realizado vía SEM-EDX, muestra que el contenido de TiO_2 en los soportes Ti-(SBA-15, MCM-41 y SM), resulta ser cercano al valor nominal esperado para cada soporte, como se muestra en la Tabla 5.1, donde el valor determinado resultó ser del 18.3, 16.9 y 15.9 %, respectivamente.

El análisis de SEM para el soporte de TNT, reveló un contenido del 6.2 % de óxido de sodio, valor que permite clasificar a estos nanotubos como material con un alto contenido de sodio de acuerdo a lo reportado en [51,54], donde se establece que un alto contenido de sodio brinda mayor estabilidad a los TNT.

Los patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.) que se muestran en la Figura 5.9, corresponden a los materiales del tipo SBA-15, en donde estos exhiben tres reflexiones bien definidas de los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), que se encuentran asociados con el arreglo hexagonal $p6mm$, característico del SBA-15, que se muestra en la Figura 5.15, imagen obtenida vía la técnica de TEM. Aunado a esto, la Figura 5.9, muestra que el arreglo hexagonal presente en el soporte SBA-15, no resultó afectado después de la incorporación de óxido de titanio (Ti-SBA-15).

El arreglo hexagonal presente en el soporte MCM-41, se conserva cuando se ha injertado químicamente óxido de titanio en la superficie (Ti-MCM-41), aunque es muy notorio en la Figura 5.9(A), que la intensidad de los planos de red (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) presentes disminuyen considerablemente con respecto al soporte de pura sílice.

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Mediante el uso de los patrones obtenidos en la técnica de DRX a.b., el parámetro de celda (a_0) y el espesor de la pared del poro (δ) fueron calculados para los soportes, como se enlista en la Tabla 5.4. Los soportes tipo SBA-15 tienen un valor similar de a_0 de ~ 110 Å, mientras que el espesor de la pared aumenta de 35 Å en pura sílica a 39 Å en el soporte modificado Ti-SBA-15. Por su parte, los soportes del tipo MCM-41 presentan una pared más delgada en comparación al SBA-15, los valores de a_0 oscilan entre 42 y 50 Å, mientras que el espesor de la pared aumenta ligeramente de 22 Å para el soporte de sílice a 23 Å en para el soporte híbrido Ti-MCM-41. Estos resultados indican que las especies de óxido de titanio son depositadas dentro de los canales de los mesoporos de los materiales SBA-15 y MCM-41.

La estructura y morfología presente en los TNT fue estudiada mediante la técnica de TEM como se muestra en la Figura 5.16. En dicha figura se observa que en efecto fueron sintetizados tubos alargados de aproximadamente 30 Å de diámetro (valor reportado en Tabla 5.3) y de longitud diversas, que se hallan agrupados y entrecruzados. El patrón de difracción SAED de los TNT se muestra en la Figura 5.17, donde se observan anillos bien definidos, relacionados con las distancias interplanares de los planos (0 0 1), (0 1 1), (0 2 0) y (3 0 0) característicos de la estructura de los nanotubos de titanato.

Por otro lado, los materiales nanoestructurados SBA-15 y MCM-41, así como la SM, no presentan señal alguna en los difractogramas de rayos X de polvos, debido a que estos materiales son amorfos. En tanto, los difractogramas correspondientes a los soportes modificados Ti-(MCM-41, SBA-15 y SM), no revelan la formación de ninguna clase de fase cristalina de TiO_2 , indicando que el injertado químico de titanio se realizó adecuadamente y las especies de titania no se aglomeraron.

La Figura 5.8(A), muestra el difractograma de rayos X obtenido para el TiO_2 , en la que se observa que la titania empleada en este trabajo como precursor de los TNT presenta una estructura cristalina anatasa. En contraste, el difractograma de la Figura 5.8(B) correspondiente al soporte TNT, muestra que las señales presentes pertenecen a la especie de trititanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) y que no exhibe señal alguna de la titania anatasa precursora, por lo que se puede determinar que todo el TiO_2 fue transformado en nanotubos de titanato.

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Información adicional de la dispersión del TiO₂ depositado sobre la superficie de los soportes fue obtenida mediante los espectros de reflectancia difusa (DRS), en donde, los soportes de sílice pura SBA-15, MCM-41 y SM, no registran señal en esta región de UV-Vis. En contra parte, sus soportes híbridos de Ti-(SBA-15, MCM-41 y SM) si presentan espectros de DRS. El soporte Ti-SBA-15 presenta una banda máxima de absorción en ~240 nm, relacionada a la transferencia de carga del ligando O²⁻ al ion metálico aislado en configuración tetraédrica. Por otro lado, el borde presente en el espectro de los soportes Ti-(SBA-15 y MCM-41) a 270 nm corresponde a la presencia de especies de titanio octaédrico aislado o parcialmente polimerizado (Ti-O-Ti). En tanto, los soportes SM y TNT presentan una banda máxima de absorción entre 300-320 nm, la cual se encuentra relacionada con la transferencia de la carga del ligante O²⁻ al metal Ti (IV), presente en la estructura del soporte Ti-SM y los trititanato de sodio.

Los valores de energía de borde (E_g) calculados a partir de las Figuras 5.11 y 5.12 para los soportes se reportan en la Tabla 5.5, donde el valor de E_g aumenta en base a la siguiente tendencia: Ti-SM (3.41 eV) < TNT (3.55 eV) < Ti-MCM-41 (3.73) < Ti-SBA-15 (4.01 eV), donde el último soporte es el que presenta la mejor dispersión de especies de TiO₂.

Los TNT son el único soporte sintetizado en este trabajo que presentó perfil de reducción con consumos pequeños de H₂ en aproximadamente 500, 580 y 680 °C, los cuales pueden ser atribuidos a la reducción de especies de trititanato de sodio presentes en la estructura de TNT y que fueron caracterizadas vía DRX.

Tabla 6.1 Lista de catalizadores clasificados por efecto de estudio.

Catalizadores			Catalizadores		
NM/SBA-15	NM/Ti-SBA-15	NM/TNT	NMA/SM	NMA/SBA-15	NMA/MCM-41
NMA/SBA-15	NMA/Ti-SBA-15	NMA/TNT	NMA/Ti-SM	NMA/Ti-SBA-15	NMA/Ti-MCM-41
SiO₂ TiO₂-SiO₂ Diferente naturaleza química Efecto de adición de A			- S_{BET} + Diferentes características texturales Efecto de incorporación de TiO₂		

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con base en los resultados de caracterización descritos anteriormente, se puede establecer que los soportes SBA-15, MCM-41 y TNT, fueron sintetizados adecuadamente de acuerdo a lo descrito en la literatura [90,91]. Así mismo, se puede concluir que el injertado químico de TiO_2 permite la preparación de soportes modificados tales como Ti-(SBA-15, MCM-41 y SM), los cuales no presentaron alteraciones en su estructura inicial.

Para el posterior análisis de resultados, los catalizadores sintetizados en este trabajo son divididos en dos secciones, en las que se abordan los casos de estudio investigados en este trabajo de tesis: el efecto de adición de ácido cítrico como agente ligante a materiales de distinta naturaleza química y la incorporación de TiO_2 a diferentes soportes de sílice, como se enlista en la Tabla 6.1.

6.2 Efecto de adición de ácido cítrico

Para el análisis del efecto de adición de ácido cítrico (A) como ligante de coordinación, se sintetizó la serie de catalizadores de NiMo y sus homólogos de NiMoA soportados sobre materiales nanoestructurados de distinta naturaleza química, como lo son el SBA-15 y los TNT, que corresponden a los extremos de esta serie y como punto intermedio se sintetizó el soporte híbrido de titanio y sílice: Ti-SBA-15.

El porcentaje en peso de MoO_3 y NiO para los catalizadores sintetizados sobre SBA-15 (Tabla 5.2), fueron determinadas vía SEM-EDX, en donde se encontraron valores cercanos a los nominales del 12% y 3% en peso, respectivamente. Estos resultados indican que la coimpregnación incipiente de la fase activa (MoO_3) y del promotor (NiO) fue realizada adecuadamente, respetando los valores nominales señalados.

Para el caso de las características texturales (S_{BET} , S_{μ} , V_p y V_{μ}) de los catalizadores de NM(A) soportados sobre SBA-15 y Ti-SBA-15, presentan como se observa en la Tabla 5.3, la tendencia de disminuir con respecto a su soporte precursor, cuando son depositados sobre su superficie los óxidos de molibdeno y níquel. Esta disminución es más significativa para los catalizadores sintetizados en presencia de ácido cítrico (NMA), por lo que se infiere que éste aumenta el taponamiento en los mesoporos.

Este fenómeno puede ser explicado con base en que los microporos presentes en el material SBA-15 se encuentran alojados dentro de los

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

mesoporos. Durante la impregnación incipiente simultánea de MoO_3 y NiO , estos son depositados dentro de los mesoporos provocando un ligero taponamiento de los poros y consecuentemente de los microporos, propiciando así una disminución en el volumen y tamaño de los poros y microporos presentes. Otra razón para la disminución de las propiedades específicas de textura en catalizadores soportados sobre materiales del tipo SBA-15, se encuentra relacionada a posibles aglomeraciones de especies de óxido de Mo(VI) en el interior de los poros y en la superficie externa del soporte.

Por otro lado, los materiales soportados sobre TNT, son aquellos materiales que presentan los valores más bajos de área superficial y que en esta serie son los únicos sólidos que no presentan microporosidad. Aunque, de igual forma existe una ligera disminución en los valores de S_{BET} y V_p cuando a los TNT son incorporados la fase activa, el promotor y el ligante A.

En tanto, las Figuras 5.1 y 5.3 muestran que las isothermas de adsorción-desorción de N_2 preservan la forma característica de sólidos mesoporos del tipo IV según la IUPAC para los catalizadores de NM(A) soportados en SBA-15 y Ti-SBA-15 y del tipo II características de sólidos macroporosos con interacciones fuertes con el adsorbato, para los respectivos sobre TNT. Esto indica que la deposición de Mo, Ni y A altera mínimamente la forma de los mesoporos del soporte. Sin embargo, el tipo de histéresis H3 presente en los materiales soportados sobre TNT exhibe que existe una diferente estructura de poros en comparación a los materiales soportados sobre SBA-15, que presentan el tipo de histéresis H1, relacionada a la uniformidad de tamaño y forma de poros.

Al comparar los diámetros (D) de los catalizadores de NM y NMA sintetizados para esta serie, se corrobora en la Tabla 5.3 y en la Figura 5.4 que existe una ligera disminución en el tamaño del poro en comparación a sus soportes de partida (SBA-15 y Ti-SBA-5), después de la deposición de Mo, Ni y A, provocada por el taponamiento de los mesoporos.

La Figura 5.6 muestra que los materiales soportados sobre TNT poseen distribuciones de tamaños de poro bi-modales, en donde el primer valor ($\sim 30 \text{ \AA}$) es atribuido al diámetro interno promedio de los nanotubos de titanato, mientras que el segundo es relacionado a la presencia de macroporos en el material, los cuales se encuentran como espacios entre los aglomerados de tubos y que para el caso del soporte de TNT presenta un valor promedio de 680 \AA . Para los catalizadores de NM(A) esta distancia

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

disminuye drásticamente a 320 Å, a consecuencia de la incorporación de molibdeno, níquel y A.

La Tabla 5.4, muestra los valores calculados de a_0 y δ , para los catalizadores de NiMo y NiMoA soportados sobre SBA-15 y Ti-SBA-15, donde todos estos materiales presentan un valor de a_0 entre 104–113 Å; mientras que para el caso del espesor de la pared, este aumenta ligeramente para los catalizadores de NM(A) soportados sobre SBA-15 de 35 en pura sílice a 38 Å, caso similar ocurre para los catalizadores preparados sobre Ti-SBA-15, donde el espesor de la pared aumenta de 39 en el soporte híbrido a 43 Å en el catalizador de NMA. Estos resultados, sustentan la premisa que los óxidos de Mo y Ni, así como el ligante A, son depositados en el interior de los mesoporos, provocando un aumento en el espesor de la pared.

Todos los catalizadores de NM(A) soportados sobre Ti-(SBA-15), muestran un pico amplio entre 15 y 35° en escala 2θ de los difractogramas de rayos X de polvos, atribuido generalmente a la sílice amorfa que forma paredes en los poros de estos materiales. Por su parte, el material NM/SBA-15 es el único de esta serie de materiales (Figura 5.7(A)), que presenta señales poco intensas de molibdato de níquel (NiMoO_4), evidenciando que las especies de molibdeno tienden a aglomerarse sobre el sílice a causa de las débiles interacciones entre el soporte y el metal.

En contraste, los catalizadores sintetizados sobre Ti-SBA-15 o en presencia de ácido cítrico (A), no presentan señal alguna de especies de molibdeno, indicando que el efecto producido por la adición de A y la incorporación de TiO_2 , aumenta significativamente la dispersión de los óxidos depositados sobre la superficie. En base a estos resultados, se puede establecer que el método de preparación utilizado en este trabajo de coimpregnación incipiente de MoO_3 y NiO , resulta ser adecuado en la preparación de catalizadores de HDS.

Para el caso particular de los catalizadores preparados sobre TNT, se observa en la Figura 5.8(B), que el catalizador de NiMo presenta ciertas señales de la titanía anatasa precursora, en contraste el catalizador de NiMoA no presenta señal alguna del TiO_2 . Esto puede indicar que la presencia de A, brinda a la estructura de TNT mayor estabilidad y evita que esta estructura regrese a su forma cristalina de titanía anatasa original, por lo que el uso de un ligante de coordinación en la preparación

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

de catalizadores de HDS como lo es A, ayuda en la conservación de la estructura presente en los TNT.

Los espectros de DRS de los catalizadores de NM(A) soportados sobre SBA-15 y Ti-SBA-15, muestran que todos los casos presentan una mezcla de especies de Mo⁶⁺ tetraédrico y octaédrico. La Figura 5.11(A) exhibe que los espectros de DRS de los catalizadores soportados sobre Ti-SBA-15 presentan una banda más intensa y definida entre 250–270 nm, en comparación a los catalizadores preparados sobre el soporte de pura sílice SBA-15, lo que indica que la proporción de Mo tetraédrico aumenta significativamente en los catalizadores sintetizados sobre el soporte modificado Ti-SBA-15.

En dicha figura, también es posible apreciar que los catalizadores de NiMo sintetizados en presencia de A, tanto para SBA-15 como para Ti-SBA-15, presentan un espectro más intenso en comparación a aquellos catalizadores preparados sin A, lo que indica que la adición de ácido cítrico principalmente aumenta la proporción de molibdeno tetraédrico. Por su parte, los catalizadores sintetizados sobre TNT, muestran una banda de absorción alrededor de 330 nm, lo que indica que las especies de Mo octaédrico son las predominantes en estos catalizadores.

De acuerdo con los resultados arrojados por la técnica de DRS, se puede establecer que la dispersión de especies de óxido de Mo aumenta en el siguiente orden conforme el valor de E_g es mayor para los catalizadores de: NM/TNT (3.10 eV) < NMA/TNT (3.19 eV) < NM/SBA-15 (3.51 eV) < NMA/SBA-15 \cong NM/Ti-SBA-15 (3.69 eV) < NMA/Ti-SBA-15 (3.74 eV). En la Tabla 5.5, se observa que los catalizadores sintetizados en presencia de A presentan una mayor dispersión en comparación con los catalizadores preparados sin A, lo que indica que la adición de A permite obtener una mejor dispersión de las especies de Mo y Ni. Así, el catalizador de NMA/Ti-SBA-15 es el que presenta la dispersión más alta de las especies oxidadas.

Los perfiles de reducción de los materiales preparados sobre soportes del tipo SBA-15 y TNT se muestran en la Figura 5.13, donde se observa que todos los catalizadores soportados sobre SBA-15 y Ti-SBA-15, presentan una señal intensa entre 360–400 °C, dependiendo del catalizador. Esta señal generalmente es atribuida a la primera etapa de reducción de molibdeno polimérico octaédrico (Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺) anclado débilmente a la superficie de sílice. Cabe mencionar que únicamente el catalizador de NM/SBA-15, presenta una señal poco intensa en su perfil de reducción

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

alrededor de 600 °C, por lo que el consumo de hidrógeno generado a esta temperatura puede ser atribuido a la reducción de cristales NiMoO₄ aglomerados sobre la superficie, fase caracterizada vía DRX.

Todos los catalizadores de esta serie presentan una mezcla de molibdeno octaédrico y tetraédrico corroborando lo observado en los espectros de DRS. Cabe señalar que los catalizadores sintetizados sobre soportes tipo SBA-15 muestran una mayor presencia de especies octaédricas, como lo revelan los consumos de H₂ reportados en la Tabla 5.6.

El consumo calculado en el intervalo de 200–650 °C referido a la reducción de Mo octaédrico es superior al consumo calculado en el intervalo de 650–1000 °C asociado a la reducción de especies de molibdeno tetraédrico. En contraste, los catalizadores de NM(A) soportados en TNT muestran un consumo de H₂ que puede ser atribuido a la reducción de especies de Mo⁶⁺ octaédrico a Mo⁴⁺ y Mo⁶⁺ tetraédrico reducido a Mo⁴⁺ a una temperatura aproximada de 530 y 700 °C, respectivamente.

El grado de reducción α para estos catalizadores se reporta en la Tabla 5.6, donde se observa que el grado de reducción más bajo ($\alpha=0.64$) corresponde al catalizador de NM/SBA-15, mientras que el resto de los materiales preparados en soportes tipo SBA-15, presentan un valor de α oscilante entre 0.80–0.89, indicando que en promedio el 85% de las especies oxidadas de Mo se reducen en el intervalo de 200–1000 °C.

Es importante señalar que en todos estos materiales, la principal especie que se reduce en el intervalo inferior de temperatura (200–650 °C) corresponde al Mo⁶⁺ octaédrico y que esta especie resulta ser más fácil de reducir que el Mo⁶⁺ tetraédrico que presenta fuertes interacciones con la superficie del soporte. La presencia de especies de Mo fáciles de reducir es benéfica, ya que se puede asegurar que para la etapa de activación (400 °C), gran parte de las especies de Mo presentes en estos catalizadores darán pie a la formación de los sulfuros de molibdeno (MoS₂), quienes son los principales responsables de que ocurra la reacción de HDS. Además, se observa en la Tabla 5.6, que la incorporación de TiO₂ y la adición de A promueven un principal aumento en las especies de Mo tetraédrico.

En contraste, los catalizadores de NM y NMA soportados en TNT, muestran un grado de reducción similar entre sí de ~0.75, pero con la gran desventaja de que la mitad de estas especies de Mo presentan un pico

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

intenso de reducción a 500 °C y la otra mitad de las especies de Mo se reducen a temperaturas superiores a 650 °C. Este hecho permite asegurar que a 400 °C estas especies no serán activadas en su totalidad, por lo que a priori se puede establecer que estos materiales no son del todo adecuados para catalizar la reacción de hidrodesulfuración.

La caracterización de los catalizadores sulfurados de NM(A) vía HRTEM, fue realizada con el objeto de identificar cambios en la morfología y dispersión de los MoS₂ producto de la adición de A. Por lo que en las Figuras 5.18, 5.19 y 5.22 se muestran las micrografías correspondientes a los catalizadores sulfurados de NM(A) sintetizados para esta serie. Al contabilizar en cada micrografía el número de sulfuros y apilamiento presente, se construyen los gráficos mostrados en la Figura 5.23, donde se muestran estas características.

El catalizador de NM/SBA-15 presenta las distribuciones más heterogéneas de tamaño de partículas de MoS₂ (21 a ≥80 Å) y apilamiento (2 a ≥5 pilas), de esta serie. En general, todos los catalizadores sintetizados en presencia de A muestran en comparación a sus homólogos sin A una significativa disminución en la longitud de los cristales, así como una ligera disminución en el número de pilas. Aunque, es de notar que los catalizadores sintetizados sobre Ti-SBA-15 muestran principalmente la característica de poseer una alta proporción de sulfuros con una a tres capas, lo que indica que el soporte modificado con Ti permite dispersar mejor a los sulfuros sobre la superficie.

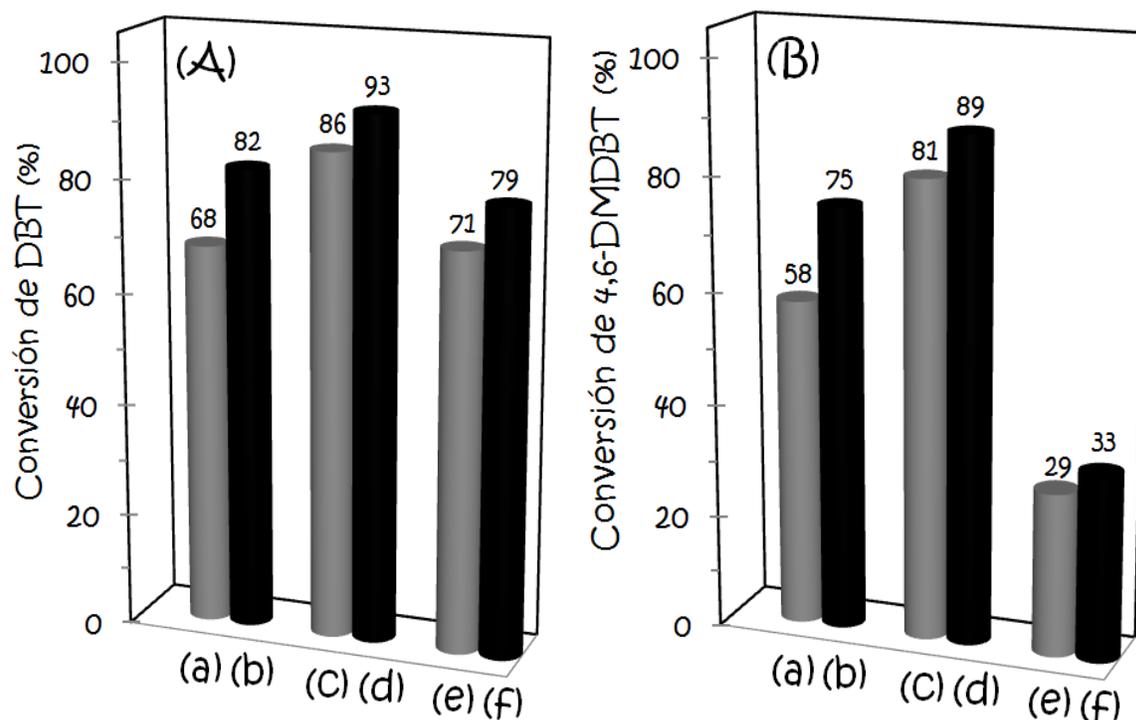
Los catalizadores soportados sobre TNT conservaron la estructura tubular después del proceso de activación a 400 °C, por lo que se puede concluir que son estables hasta esta temperatura. Además, estos catalizadores muestran una distribución similar entre sí de tamaño de sulfuros de 20 a 60 Å y con un apilamiento promedio de 2-3 capas, lo que indica que el efecto de adición de A es menos evidente sobre los materiales constituidos por titanato (Ti₃O₇²⁻) en comparación con la moderada disminución observada en los catalizadores preparados en el soporte híbrido de SiO₂-TiO₂ (Ti-SBA-15) y a la alta disminución observada en los materiales soportados sobre pura sílice (SBA-15).

Lo discutido anteriormente es corroborado con la Tabla 5.7, en donde se tienen reportados las longitudes promedio de los catalizadores, donde se observa que el tamaño de los sulfuros disminuye de la siguiente forma:

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

NM/SBA-15 (68 Å) > NM/TNT \cong NM/Ti-SBA-15 (49 Å) > NMA/SBA-15 (44 Å) > NMA/TNT (40 Å) > NMA/Ti-SBA-15 (33 Å), donde se observa claramente el efecto de la disminución en el tamaño producido por la adición de A.

El apilamiento promedio de los MoS₂ disminuye de la siguiente forma: NM/SBA-15 (4.7 capas) > NMA/SBA-15 (3.1 capas) > NM/TNT \cong NM/Ti-SBA-15 \cong NMA/TNT (2.2 capas) > NMA/Ti-SBA-15 (1.9 capas). Se observa claramente la significativa disminución de pilas en los sulfuros presentes en los catalizadores soportados sobre pura sílice SBA-15 de más de 3 pilas a un promedio de 2 pilas en aquellos catalizadores soportados sobre alguna de las dos especies de óxido de titanio (TiO₂ o Ti₃O₇²⁻). Estos efectos observados en el cambio de tamaño y apilamiento en los sulfuros, repercuten en la actividad y selectividad de cada catalizador.



Catalizadores de NM soportados en:
(a) SBA-15 (c) Ti-SBA-15 (e) TNT
(b) A/SBA-15 (d) A/Ti-SBA-15 (f) A/TNT

Figura 6.1 Conversiones obtenidas para **(A)** DBT y **(B)** 4,6-DMDBT con los catalizadores de NM a 8 h de reacción.

La Figura 6.1 exhibe los resultados de actividad obtenidos para los catalizadores de NM(A) soportados en SBA-15, Ti-SBA-15 y TNT, donde se

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

observa que la conversión obtenida para el compuesto azufrado DBT es en todos los casos superior a la alcanzada para el 4,6-DMDBT. Además, se nota que la adición de A permite la mejora en el porcentaje de conversión alcanzado con respecto a su catalizador homólogo sin A. Sin embargo, es notorio que esta mejora depende de la naturaleza del soporte empleado, así como del compuesto azufrado que se esté desulfurando.

Se observa que el efecto de adición de A disminuye de acuerdo con el incremento del contenido de alguna especie de óxido de titanio (TiO_2 o $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$) en el soporte. Así el soporte de pura SiO_2 es el más beneficiado con la adición de A, ya que le permite aumentar en un 14 y 17% la conversión para DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente. Estos resultados pueden estar relacionados con las constantes de rapidez de reacción calculadas para cada catalizador y cada compuesto azufrado, reportadas en la Tabla 5.12. El valor del coeficiente de rapidez de reacción para la HDS de DBT aumenta conforme al siguiente orden: $\text{NM/SBA-15} \cong \text{NM/TNT} < \text{NMA/TNT} < \text{NM/Ti-SBA-15} \cong \text{NMA/SBA-15} < \text{NMA/Ti-SBA-15}$, donde se corrobora que los catalizadores preparados en presencia de A ayudan a incrementar la rapidez con la que la reacción de HDS se lleva a cabo. Siendo el catalizador más activo el de NMA/Ti-SBA-15 .

En contraste, el valor del coeficiente de rapidez de reacción asociado a la HDS de 4,6-DMDBT, muestra diferencia con respecto a la tendencia observado para el DBT. Para 4,6-DMDBT el aumento en el valor del coeficiente de rapidez de reacción responde al siguiente orden: $\text{NM/TNT} \cong \text{NMA/TNT} < \text{NM/SBA-15} < \text{NM/Ti-SBA-15} < \text{NMA/SBA-15} < \text{NMA/Ti-SBA-15}$, en donde los catalizadores soportados en TNT no logran desulfurar a la molécula del 4,6-DMDBT con facilidad. Esto puede ser explicado por un lado por el impedimento estérico presente en esta molécula y por otro lado a que el 4,6-DMDBT puede ser hidrogenado con mayor facilidad, ruta que estos catalizadores de TNT no utilizan como prioritaria durante la reacción de HDS.

Como se mencionó en capítulos anteriores la reacción de HDS puede llevarse a cabo por dos rutas: DSD y HID. Por lo que para el estudio de la selectividad, en la Tabla 5.9 se muestra la relación de productos obtenidos en la ruta de DSD (BF y DMBF) e HID (CHB y MCHT) para ambos compuestos azufrados (DBT y 4,6-DMDBT) a una conversión fija (50 y 30%), respectivamente.

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La preferencia por la ruta de DSD y por ende la disminución en la capacidad de hidrogenar, presenta la siguiente tendencia para el DBT: NMA/SBA-15 < NM/Ti-SBA-15 < NMA/Ti-SBA-15 < NM/SBA-15 < NM/TNT < NMA/TNT. Mientras, que para el 4,6-DMDBT esta tendencia se muestra a continuación: NMA/Ti-SBA-15 \cong NM/Ti-SBA-15 < NMA/SBA-15 < NM/SBA-15 < NM/TNT < NMA/TNT.

Los resultados para el 4,6-DMDBT presentan una similar tendencia a los valores de actividad mostrados en la Figura 6.1, donde como se sabe el 4,6-DMDBT es más fácil de hidrogenar que desulfurar directamente, por lo que el catalizador que más hidrogena (NMA/Ti-SBA-15), es el que presenta la conversión más alta para el 4,6-DMDBT. En contraste, para ambos casos se observa que los catalizadores soportados sobre TNT, presentan una alta tendencia a desulfurar directamente, lo que sustenta que para estos catalizadores les sea más difícil desulfurar vía hidrogenación al 4,6-DMDBT.

En general, la adición de A en los catalizadores promueve un aumento en la ruta de DSD para ambos compuestos azufrados en aquellos soportados sobre especies de óxido de titanio, como lo son Ti-SBA-15 y TNT. Mientras, que en el soporte de pura sílice la adición de A beneficia la ruta de HID. Esto puede ser relacionado con el apilamiento presente en los sulfuros, en donde los catalizadores con sulfuros menos apilados NM(A)/TNT, muestran una tendencia a DSD, mientras que los más apilados NM(A)/SBA-15, prefieren la ruta de HID.

6.3 Efecto de la incorporación de TiO₂

En la sección anterior, se constató que la adición de ácido cítrico (A) permite mejorar los valores de conversión para DBT y 4,6-DMDBT, con respecto a aquellos catalizadores que fueron preparados sin A. Basándose en estos resultados acerca de la incorporación de A y con el fin de obtener las mayores conversiones posibles, en ésta sección para llevar a cabo el estudio el efecto de la adición de TiO₂, se comparan los catalizadores de NMA soportados en diferentes materiales de sílice con diferentes características texturales entre sí (MCM-41, SBA-15 y SM).

Las características texturales (S_{BET}, D y V_p) reportadas en la Tabla 5.3 para los catalizadores de NMA soportados sobre sílice, así como sus homólogos de Ti, presentan la tendencia de disminución con respecto a su soporte precursor, cuando son depositados sobre su superficie MoO₃ y

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

NiO. Ésta disminución es más significativa para los catalizadores de NMA/Ti-(MCM-41, SBA-15 y SM). Esto es explicado con base en que durante la impregnación incipiente simultánea de MoO₃ y NiO, estos son depositados dentro de los mesoporos del material provocando un ligero taponamiento de los poros y de los microporos, lo que conlleva en una disminución en el volumen y tamaño de los poros.

En tanto, las Figuras 5.1 y 5.2 muestran que las isotermas de adsorción-desorción de N₂ preservan la forma característica de sólidos mesoporosos del tipo IV según la IUPAC para todos los catalizadores de NMA sintetizados para esta serie, lo que indica que la deposición de Mo, Ni y A, no altera la forma de los poros. Sin embargo, el tipo de histéresis H2 presente en la SM exhibe que no existe un orden en la estructura de poros en comparación a los materiales soportados sobre SBA-15, que presentan el tipo de histéresis H1, referida a la uniformidad de tamaño y forma de poros. Por su parte, los catalizadores preparados sobre soportes del tipo MCM-41 no presentan el fenómeno de condensación capilar relacionado con la formación de histéresis.

Al realizar la comparación de los diámetros de poros de los catalizadores de NMA sintetizados, se observa en la Tabla 5.3 y en las Figuras 5.4 y 5.5(B) que existe una ligera disminución en el tamaño de poro atribuida al taponamiento de los mismos por la deposición de Mo, Ni y A, en comparación a los soportes de partida SBA-15 y SM. La determinación del tamaño de poro para los catalizadores de NMA soportados sobre MCM-41 y Ti-MCM-41, no pudo realizarse debido a la sensibilidad del equipo utilizado. Solo se puede establecer que el diámetro de poro es ≤ 20 Å, lo que indica que la deposición de la fase activa, promotor y ligante en este caso también produce un taponamiento de los mesoporos y un aumento en el grosor de la pared, aunque el valor exacto del último no puede ser estimado, solo puede establecerse que es mayor a 20 Å.

Por otro lado, el difractograma de ángulos bajos (Figura 5.10(B)) para el catalizador de NMA/MCM-41, presenta señales poco intensas de los planos característicos de la estructura hexagonal ordenada del MCM-41, en contraste el catalizador NMA/Ti-(MCM-41) no presenta señal alguna de estos planos, lo que indica que la deposición de Mo, Ni y A afecta ligeramente el ordenamiento hexagonal de los poros del soporte de sílice pura, y en mayor grado del soporte Ti-MCM-41.

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Tabla 5.4, muestra los valores de a_0 y δ , calculados a partir de los DRX a.b. de los catalizadores de NMA soportados sobre SBA-15 y Ti-SBA-15. Los catalizadores presentan un valor de a_0 entre 108–113 Å y un ligero aumento en el espesor de pared para el catalizador de NiMoA soportado en pura sílice de 38 a 43 Å en el catalizador preparado sobre Ti-SBA-15 (Figura 5.9). Estos resultados, sustentan la primicia que los óxidos de Mo y Ni, así como el ligante A, son depositados en el interior de los mesoporos, provocando un aumento en el espesor de la pared. Mientras que para los catalizadores soportados en SM, el efecto similar es evidenciado por la disminución del diámetro de poro después de depositar Mo, Ni y A.

Todos los catalizadores de NMA preparados sobre soportes del tipo SBA-15, MCM-41 y SM, muestran una señal amplia entre 15 y 35° en escala 2 θ de los difractogramas de rayos X de polvos (Figura 5.7), atribuido generalmente a la sílice amorfa que forma paredes en los poros de estos materiales. Ningún catalizador de NMA presenta señales de aglomeración de especies de molibdeno y níquel, por lo que se puede concluir que el método de impregnación simultánea de las especies oxidadas y A, permiten lograr una buena dispersión de estas especies sobre superficies de sílice de diferente naturaleza química.

La información obtenida de los espectros de DRS para los catalizadores de NMA sintetizados sobre soportes del tipo SBA-15 fue discutida en la sección 6.2. Las Figuras 5.11(B) y 5.12(A) muestran que los espectros de DRS de los catalizadores sintetizados sobre Ti-(MCM-41 y SM), exhiben un espectro más intenso y recorrido hacia una longitud de 280 y 300 nm en comparación al catalizador sintetizado sobre MCM-41 y SM que presentan una banda máxima en 260 y 320 nm. Esto indica que la adición de óxido de titanio al soporte de sílice propicia un aumento en la proporción de molibdeno tetraédrico.

De acuerdo a los resultados arrojados por los espectros de DRS, se puede establecer que la dispersión de especies de óxido de Mo aumenta en el siguiente orden conforme el valor de E_g es mayor para los catalizadores de NMA sintetizados sobre: SM (2.55 eV) < Ti-SM (3.19 eV) < MCM-41 (3.40 eV) < Ti-MCM-41 (3.56 eV) < SBA-15 (3.69 eV) < Ti-SBA-15 (3.74 eV). Mediante estos resultados (Tabla 5.5) se observa que los catalizadores preparados sobre soportes híbridos de Ti-(SBA-15, MCM-41 y SM) presentan una mayor dispersión en comparación con sus catalizadores homólogos sintetizados sobre los soportes de sílice pura. Esto indica que la

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

incorporación de TiO_2 al soporte de sílice permite obtener una mejor dispersión de las especies de Mo y Ni. Sin embargo, todos los catalizadores presentan una mezcla de Mo octaédrico y tetraédrico, aunque la proporción depende del soporte empleado.

Los perfiles de reducción obtenidos para los catalizadores preparados sobre soportes de sílice se muestran en la Figura 5.14(A), donde se observa que todos presentan un pico de reducción entre 365-380 °C correspondiente a la primera reducción de las especies de molibdeno octaédrico (Mo^{6+} a Mo^{4+}). Mientras, los perfiles de reducción de los catalizadores de NMA sintetizados sobre los soportes modificados con Ti, presentados en la sección (B) de la Figura 5.14, exhiben un desplazamiento del pico máximo de reducción de especies de Mo^{6+} octaédrico hacia temperaturas mayores entre 395-415 °C, dependiendo del catalizador, así mismo presentan una distribución de especies de Mo más amplia. En ambos casos, se presenta la reducción de especies de Mo^{6+} tetraédrico entre 700-850 °C, aunque en menor proporción.

La Tabla 5.6, corrobora lo observado en los espectros de DRS y en los termogramas de reducción, donde el consumo de hidrógeno para todos los catalizadores de NMA en el intervalo de 200-650 °C, relacionado a la reducción del Mo^{6+} octaédrico es superior al consumo en el intervalo de 650-1000 °C asociado a la reducción de molibdeno tetraédrico.

El grado de reducción α para los catalizadores de NMA se reporta en la Tabla 5.6, donde se muestra que los grados de reducción más bajos ($\alpha=0.71$ y 0.59) corresponden a los catalizadores soportados en Ti-(SM). Los materiales preparados sobre soportes tipo SBA-15, presentan un valor de α entre 0.80-0.84, indicando que en promedio el 80% de las especies oxidadas de Mo se reducen en el intervalo de 200-1000 °C. Los catalizadores de NMA soportados en Ti-(MCM-41) presentan valor intermedio de grado de reducción ($\alpha=0.78$ y 0.73). Aunque, es importante señalar que en todos los materiales, la principal especie reducida en el intervalo de 200 a 650 °C es el Mo octaédrico. Ésta especie resulta ser más fácil de reducir que el Mo tetraédrico que presenta fuertes interacciones con la superficie del soporte; siendo así estos hechos benéficos para asegurar que en la etapa de activación a 400 °C, la mayor parte de las especies de Mo darán pie a la formación de los MoS_2 responsables de que se lleve a cabo la reacción de HDS.

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La caracterización de los catalizadores sulfurados de NMA vía HRTEM, fue realizada con el objetivo de identificar cambios en la morfología y dispersión de los MoS₂ por efecto del injertado de TiO₂. Por lo que en las Figuras 5.19, 5.20 y 5.21, se muestran las micrografías obtenidas para los catalizadores sulfurados de NMA de esta serie. Al contabilizar en cada micrografía la longitud de los sulfuros y apilamiento presente, se construyeron los gráficos mostrados en la Figura 5.24.

El catalizador de NMA/SM es el que presenta las distribuciones más heterogéneas de tamaño (≤ 20 a ≥ 80 Å) y apilamiento (1 a ≥ 5 pilas) de esta serie. En contraste, el catalizador soportado en Ti-SM muestra una significativa disminución en la longitud (21-80 Å) y una distribución más estrecha en el número de capas. Es de notar que los catalizadores sintetizados sobre soportes modificados de Ti muestran la característica de poseer una alta proporción de sulfuros con una a tres capas, aunque también estos soportes promueven en menor medida la disminución en la longitud de los MoS₂. Esto indica que el soporte modificado con Ti permite dispersar mejor a los sulfuros sobre la superficie.

La Tabla 5.7 reporta las longitudes promedio de MoS₂ en estos catalizadores, donde se observa que ésta disminuye de la siguiente forma en los catalizadores de NMA soportados en: SM (72 Å) > Ti-SM (46 Å) > SBA-15 (44 Å) > MCM-41 (40 Å) > Ti-SBA-15 (33 Å) > Ti-MCM-41 (33 Å), donde se observa el efecto de la disminución en el tamaño de MoS₂ producido por el injertado de TiO₂.

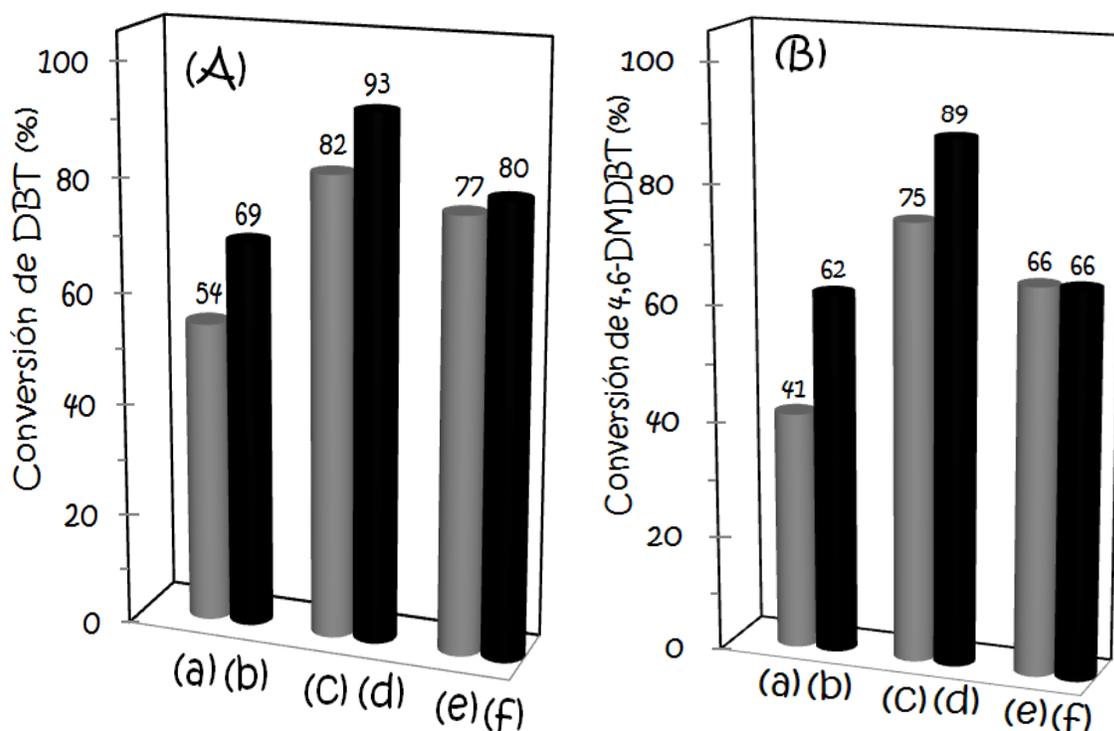
El apilamiento promedio de los MoS₂ disminuye de la siguiente manera en los catalizadores de NMA soportados sobre: SM (3.8 capas) > SBA-15 (3.1 capas) > Ti-SM (2.3 capas) > MCM-41 (2.1 capas) > Ti-SBA-15 (1.9 capas) > Ti-MCM-41 (1.8 capas), donde se observa claramente la significativa disminución del número de pilas en los sulfuros soportados sobre los materiales modificados con Ti. Para esta serie de catalizadores, la dispersión de los sulfuros puede estar relacionada con el área superficial de estos materiales. La mayor dispersión se obtiene con materiales del tipo MCM-41 de alta área superficial y la menor dispersión con el soporte de más baja área (SM).

La Figura 6.2 exhibe los resultados de actividad obtenidos para los catalizadores de NMA soportados sobre sílice (MCM-41, SBA-15 y SM) y sus homólogos de Ti. Se observa que la conversión obtenida para el

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

compuesto azufrado DBT es en todos los casos superior a la alcanzada para el 4,6-DMDBT.

Además, se nota que la incorporación de Ti permite la mejora en el porcentaje de conversión alcanzado con respecto a su catalizador homólogo sin Ti, a excepción para el 4,6-DMDBT con el catalizador NMA/Ti-MCM-41, donde la conversión no presenta mejora. Esto puede ser explicado con base en los resultados de DRX a.b., por los que se constató que la adición de Mo, Ni y A, al soporte modificado Ti-MCM-41, no permite la conservación del arreglo hexagonal, aunado al taponamiento producto por la deposición de estos en los poros.



Catalizadores de NMA soportados en:

(a) SM (c) SBA-15 (e) MCM-41

(b) Ti-SM (d) Ti-SBA-15 (f) Ti-MCM-41

Figura 6.2 Conversiones obtenidas para **(A)** DBT y **(B)** 4,6-DMDBT con los catalizadores de NMA a 8 h de reacción.

También es posible notar que la mejora en la actividad es inversa al área superficial de estos materiales, en donde el soporte que se ve más beneficiado con la incorporación de TiO₂ es el de menor área (SM amorfa) con un aumento del 15 y 21% en la conversión de DBT y 4,6-DMDBT. El

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

aumento menos considerable para ambos compuestos azufrados se presenta en el catalizador de NMA soportado sobre MCM-41, el cual presenta la mayor área superficial.

Las conversiones logradas con el catalizador NMA/Ti-SM son importantes de resaltar, ya que estas son cercanas a las alcanzadas con el catalizador de NMA soportado sobre MCM-41, el cual posee un ordenamiento en sus poros y valores de sus características texturales más altas con respecto a la sílica amorfa.

Estos resultados se confirman con las constantes de rapidez de reacción calculadas para cada catalizador y cada compuesto azufrado, reportadas en la Tabla 5.12. El valor del coeficiente de rapidez de reacción para la HDS de ambos compuestos refractarios (DBT y 4,6-DMDBT) aumenta conforme al siguiente orden en los catalizadores de NMA soportados en: SM < Ti-SM < MCM-41 < Ti-MCM-41 < SBA-15 < Ti-SBA-15. Este resultado corrobora que los catalizadores preparados sobre soportes modificados con Ti ayudan a incrementar la rapidez con la que la reacción de HDS se lleva a cabo. Siendo el catalizador más activo nuevamente el de NMA/Ti-SBA-15.

La selectividad es otra variable que es relevante dentro de este estudio. La preferencia por la ruta de DSD muestra la siguiente tendencia para el DBT en los catalizadores de NMA soportados sobre: SBA-15 < Ti-SM < SM < Ti-SBA-15 < MCM-41 < Ti-MCM-41.

Para el 4,6-DMDBT esta tendencia a DSD aumenta como se muestra a continuación para los catalizadores de NMA soportados en: Ti-SBA-15 < SBA-15 < MCM-41 < Ti-MCM-41 < Ti-SM < SM. Estos resultados presentan la misma tendencia de los valores de actividad mostrados en la Figura 6.2. Como se había planteado anteriormente el 4,6-DMDBT es más fácil de hidrogenar que DSD, por lo que el catalizador de NMA soportado en SM es el que presenta la más alta tendencia a DSD y la más baja conversión del mismo. En contraste, el catalizador que más hidrogena (NMA/Ti-SBA-15) es el que presenta la conversión más alta para el 4,6-DMDBT. Esto puede estar relacionado con la disminución en el apilamiento de los sulfuros producto de la incorporación de TiO₂ a la superficie de sílice, en donde los catalizadores de NMA/Ti-(X) con sulfuros menos apilados, muestran una tendencia a HID, por lo que es congruente que estos catalizadores presentan conversiones mayores de DBT y 4,6-DMDBT.

7 CONCLUSIONES

En este trabajo fueron sintetizadas dos series de catalizadores, con el objetivo de estudiar el efecto de adición de ácido cítrico (A) como aditivo a catalizadores de NiMo soportados en materiales de distinta naturaleza química y la modificación de materiales de sílice con TiO₂ como soportes de catalizadores de NiMoA, para el estudio de la reacción de HDS simultánea de los compuestos azufrados DBT y 4,6-DMDBT.

Resultados de fisisorción de N₂, SEM, TEM, DRX de polvos y de ángulos bajos, confirman que se sintetizaron los soportes nanoestructurados SBA-15, MCM-41 y TNT con características estructurales, morfológicas y texturales similares a las reportadas en la literatura. Además, se determinó vía estas técnicas de análisis que el injertado químico de TiO₂ sobre los materiales de sílice, permite hacer más fuertes las interacciones de los óxidos de Mo y Ni con la superficie del soporte. Se observó que la incorporación de Ti no modifica el arreglo hexagonal, ni el ordenamiento de poros de los soportes SBA-15 y MCM-41. Los resultados de DRS revelaron que el titanio depositado sobre estos materiales presenta una alta dispersión, siendo el material híbrido de Ti-SBA-15 el que presenta la mejor dispersión.

Con base en los resultados obtenidos por las técnicas de fisisorción de N₂, DRX de polvos y de ángulos bajos, se puede establecer que la coimpregnación incipiente de la fase activa (Mo), promotor (Ni) y ligante de coordinación (A) sobre los soportes sintetizados, no modifica el ordenamiento de poros de estos, con excepción para el catalizador NiMoA/Ti-MCM-41. Esto indica que el método de preparación es adecuado para la síntesis de nuevos catalizadores de HDS. Así mismo, las técnicas de DRS y TPR permitieron determinar que las especies de Mo octaédrico son las que predominan y que además se encuentran altamente dispersas sobre la superficie de todos los catalizadores.

7. CONCLUSIONES

Por otro lado, la técnica de HRTEM permitió determinar que tras la adición de ácido cítrico a los catalizadores y la incorporación de TiO_2 a los soportes de sílice, la morfología y estructura de los MoS_2 resultó altamente modificada al disminuir su longitud y apilamiento, como resultado se pudo obtener catalizadores más dispersos y que resultaron ser altamente activos para la HDS de DBT y 4,6-DMDBT y extremadamente selectivos hacia la ruta de HID, exceptuando esto para los catalizadores soportados sobre TNT.

Siendo de esta manera congruente que el catalizador de NiMo sintetizado en presencia de A y soportado sobre el material modificado de Ti-SBA-15, que presentó la menor longitud en los sulfuros y el menor número de capas, sea el que resultó ser el más activo de toda la serie de catalizadores al haber logrado desulfurar en un 93 y 89 % a los compuestos azufrados DBT y 4,6-DMDBT; así mismo resultó ser altamente selectivo hacia la ruta de HID.

8

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Shafi, G. J. Hutchings. *Catal. Today*, vol. 59 (2000), pp 423 – 442.
- [2] K. G. Knodsen, B. H. Cooper, H. Topsøe. *Appl. Catal. A: General*, vol. 189 (1999), pp 205 – 215.
- [3] Anuario Estadístico de petróleos mexicanos (PEMEX), 2009.
- [4] S. Shafiee, E. Topal. *Energy Policy*. Vol. 37 (2009), pp 181 – 189.
- [5] Chunshan Song. *Catal. Today*, vol. 86 (2003), pp 211 – 263.
- [6] G. F. Froment. *Catal. Today*, vol. 98 (2004), pp 43 – 54.
- [7] J. G. Speight, B. Özüm. *Petroleum refining processes*. Editorial Marcel Dekker, 1ª edición. Nueva York, 2002.
- [8] J. H. Gary, G. E. Handwerk. *Petroleum refining. Technology and economics*. Editorial Marcel Dekker, 1ª edición. Nueva York, 2001.
- [9] P. Hernández, J. A. Mendoza. *Esterificación de ácido oleico en condiciones de catálisis homogénea y heterogénea. Diseño experimental y análisis estadístico*. Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico, Facultad de Química, UNAM, 2008.
- [10] S. Raseev. *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. Editorial Marcel Dekker, 1ª edición. Nueva York, 2003.
- [11] I. Mochida, K. Sakanishi, X. Ma, S. Nagao, T. Isoda. *Catal. Today*, vol. 29 (1996), pp 185 – 189.
- [12] H. Topsøe, B. J. Clausen, F. E. Massoth. *Hydrotreating Catalysis. Science and technology*. Editorial Springer-Verlag. Alemania, 1996.
- [13] Instituto Mexicano del petróleo, www.imp.mx.
- [14] F. Ortega, P. Vega-Merino, H. Pasaflores-Trrazas. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*, vol. 21 Num. 21 (2006), pp 115–119.
- [15] C. Song, X. Ma. *Appl. Catal. B: Env.*, vol. 41 (2003), pp 207 – 238.
- [16] D. Valencia, I. García-Cruz, T. Klimova. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 175 (2010), pp 529 – 532.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [17] T. Fujikawa, H. Kimura, K. Kiriyama, K. Hagiwara. *Catal. Today*, vol. 111 (2006), pp 188 – 193.
- [18] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35 (1996), pp 2487 – 2494.
- [19] R. Prins, M. Egorova, A. Röthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukula. *Catal. Today*, vol. 111 (2006), pp 84 – 93.
- [20] B. C. Gates, H. Topsøe. *Polyhedron*, vol. 16 (1997) pp 3213 – 3217.
- [21] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, P. Yao. *J. Catal.*, vol. 210 (2002), pp 319 – 327.
- [22] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez. *Appl. Catal. A: General*, vol. 240 (2003), pp 29 – 40.
- [23] T. Klimova, J. Reyes, O. Gutierrez, L. Lizama. *Appl. Catal. A: General*, vol. 335 (2008), pp 159 – 171.
- [24] L. Lizama, T. Klimova. *J. Mater. Sci.*, vol. 44 (2009), pp 6617 – 6628.
- [25] L. Lizama, J. C. Amezcua, T. Klimova. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 174 (2008), pp 1351 – 1354.
- [26] T. Klimova, P. Mendoza, I. Puente. *Catal. Today*, vol. 150 (2010), pp 171 – 178.
- [27] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian. *J. Catal.*, vol. 199 (2001), pp 19 – 29.
- [28] R. Nava, R. A. Ortega, G. A. Ionso, C. Ornelas, B. Pawelec, J. L. Fierro. *Catal. Today*, vol. 127 (2007), pp 70 – 84.
- [29] E. Morgado Jr., J. L. Zotin, M. A. de Abreu, D. de Oliveira Rosas, P. M. Jardim, B. A. Marinkovic. *Appl. Catal. A: General*, vol. 357 (2009), pp 142 – 149.
- [30] B. M. Vogelaar, N. Kagami, T. F. van der Zijden, A. D. van Langeveld, S. Eijsbouts, J. Moulijn. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 309 (2009), pp 79 – 88.
- [31] N. Koizumi, T. Mochizuki, M. Yamada. *Catal. Today*, vol. 141 (2009), pp 34 – 42.
- [32] T. Klimova, O. Gutiérrez, L. Lizama, J. Amezcua. *Micropor. Mesop. Mater.*, vol. 133 (2010), pp 91 – 99.
- [33] M. Baerns. *Basic principles in applied catalysis*. Editorial Springer, 1ª edición. Berlín, Alemania, 2003.
- [34] V. Valtchev, S. Mintova, M. Tsapatsis. *Ordered porous solid. Recent Advances and prospects*. Elsevier, 1ª edición. Reino Unido, 2009.
- [35] I. Eswaramoorthi, V. Sundaramurthy, N. Das, A. K. Dalai, J. Adjaye. *Appl. Catal. A: General*, vol. 339 (2008), pp 187 – 195.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [36] G. Q. Lu, X. S. Zhao. *Nanoporous Materials. Science and Engineering*. Imperial College Press, 1ª edición. Reino Unido, 2004.
- [37] J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chávez, J. Escobar. *Appl. Catal. B: Environmental*, vol. 90 (2009), pp 213 – 223.
- [38] M. Sun, D. Nicosia, R. Prins. *Catal. Today*, vol. 86 (2003), pp 173 – 189.
- [39] J. M. Herrera, J. Reyes, P. Roquero, T. Klimova. *Micropor. Mesop. Mater.*, vol. 83 (2005), pp 283 – 291.
- [40] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catal. Today*, vol. 41 (1998), pp 207 – 219.
- [41] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120 (1998), pp 6024 – 6036.
- [42] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Science*, vol. 279 (1998), pp 548 – 552.
- [43] A. Sampieri, S. Pronier, J. Blanchard, M. Breyse, S. Brunet, K. Fajarweg, C. Louis, G. Pérot. *Cat. Today*, vol. 107 – 108 (2005), pp 537 – 544.
- [44] T. Linssen, K. Caasiers, P. Cool, E. F. Vansant. *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 103 (2003), pp 121 – 147.
- [45] J. C. Amezcua, L. Lizama, C. Salcedo, I. Puente, J. M. Dominguez, T. Klimova. *Catal. Today*, vol. 107 – 108 (2005), pp 578 – 588.
- [46] D. Valencia. *Efecto del promotor (Ni y Co) en catalizadores de HDS soportados en materiales nanoestructurados de SBA-15*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias, Facultad de Química, UNAM, 2009.
- [47] T. Kasuga, M. Hiaramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Langmuir*, vol. 14 (1998), pp 3160 – 3163.
- [48] T. Kasuga, M. Hiaramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Adv. Mater.*, vol. 11 (1999), pp 1307 – 1311.
- [49] G. Mogilevsky, Q. Chen, A. Kleinhammes, Y. Wu. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 460 (2008), pp 517 – 520.
- [50] H. Peng, G. Li, Z. Zhang. *Mater. Lett.*, vol. 59 (2005), pp 1142 – 1145.
- [51] C. Lee, C. Wang, L. Juang, M. Lyu, S. Hung, S. Liu. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, vol. 317 (2008), pp 164 – 173.
- [52] T. Peng, A. Hasegawa, J. Qiu, K. Hirao. *Chem. Mater.*, vol. 15 (2003), pp 2011 – 2016.
- [53] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, C. Trapalis. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, vol. 249 (2006), pp 135 – 142.
- [54] C. Lee, C. Wang, M. Lyu, L. Juang, S. Liu, S. Hung. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 316 (2007), pp 562 – 569.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [55] C. Lee, K. Lin, C. Wu, M. Lyu, C. Lo. *J. Hazard. Mater.*, vol. 150 (2008), pp 494 – 503.
- [56] A. J. van Dillen, R. J. A. M. Terörde, D. J. Lensveld, J. W. Geus, K. P. de Jong. *J. Catal.*, vol. 216 (2003), pp 257 – 264.
- [57] L. Medici, R. Prins. *J. Catal.*, vol. 163 (1996), pp 38 – 49.
- [58] R. Cattaneo, F. Rota, R. Prins. *J. Catal.*, vol. 199 (2001), pp 318 – 327.
- [59] J. Escobar, M. C. Barrera, J. A. de los Reyes, J. A. Toledo, V. Santes, J. A. Colín. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, vol. 287 (2008), pp 33 – 40.
- [60] T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada. *Catal. Today*, vol. 45 (1998), pp 271 – 276.
- [61] K. Hiroshima, T. Mochizuki, T. Honma, T. Shimizu, M. Yamada. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 121/122 (1997), pp 433 – 436.
- [62] P. Mazoyer, C. Geantet, F. Diehl, S. Loridant, M. Lacroix. *Catal. Today*, vol. 130 (2008), pp 75 – 79.
- [63] N. Koizumi, T. Mochizuki, M. Yamada. *Catal. Today*, vol. 141 (2009), pp 34 – 42.
- [64] R. Wang, K. J. Smith. *Appl. Catal. A: General*, vol. 361 (2009), pp 18 – 25.
- [65] N. Rinaldi, Usman, K. Al-Dalama, T. Kubota, Y. Okamoto. *Appl. Catal. A: General*, vol. 360 (2009), pp 130 – 136.
- [66] N. Rinaldi, T. Kubota, Y. Okamoto. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48 (2009), pp 10414 – 10424.
- [67] G. Kishan, L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet. *J. Catal.*, vol. 196 (2000), pp 180 – 189.
- [68] Y. Yoshimura, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, A. Nishijima, M. Higo, S. Yoshitomi. *Catal. Today*, vol. 29 (1996), pp 221–228.
- [69] H. Yasuda, M. Higo, S. Yoshimoto, T. Sato, M. Imamura, H. Matsubayashi, H. Shimada, A. Nishijima, Y. Yoshimura. *Catal. Today*, vol. 39 (1997), pp 77 – 87.
- [70] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet. *J. Catal.*, vol. 197 (2001), pp 26 – 33.
- [71] O. V. Klimov, A. V. Pashigreva, M. A. Fedotov, D. I. Kochubey, Y. A. Chesalov, G. A. Bukhtiyarova, A. S. Noskov. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, vol. 322 (2010), pp 80 – 89.
- [72] O. V. Klimov, A. V. Pashigreva, G. A. Bukhtiyarova, S. V. Budukva, M. A. Fedotov, D. I. Kochubey, Y. A. Chesalov, V. I. Zaikovskii, A. S. Noskov. *Catal. Today*, vol. 150 (2010), pp 196 – 206.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [73] L. S. Byskov, M. Bollinger, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 163 (2000), pp 117 – 122.
- [74] J. Grimblot. *Catal. Today*, vol. 41 (1998), pp 111 – 128.
- [75] J. W. Niemantsverdriet. *Spectroscopy in Catalysis*. Editorial Wiley-VCH, 3ª edición. Alemania, 2007.
- [76] S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84 (2000), pp 951 – 954.
- [77] J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, f. Besenbacher. *J. Catal.*, vol. 197 (2001), pp 1 – 5.
- [78] J. V. Lauritsen, M. Nyberg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher. *J. Catal.*, vol. 224 (2004), pp 94 – 106.
- [79] H. Shimada. *Catal. Today*, vol. 86 (2003), pp 17 – 29.
- [80] M. Daage, R. R. Chianelli. *J. Catal.*, vol. 149 (1994), pp 414 – 427.
- [81] Teh C. Ho. *Catal. Today*, vol. 98 (2004), pp 3 – 18.
- [82] M. Breyse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix, G. Perot. *Catal. Rev.*, vol. 44 (2002), pp 651 – 735.
- [83] D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida. *Adv. Catal.*, vol. 42 (1998), pp 345 – 471.
- [84] H. Topsøe. *Appl. Catal. A: General*, vol. 322 (2007), pp 3 – 8.
- [85] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Laegsgaard, F. Basenbacher. *J. Catal.*, vol. 249 (2007), pp 220 – 233.
- [86] F. Bataille, J. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan. *J. Catal.*, vol 191 (2000), pp 409 – 422.
- [87] U. Ciesla, F. Schüth. *Micropor. Mesop. Mater.*, vol. 27 (1999), pp 131 – 149.
- [88] J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114 (1992), pp 10834 – 10843.
- [89] T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente. *J. Catal.*, vol. 156 (1995), pp 65 – 74.
- [90] O. Y. Gutierrez, G. A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova. *Catal. Today*, vol. 116 (2006), pp 485 – 497.
- [91] T. Klimova, E. Rodriguez, M. Martínez, J. Ramírez. *Micropor. Mesop. Mater.*, vol. 44 – 45 (2001), pp 357 – 365.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [92] S. Braunauer, H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60 (1938), pp 309 – 319.
- [93] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de análisis instrumental*. Editorial MC Graw Hill, 5ª edición. España, 2001.
- [94] V. B. Fenelonov, V. N. Romannikov, A. Yu. Derevyankin. *Micropor. Mesop. Mater.*, vol. 28 (1999), pp 57 – 72.
- [95] R. S. Weber. *J. Catal.*, vol. 151 (1995), pp 470 – 474.
- [96] X. Sun, Y. Li. *Chem. Eur. J.*, vol. 9 (2003), pp 2229 – 2238.
- [97] M. Kruk, M. Jaroniec. *Chem. Mater.*, vol. 12 (2000), pp 1961 – 1968.
- [98] X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35 (1996), pp 2075 – 2090.
- [99] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, L. M. Peng. *Acta. Cryst. B*, vol. 58 (2002), pp 587 – 593.
- [100] U. T. Turaga, C. Song. *Catal. Today*, vol. 86 (2003), 129 – 140.
- [101] T. N. Aridi, M. A. Al-Daous. *Appl. Catal. A: General*, vol. 359 (2009), pp 180 – 187.

9 ANEXOS

ANEXO A

- **Cálculo para injertado químico de titanio en soportes de sílice.**

A continuación, se muestran los cálculos para determinar la cantidad de isopropóxido de titanio [(ipro)₄Ti] requerido como precursor. Este compuesto fue empleado en este trabajo en la modificación de soportes de sílice (SBA-15, MCM-41 y SM), vía injertado químico.

$$m_{(ipro)_4Ti} = 1g \text{ TiO}_2 * \frac{1 \text{ mol TiO}_2}{79.9g \text{ TiO}_2} * \frac{1 \text{ mol (ipro)}_4\text{Ti}}{1 \text{ mol TiO}_2} * \frac{284g \text{ (ipro)}_4\text{Ti}}{1 \text{ mol (ipro)}_4\text{Ti}}$$

$$m_{(ipro)_4Ti} = 3.55g \text{ (ipro)}_4\text{Ti} * \frac{100}{97} * \frac{1 \text{ mL (ipro)}_4\text{Ti}}{0.96g \text{ (ipro)}_4\text{Ti}} = 3.83 \text{ mL (ipro)}_4\text{Ti}$$

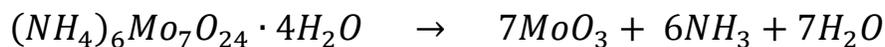
- **Cálculos para la impregnación simultánea de Mo y Ni.**

Para la síntesis de todos los catalizadores se utilizó un gramo del soporte correspondiente y se prepararon catalizadores con una composición nominal de: 12% en peso de MoO₃ y 3% en peso de NiO.

En la Tabla 9.1, se muestran los volúmenes de impregnación característicos de los soportes utilizados en este trabajo.

1. Cálculo correspondiente a la fase activa (MoO₃).

Como precursor de MoO₃ se empleó el reactante heptamolibdato de amonio (HMA), la reacción correspondiente se muestra a continuación:



$$\frac{0.141 \text{ g MoO}_3}{1 \text{ g soporte}} * \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{144 \text{ g MoO}_3} * \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} * \frac{1236 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} = 0.173 \text{ g HMA}$$

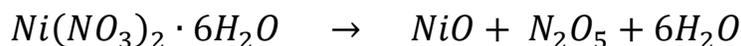
$$m_{HMA} = \frac{0.173 \text{ g HMA}}{\text{Vol. Impregnación}}$$

Tabla 9.1 Volumen de impregnación para cada soporte.

Soporte	Volumen de Impregnación (mL/g soporte)
SBA-15	3.3
Ti-SBA-15	2.3
MCM-41	2.2
Ti-MCM-41	1.2
SM	0.7
Ti-SM	0.5
TNT	1.4

2. Cálculo correspondiente al promotor (NiO).

Para el caso del promotor se utilizó nitrato de níquel (II), como precursor de NiO y la reacción en la que participa se muestra en seguida:



$$\frac{0.035 \text{ g NiO}}{1 \text{ g soporte}} * \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} * \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol NiO}} * \frac{291 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2} = 0.137 \text{ g Ni(NO}_3)_2$$

$$m_{Ni(NO_3)_2} = \frac{0.137 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{\text{Vol. Impregnación}}$$

ANEXO B

A continuación, se muestran las tarjetas JCPDS empleadas en este trabajo para identificar en los difractogramas de rayos X, a las especies presentes en los soportes y catalizadores de NiMo.

1. Tarjeta JCPDS 31-1329, correspondiente a la especie de trititanato de sodio.

31-1329		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database		Quality: *	
		d Å	Int.	h k l	
Na Ti O 2 3 7		8.95	7	1	0 0
Sodium Titanium Oxide		8.40	100	0	0 1
		6.84	4	-1	0 1
		5.59	30	1	0 1
		4.47	7	2	0 0
Rad: CuKα1 Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp:		4.189	2	0	0 2
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:		4.130	5	-1	0 2
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, (1979)		3.652	2	2	0 1
		3.535	1	0	0 2
		3.464	35	0	1 1
Sys: Monoclinic S.G.: P21/m (11)		3.422	5	-2	0 2
a: 9.1279 b: 3.8032 c: 8.5621 A: 2.4001 C: 2.2513		3.142	18	-1	1 1
A: B: 101.60 C: Z: 2 mp:		3.005	1	-3	0 1
Ref: Ibid.		2.982	20	0	0 0
Dx: 3.441 Dm: SS/POM: F30-95(.009,36)		2.897	6	-2	1 0
ea: mwB: ey: Sign: IV:		2.856	7	-2	1 1
Ref:		2.817	8	0	1 1
		2.799	12	-1	1 2
		2.791	7	2	0 2
		2.699	5	-3	0 2
Color: Colorless		2.645	8	3	0 1
Pattern at 25 C. The sample was prepared by dry heating Na2CO3 + TiO2		2.635	9	-2	1 1
(anatase) at 1250 C. Since Na evaporated, NaOH plus moisture was added to make		2.618	16	-3	0 1
a paste. The sample was then heated for 45 minutes at 1000 C and then reheated		2.618	16	-1	1 1
for 17 hours at 950 C after correcting with TiO2. W used as internal		2.588	7	1	1 1
standard. FSC: mP24. To replace 14-85. Plus 2 reflections to 1.3347. Mwt:		2.543	6	-2	1 2
301.68. Volume[CD]: 291.16.					

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
2.527	6	1 0 3	1.815	10	-2 1 4	1.5024	2	-6 0 2
2.358	3	-3 1 1	1.811	7	4 1 1	1.4934	1	-4 0 5
2.346	4	-3 1 0	1.7998	2	1 2 1	1.4902	1	6 0 0
2.282	1	-1 0 0	1.7670	1	2 0 4	1.4759	4	2 0 5
2.274	<1	1 1 3	1.7333	1	-4 1 3	1.4720	6	4 1 3
2.251	1	2 1 2	1.7279	<1	-1 2 2	1.4410	6	-6 0 3
2.236	2	4 0 0	1.7120	1	-1 0 5	1.4257	2	-1 0 6
2.172	2	3 1 1	1.6815	1	5 0 1	1.4117	5	-5 1 4
2.158	1	-2 1 3	1.6716	1	3 1 3	1.3980	14	0 0 6
2.105	3	1 1 3	1.6663	3	-5 0 3	1.3969	14	4 2 1
2.097	4	0 0 4	1.6459	7	-5 1 1	1.3874	1	6 1 0
2.064	35	-2 0 4	1.6112	2	-5 1 2	1.3759	6	2 1 5
2.040	40	4 0 1	1.6071	3	-3 2 1	1.3631	2	1 2 4
1.956	6	-3 1 3	1.6030	3	3 2 0	1.3507	1	3 0 5
1.927	2	4 1 0	1.5964	2	4 0 3			
1.922	1	3 1 2	1.5797	1	-1 2 3			
1.901	20	0 2 0	1.5612	1	-1 1 3			
1.861	2	3 0 3	1.5413	1	-2 1 5			
1.855	3	0 2 1	1.5378	1	5 1 3			
1.826	2	4 0 2	1.5195	4	1 2 3			

2. Tarjeta JCPDS 21-1272, correspondiente a la especie de óxido de titanio en la fase cristalina anatasa.

21-1272										
d	3.52	1.89	2.38	3.52	TiO ₂					
I/I ₁	100	35	20	100	Titanium Oxide (Anatase)					
Rad. CuK _α λ 1.54056 Filter Mono. Dia. Cutoff I/I ₁ Diffractometer Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7 (1969)					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. Tetragonal S.G. I4 ₁ /amd (141)					3.52	100	101	1.0436	4	321
a ₀ 3.7852 b ₀ c ₀ 9.5139 A C Dx 3.893					2.431	10	103	1.0182	2	109
Ref. Ibid. β γ Z 4					2.378	20	004	1.0070	2	208
					2.332	10	112	0.9967	2	323
					1.892	35	200	.9555	4	316
					1.6999	20	105	.9464	4	400
					1.6665	20	211	.9246	<2	307
					1.4930	4	213	.9192	2	325
					1.4808	14	204	.9138	2	411
					1.3641	6	116	.8966	4	219,1110
εα 2V D nωβ mp εγ Sign Color Colorless					1.3378	6	220	.8890	2	228
Ref. Ibid.					1.2795	<2	107	.8819	<2	413
					1.2649	10	215	.8793	2	404
Pattern at 25°C					1.2509	4	301	.8464	2	420
					1.1894	<2	008	.8308	<2	327
					1.1725	2	303	.8268	4	415
					1.1664	6	224	.8102	2	309
					1.1608	4	312	.7974	4	424
					1.0600	2	217	.7928	2	0012
					1.0517	4	305			

3. Tarjeta JCPDS 33-0948, correspondiente a la especie de molibdato de níquel.

Entry # 00-033-0948

Phase classification

Name Nickel Molybdenum Oxide
 Formula NiMoO₄
 Pearson symbol mC48
 Quality * (Excellent)

Bibliographic data

Publication

Reference , Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 19, 62 (1982)

Crystal structure

Published crystallographic data

Space group I2/m (12)
 Crystal system monoclinic
 Cell parameters a=9.509 Å b=8.759 Å c=7.6678 Å β=113.13 °
 Cell volume 587.31 Å³
 Z 8

Diffraction data

Published diffraction lines

d [Å]	Int.	hkl	Remark
6.19	80	1 1 0	
5.5	4	0 1 1	
4.665	11	1 0 1	
4.373	1	0 2 0	Doubly indexed line.
4.373	1	2 0 0	Doubly indexed line.
4.085	3	-2 1 1	
3.711	15	-1 2 1	
3.513	48	-1 1 2	
3.166	5	-3 0 1	
3.095	100	2 2 0	
3.002	2	2 1 1	
2.769	15	1 3 0	Doubly indexed line.
2.769	15	3 1 0	Doubly indexed line.
2.746	46	0 2 2	
2.727	36	-3 1 2	
2.465	<1	-2 3 1	
2.331	8	2 0 2	Doubly indexed line.
2.331	8	-3 0 3	Doubly indexed line.
2.323	10	-1 3 2	
2.307	4	-4 0 2	
2.284	1	-4 1 1	
2.188	14	0 4 0	Doubly indexed line.
2.188	14	4 0 0	Doubly indexed line.
2.154	<1	2 3 1	
2.094	5	3 2 1	
2.09	5	-1 4 1	
2.062	45	3 3 0	
1.998	1	-4 1 3	
1.982	3	1 4 1	
1.957	4	2 4 0	Doubly indexed line.
1.957	4	4 2 0	Doubly indexed line.
1.916	24	-2 0 4	
1.847	1	-5 1 2	Doubly indexed line.
1.847	1	4 1 1	Doubly indexed line.
1.836	3	-1 1 4	
1.828	2	-3 1 4	
1.801	2	-3 4 1	
1.759	<1	2 1 3	
1.727	2	-5 2 1	
1.716	10	5 1 0	

Experimental

Physical Properties

Calc. density	4.946 g/cm ³
Color	Yellow-green

Remarks

Remarks

Temperature

Pattern at 25 C.

Additional pattern

To replace 18-879 and 31-902.

Sample preparation

Stoichiometric amounts of NiO and \Mo O₃ were heated at 800 C for 2 hours, then ground and reheated at 800 C for 6 hours.

Sample source or locality

The sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA.

Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)

ANEXO C

En éste anexo se aborda el cálculo de energía de borde (E_g), a partir de los espectros de reflectancia difusa de UV-Vis obtenidos. Para calcular el valor de E_g , es necesario transformar el espectro obtenido en un gráfico que relaciona a la energía de borde (E_g) con respecto del producto al cuadrado de las funciones: $F(R)$, constante de Planck ($h=4.1357 \times 10^{-15}$ eV) y frecuencia (ν), donde:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{y} \quad E = h * \nu \quad c = \text{vel. luz} = 3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

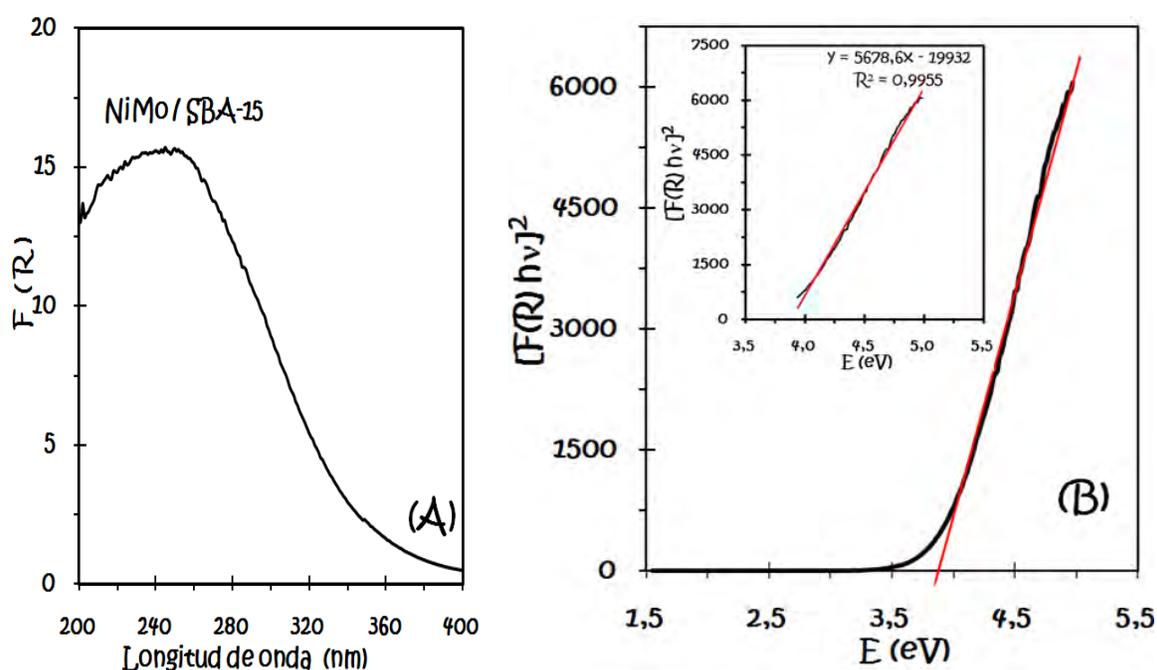


Figura 9.1 Para el catalizador NM/SBA-15 se muestra: **(A)** espectro de reflectancia difusa y **(B)** gráfico E_g vs $[F(R)hv]^2$.

La Figura 9.1 muestra en la sección (A) el espectro de reflectancia difusa obtenido para el catalizador de NM/SBA-15, que será ocupado en esta sección como ejemplo, mientras que en la sección (B) se observa el gráfico transformado del espectro, del que se utilizan la mayor cantidad de puntos para trazar una línea recta y conocer: su pendiente y la ordenada al origen. Con estos valores se calcula el valor de energía de borde, de la siguiente forma:

$$E_g = \frac{b}{m} = \frac{22053}{5678.6} = 3.88 \text{ eV}$$

Este procedimiento se utilizó para todos los catalizadores y soportes que presentaron espectro de reflectancia difusa y los resultados se reportan en la Tabla 5.5.

ANEXO D

En este anexo se muestra el cálculo del grado de reducción α , empleado para determinar la cantidad de especies reductibles de MoO_3 y NiO presentes en cada catalizador.

Las reacciones de reducción correspondientes a cada óxido en presencia de hidrógeno, se muestran en la sección 4.4.6, en donde se expone que para lograr una reducción completa de $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^0$ se requieren tres moles de hidrógeno, mientras que para el caso de la reducción del óxido de níquel se necesitan un mol de hidrógeno.

Considerando que la composición nominal de los catalizadores es de 12% de MoO_3 y 3% de NiO , se calcula la cantidad estequiométrica requerida para llevar a cabo la reducción de estas especies.

$$8.34 \times 10^{-4} \text{ mol MoO}_3 * \frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol MoO}_3} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

$$4.02 \times 10^{-4} \text{ mol NiO} * \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol NiO}} = 4.02 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

Por tanto, el consumo total de hidrógeno teórico es:

$$29.03 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2 * \frac{22\,400 \text{ mL H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 65.03 \text{ mL H}_2$$

Por otro lado, es necesario conocer la cantidad de hidrógeno consumido experimentalmente para cada catalizador, por lo que en la Figura 9.2 se muestra como ejemplo el termograma de reducción correspondiente al catalizador de NiMo soportado en TNT, en el que el área bajo la curva calculada representa la cantidad de hidrógeno consumido debido a la reducción de los óxidos de molibdeno y níquel presentes en el catalizador.

Finalmente, la expresión para determinar el grado de reducción α por gramo de catalizador, se muestra a continuación:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo de H}_2 \text{ exp. del catalizador} - \text{Consumo de H}_2 \text{ exp. del soporte}}{65.03 \text{ mL H}_2/\text{g}}$$

Este procedimiento se realizó para todos los catalizadores de NiMo sintetizados en este trabajo y para el soporte de TNT, que resultó ser el único soporte que presentó un perfil de reducción a temperatura programada. Los resultados de α obtenidos para cada catalizador se muestran en el Tabla 5.6.

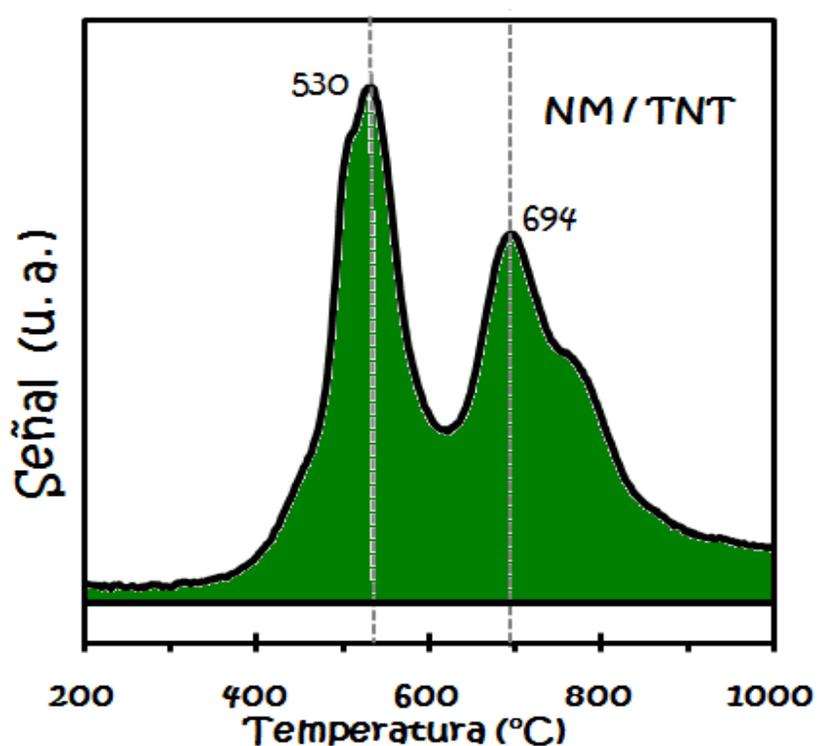


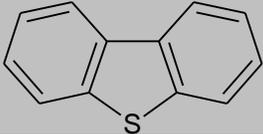
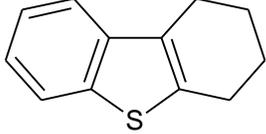
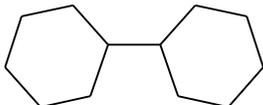
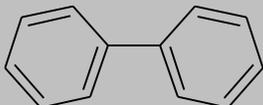
Figura 9.2 Termograma de reducción del catalizador de NM/TNT.

ANEXO E

En esta sección, se incluye un listado de los nombres y abreviaciones empleadas en este trabajo de los reactantes y productos involucrados en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

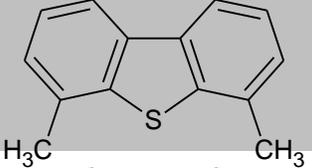
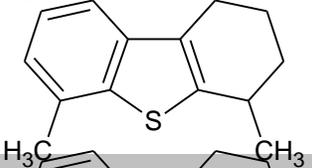
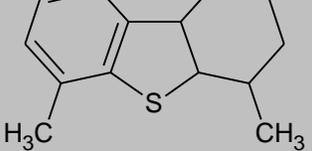
En la Tabla 9.2 se enlistan al reactante y los productos formados para las reacciones de HDS de DBT, donde el producto obtenido vía la ruta de DSD es el BF, mientras que el CHB es el producto formado a través de la ruta de HID.

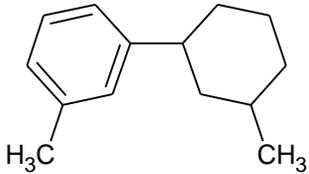
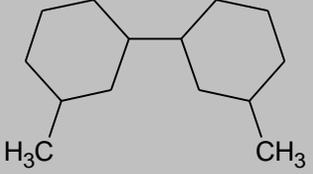
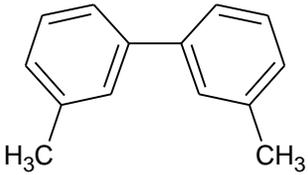
Tabla 9.2 Productos formados para la reacción de HDS de DBT.

Abreviación	Nombre	Molécula
DBT	Dibenzotiofeno	
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno	
CHB	Ciclohexilbenceno	
DCH	Diciclohexilo	
BF	Bifenilo	

Por otro lado, en la Tabla 9.3 se enlistan a los reactantes y productos formados para las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT, donde el DMDF corresponde al producto obtenido vía la ruta de DSD, mientras que el MCHT es el producto formado a través de la ruta de HID.

Tabla 9.3 Productos formados para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Abreviación	Nombre	Molécula
4,6 - DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno	
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno	
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno	

MCHT	Metilciclohexiltolueno	
DMDCH	Dimetildiciclohexilo	
DMDF	Dimetildifenilo	

ANEXO F

En esta sección se muestra el cálculo de la selectividad, vía la relación de productos formados durante la reacción de HDS. La formación de productos obtenidos con el catalizador NiMo/Ti-SBA-15 en las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT, se muestran en las Figuras 9.3 y 9.4, respectivamente.

Los productos formados a partir de la ruta de HID se muestran en las figuras con líneas continuas, mientras que para la ruta de DSD se ilustran con líneas semicontinuas. Las relaciones de productos fueron calculados al 50% y al 30% de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.

Por otro lado, los productos marcados con asterisco en las figuras representan aquellos que son empleados para el cálculo de relación de productos. Para el caso del DBT se utilizó la relación de BF y CHB, mientras que para el 4,6-DMDBT se utilizaron el DMDF y MCHT. El cálculo de selectividad se realizó con base a la ecuación 11:

$$\text{Selectividad} = \frac{\% \text{ producto formado por DSD}}{\% \text{ producto formado por HID}} = \frac{\text{BF ó DMDF}}{\text{CHB ó MCHT}} \quad (11)$$

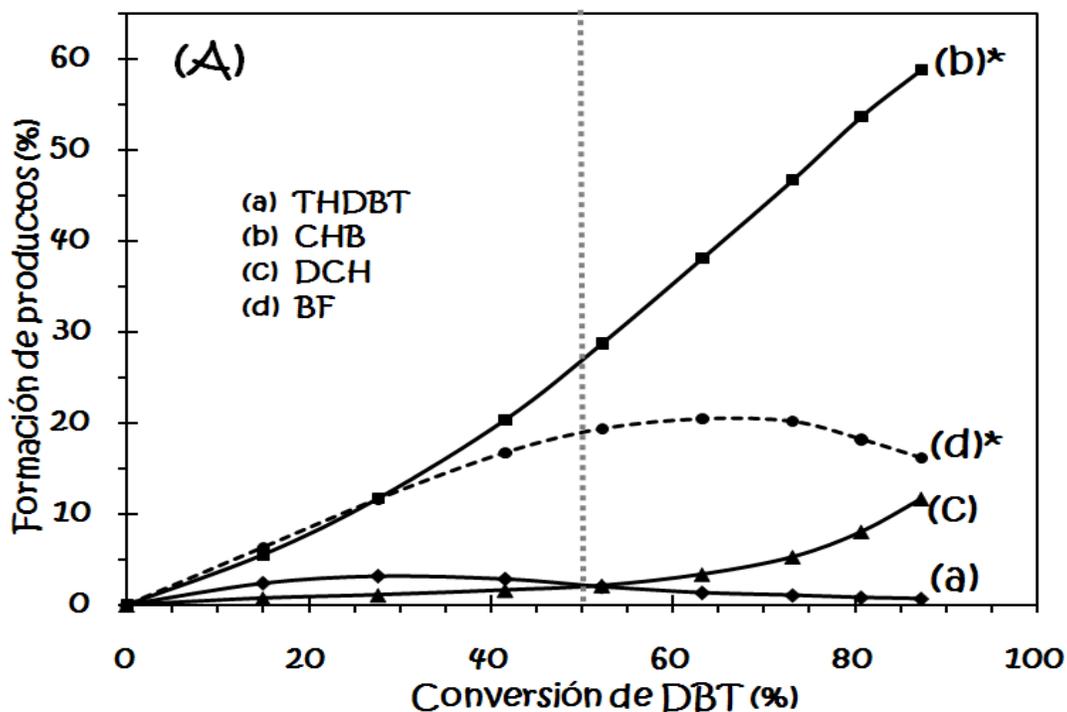


Figura 9.3 Gráfico de distribución de productos formados en HDS de DBT.

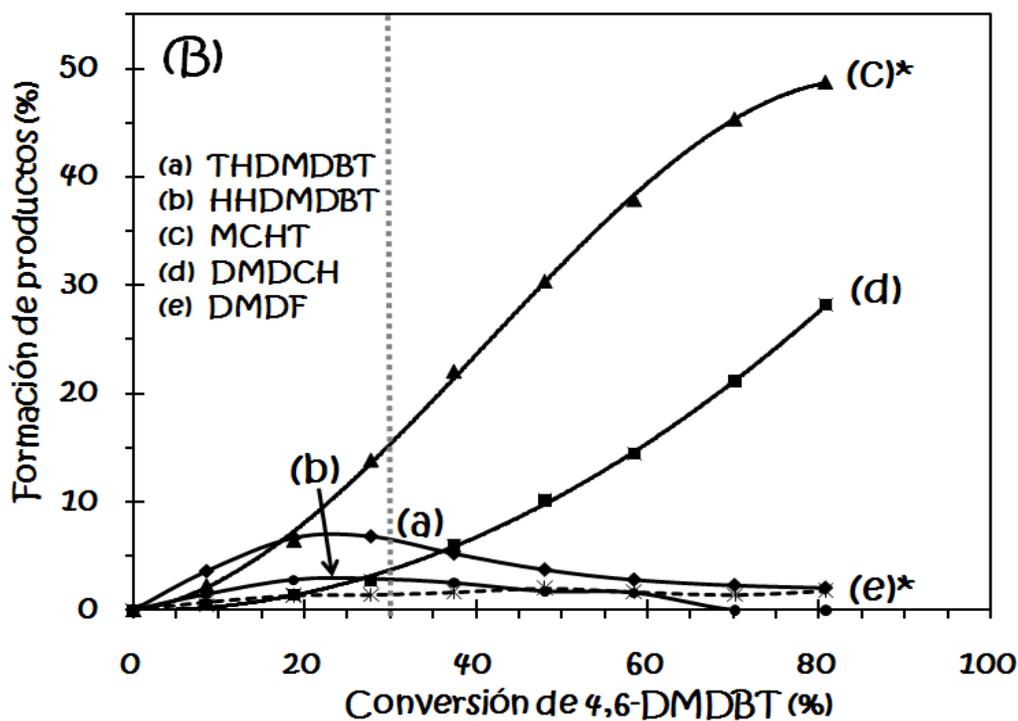


Figura 9.4 Gráfico de distribución de productos formados en HDS de 4,6-DMDBT.

El procedimiento se realizó para todos los catalizadores y los resultados se registraron en la Tabla 5.9.

ANEXO G

El cálculo de los coeficientes de rapidez de reacción fue llevado a cabo por el método de velocidades iniciales que se muestra en este anexo.

Empleando los valores de conversión (x) registrados experimentalmente para la HDS de DBT y 4,6-DMDBT en presencia de un catalizador sólido, se construye el gráfico $-\ln(1-x)$ vs t, que se muestra en la Figura 9.5 como ejemplo para el catalizador NiMoA/SM:

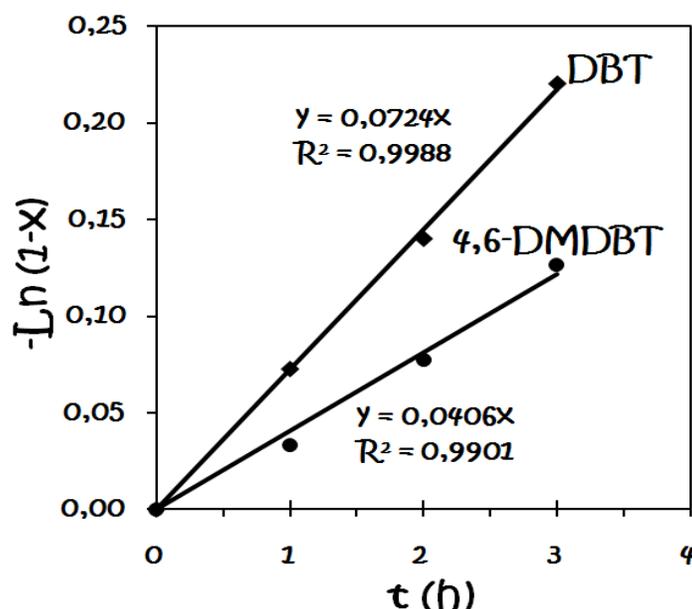


Figura 9.5 Gráfico correspondiente a una cinética de pseudo-primer orden para la reacción HDS de DBT y 4,6-DMDBT en presencia del catalizador NiMoA/SM.

Donde x corresponde a la conversión de DBT o 4,6-DMDBT a un tiempo determinado t. Se traza una línea recta sobre los puntos experimentales de conversión y se calcula la pendiente, que para este caso particular corresponde al valor del coeficiente de rapidez de reacción referente a una cinética de primer orden.

Posteriormente, este valor del coeficiente de rapidez de reacción debe ser normalizado con respecto al volumen (40 mL) y la cantidad de catalizador empleado (0.15 g) en cada reacción (ecuación 12).

$$k_1 = m \left[\frac{1}{s} \right] * 0.2667 \left[\frac{L}{g \text{ cat}} \right] \quad (12) \quad \text{donde } m = \text{pendiente}$$

Este procedimiento se repitió para cada catalizador y los valores calculados se muestran en la Tabla 5.12.