

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NiW-Ga_x CON
DIFERENTE ESTEQUIOMETRÍA SOBRE DIFERENTES SOPORTES**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

LUIS ALONSO ESCALANTE VALLE

TUTOR:

DRA. AMELIA OLIVAS SARABIA

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

COMITÉ TUTOR:

Dra. Amelia Olivas Sarabia	Centro de Nanociencias y Nanotecnología
Dr. Miguel Avalos Borja	Centro de Nanociencias y Nanotecnología
Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza	Universidad Autónoma de Baja California

JURADO:

Dr. Sergio Fuentes Moyado	Centro de Nanociencias y Nanotecnología
Dra. Amelia Olivas Sarabia	Centro de Nanociencias y Nanotecnología
Dr. Juan Cruz Reyes	Universidad Autónoma de Baja California
Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes	Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada
Dr. José Manuel Cornejo Bravo	Universidad Autónoma de Baja California

DEDICATORIA

*A mis padres, **María del Rosario Valle** y **José Alonso Escalante**,*

Por darme la vida, el amor, la educación y el apoyo para ser el ser humano que hoy soy.

*A mis hermanos, **Arnulfo** y **Lizbeth**,*

Por compartir juntos momentos y experiencias durante todo mi vida.

A mis amigos, que en todo momento han estado conmigo y han sido un impulso en mi vida

A todos ustedes, que siempre están en mi pensamiento, por más que busco no encuentro las palabras adecuadas que expresen lo especial que han hecho mi vida, solo y simplemente

GRACIAS !!!

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo recibido durante estos dos años, para lograr la realización de esta tesis.

Al CNyN por prestar sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

Un especial agradecimiento a la Dra. Amelia Olivas Sarabia, por sus consejos, por su paciencia y el apoyo brindado durante este tiempo de trabajo.

Agradezco al Dr. Miguel Avalos Borja y al Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza, miembros de mi comité tutorial por brindarme su ayuda para la realización de este trabajo.

Un agradecimiento a los miembros del comité evaluador, Dr. Sergio Fuentes Moyado, Dr. Juan Cruz Reyes, Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes y Dr. José Manuel Cornejo Bravo.

Mi agradecimiento a todos los técnicos y personas que laboran en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología – UNAM, por su apoyo y asistencia técnica en el desarrollo de este trabajo, a Dr. Eric Flores Aquino, Eloísa Aparicio Ceja, Israel Gradilla, Francisco Ruiz, Jaime Mendoza López, Margot Sainz Romero, Juan Peralta, Delia Rochin.

Resumen de la tesis que presenta Escalante Valle Luis Alonso, para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Ensenada, Baja California.

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NiW/Ga% CON DIFERENTE ESTEQUIOMETRÍA SOBRE DIFERENTES SOPORTES"

En el presente trabajo se realiza un estudio de los catalizadores a base de tungsteno promovidos por níquel, soportados en materiales mesoporosos de sílice como lo son: HMS-Ti, MCM-41, SBA-15 modificados con Ga. Los catalizadores se prueban en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

Actualmente, la remoción de azufre de los hidrocarburos del petróleo es la principal problemática a tratar en la industria de refinación. Debido a la contaminación atmosférica por SO_x la legislación ambiental se han modificado y el contenido de azufre en hidrocarburos que se pretende alcanzar es de 5 partes por millón. Para proponer una opción a éste problema, se sintetizaron los catalizadores NiW/Ga, donde el galio tiene cargas de 0, 1.5, 2.0 y 2.5% en peso soportado en materiales silíceos. La caracterización por SEM, HRTEM y XRD mostró que los soportes a) HMS-Ti, b) MCM-41, c) SBA-15 modificados con Ga no sufrieron alteraciones estructurales con la impregnación de éste. Todos los difractogramas de los soportes analizados mostraron patrones de difracción amorfos. Para los catalizadores se lograron ver señales de fases metálicas como WO_3 y NiO, para el galio no se observó ninguna fase. Por fisisorción de nitrógeno se comprobó que las áreas se redujeron en 18%, 65%, 66% y 66% para los catalizadores soportados en HMS-Ti, así como para los MCM-41 los valores fueron 26%, 38%, 54% y 61%, en los SBA-15 se registró una pérdida de 34%, 66%, 72% y 74% para las variantes de 0, 1.5, 2.0 y 2.5 % de Ga, respectivamente. Los resultados de UV-Vis mostraron que el contenido de Ga afecta la cantidad de especies de simetría tetraédrica u octaédrica. Por TGA se observó que los soportes son muy estables térmicamente con pérdidas de peso del 9%, 7% y 3% para HMS-Ti, MCM-41, SBA-15. Los catalizadores mostraron pérdidas en rangos similares siendo los catalizadores NiW/Ga_{2.5} los que más pérdidas registraron con 11%, 21% y 18% para HMS-Ti, MCM-41, SBA-15 respectivamente. Se determinó que los catalizadores con 1.5% en peso de Ga presentan mayor actividad catalítica con una conversión de DBT de 55%, 69% y 60% para los soportes HMS-Ti, MCM-41 y SBA-15. En conclusión se encontró que el catalizador NiW modificado con 1.5% en peso de Ga soportado en MCM-41 condujo actividades más altas en la reacción de HDS de DBT.

Palabras Clave: Hidrodesulfuración, materiales mesoporosos, síntesis.

ÍNDICE

	Página
DEDICATORIA -----	ii
AGRADECIMIENTOS -----	iii
RESUMEN-----	iv
ÍNDICE -----	v
LISTA DE FIGURAS-----	viii
LISTA DE TABLAS -----	x
CAPÍTULO I-----	1
INTRODUCCIÓN-----	1
CAPÍTULO II-----	4
ANTECEDENTES -----	4
2.1 Hidrotratamiento -----	4
2.2 Hidrodesulfuración (HDS)-----	5
2.3 Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT) -----	8
2.4 Constituyentes básicos de los catalizadores para hidrodesulfuración -----	9
2.4.1 Agente activo -----	9
2.4.2 Promotor-----	10
2.4.3 Soporte-----	10
2.5 Aditivos en catalizadores de hidrotratamiento -----	10
2.5.1 Aluminio y Titanio como aditivos-----	10
2.5.2 Titanio y Circonio como aditivos-----	11
2.5.6 Fósforo como aditivo-----	13
2.5.8 Galio como aditivo-----	14
2.6 Soportes para catalizadores de hidrodesulfuración -----	16
2.6.1 Materiales mesoestructurados silíceos -----	16
2.6.2 Materiales mesoestructurados MCM-41 -----	17
2.6.3 Materiales mesoestructurados HMS-----	19
2.6.4 Materiales mesoestructurados SBA-15 -----	20
2.7 Catalizadores de NiW en HDS -----	22

2.8 Hipótesis-----	25
2.9 Objetivos -----	25
2.9.1 General-----	25
2.9.2 Particulares-----	25
CAPÍTULO III-----	26
DESARROLLO EXPERIMENTAL-----	26
3.1 Síntesis de soportes -----	26
3.1.1 Soporte HMS-Ti-----	26
3.1.2 Soporte MCM-41 -----	27
3.1.3 Soporte SBA-15 -----	28
3.2 Impregnación de sales -----	29
3.2.1 Impregnación de galio-----	29
3.2.2 Impregnación de tungsteno y níquel -----	30
3.3 Técnicas de caracterización-----	32
3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)-----	32
3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) -----	33
3.3.3 Difracción de rayos X (XRD) -----	33
3.3.3.1 Ley de Bragg -----	34
3.3.3.2 Difractómetro de polvo -----	34
3.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (DRS) -----	35
3.3.5 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ -----	36
3.3.6 Análisis termo-gravimétrico (TGA) -----	39
3.3.8 Actividad catalítica -----	40
3.2.8.1 Activación de los catalizadores-----	40
3.3.8.2 Evaluación de las propiedades catalíticas -----	40
CAPÍTULO IV-----	42
RESULTADOS -----	42
4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) -----	42
4.2 Composición química de los materiales (EDS) -----	45
4.3 Microscopia electrónica de transmisión (HRTEM) -----	47
4.5 Difracción de rayos X (DRX) -----	52

4.6 Espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-visible (DRS) -----	56
4.7 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ -----	60
4.8 Análisis Termo-Gravimétrico (ATG) -----	66
4.9 Evaluación catalítica -----	70
4.9.1 Distribución de productos -----	71
4.9.2 Conversión de DBT para los catalizadores -----	74
CAPÍTULO V -----	78
DISCUSIÓN -----	78
CAPÍTULO VI -----	81
CONCLUSIONES -----	81
BIBLIOGRAFÍA -----	83
APÉNDICE -----	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema general del proceso de HDS	7
Figura 2: Esquema de ruta para la reacción de la HDS del DBT, donde R es un grupo alquilo o hidrógeno, utilizando un catalizador CoMo soportado en alúmina a 300°C y 103 atm.	8
Figura 3: Despliegue de un silicato en capas en torno a moléculas de surfactantes. (A) Intercambio iónico, (B) calcinación	17
Figura 4: Estructuras de materiales mesoporosos de la familia M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50	18
Figura 5: Formación de materiales mesoporosos mediante agentes directores de estructura: a) mecanismo de cristal líquido, b) mecanismo de cristal líquido cooperativo.	19
Figura 6: Representación del mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15.....	20
Figura 7: Estructura hexagonal del material SBA-15 en la orientación [100], donde d_p es el diámetro de poro y e es el espesor de pared.....	21
Figura 8: Representación esquemática de canales micro y mesoporosos que conforman el material SBA-15	22
Figura 9: Procedimiento de síntesis para soporte HMS-Ti.....	26
Figura 10: Procedimiento de síntesis para soporte MCM-41	27
Figura 11: Procedimiento esquemático de síntesis para soporte SBA-15	28
Figura 12: Esquema del procedimiento de impregnación de Ga por impregnación incipiente..	29
Figura 13: Esquema de síntesis de catalizadores por el método de impregnación sucesiva	30
Figura 14: Esquema de los ángulos de Bragg, condición de difracción de Bragg	34
Figura 15: Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.....	37
Figura 16: Cuatro tipos de histéresis presentes en las isotermas de adsorción-desorción.....	38
Figura 17: Micrografías de SEM para las muestras: a) Soporte HMS-Ti, b) NiW/HMS-Ti, c) NiW/Ga _{1,5} /HMS-Ti, d) NiW/Ga _{2,0} /HMS-Ti, e) NiW/Ga _{2,5} /HMS-Ti	42
Figura 18: Micrografías de SEM para las muestras: a) Soporte MCM-41, b) NiW/MCM-41, c) NiW/Ga _{1,5} /MCM-41, d) NiW/Ga _{2,0} /MCM-41, e) NiW/Ga _{2,5} /MCM-41	43
Figura 19: Micrografías de SEM para las muestras: a) Soporte SBA-15, b) NiW/SBA-15, c) NiW/Ga _{1,5} /SBA-15, d) NiW/Ga _{2,0} /SBA-15, e) NiW/Ga _{2,5} /SBA-15.....	44
Figura 20: Espectro de EDS de la muestra NiW/MCM-41	46
Figura 21: Micrografías de TEM para las muestras: a) Soporte HMS-Ti, b) NiW/HMS-Ti c) NiW/Ga _{1,5} /HMS-Ti, d) NiW/Ga _{2,0} /HMS-Ti, e) NiW/Ga _{2,5} /HMS-Ti	47
Figura 22: Distribución de tamaños de partículas en las muestras soportadas en HMS-Ti	48
Figura 23: Micrografías de TEM para las muestras: a) Soporte MCM-41, b) NiW/MCM-41 c) NiW/Ga _{1,5} /MCM-41, d) NiW/Ga _{2,0} /MCM-41, e) NiW/Ga _{2,5} /MCM-41	49
Figura 24: Distribución de tamaños de partículas en las muestras soportadas en MCM-41	50
Figura 25: Micrografías de TEM para las muestras: a) Soporte SBA-15, b) NiW/SBA-15 c) NiW/Ga _{1,5} /SBA-15, d) NiW/Ga _{2,0} /SBA-15, e) NiW/Ga _{2,5} /SBA-15.....	51
Figura 26: Distribución de tamaños de partículas en las muestras soportadas en SBA-15.....	52

Figura 27: Difractograma de rayos X para las muestras: a) Soporte HMS-Ti, b) NiW/HMS-Ti, c) NiW/Ga _{1.5} /HMS-Ti, d) NiW/Ga _{2.0} /HMS-Ti, e) NiW/Ga _{2.5} /HMS-Ti	53
Figura 28: Difractogramas de rayos X para las muestra: a) Soporte MCM-41, b) NiW/MCM-41, c) NiW/Ga _{1.5} /MCM-41, d) NiW/Ga _{2.0} /MCM-41, e) NiW/Ga _{2.5} /MCM-41	54
Figura 29: Difractogramas de rayos X para las muestras: a) Soporte SBA-15, b) NiW/SBA-15, c) NiW/Ga _{1.5} /SBA-15, d) NiW/Ga _{2.0} /SBA-15, e) NiW/Ga _{2.5} /SBA-15.....	55
Figura 30: Espectros de reflectancia difusa de: a) NiW/HMS-Ti, b) NiW/Ga _{1.5} /HMS-Ti, c) NiW/Ga _{2.0} /HMS-Ti, d) NiW/Ga _{2.5} /HMS-Ti	57
Figura 31: Espectros de reflectancia difusa de: a) NiW/MCM-41, b) NiW/Ga _{1.5} /MCM-41, c) NiW/Ga _{2.0} /MCM-41, d) NiW/Ga _{2.5} /MCM-41	58
Figura 32: Espectros de reflectancia difusa de: a) NiW/SBA-15, b) NiW/Ga _{1.5} /SBA-15, c) NiW/Ga _{2.0} /SBA-15, d) NiW/Ga _{2.5} /SBA-15	59
Figura 33: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondiente a los catalizadores soportados en HMS-Ti.....	62
Figura 34: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondiente a los catalizadores soportados en MCM-41	63
Figura 35: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondiente a los catalizadores soportados en SBA-15	65
Figura 36: Termogramas de: A) Soporte HMS-Ti, B) NiW/HMS-Ti, C) NiW/Ga _{1.5} /HMS-Ti, D) NiW/Ga _{2.0} /HMS-Ti, E) NiW/Ga _{2.5} /HMS-Ti.....	67
Figura 37: Termogramas de: A) soporte MCM-41, B) NiW/MCM-41, C) NiW/Ga _{1.5} /MCM-41, D) NiW/Ga _{2.0} /MCM-41, E) NiW/Ga _{2.5} /MCM-41	68
Figura 38: Termogramas de: A) Soporte SBA-15, B) NiW/SBA-15, C) NiW/Ga _{1.5} /SBA-15, D) NiW/Ga _{2.0} /SBA-15, E) NiW/Ga _{2.5} /SBA-15.....	70
Figura 39: Esquema de la ruta preferencial de los catalizadores probados para la reacción de HDS del DBT.....	72
Figura 40: Distribución de productos obtenidos en la reacción de HDS de DBT (6 h de reacción).....	73

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Finalidad de los hidrotratamientos en una refinería	4
Tabla 2: Características de crudos mexicanos	5
Tabla 3: Tipos de compuestos azufrados presentes en petróleo	6
Tabla 4: Nomenclatura y cargas de soportes con Ga como aditivo.....	29
Tabla 5: Nomenclatura teórica de catalizadores a utilizar para HDS de DBT	31
Tabla 6: Resultados del análisis químico elemental por EDS	46
Tabla 7: Propiedades texturales de los catalizadores.....	61
Tabla 8: Productos de DBT a 6 h de reacción	71
Tabla 9: Actividad catalítica de los catalizadores en 6 horas de reacción.....	75
Tabla 10: Relacion de selectividades S_{DSD}/S_{HID} en la transformación del DBT en 6 h de reacción	76

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El estudio del ambiente es cada vez más importante debido al deterioro de la calidad del aire que respiramos en estos últimos años. Se han tomado medidas estrictas a nivel mundial para controlar las emisiones de contaminantes atmosféricos, principalmente de los óxidos de azufre y nitrógeno (SO_x y NO_x) y de compuestos orgánicos volátiles tales como los aldehídos y los hidrocarburos aromáticos, los cuales pueden afectar considerablemente la salud^[1,2].

Los vehículos de autotransporte son una de las principales fuentes de contaminación atmosférica, debido a la emanación de gases contaminantes generados durante el proceso de combustión. Ante la existencia de esta problemática se han creado y modificado algunas legislaciones donde se establecen los límites máximos de agentes tóxicos permitidos en los combustibles. En estos últimos años los índices de contaminación aumentaron alarmantemente, por ello, países industrializados iniciaron restricciones sobre la calidad de hidrocarburos derivados del petróleo que se emiten a la atmósfera. Por ejemplo, en los años 90's la cantidad de azufre en combustibles permitida en países como Estados Unidos de América y otros tantos de Europa eran de 500 ppm (partes por millón). Para el 2010 en Europa el contenido de azufre en el diesel permitido era de 10 ppm. Y se pretende fijar el contenido en 5 ppm para los próximos años^[3].

Para alcanzar cifras tan bajas de azufre en combustibles, se ha estudiado el hidrotratamiento (HDT) en fracciones pesadas de petróleo ya que éste es uno de los procesos fundamentales en la industria de refinación. Éste proceso es referido a varios procesos catalíticos como lo son: hidrogenación, hidrodensificación, hidrodensificación e hidrodensificación, las cuales se abreviarán HID, HDN, HDO, HDM, HDS, respectivamente.

Los principales temas que han sido estudiados en HDS son: la naturaleza de las moléculas azufradas, mecanismos de desulfuración, condiciones de operación, naturaleza de los sitios activos, desempeño y funcionalidad de los catalizadores níquel-molibdeno (NiMo),

cobalto-molibdeno (CoMo) y níquel-tungsteno (NiW) en fase sulfuro, soportados sobre γ - Al_2O_3 o másicos. Sin embargo, estos catalizadores no son capaces de realizar la HDS de manera profunda. Por lo tanto, la industria de refinación tiene un gran reto para diseñar y emplear catalizadores más activos y de bajo costo, los cuales deberán ser capaces de eliminar azufre contenido en fracciones complejas de petróleo. Por lo que existe la necesidad de producir combustibles con menos contenido de azufre, obligando al desarrollo de catalizadores más activos, en lugar de usar condiciones más drásticas de operación (mayores temperaturas y presiones en los reactores) en los procesos de refinación. Razón por la cual, se buscan desarrollar nuevas formulaciones o métodos de preparación basados en nuevos precursores y/o soportes.

Por otro lado, tratando localmente este problema, el petróleo crudo mexicano tiene un alto contenido de azufre que es necesario reducir. Entre más eficientes sean los procesos de desulfuración mayor será el valor económico que éste pueda alcanzar. En México se producen en mayores cantidades tres tipos de petróleo, a los cuales se les ha llamado Maya, Istmo y Olmeca; ^[4] la cantidad de azufre varía según el origen del crudo, y para distinguir a los diferentes tipos de crudos se aplica una escala llamada °API (por sus siglas en inglés American Petroleum Institute), que es una medida de la densidad del crudo:

- Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso: Maya
- Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso: Istmo
- Súper ligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso: Olmeca

De los cuales el tipo de petróleo Maya constituye un 70% de la producción total, y es el de mayor contenido de azufre y moléculas más refractarias. El contenido máximo permitido en el diesel es de 15 ppm de azufre según la norma mexicana NOM-086-SEMARNAT publicada el 30 de enero del 2006^[5].

Por esta razón los procesos de refinación deben ser más eficientes para cumplir con las normas ambientales impuestas. Debido a la complejidad de los crudos mexicanos, la mejora de los catalizadores para el hidrotratamiento servirá para tratar con mayor independencia nuestros propios recursos. Se está proponiendo la explotación de yacimientos en aguas profundas, y el problema no solo radica en llegar a ellos y extraer el petróleo, sino también el

tratamiento posterior. Los procesos de refinación para esos crudos deberán efectuarse en condiciones más severas como alta temperatura y presión, para aumentar la cantidad de compuestos utilizables.

Para satisfacer las necesidades de la industria de refinación y calidad de los productos derivados del petróleo, y cumplir con las legislaciones ambientales impuestas, se deberán desarrollar nuevos catalizadores de hidroprocesamiento. Para lograr este objetivo se proponen tres líneas de investigación:

- a) Modificación de los catalizadores convencionales mediante la incorporación de aditivos adecuados, tales como Al, Zr, Ti, TiO_2 , P, F, etc.
- b) Sustitución o modificación del soporte usual de alúmina por otros soportes, como lo podrían ser materiales mesoporoso de sílice, TiO_2 , etc.
- c) Sulfuros metálicos con mayor actividad que los actuales de Mo y W.

Este trabajo propone el estudio de catalizadores de NiW con diferente estequiometría para HDS preparados sobre tres diferentes soportes de sílice (HMS-Ti, MCM-41, SBA-15) modificados con galio.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) tiene como objeto principal reducir y eliminar bajo presión de hidrógeno los compuestos que contienen: azufre (HDS), nitrógeno (HDN), oxígeno (HDO), aromáticos (HDA) y metales pesados (HDM) presentes en las fracciones del petróleo. Por ende, el HDT puede ser usado como un proceso preliminar o intermedio en la refinación ^[6]. Cada proceso de hidrotratamiento tiene diferentes condiciones de operación y catalizadores aptos para cada heteroátomo a tratar.

La clasificación de las fracciones pesadas de petróleo puede ser en función del tipo de compuestos a eliminar, lo cual se puede ver en la tabla 1 ^[7]. El HDT se puede clasificar en dos tipos: hidroconversión e hidropurificación, dependiendo el peso molecular promedio de la carga.

Tabla 1: Finalidad de los hidrotratamientos en una refinería ^[7]

Fracción	Aplicación de la función hidrogenante.
Nafta	Eliminación de azufre y nitrógeno
Queroseno	Eliminación de azufre, saturación de olefinas y aromáticos
Gasóleo	Eliminación de azufre y nitrógeno
Gasóleo de vacío	HDT para mejorar el rendimiento de la unidad y eliminación de azufre y nitrógeno
Aceites lubricantes	HDT para mejorar la viscosidad, color y estabilidad
Combustibles	HDT para reducir contenido de azufre y mejora de conversión de las fracciones de cargas pesadas

Adicionalmente, el HDT tiene como objeto eliminar impurezas de los combustibles que pueden ser venenos para los catalizadores. Las conversiones de las reacciones que se llevan a cabo en el HDT están próximas al 90%, siendo menores para las fracciones más pesadas lo que causa que la vida media del catalizador también sea más corta para estas últimas. De acuerdo al origen de la extracción del crudo su concentración de heteroátomos varía, por ejemplo el crudo Attaka (Indonesia) se caracteriza por contener bajas concentraciones de

azufre y nitrógeno, 0.07% y 0.10% en peso respectivamente, mientras que crudos como el Boscan (Venezuela) o el Athabasca (Canadá) tienen concentraciones más altas, mayor a 5% en peso de azufre y 5-7% en peso de nitrógeno.

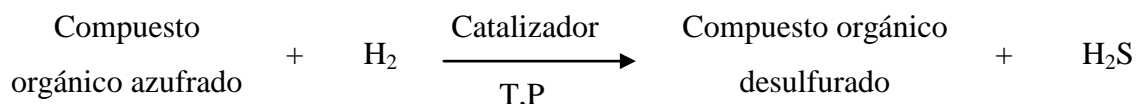
Como ya se mencionó, en México existen principalmente tres tipos de crudos: el Olmeca, el Maya y el Istmo. En la tabla 2 ^[7], se muestran las principales características de estos crudos.

Tabla 2: Características de crudos mexicanos ^[7]

Propiedades	Crudo Maya	Crudo Istmo	Crudo Olmeca
Peso específico 20/4 °C	0.92	0.85	0.82
Gravedad API	21.6	38.4	38.2
Azufre (% peso)	3.6	1.6	1
Nitrógeno (% peso)	0.33	0.145	0.078
Viscosidad cinemática a 21.1 °C	280	13.3	6
Cenizas (% peso)	0.051	0.025	0.017
Temperatura de escurrimiento (°C)	-27	-33	42
Carbón (% peso)	11.5	4.3	2.4
Metales Ni/V (ppm)	52/290	11/49	1/7

2.2 Hidrodesulfuración (HDS)


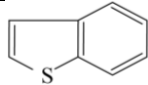
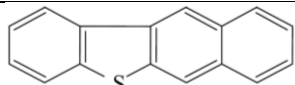
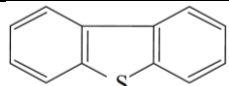
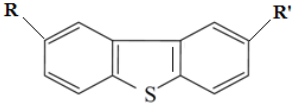
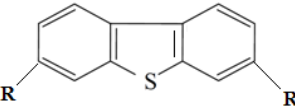
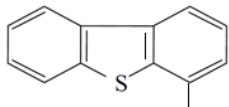
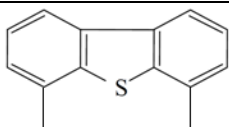
Como se ha mencionado, eliminar azufre es primordial para seguir cumpliendo los regímenes de los límites máximos permitidos de contaminantes en los combustibles para ello se hace uso de la hidrodesulfuración. La HDS es el proceso catalítico donde se hace reaccionar hidrógeno con las moléculas que contienen azufre para remover este elemento. Básicamente se lleva a cabo la siguiente reacción:



El ácido sulfhídrico se separa y generalmente se convierte en azufre elemental, para su manejo mediante el proceso Claus, obteniendo azufre y agua. La reactividad de los diferentes compuestos azufrados presentes en las cargas de compuestos derivados de petróleo varía según la tabla 3 ^[8], ordenados, de arriba hacia abajo, de mayor a menor velocidad de

hidrodesulfuración. Los tioles son los más reactivos, en contraste con los compuestos heterocíclicos que son sumamente refractarios.

Tabla 3: Tipos de compuestos azufrados presentes en petróleo ^[8]

Compuesto	Estructura
Tioles	RSH
Disulfuros	RSSR'
Sulfuros	RSR'
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Benzonaftotiofénicos	
Dibenzotiofeno	
2,8 Dialquil-dibenzotiofenos	
3,7, Dialquil-debenzotiofenos	
4 Alquil-dibenzotiofenos	
4,6 Dialquil-dibenzotiofenos	

En la HDS profunda, se analizan principalmente los compuestos heterocíclicos que son menos reactivos y más difíciles de transformar; como el dibenzotiofeno (DBT) ^[8]. El cual es considerado como una molécula modelo para los procesos por su dificultad de eliminar en las fracciones más pesadas del petróleo.

En cuanto al proceso de operación en una refinería, el petróleo es convertido en una gran variedad de productos mediante procesos físicos y químicos. Los procesos más importantes

presión y garantizar el flujo a través de las tuberías. La alquilación es un proceso de la combinación de una olefina con un hidrocarburo parafino o aromático, en presencia de un catalizador, para formar una isoparafina. En la etapa de reformación se mejora la calidad antidetonante de fracciones de la gasolina modificando la estructura molecular. El siguiente proceso es la isomerización en éste se altera el arreglo fundamental de los átomos de una molécula sin sustraer nada de la molécula original. TAME y MTBE son oxigenantes que se utilizan como aditivos para incrementar el octanaje en la gasolina.

2.3 Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT)

La reacción de HDS de DBT, fue reportada a principio de los años ochenta por Houalla y col^[10], tal y como se describe en la figura 2. Donde detallaron las vías de reacción utilizando un catalizador CoMoS/ γ -Al₂O₃ a 300°C y 102 atm. Esta red de reacción se lleva a cabo por dos vías, las cuales se conocen como hidrogenólisis ó desulfuración directa, DSD, e hidrogenación, HID. La desulfuración directa es la vía que aporta un 80% de la velocidad global de la HDS, además de que es tres veces más rápida que la vía de hidrogenación.

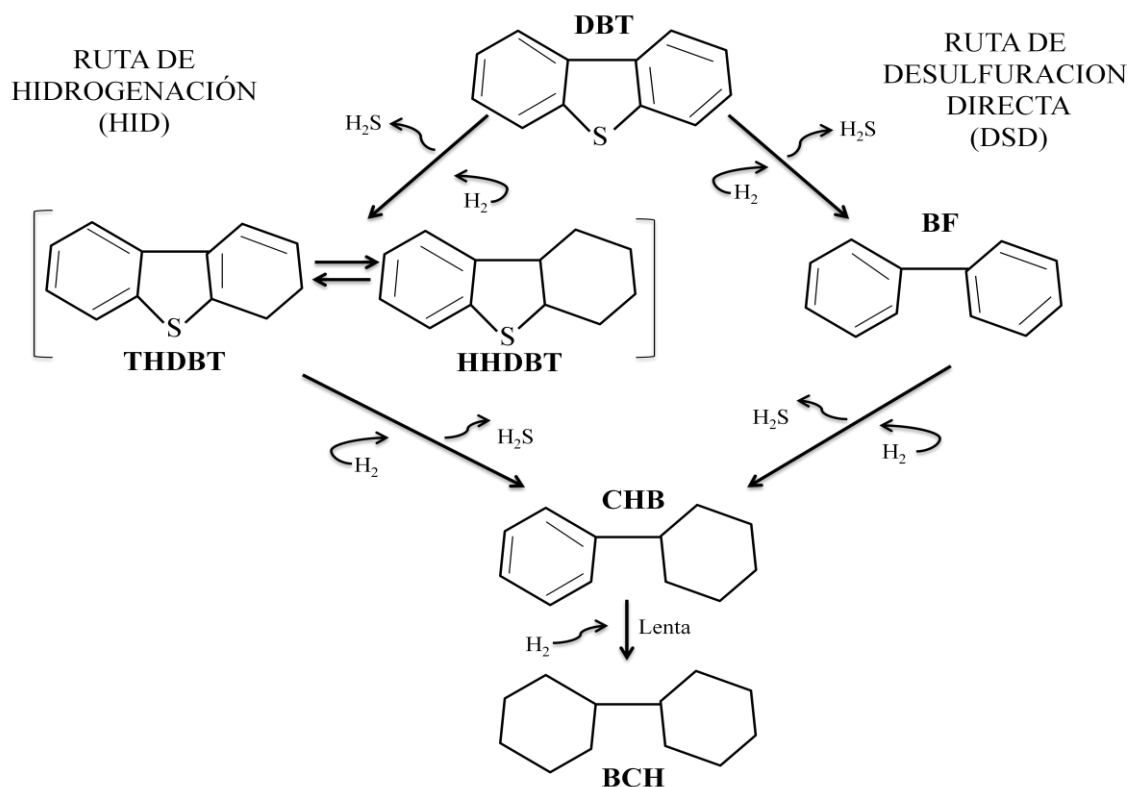


Figura 2: Esquema de ruta para la reacción de la HDS del DBT, donde R es un grupo alquilo o hidrógeno, utilizando un catalizador CoMo soportado en alúmina a 300°C y 103 atm.^[10]

En la primera (hidrogenólisis), la eliminación del átomo de azufre, se da de manera directa sin que ocurra forzosamente la hidrogenación total de uno de los anillos aromáticos que forman la molécula azufrada; en la segunda ruta (hidrogenación), antes de eliminarse el átomo de azufre, se lleva a cabo la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos y hasta entonces ocurre la eliminación del átomo de azufre.

Los productos (para el caso del DBT) de la hidrogenólisis tiene como producto principal el bifenilo (BF), que se hidrogena lentamente para el ciclohexilbenceno (CHB), por el contrario los productos de hidrogenación, son el 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), el 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), el ciclohexilbenceno (CHB), el cual, posteriormente se hidrogena para producir biciclohexil (BCH)^[10].

2.4 Constituyentes básicos de los catalizadores para hidrodesulfuración

Se ha definido a un catalizador como un compuesto que puede unirse químicamente a uno o más reactivos, para modificar la velocidad y la dirección de la reacción sin consumirse ni alterar el equilibrio de la reacción de manera significativa^[11]. Los catalizadores empleados para este tipo de reacciones están formados por varios componentes:

- a) Agente activo
- b) Promotor
- c) Soporte

2.4.1 Agente activo

El agente activo es propiamente la sustancia catalítica que produce la aceleración de una reacción química específica, es el componente principal del catalizador, debido a que es el responsable de la actividad catalítica es decir, aumenta la velocidad de reacción. Generalmente para el proceso de la reacción de HDS, la fase activa es el sulfuro de molibdeno (MoS_2) o el sulfuro de tungsteno (WS_2), los sitios activos son cationes de W o Mo en la superficie de los cristales de WS_2 o MoS_2 que tiene una vacancia de azufre, por lo que las moléculas de reactivo se adsorben en el catalizador y al reaccionar con H_2 se elimina azufre en forma de H_2S ^[11].

2.4.2 Promotor

Los promotores son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus principales cualidades, tales como actividad, selectividad y estabilidad del agente catalítico. El promotor está presente en muy pequeñas cantidades en comparación con el agente activo. Éstas especies son muy poco activas catalíticamente, pero adicionándolas al agente activo, aumentan significativamente la eficiencia de éste^[11].

2.4.3 Soporte

El soporte es un material inactivo en la reacción, posee gran área superficial, porosidad, y su función principal es extender el área del catalizador. Es por eso que el área superficial y la porosidad del soporte son factores fundamentales a la hora de ser seleccionados. Así, le proporcionan características potenciales a las fases activas lo cual da lugar a catalizadores más útiles para reacciones de HDS^[11].

En la búsqueda de catalizadores más eficientes para reacciones de HDS, se pueden mencionar los sistemas basados en nuevos tipos de soporte como alternativa a los catalizadores convencionales soportados sobre alúmina de CoMo y NiMo.

2.5 Aditivos en catalizadores de hidrotratamiento

Generalmente los aditivos en los catalizadores de HDT pretenden aumentar la dispersión de la fase activa, disminuir la interacción promotor-soporte e incrementar la interacción metal-promotor. A continuación se presentan algunos elementos que se agregaron a soportes mesoporosos con el carácter de aditivos con el objetivo de mejorar la actividad catalítica.

2.5.1 Aluminio y Titanio como aditivos

Uno de los trabajos presentados con este tipo de aditivos fue el de catalizadores NiW soportados sobre SBA-15 modificada con aluminio (Al)^[12]. Los autores encontraron que la incorporación de Al en el soporte mostraba una alta dispersión de la fase WS₂ dando lugar a la formación de sitios ácidos Brönsted, que a su vez incrementan la isomerización después de la desulfuración directa (ISOM-DSD) por la vía de reacción de HDS de 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). La actividad mejoró en un 91% para los catalizadores que

contenían Al en comparación con los catalizadores que no lo contenían. Concluyeron que incorporar aluminio al soporte conduce a un aumento en la actividad y también una disminución en la relación HID/DSD^[12].

Existen otros reportes donde se evaluó el efecto de la presencia de Al y titanio (Ti) en ambos catalizadores, NiMo/SBA-15 y NiW/SBA-15 para la reacción de HDS de DBT e hidrogenación de BF^[13]. Las muestras fueron caracterizadas físicoquímicamente. Los catalizadores con mayor cantidad de Ti mostraron mejor rendimiento catalítico en la reacción de hidrotratamiento, en comparación con las muestras que contienen Al. Los estudios revelaron que la presencia de iones de Ti mejora la dispersión de los componentes activos, y esta dispersión, está relacionada con la acidez de los soportes. Los catalizadores basados en W mostraron mayor actividad en las reacciones de hidrotratamiento que los catalizadores tradicionales basados en Mo^[13].

Los mismos elementos Al y Ti fueron utilizados con la intención de modificar la sílice mesoporosa tipo HMS^[14]. Los catalizadores se sintetizaron con una relación molar Si/Me (Me = Al o Ti) igual a 40, estos materiales fueron utilizados como soportes para preparar catalizadores NiMo y CoMo, los cuales fueron caracterizados físicoquímicamente y se probaron en la reacción HDS de DBT. Todos los catalizadores NiMo y CoMo en soportes Al-HMS y Ti-HMS mostraron actividad catalítica. Se encontraron dos interesantes correlaciones entre la estructura y coordinación química de los precursores de óxido compatibles y la actividad catalítica. Las diferencias observadas en el rendimiento del catalizador se atribuyen a la estructura del soporte y sus modificaciones así como a propiedades electrónicas específicas de la especie activa en la superficie. De los resultados encontrados, es posible optimizar la carga Al y Ti a una relación molar Si/Al o Ti = 0.40 para maximizar la actividad de la reacción de HDS de DBT^[14].

2.5.2 Titanio y Circonio como aditivos

Se reportaron estudios donde se evaluó el efecto de diferentes concentraciones de Ti implantadas en el soporte de sílice tipo HMS; los catalizadores fueron evaluados en la actividad catalítica de la reacción HDS de 4,6-DMDBT^[15]. Los materiales se caracterizaron por métodos físicoquímicos. Los autores reportaron que los catalizadores que contenían Ti

mostraron mayor actividad en comparación con la muestra CoMo/HMS libre de Ti. El catalizador más activo fue el que posee una proporción molar de Si/Ti de 40. Se encontró que la reacción de HDS de 4,6-DMDBT en el catalizador libre de Ti es selectivo hacia la ruta de desalquilación (DA). Los autores reportaron que después de la incorporación de Ti al material HMS, se produce una isomerización por el ácido adicional, seguido por HDS directa, el aumento en la actividad de la reacción de HDS de los catalizadores que contienen Ti con respecto a la muestra libre de Ti, fue atribuido a que existe mayor exposición de superficie de especies de CoS_2 y MoS_2 , así como sitios ácidos de Lewis y de Brönsted^[15].

Así mismo hay reportes donde se prepararon catalizadores NiMo(W) y CoMo(W) soportados en materiales mesoporosos tipo MCM-41 dopados con Circonio (Zr)^[16]. Para la evaluación de la actividad de estos materiales sulfurados se utilizó la reacción HDS de DBT. Los autores reportaron que los catalizadores promovidos por Ni muestran mejor rendimiento que los catalizadores promovidos por Co en la reacción de HDS de DBT. De igual manera los catalizadores promovidos por Ni fueron más selectivos hacia la hidrogenación para la transformación de DBT que los promovidos por Co que es por DSD. La selectividad observada para los productos en catalizadores promovidos con Ni es mayor que la encontrada en el catalizador de referencia NiW/ Al_2O_3 , esto debido a una mayor área superficial que colabora con la dispersión de especies de Zr y bajo apilamiento de las fases activas^[16].

Un estudio más muestra que la incorporación de Ti en material mesoporoso tipo HMS tiene un efecto positivo sobre la actividad de los catalizadores tipo CoMo en la reacción de HDS de DBT y de 4,6-DMDBT^[17]. Todos los catalizadores mostraron una mayor actividad en la reacción de HDS de DBT que en la de 4,6-DMDBT. Reportaron que la baja actividad observada en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT es causada por el impedimento estérico de los dos grupos alquilo en las posiciones 4 y 6. La reacción de HDS de DBT sobre catalizador libre de Ti procede exclusivamente por la vía de DSD. El catalizador con un Si/Ti = 40 (proporción molar) fue el más activo en el HDS de DBT. Un aumento en el contenido de Ti condujo a una disminución en la acidez de Brönsted y el área específica de los catalizadores, lo que implica una disminución en el carácter bifuncional de los catalizadores. Por espectroscopía Raman demostraron que la incorporación de Ti al material HMS conduce a una disminución en el grado de polimerización de especies de Mo, y esto implica una mayor

dispersión de MoS_2 . Reportaron que la reacciones de HDS en el catalizador libre de Ti procede exclusivamente por la vía de la desalquilación (DA). Con respecto a la muestra industrial, el catalizador con $\text{Si/Ti} = 40$ mostró menor actividad, así como una mayor selectividad hacia productos de ruta de isomerización ^[17].

2.5.6 Fósforo como aditivo

El fósforo (P) es el único aditivo que se ha utilizado industrialmente. En la actualidad existe una gran atención hacia los catalizadores que logran una HDS profunda y, a su vez, se espera que estos catalizadores sean resistentes y activos en presencia de compuestos aromáticos y nitrogenados.

En este sentido, se sintetizaron materiales mesoporosos tipo HMS-Ti los cuales fueron modificados con diferentes cantidades de P y utilizados como soporte para las fases tipo CoMo. Los catalizadores fueron caracterizados fisicoquímicamente y probados en la reacción de HDS de DBT. Su actividad fue comparada con la de un catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. La caracterización demostró que la presencia de P_2O_5 en la superficie del soporte no cambia su carácter mesoporoso, pero modifica sus propiedades superficiales. Además, datos de caracterización de los catalizadores en estado óxido demuestran que el ión fosfato (PO_4^{3-}) favorece la dispersión de las fases activas y aumenta la población de iones en coordinación octaédrica de Co^{2+} incorporado a especies de Mo. Se reportó que mejoró la actividad en la reacción de HDS al agregar fósforo, el cual alcanzó su máximo en un 0.64% de peso, concluyeron que este catalizador es 3.7 veces más activo que el comercial y 2.4 veces más activo que su contraparte libre de P ^[18].

Otros estudios con materiales tipo HMS-Ti modificados con P, para generar catalizadores $\text{NiMo}/(\text{P})\text{Ti-HMS}$ y $\text{NiW}/(\text{P})\text{Ti-HMS}$ fueron probados en la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de naftaleno. Los autores reportaron que la actividad en la hidrogenación de los catalizadores con base en W resultó ser superior a la de los catalizadores convencionales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ basados en W. Los catalizadores basados en molibdeno manifestaron poca hidrogenación y actividad. La mayor actividad catalítica de los catalizadores se atribuye al alto volumen de área y poro superficial del soporte, y concluyeron que los catalizadores NiW representan una mejor opción para la reacción de naftaleno ^[19].

Así mismo fueron reportados materiales mesoporosos tipo SBA-15 y SBA-16 modificados con fósforo, los cuales fueron utilizados como soportes de catalizadores tipo Co-Mo-W para reacciones de HDS de DBT. Los catalizadores sulfurados y frescos se caracterizaron fisicoquímicamente, los materiales en estado sulfuro fueron a 350°C y 3.1 MPa de presión total de H₂. Los autores reportaron que en términos de constantes de velocidad de reacción (*k*), los catalizadores CoMoW/SBA-15 y CoMoW/SBA-16 fueron más activos que un catalizador comercial CoMo/ γ -Al₂O₃. Concluyeron que el rendimiento mostrado de los catalizadores CoMoW/P-SBA-16 fue de una menor formación de coque que sus contrapartes basados en SBA-15^[21].

2.5.8 Galio como aditivo

De la investigación realizada y los reportes consultados existen pocos antecedentes que emplearan la adición de galio en materiales mesoporosos de sílice, además, son escasos los artículos relacionados con la adición de galio en catalizadores para HDS, la mayoría de los catalizadores que utilizan este elemento como aditivo o segundo promotor son materiales soportados en γ - Al₂O₃.

Uno de los pocos estudios que se han publicado es la síntesis de materiales mesoporosos con diferente relación Si/Ga, los catalizadores fueron sintetizados mediante el método sol-gel. Utilizando SBA-15 como soporte en una solución acuosa de Ga(NO₃)₃. Los materiales fueron caracterizados por medio de técnicas fisicoquímicas. Los autores reportaron que, dependiendo de la carga, las especies de Ga se impregnan mejor a la matriz de silicio en la SBA-15 o se introducen en los poros a través de una sustitución isomorfa, logrando así propiedades ácidas en el material. La actividad catalítica de los materiales Ga-SBA-15 fue evaluada en la acilación de Friedel-Crafts de anisol con cloruro de benzoilo y en la alquilación de benceno utilizando cloruro de bencilo como agente quelante. Los autores reportaron que existe una conversión completa de cloruro de bencilo con los materiales Ga-SBA-15 los cuales alcanzan 5% de selectividad hacia el difenilmetano después de 3 h de reacción. Las conclusiones indican que los materiales mesoporosos como Ga-SBA-15 se pueden utilizar como catalizadores ácidos versátiles y estables para las reacciones de Friedel-Crafts con un comportamiento adecuado^[20].

Existen en la bibliografía trabajos reportados para la reacción de HDS de DBT, en donde se investigó el efecto de la incorporación de galio en catalizadores no soportados de sulfuro de tungsteno (WS_2)^[21]. Los catalizadores Ga/WS_2 con cargas variables de galio (0.5-2.5% en peso). Las muestras fueron caracterizadas por una variedad de técnicas fisicoquímicas. Las técnicas revelaron que la adición de galio tiene un fuerte efecto sobre la morfología del sulfuro de tungsteno mediante la modificación de los sitios en la fase WS_2 y con ellos la acidez total del catalizador. La reacción de HDS de DBT (la cual se llevó a cabo a $320^\circ C$, y una presión de H_2 igual a 5.5 MPa), mostró que la reacción prefiere la vía de desulfuración directa. El catalizador $Ga_{1.5}/WS_2$ fue el más activo entre los catalizadores estudiados. Sobre la relación actividad-estructura, fue relacionado a una distribución homogénea de las especies de Ga en la superficie, se apreció una mayor cantidad de sitios ácidos en éste catalizador, la cual fue determinada por TPD- NH_3 ; así mismo, se reportó una mayor cantidad de "sitios borde" en las láminas de WS_2 los cuales fueron determinados por FTIR-CO. Para los catalizadores que contienen Ga, los autores reportaron que hubo un aumento en la transformación de DBT por vía HID, lo cual fue atribuido a la formación de nuevos CUS en la fase WS_2 , así como a un aumento en la acidez del catalizador. La acidez es un requisito clave que influye en el craqueó del DBT^[21].

Otro trabajo reportado fue la introducción de átomos de Ga en los microporos de la zeolita tipo Y, mediante una solución acuosa de galato de hexafluoro de amonio, para la HDS de tiofeno y 4,6-DMDBT. Encontraron que el parámetro de celda de $(Ga)AlY$ (nombre que se le dio a la zeolita) aumenta de 24.685 Å a 24.756 Å. Se calcularon las cargas de los átomos de S de tiofeno, 4,6-DMDBT y tetrahidrotiofeno (THT), mediante la teoría del uso funcional de la densidad (DFT), los cuales resultaron en -0.159, -0.214 y -0.298, respectivamente. Dando a entender que el enlace entre el sitio S-M de adsorción y tiofeno es mucho más débil que la existente entre el sitio de adsorción del THT y 4,6-DMDBT. Estos resultados indicaron que las interacciones de S-M entre los sitios de adsorción y el azufre desempeñan un papel importante en la desulfuración. La capacidad de adsorción del azufre fue 7.0, 14.4, y 17.5 mg de azufre/g de catalizador para los adsorbentes tiofeno, 4,6-DMDBT y THT, respectivamente^[22].

Otras investigaciones en soportes como $\gamma-Al_2O_3$ han sido reportadas, los autores impregnaron el soporte con Ga lo cual llevó a tener un mejor rendimiento en la reacción HDS

de 4,6-DMDBT comparado con materiales libres de Ga [23]. Un cambio en el promotor (Co^{2+} o Ni^{2+}) modifica la interacción con el soporte, lo cual es inducido por la afinidad del Ga por los sitios tetraédricos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, conduciendo a un aumento en la especie tipo octaédrica de Ni o Co. También reportaron que el Ga modifica la interacción de MoS_2 con el soporte, disminuyendo el número de enlaces Mo-O-Al y aumentando el apilamiento de las laminillas de MoS_2 . Las modificaciones al soporte con la impregnación de Ga conlleva a tener una mejora en cuanto a la actividad de los catalizadores NiMo y CoMo en la HDS de 4,6-DMDBT [23].

En otras publicaciones, se investigó la adición del Ga en $\text{W}/\text{Ga}_x\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la reacción HDS de DBT. Se modificó el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con la adición de Ga, antes de la impregnación de W. Los materiales se calcinaron a 723 K y se realizaron varios estudios a las muestras con Ga después de calcinarlas las cuales revelaron que el Ga tiene un efecto en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se descubrieron al menos dos especies GaAl_2O_3 y Ga_2O_3 . La espectroscopía Raman mostró que la incorporación de Ga tiene un fuerte efecto en la formación de especies WO_x en la superficie de los catalizadores, se encontró que la adición de Ga produce una mayor actividad en la reacción de HDS de DBT cuando el material tiene una proporción de 1.9% de Ga lo cual sugiere que especies más dispersas de W podrían ser responsables de las actividades más altas [24].

2.6 Soportes para catalizadores de hidrodesulfuración

Como ya se ha mencionado anteriormente el soporte es de gran importancia en los catalizadores para HDS, y cuanto más área superficial tenga dicho material más benéfico es para los catalizadores. También, es muy conocido que se han realizado muchos estudios sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, son pocos los estudios realizados de catalizadores para HDS sobre materiales mesoporosos, los cuales pueden presentar áreas superficiales tan grandes como $1200 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.6.1 Materiales mesoestructurados silíceos

Un material mesoestructurado es aquel que presenta una estructura mesoporosa altamente ordenada que da lugar a un tamaño de poro definido y elevado volumen de poro. Los

materiales silíceos son sistemas estudiados debido a su gran variedad de estructuras posible, preciso control de las reacciones de hidrólisis-condensación (debido a su baja reactividad), mejor estabilidad térmica que la obtenida con otras redes amorfas (no colapsa la estructura del material tras el tratamiento térmico) y excelentes cualidades para introducir funciones o moléculas orgánicas. Estos materiales presentan diámetros de poro elevados, de manera que desaparecen los problemas difusionales que pudieran existir con los materiales zeolíticos^[25].

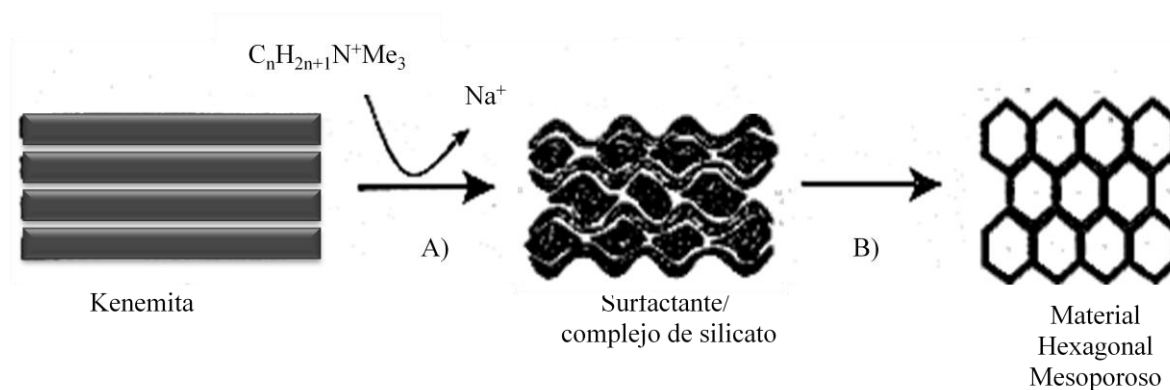


Figura 3: Despliegue de un silicato en capas en torno a moléculas de surfactantes. (A) Intercambio iónico, (B) calcinación^[25]

En 1990, se describió la síntesis de materiales mesoporosos con distribuciones de tamaño de poro estrechas y con grandes superficies específicas denominados FSM (Folded Sheet Mesoporous).^[25] Estos materiales se preparan mediante la intercalación de un surfactante de tipo alquiltrimetilamonio en el espacio interlaminar de un silicato hidratado en capas denominado Kanemita ($NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$), y la condensación del silicato a través de un proceso de intercalación (ver figura 3).

2.6.2 Materiales mesoestructurados MCM-41

En 1992, investigadores de Mobil Oil Company publicaron la síntesis de un grupo de materiales mesoporosos sintetizados también con surfactantes de tipo alquiltrimetilamonio, llamados M41S^[26]. Estos materiales se caracterizan también por tener distribuciones de tamaño de poro estrechas, entre 2 y 10 nm, grandes superficies específicas y exhiben paredes amorfas. Los principales grupos de esta familia son el MCM-41 (con estructura porosa hexagonal unidimensional), el MCM-48 (con estructura porosa cúbica tridimensional) y el MCM-50 (con estructura laminar inestable) cuyas estructuras se pueden observar en la figura 4.



Figura 4: Estructuras de materiales mesoporosos de la familia M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50 ^[26]

Estos materiales se diferencian de las zeolitas en el hecho de que las paredes de sus poros no son cristalinas, sino que están constituidas por sílice que no tiene orden a nivel atómico, por lo que el orden de estos materiales se encuentra relacionado con la disposición de los poros (ordenamiento mesoscópico). Las paredes de estos materiales se encuentran repletas de defectos estructurales procedentes de la hidrólisis de la fuente de sílice y su posterior condensación. Esta condensación no es completa de manera que quedan átomos de silicio unidos a grupos OH en las paredes. La formación de estos sólidos mesoporosos ordenados se produce por interacción en medio acuoso básico entre una fase micelar constituida por un agente tensoactivo o surfactante (en el caso de los materiales M41S, el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr)) y la fase inorgánica, que es esencialmente sílice altamente despolimerizada.

La síntesis de estos sólidos mesoporosos ordenados se lleva a cabo mediante interacción en medio acuoso entre una fase inorgánica (precursor silíceo) y otra orgánica de naturaleza micelar (agente director de la estructura). Esta fase orgánica está formada por agentes tensoactivos o surfactantes que se caracterizan por ser moléculas con carácter anfifílico, es decir, presentan un extremo polar hidrófilo y otro extremo apolar hidrófobo. En algunas ocasiones se puede dar la situación de tener más de un grupo polar en la denominada cabeza de la molécula de surfactante, o incluso de distinta naturaleza química.

Los agentes tensoactivos o surfactantes son los encargados de moldear la estructura porosa interna del material, ya que forman agregados micelares en disolución. El precursor silíceo una vez hidrolizado, condensa y polimeriza alrededor de dichos agregados. Al finalizar la condensación y una vez estabilizado el material, se elimina el surfactante mediante tratamiento térmico, para obtener un sólido mesoestructurado, donde el tipo de ordenamiento poroso

interno depende de las estructuras micelares formadas por el surfactante^[27]. La síntesis de los materiales mesoestructurados se ha postulado por diferentes vías, que se esquematizan en la figura 5^[26].

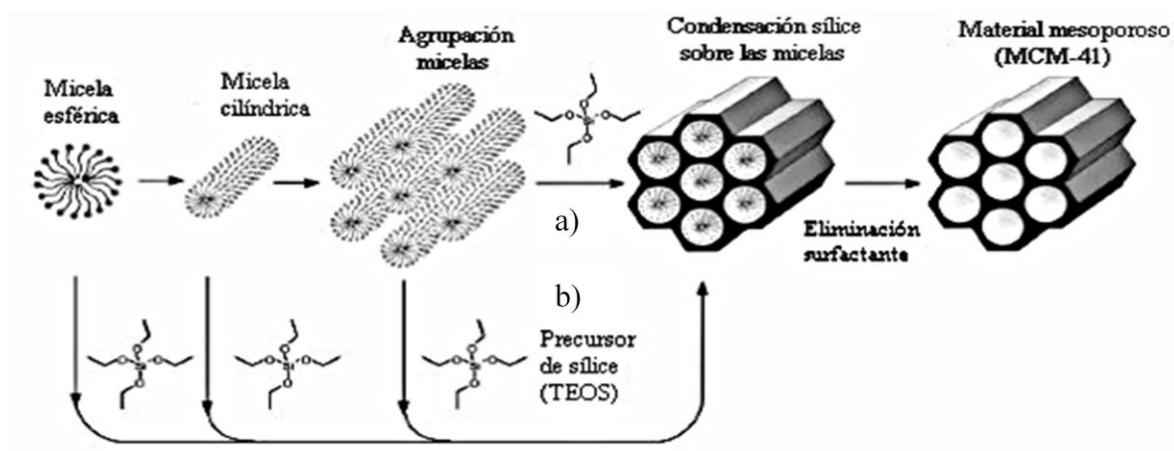


Figura 5: Formación de materiales mesoporosos mediante agentes directores de estructura: a) mecanismo de cristal líquido, b) mecanismo de cristal líquido cooperativo^[26]

2.6.3 Materiales mesoestructurados HMS

Dentro del grupo de los materiales mesoporosos sintetizados vía surfactantes no iónicos, en 1995 aparecían las estructuras silíceas mesoporosas HMS. Estos materiales se caracterizan por presentar bajos grados de ordenamiento a nivel de los mesoporos, por lo que se les atribuye una geometría hexagonal desordenada^[28].

La síntesis de este tipo de materiales se lleva a cabo a partir de moléculas de surfactante neutras, como son las alquilaminas primarias, y un precursor silíceo no ionizado, que se agregan lentamente. Esto es debido a que los puentes de hidrógeno que se producen entre los grupos silanol del precursor y los pares de electrones no apareados de los grupos amino del surfactante, interfieren en la disposición inicial del complejo surfactante-precursor, y facilitan la agrupación en forma de micelas tipo “gusano”. La posterior hidrólisis y condensación de los grupos silanol sobre las micelas, dan lugar a un cierto grado de empaquetamiento hexagonal^[29]. Debido a la ausencia de interacciones electrostáticas en la formación de este tipo de materiales, el surfactante puede ser eliminado con gran facilidad sin dañar la estructura del material.

Este tipo de materiales presentan características parecidas a los materiales tipo MCM-41 como pueden ser superficies específicas similares (1000-1200 m²/g) y diámetros de poro

parecidos. Sin embargo, debido al mecanismo de síntesis de los materiales HMS, éstos presentan mayores espesores de pared comparados con los materiales MCM-41 (1.7-3.0 nm en los materiales tipo HMS mientras que en los materiales tipo MCM-41 es de 1.2-1.5 nm). Esto hace que su comportamiento térmico e hidrotérmico se vea mejorado ^[30].

2.6.4 Materiales mesoestructurados SBA-15

Seis años después del descubrimiento de los materiales tipo M41S, investigadores de la universidad de California en Santa Bárbara ^[31] anunciaron la síntesis de otra familia de materiales mesoestructurados con tamaños de poro mayores entre los que destaca el material SBA-15.

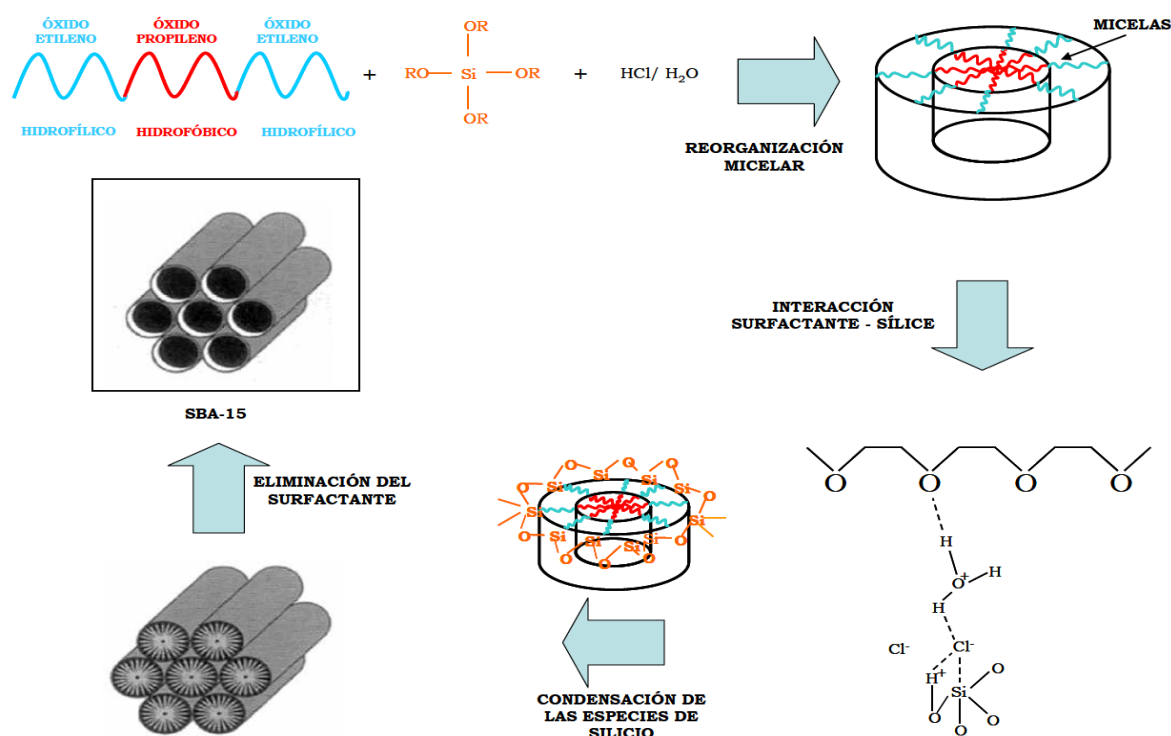


Figura 6: Representación del mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15 ^[31]

El material mesoestructurado SBA-15 es un material altamente ordenado, obtenido a partir de surfactantes no iónicos como directores de estructura, concretamente un copolímero tribloque poli (óxido de etileno)-bloque-poli(óxido de propileno)-bloque-poli(óxido de etileno) denominado pluronic (P123), en condiciones de reacción fuertemente ácidas. Esto hace que se produzca una doble capa de enlaces de hidrógeno entre el precursor silíceo protonado (I⁺), el

contraión (Cl^-), los átomos de hidrógeno del catión hidronio y los átomos de oxígeno del surfactante. El mecanismo de formación se puede observar en la figura 6.

Posteriormente se somete a calcinación para eliminar el surfactante, se obtiene un material con una estructura mesoporosa hexagonal, como se puede apreciar en la figura 7, con grandes espaciados de 7.5 a 32 nm entre la familia de planos (100), tamaños de poro entre 4.6 y 30 nm, superficies específicas en torno a los $700 \text{ m}^2/\text{g}$, volúmenes de poro de hasta $2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ y espesores de la pared de sílice de entre 3.1 y 6.4 nm. Como se observa, la estructura del material SBA-15 es equivalente en simetría a la de la MCM-41. Sin embargo, el material SBA-15 presenta espesores de pared mayores derivados del empleo de agentes directores de la estructura no iónicos, por lo que ofrece mayor estabilidad térmica e hidrotérmica. Además, la eliminación del surfactante para crear la estructura porosa es más fácil en el caso de la SBA-15 comparado con los materiales tipo M41S, debido a que estos últimos se sintetizan a partir de surfactantes iónicos, por lo que las interacciones entre las moléculas del surfactante y las del precursor inorgánico son mucho más fuertes, lo que hace más difícil la eliminación de dicho surfactante.

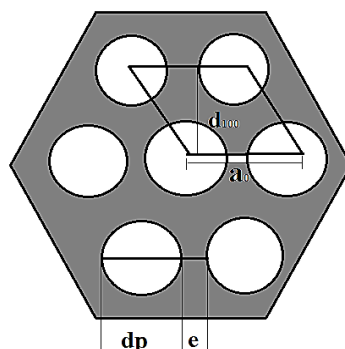


Figura 7: Estructura hexagonal del material SBA-15 en la orientación [100], donde d_p es el diámetro de poro y e es el espesor de pared ^[32]

Por otro lado, la estructura del material SBA-15 presenta microporos que interconectan los mesoporos. La formación de estos microporos se debe al carácter hidrofílico de las cadenas de los grupos óxido de etileno, que quedan atrapadas entre las paredes silíceas en el proceso de condensación de las especies de sílice^[32]. Al eliminar el surfactante se genera una microporosidad adicional en las paredes del material, esto se puede observar en la figura 8.



Figura 8: Representación esquemática de canales micro y mesoporosos que conforman el material SBA-15^[32]

2.7 Catalizadores de NiW en HDS

Se sabe que catalizadores basados en NiW bajo condiciones severas de presión y temperatura presentan algunas ventajas en la conversión de DBT, debido a su mayor capacidad de hidrogenación en comparación con sus análogos NiMo o CoMo. Además de las razones de costo, uno de los inconvenientes para el uso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte de catalizadores basados en W en procesos de HDS, es el hecho de que sus precursores de óxido son más difíciles de convertir a la especie de sulfuro activo que los análogos correspondientes basados en Mo. Este comportamiento es una consecuencia de dos factores principales; los enlaces básicamente fuertes W-O en óxidos de tungsteno, que son difíciles de romper para formar los sulfuros correspondientes a temperaturas por debajo de los 400°C y una fuerte interacción de los óxidos de tungsteno con el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ través de enlaces W-O-Al, que hace aún más difícil de sulfurar estas especies^[33].

Por lo anterior se han estudiado alternativas en cuanto al soporte para este tipo de catalizadores. En recientes trabajos, fueron estudiados catalizadores de NiW soportados en SBA-15, los resultados muestran que existe la formación de especies WO_x susceptibles a reducirse en temperaturas más bajas (300°C) que las que presentan sus análogos MoO_x (400°C) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, esto provocó un aumento de la actividad en la reacción de HDS de DBT, se tiene conocimiento que la baja densidad de grupos OH en superficie de sílice conduce a interacciones débiles entre sílice y especies W. Se comprobó que las conversiones de DBT obtenidas sobre los catalizadores sulfurados NiW/SBA-15, donde la sílice es modificada con Al, Ti y/o Zr, primeramente se transforma en bifenilo y prácticamente no hay transformación de ciclohexilbenzeno; por lo tanto los principales productos desulfurados obtenidos en cada ruta (ciclohexilbenzeno/bifenilo, respectivamente) muestran que para todos los catalizadores de estudio, la ruta preferencial es DSD^[33]. Los autores observaron que, en el

caso del catalizador NiW/Al-SBA-15, se formaban nuevos productos en la reacción como biciclohexil sobre los sitios ácidos de las de la sílice modificada con Al. Los rendimientos de los catalizadores sulfurados NiW/Ti-SBA-15 y NiW/Zr-SBA-15 en la reacción de HDS de DBT deben estar relacionados con los resultados obtenidos por HRTEM, que muestran una buena dispersión de especies metálicas en estado de óxido del catalizador que conduce a una mejor dispersión de fases activas, lo cual se sabe que es una condición necesaria para la creación de una mayor cantidad de sitios activos que lleva a mejorar la actividad catalítica^[33].

Se reportó un estudio el cual se centró en la síntesis de catalizadores NiMo y NiW soportados en Ti-MCM-41^[34]. Se realizó la sustitución de Si por Ti, lo cual puede mejorar la estabilidad estructural de estos soportes, las muestras se caracterizaron por métodos fisicoquímicos, realizándose un estudio del comportamiento catalítico de los catalizadores sulfurados NiMo/Ti-MCM-41 y NiW/Ti-MCM-41, utilizando una reacción de HDS de tiofeno como una reacción modelo. Por XRD se verificaron la simetría hexagonal de los arreglos de los poros de la MCM-41. Se observaron cambios después de agregar Ti hasta una relación Si/Ti igual a 80/20 (% en peso). Sin embargo, reportaron que en una concentración superior de Ti, se produce una pérdida parcial de la ordenación de los poros. Concluyeron que este último efecto no puede atribuirse al desequilibrio de carga asociado a la sílice en coordinación tetraédrica sustituido por especies Ti ($\text{Si}^{4+}\text{O}_4^{2-}$ por $\text{Ti}^{4+}\text{O}_4^{2-}$) sino a efectos de polarizado local derivados de las diferencias de las configuraciones de enlace de SiO_2 y TiO_2 , electrones externos y diferencias de radios iónicos covalentes, es decir, $r_{\text{Ti(IV)}} = 1.36 \text{ \AA}$ para el enlace sp^3d^2 de Ti de configuración octaédrica y $r_{\text{Si(IV)}} = 1.17 \text{ \AA}$ para el sp^3 de Si de configuración tetraédrica. También se observaron pequeñas diferencias de electronegatividad (x) entre Ti y Si, por ejemplo, $x_{\text{Ti}} = 1.5$ y $x_{\text{Si}} = 1.8$. Esto los llevó a concluir que las propiedades electrónicas de la superficie de Ti-MCM-41 podrían ser diferentes respecto a los materiales originales de MCM-41. Por otro lado, las propiedades de texturas, es decir, área de superficie (S_{BET}), promedio del diámetro de poro (D_p) y total de volumen de poro (V_p), disminuyó alrededor del 10% con la concentración de Ti y metales (Ni, Mo, W). Además el injerto de Ti (IV) pareció mejorar la resistencia hidrotérmica de los sólidos, de unos 500°C (en 100% H_2O vapor) hasta 600°C para el material Ti-MCM-41, de la misma manera, el espesor de la pared de los materiales Ti-MCM-41 aumentaron con Ti (IV), por lo tanto, aumentó aún más su estabilidad estructural. La resistencia térmica adicional puede surgir desde la parte inferior de la velocidad

de hidrólisis en los enlaces -O-Ti-O- con respecto a los enlaces -O-Si-O-. La actividad catalítica más alta para la reacción de HDS de tiofeno correspondió a catalizadores NiMo/Ti-MCM-41 y NiW/Ti-MCM-41, con una conversión total aproximada al 24%. El efecto promocional de Ti (IV) mejora la conversión de tiofeno. Sin embargo, la alta conversión mostrada por catalizadores no hace una correlación con los sitios activos superficiales y su distribución parece jugar un papel importante en mejorar la HDS de moléculas complejas, lo que hace la diferencia con respecto a soportes convencionales como γ -Al₂O₃^[34].

Otra investigación de catalizadores NiW es realizada en materiales tipo HMS aquí los autores estudiaron la actividad catalítica de catalizadores NiMo/Ti-HMS y NiW/Ti-HMS con la adición de P como un segundo promotor en la reacción de hidrogenación de naftaleno^[35]. La caracterización por S_{BET} mostró un área específica aproximada de 890 m²/g, el promedio de diámetro de poro es 64 Å y el promedio de volumen de poro es 1.44 cm³/g. La adición de 2% en peso de P₂O₅ causa una disminución en el área superficial del soporte de aproximadamente 50 m²/g y el diámetro de poro promedio a 62 Å. Esta disminución probablemente es causada por la interacción entre la molécula del ácido fosfórico y la cobertura de la superficie después del procedimiento de calcinación. Todos los materiales muestran una actividad alta en hidrogenación. Los catalizadores NiW soportados en Ti-HMS demostraron mejor actividad de hidrogenación que los catalizadores convencionales soportados en γ -Al₂O₃, lo cual se atribuyó a la gran área superficial del soporte HMS-Ti, sus grandes diámetro y volumen de poro, que permitieron preparar catalizadores con alta dispersión y mejor acceso a las moléculas grandes que reaccionan en los poros. En conclusión estos autores reportaron que los materiales mesoporosos Ti-HMS utilizados como soporte de catalizadores NiMo y NiW permite preparar catalizadores altamente activos en hidrogenación, con una mejor actividad y selectividad en la reacción de hidrogenación de naftaleno comparados con catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ convencional^[35].

A partir de todos estos puntos descritos anteriormente podemos plantear nuestros objetivos que serán simples pero con amplias perspectivas de aportar elementos para desarrollar catalizadores más activos y, sobre todo, conservando las propiedades físicas de un catalizador típico industrial (NiMo, CoMo o NiW) que puedan ser aprovechadas en las unidades de hidrotreatmento actuales.

2.8 Hipótesis

Si se modifican las propiedades de HMS-Ti, MCM-41 y SBA-15 con diferentes cantidades de Ga como 1.5, 2.0 y 2.5% en peso es posible un efecto sobre la dispersión, estructura y actividad de los catalizadores de NiW.

2.9 Objetivos

2.9.1 General

Evaluar el efecto del soporte conteniendo galio en catalizadores de NiW para la reacción de HDS de DBT.

2.9.2 Particulares

- Sintetizar los materiales mesoporosos HMS-Ti, MCM-41 y SBA-15 por el método sol-gel.
- Preparar los catalizadores NiW/Ga_%/HMS-Ti, NiW/Ga_%/MCM-41, NiW/Ga_%/SBA-15 por el método de impregnación incipiente.
- Investigar los sistemas mediante técnicas de caracterización como XRD, BET, UV-visible, TEM y TGA. La decisión de aplicar todas estas técnicas sobre determinados catalizadores estará en función de los resultados catalíticos en las reacciones de HDS.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores NiW/Ga_%/HMS-Ti, NiW/Ga_%/MCM-41, NiW/Ga_%/SBA-15, en la reacción de HDS del DBT.
- Discutir los hallazgos de cada sistema y vincular los resultados de caracterización con los de actividad catalítica para así concebir una idea general que intente describir el efecto del galio.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se prepararon catalizadores NiW soportados en materiales mesoporosos como lo son HMS-Ti, MCM-41, SBA-15 con Ga como segundo promotor mediante impregnación de llenado de poro con soluciones acuosas. El resultado fueron los siguientes materiales, los cuales se nombraron: NiW/HMS-Ti, NiW/MCM-41, NiW/SBA-15, NiW/Ga_x/HMS-Ti, NiW/Ga_x/MCM-41, NiW/Ga_x/SBA-15, donde, X = 1.5, 2.0, 2.5% en peso, respectivamente, los catalizadores se modificaron siguiendo el protocolo que a continuación se presenta.

3.1 Síntesis de soportes

3.1.1 Soporte HMS-Ti

El material mesoporoso tipo HMS-Ti fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito en la literatura^[36].

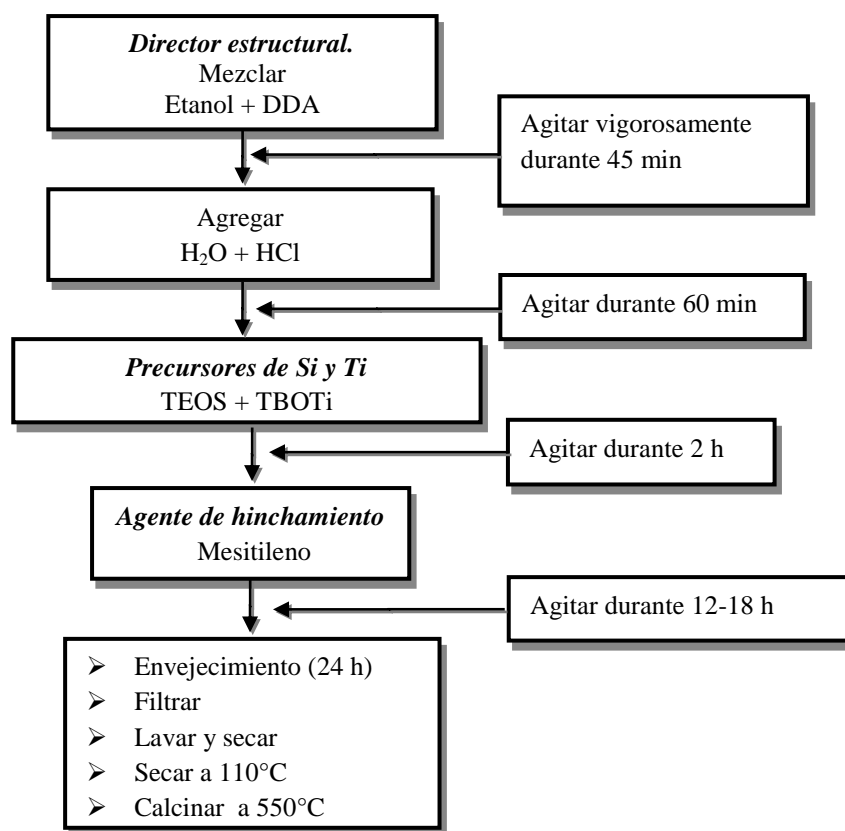


Figura 9: Procedimiento de síntesis para soporte HMS-Ti

Se utilizó dodecilamina (DDA, $C_{12}H_{25}NH_2$ Aldrich 98%), como agente director de la estructura, como fuente de titanio se utilizó tetrabutylortotitanato (TBOTi, Aldrich, 99%) como fuente de silicio se utilizó tetraortosilicato (TEOS, Aldrich, 99.99%), y con el objetivo de incrementar el diámetro de poro se adicionó mesetileno (1,3,5- Trimetilbenceno C_9H_{12} , Aldrich 98%). El cual actúa como agente de hinchamiento y fue propuesto por primera vez por Kresge y colaboradores. [37] El material HMS-Ti se sintetizó con una relación molar de Si/Ti=40, obteniendo 5 gramos de soporte por lote de reacción, los productos de la reacción se filtraron, se lavaron con agua destilada y se dejaron reposar a temperatura ambiente por 24 h, seguido de un secado en aire por 2.5 h a $120^\circ C$. Finalmente las muestras se calcinaron a $550^\circ C$ durante 4 h en aire con una rampa de calentamiento de $2^\circ C/min$. El procedimiento se describe en la figura 9.

3.1.2 Soporte MCM-41

Se preparó el material MCM-41 utilizando como agente director bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr), solución al 25% en peso de $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$ de Aldrich, el cual tiene como función dar origen a las micelas que servirán de plantilla para la formación del material mesoporoso.

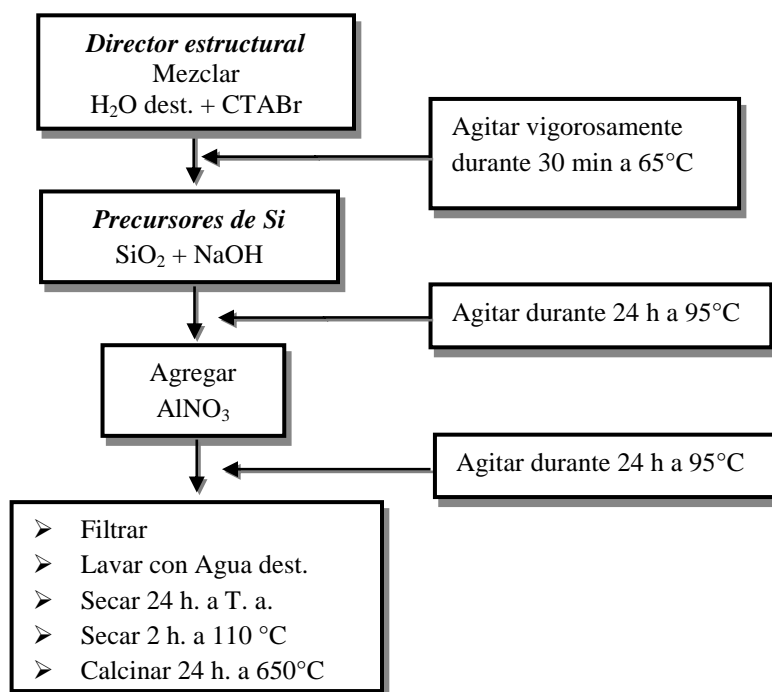


Figura 10: Procedimiento de síntesis para soporte MCM-41

La síntesis de MCM-41 fue preparada por primera vez por Beck y col. [38], y siguiendo el mismo procedimiento se prepararon nuestras muestras. Se empleó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) el cual se diluyó con agua destilada, para posteriormente adicionársele Sílice coloidal (LUDOX), solución al 40% en peso de SiO_2 de aldrich, seguido de la adición de hidróxido de sodio, posteriormente se adicionó nitrato de aluminio. El material se lavó con agua desionizada y se calcinó a 650°C por 24 h. El procedimiento se describe en la figura 10.

3.1.3 Soporte SBA-15

La síntesis del soporte SBA-15 (ver figura 11) fue realizado de la misma manera que establecieron Zhao y col. [31]

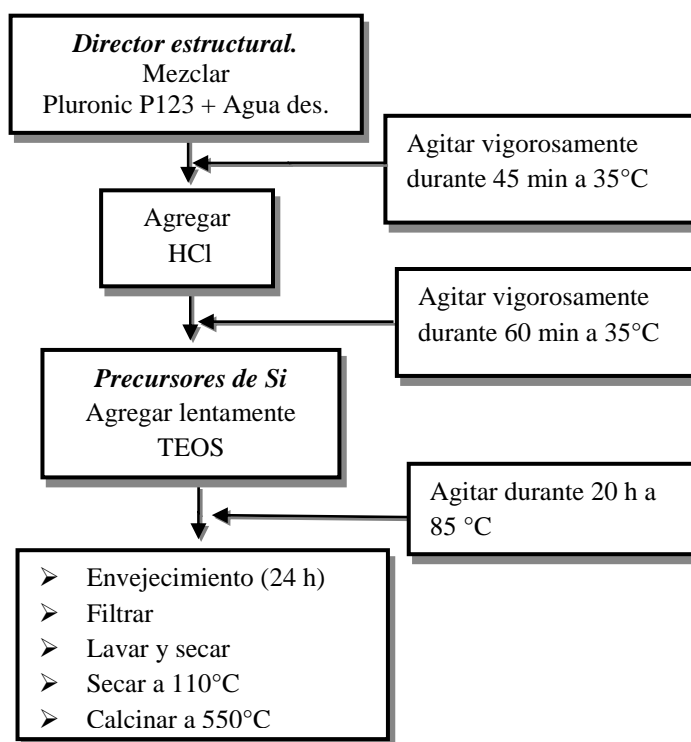


Figura 11: Procedimiento esquemático de síntesis para soporte SBA-15

Se pesaron 4 g del copolímero Pluronic P123 $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$ masa molecular promedio de 5800 gr/mol (aldrich) y se disuelve en 30 mL de agua desionizada con agitación magnética constante. Se adiciona 120 mL de HCl (2M) y se agita durante 30 min para que el tensoactivo se disuelva totalmente. Se aumenta la temperatura a 35°C y se agregan 8.5 g de tetraortosilicato (TEOS) (Aldrich, 99.99%). La temperatura y agitación se mantienen por 20 h

la agitación se suspende y la temperatura se aumenta a 80°C y se mantiene durante 48 h al terminar la reacción, la mezcla se lavó con agua desionizada. El sólido se calcina a 550°C por 12 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min.

3.2 Impregnación de sales

3.2.1 Impregnación de galio

Posterior a la síntesis de los soportes se procedió a impregnar el Ga en los materiales (ver figura 12). Se prepararon las soluciones de nitrato de galio ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99 %) para que su contenido fuese 1.5, 2.0 y 2.5% en peso de galio. Las muestras se agitaron durante 2 h, se dejaron en reposo por 12 h y posteriormente se secaron a 120°C por 2 h las muestras se calcinaron con una rampa de calentamiento de 2°C/min hasta 550°C con una isoterma de 4 h.

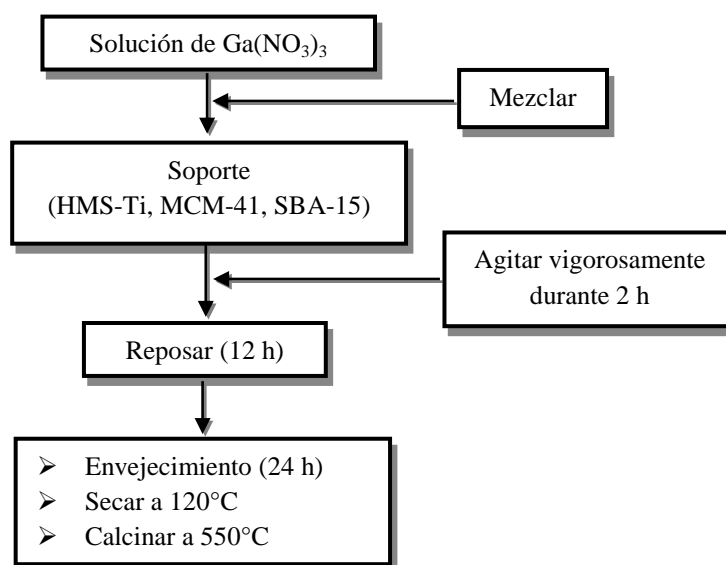


Figura 12: Esquema del procedimiento de impregnación de Ga por impregnación incipiente

Todos los soportes se sintetizaron de la manera anteriormente descrita y a continuación se presenta la nomenclatura que se le asignó a cada soporte (ver tabla 4).

Tabla 4: Nomenclatura y cargas de soportes con Ga como aditivo

Soportes		
HMS-Ti	MCM-41	SBA-15
Ga _{1.5} /HMS-Ti	Ga _{1.5} /MCM-41	Ga _{1.5} /SBA-15
Ga _{2.0} /HMS-Ti	Ga _{2.0} /MCM-41	Ga _{2.0} /SBA-15
Ga _{2.5} /HMS-Ti	Ga _{2.5} /MCM-41	Ga _{2.5} /SBA-15

3.2.2 Impregnación de tungsteno y níquel

Todos los catalizadores se prepararon mediante impregnación de llenado de poro con soluciones acuosas. Este método se seleccionó por ser el método convencional para la preparación de catalizadores soportados a partir de las sales que contienen los metales precursores. Nuestros catalizadores llevaron un 15% en peso de W a partir de la sal precursora de paratungstato de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)$ y 3% en peso de Ni a partir de la sal precursora de nitrato de níquel hexahidratado $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. Primero se determinó el volumen de impregnación (V_{imp}) del soporte y de acuerdo a éste se disolvió el precursor correspondiente en agua desionizada (en el caso de paratungstato de amonio) o en metanol (en caso del nitrato de níquel). Los catalizadores se prepararon con la metodología que a continuación se describe:

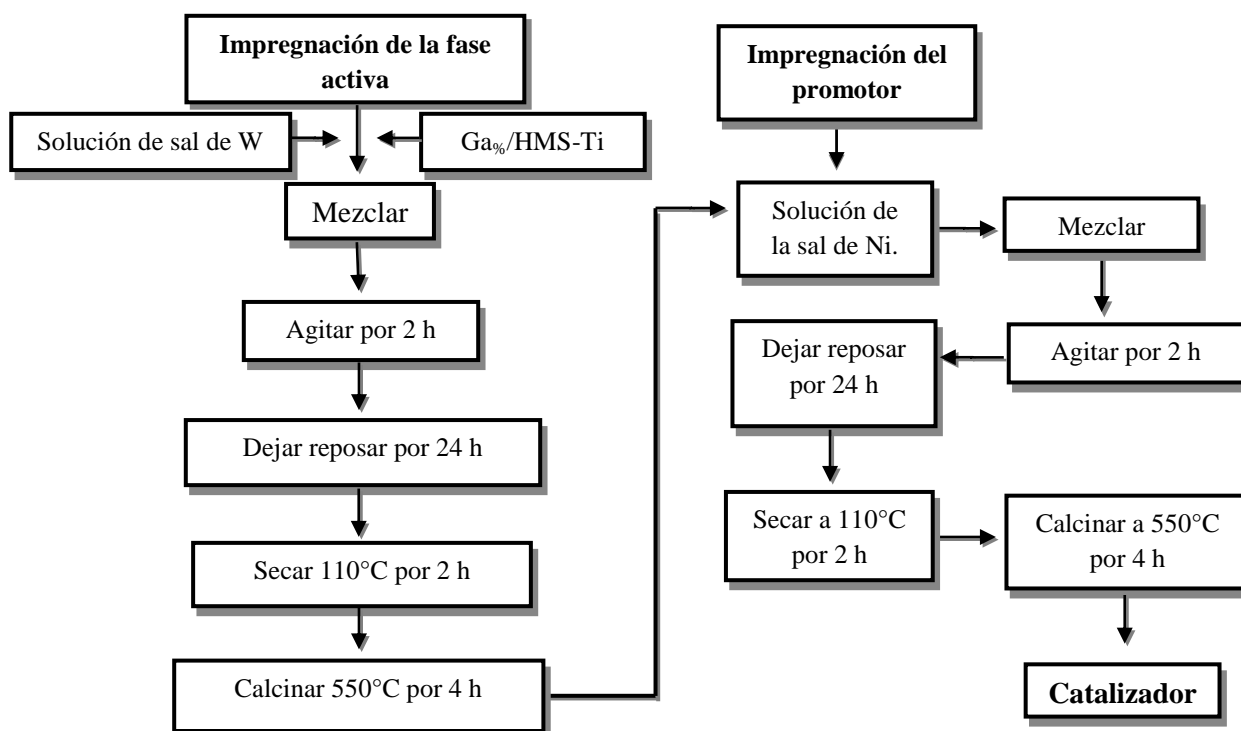


Figura 13: Esquema de la preparación de catalizadores por el método de impregnación sucesiva

Todos los catalizadores fueron preparados con la misma metodología y bajo las mismas condiciones. A continuación se presenta la nomenclatura y la carga teórica final que se le asignó a cada catalizador (ver tabla 5).

Tabla 5: Nomenclatura teórica de catalizadores a utilizar para HDS de DBT

Soporte	Nombre de la serie	% peso		
		Ga	W	Ni
HMS-Ti	NiW/HMS-Ti	0	15	3
	NiW/Ga _{1.5} /HMS-Ti	1.5	15	3
	NiW/Ga _{2.0} /HMS-Ti	2.0	15	3
	NiW/Ga _{2.5} /HMS-Ti	2.5	15	3
MCM-41	NiW/MCM-41	0	15	3
	NiW/Ga _{1.5} /MCM-41	1.5	15	3
	NiW/Ga _{2.0} /MCM-41	2.0	15	3
	NiW/Ga _{2.5} /MCM-41	2.5	15	3
SBA-15	NiW/SBA-15	0	15	3
	NiW/Ga _{1.5} /SBA-15	1.5	15	3
	NiW/Ga _{2.0} /SBA-15	2.0	15	3
	NiW/Ga _{2.5} /SBA-15	2.5	15	3

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, del acrónimo en inglés *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica que permite obtener información de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales^[39]. Se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de KeV, sobre una muestra gruesa y opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. De entre todas las radiaciones resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales para esta técnica: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV), que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados son, sin embargo, electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. Las señales emitidas por las radiaciones se recogen mediante un detector y se amplifican. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

Equipo utilizado

El equipo que se utilizó para realizar este análisis fue un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5300 integrado con un analizador de energía por dispersión de electrones ThermoFisher, modelo SuperDry II con ventana para la detección de elementos ligeros. La corriente utilizada fue de 25 kV del haz de electrones, utilizando un filamento de tungsteno. La presión de operación del equipo fue de 1×10^{-5} Torr.

Condiciones de análisis

En esta etapa se realizó lo siguiente, se preparó la muestra colocando aproximadamente 0.01 g de las mismas a una cinta de grafito previamente colocada a un portamuestras, para luego proceder a dar comienzo al análisis.

3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (HRTEM)

El HRTEM es una de las herramientas más versátiles para la caracterización de materiales, éste suministra imágenes en un plano, producto de la interacción de un haz de electrones (emitidos de un filamento de W o LaB₆) de alta energía con la muestra. Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100 kV-1000 kV) y focalizados mediante dos lentes condensadores sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. Después de pasar a través de la muestra: los electrones son recogidos y focalizados por el lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más, gracias a los lentes proyectores, los cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica^[39].

Esta técnica permitió obtener información acerca de la morfología interna del soporte y de los catalizadores, microestructura del material y dispersión del metal sobre la superficie del mismo.

Equipo utilizado

Se utilizó un microscopio electrónico marca JEOL 4000 EX. Maneja una potencia de 200 kV con un resolución punto a punto de 0.19 nm. Todo esto conectado a una computadora donde se registran las imágenes.

Condiciones de análisis

Para proceder a realizar el análisis las muestras primeramente se disolvieron en etanol con ayuda de un equipo de ultrasonido para posteriormente dejar caer una gota en una rejilla de cobre de 200 mallas recubierta de una película de carbón amorfo, se espero un momento a que se evaporara el etanol y se llevó la rejilla impregnada de material para su análisis posterior.

3.3.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de RX se usa desde 1912 como una técnica analítica para identificar no solo cualitativamente sino también cuantitativamente los compuestos constituyentes de una sustancia

El estudio de la composición estructural se realizó por la técnica de difracción de rayos X, la cual también se utilizó para analizar los cambios estructurales producidos en los nuevos materiales obtenidos.

La interacción de los RX con los electrones de la materia da lugar a una dispersión. Cuando los RX son dispersados por el entorno adecuado de un cristal, tienen interferencias (tanto constructivas como destructivas) 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. El resultado es la difracción ^[40].

3.3.3.1 Ley de Bragg

Cuando un RX alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, (ver figura 14).

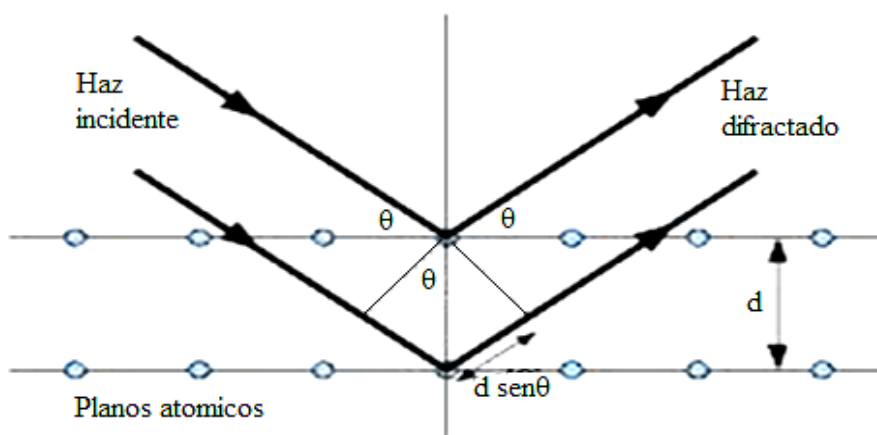


Figura 14: Esquema de los ángulos de Bragg, condición de difracción de Bragg^[41]

Bragg expresó las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos, en una forma matemáticamente simple conocida como Ley de Bragg, ecuación (1):

$$\mathbf{n \lambda = 2d \text{ sen } \theta} \quad (1)$$

Dónde: **n** es un número entero (denominado orden de reflexión), **λ** es la longitud de onda incidente, **d** es la distancia interplanar y **θ** es el ángulo formado y la muestra.

3.3.3.2 Difractómetro de polvo

El método utilizado para análisis de soportes por DRX es el denominado "método del polvo". El material a examinar es reducido a un fino polvo y ubicado en un portamuestras, sobre el que se hace incidir un haz de RX monocromático. Cada partícula de polvo es un diminuto cristal, o colección de pequeños cristales orientados con respecto al haz incidente. Considerando una reflexión particular hkl , algunos cristales estarán orientados de manera que cumplan en la difracción de Bragg, por lo que al producirse la difracción aparece un pico.

Equipo utilizado

El difractómetro utilizado para el análisis de RX, siguiendo el método de polvo, fue un difractómetro de Rayos X, Philips modelo X'Pert, intensidad de haz de 45 mA, y de un goniómetro con una amplitud de barrido de 4 a 140° (2 θ); lleva acoplada una unidad de programa de control que permite seleccionar las condiciones óptimas para la obtención del difractograma.

Condiciones de análisis

Se utilizó la radiación $K\alpha$ de Cu, con una longitud de onda de 1.5418 nm, un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA, una velocidad de paso de 0.02 de 2 θ /min en el eje de las abscisas, en un intervalo de análisis de 3° a 60°.

3.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (DRS)

Los átomos, las moléculas y las especies químicas son capaces de absorber, dispersar o emitir la radiación al interactuar con ella. La interpretación y cuantificación de estos efectos se realiza por medio de la espectroscopía. La absorción y la emisión de la radiación se relacionan con cambios en los estados energéticos de las especies químicas implicadas y como cada especie tiene estados de energía característica, la espectroscopía se emplea para la identificación de diferentes especies.

La espectrometría de absorción posee aplicaciones cualitativas que dependen del hecho de que especies moleculares dadas absorben radiación únicamente en regiones específicas del espectro, en donde se tiene la energía requerida para que las moléculas alcancen un estado de

excitación. La gráfica de absorción contra longitud de onda recibe el nombre de espectro de absorción de la especie molecular y se emplea como una identificación de la estructura.

El término espectroscopía UV-Visible, generalmente se refiere a los cambios en la energía de los electrones de valencia que ocurren en la región de 200 a 800 nm. Existe otra región a longitud de onda más corta entre 10-200 nm que también corresponde a estos cambios y se denomina “vacío ultravioleta”. Estas transiciones electrónicas comprenden en el caso de moléculas, el movimiento de cargas electrónicas. La región visible (380-800 nm) es menos importante en la solución de problemas estructurales para compuestos orgánicos, debido a que este tipo de compuestos son incoloros.

Equipo utilizado

Los espectros UV-Visible se registraron con un espectrofotómetro Varian Cary 300 Scan, utilizando en el modo de reflectancia difusa. El equipo está conectado a un PC que registra los conteos.

Condiciones de análisis

El análisis se llevó a cabo en el modo de reflectancia difusa en el dominio de 190 a 850 nm con una velocidad de registro de 600 nm/min¹².

3.3.5 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Consiste en el estudio de las cantidades de N₂ adsorbidas por el sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto, a temperatura constante. La curva característica de estas medidas es la isoterma de adsorción.

En la estructura porosa de cualquier material, el tamaño de poro es uno de los parámetros principales. La clasificación del tamaño de poro adoptada por la IUPAC (Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada) y que fue propuesta por Dubinin^[41] está basada en los efectos observados en las isotermas de adsorción.

Las isothermas se clasifican en seis tipos básicos. Esta clasificación fue propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller, y recibe el nombre de BDDT ^[42]. En la figura 15 se muestra un esquema de cada una de ellas.

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos, presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

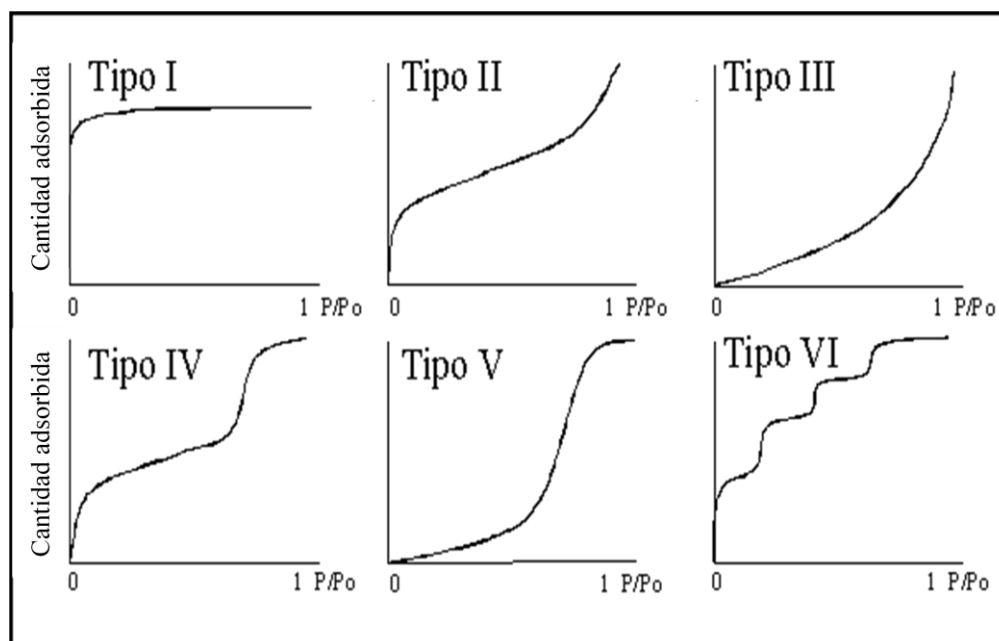


Figura 15: Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción ^[42]

En la isoterma tipo IV ambas curvas, desorción y adsorción, no tienen por qué coincidir en todo el rango de presiones relativas. La diferencia entre una y otra se conoce como curva de histéresis. Para un tipo de sólido la forma de la isoterma y del ciclo de histéresis están determinados por la estructura porosa. Así pues, la primera fuente de información sobre

textura de un sólido se obtiene de la forma de la isoterma de adsorción y del ciclo de histéresis.

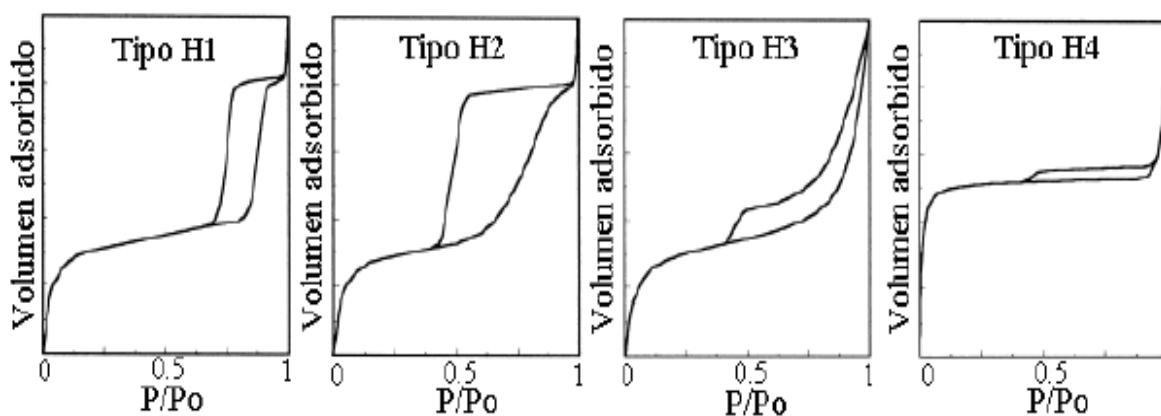


Figura 16: Cuatro tipos de histéresis presentes en las isotermas de adsorción-desorción. ^[43]

Esta clasificación relaciona la forma de la isoterma con el tamaño de poros del adsorbente y con la intensidad de la interacción adsorbente-adsorbato. De Boer ^[43] propuso una clasificación que relacionaba la forma del ciclo de histéresis con la de los poros presentes en el adsorbente, siendo pues, otro parámetro que aporta información sobre la estructura del sólido. Recientemente la IUPAC ha establecido una nueva clasificación de los ciclos de histéresis, en cuatro ciclos H1, H2, H3 y H4. (Ver figura 16) ^[44]. Si los canales cilíndricos son de tamaño y forma uniformes son del tipo H1, si por el contrario son de tamaño y forma distintos son de tipo H2 y si los materiales forman aglomerados de partículas en forma de rendija, al igual que los cilindros, pueden ser de tamaño y forma uniformes H3 y siendo no uniformes se dice que son de tipo H4.

Equipo utilizado

Para analizar las propiedades texturales de las muestras se utilizó un equipo marca AUTOSORB-1 (QUANTACROME), con un rango de presión: 0 a 950 mm Hg una relación de presión (P/P_0) mínima: 0.00007 mm de Hg. Consta de un sistema de vacío con dos bombas rotatorias: 2 bombas Edwards independientes para desgasificación y análisis, el vacío alcanzado es de 5×10^{-4} mmHg. El sistema de desgasificación va desde temperatura ambiente hasta 900°C con mantas calefactoras para el portamuestras de vidrio. Selección: digital, con incrementos de 5°C. La capacidad de los Dewar es de 1.91 litros de nitrógeno líquido que

mantiene su nivel para el análisis aproximadamente 60 h sin necesitar reposición. La incorporación de datos, tanto de la muestra como las condiciones de análisis es controlada por una computadora con el paquete informático de Quantachrome autosorb 1.

Condiciones de análisis

Las muestras (0.3 g) se desgasicaron previamente a 300°C durante aproximadamente 3 h, hasta llegar a completar este proceso, con una presión final del orden de 1×10^{-3} mm Hg. El análisis fue realizado en portamuestras de vidrio, a temperatura de nitrógeno líquido, -196°C (77 K).

3.3.6 Análisis termo-gravimétrico (TGA)

En esta técnica el parámetro en estudio, en función de la temperatura, es la variación porcentual del peso de la muestra (TGA). Es una de las técnicas más antiguas en el campo de la mineralogía de arcillas, donde una de las primeras aplicaciones fue reportada por Nernst y Riesenfeld en 1903. Wendlant^[45] resume el desarrollo del TGA y muestra sus aplicaciones a distintos tipos de muestras.

Consiste en colocar la muestra en una microbalanza, donde el platillo con la muestra está dentro de un horno de alta precisión, y en una atmósfera de un gas determinado. El aumento o disminución del peso se registra en función de la temperatura o del tiempo teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento del horno. Las aplicaciones son variadas, pero además de la estabilidad térmica de las muestras, se puede detectar la existencia de especies intermedias y el contenido de solventes, y en función de la atmósfera de trabajo, la adsorción-desorción de moléculas, propiedades ácido-base y reductoras-oxidativas.

Equipo utilizado

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza TA instruments, SDT-Q600. El rango de temperatura que maneja va desde temperatura ambiente (TA) hasta 650°C y una velocidad de calentamiento de 0 a 99.9°C/min. Todo ello conectado a una computadora. El equipo lleva un sistema de entrada de gases de flujo controlado, la sensibilidad es de 100 µg y

la pérdida de peso se refleja directamente en porcentaje de la muestra. Pueden obtenerse también curvas integrales y diferenciales del análisis realizado.

Condiciones de análisis

El rango de temperatura que se utilizó fue de 25 a 1200°C. Con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Con una cantidad de muestra aproximado de 10 ± 0.05 mg en un crisol de alúmina. El flujo de nitrógeno es de 100 mil/min.

3.3.8 Actividad catalítica

3.2.8.1 Activación de los catalizadores

Los sólidos en estado óxido fueron sulfurados en un reactor pirex con una mezcla de H₂S/H₂ (15% de H₂S) con un flujo de 2.9×10^{-3} mol min⁻¹. La rampa de calentamiento fue de 5°C min⁻¹ hasta 400°C con una isoterma de 4 h la muestra se enfrió sin quitar el flujo de la mezcla H₂S/H₂. Los catalizadores se transfirieron, bajo una atmósfera de argón para evitar cualquier contacto con el aire. Las muestras se colocan en el vaso del reactor para dar inicio al análisis.

3.3.8.2 Evaluación de las propiedades catalíticas

Evaluación catalítica en un reactor por lotes (BATCH)

La HDS del DBT se llevó a cabo en un reactor batch de 500 cm³. Está provisto de cuatro baffles para prevenir la formación de vórtices. Tiene un agitador metálico de hélice de 4 hojas movido por un motor. La operación se llevó a cabo a 700 rpm, a una temperatura de 320°C con una presión de 800 Psi de H₂. Para la HDS del DBT, la solución reaccionante se preparó con 1.22×10^{-3} mol (500 ppm de S) de DBT (Aldrich, 99%), 100 ml de hexadecano (Aldrich, 98%), 0.22 g de catalizador activado.

Procedimiento

Una vez que los reactivos se encuentran en el reactor, el sistema se purga con N₂ (99.999%) para probar que no existan fugas. la temperatura se eleva en atmósfera inerte hasta alcanzar la temperatura de reacción (320°C) en agitación continua. Al llegar a esta temperatura

la presión del reactor aumentó cerca de 200 psi por lo que se desfoga la presión hasta 60 psi. Posteriormente se introduce el hidrógeno hasta 800 psi, y es en ese momento que la reacción da inicio. La presión total se controló durante todo el curso de la reacción adicionando hidrógeno para compensar el muestreo y el consumo.

Análisis por cromatografía de gases (CG-FID).

Los productos se analizaron cuantitativamente por cromatografía en fase gaseosa (HP 5890 de detección por ionización de flama, CG-FID) con una columna capilar de silicón (HP-5.5% PhM-silicón con espesor de 0.88 μm , 0.30 m x 0.53 mm). El programa de temperatura fue de 100 °C con incrementos de 2°C min^{-1} hasta 160°C y después a 10°C min^{-1} hasta 260°C.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Mediante esta técnica se observó la morfología de los materiales mostrada en las micrografías de las figuras 17,18 y 19.

Catalizadores soportados en HMS-Ti

En la figura 17 se presentan las micrografías del soporte mesoporoso HMS-Ti con sus respectivos catalizadores.

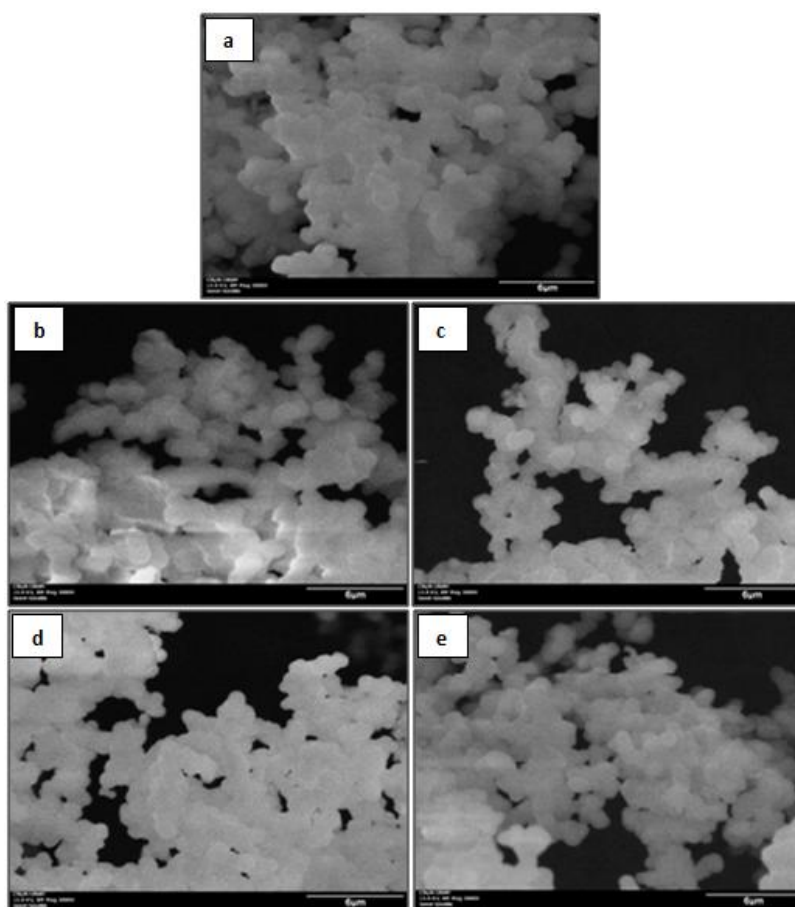


Figura 17: Micrografías de SEM para las muestras: a) Soporte HMS-Ti, b) NiW/HMS-Ti, c) NiW/Ga_{1,5}/HMS-Ti, d) NiW/Ga_{2,0}/HMS-Ti, e) NiW/Ga_{2,5}/HMS-Ti

Se observa un aglomerado de pequeñas partículas en formas esféricas, la apariencia de la superficie es lisa de textura homogénea constituido de grandes aglomerados de partículas de aproximadamente 2 a 3 μm . Estas características ya han sido reportadas en la bibliografía consultada^[46]. Como se puede ver en la figura 17 la adición de los metales aparentemente no modificó la morfología del soporte.

Catalizadores soportados en MCM-41

En la figura 18 se muestran las micrografías correspondientes a los catalizadores soportados en la MCM-41, donde se puede observar la presencia de aglomerados con forma irregular, mismas características se han reportado en la bibliografía consultada^[46].

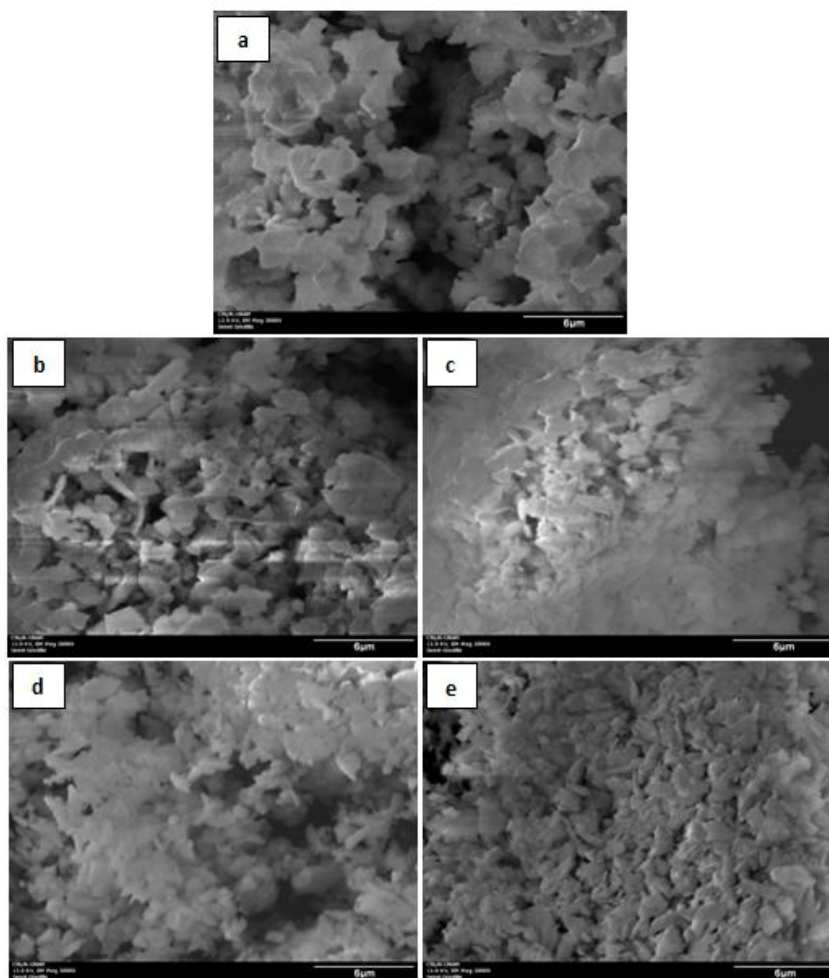


Figura 18: Micrografías de SEM para las muestras: a) Soporte MCM-41, b) NiW/MCM-41, c) NiW/Ga_{1.5}/MCM-41, d) NiW/Ga_{2.0}/MCM-41, e) NiW/Ga_{2.5}/MCM-41

Puede notarse que el tamaño promedio de los aglomerados en caso del soporte puro es de aproximadamente $3\ \mu\text{m}$ de diámetro. Comparando las imágenes se puede observar que los aglomerados reducen sus diámetros a $1\ \mu\text{m}$ aproximadamente. Es posible apreciar que los aglomerados no cambian en su forma y sigue manteniendo su forma irregular.

Catalizadores soportados en SBA-15

En la figura 19 se muestran micrografías correspondientes a los catalizadores a base de NiW/Ga soportados sobre SBA-15.

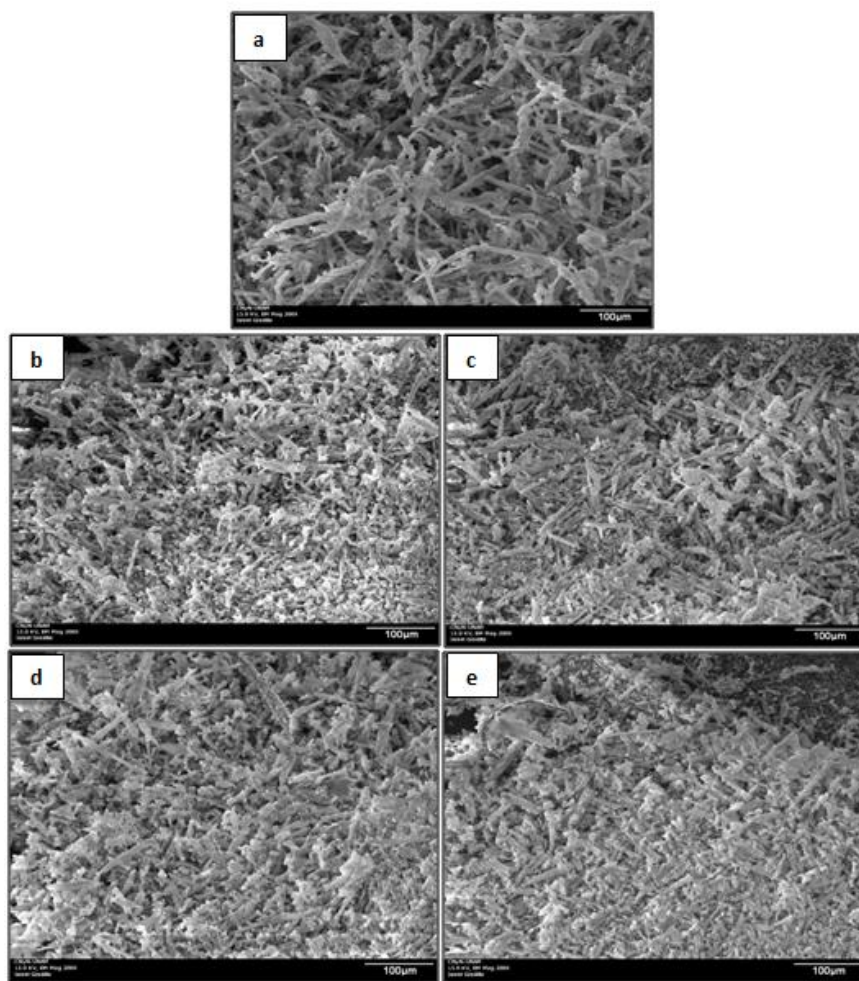


Figura 19: Micrografías de SEM para las muestras: a) Soporte SBA-15, b) NiW/SBA-15, c) NiW/Ga_{1.5}/SBA-15, d) NiW/Ga_{2.0}/SBA-15, e) NiW/Ga_{2.5}/SBA-15

Se puede observar que sigue la misma morfología de aglomerado en forma de alambres, solo con pequeñas variaciones. Resultados similares se han reportados en trabajos realizados con estos materiales^[47]. La morfología de los soportes puros en escalas de 6 y $100\ \mu\text{m}$ es muy

parecida a los reportados en la literatura. En cambio cuando se agregaron los metales observaron ligeros cambios en cuanto al tamaño y forma de los aglomerados. Es posible observar que los aglomerados disminuyen su orden de magnitud. En el caso de los materiales soportados en la HMS-Ti la adición de los metales no se encontraron cambios en la morfología original del soporte, siguen los mismos aglomerados esféricos de apariencia lisa por lo cual se dice que los metales quedaron dispersos en dicho soporte. Por el contrario a los materiales soportados en la MCM-41 se logra ver algunos cambios en las formas tipo poliédricas del soporte ya que con la adición de los metales éstos aglomerados se compactan y disminuyen notablemente su tamaño. Para este caso el tamaño de los aglomerados disminuye en el siguiente orden: soporte MCM-41 > NiW/Ga_{1.5}/MCM-41 > NiW/Ga_{2.5}/MCM-41 > NiW/Ga_{2.0}/MCM-41. Así mismo para los materiales soportados en SBA-15 se observó que la adición de los metales ocasionó un efecto de reducción de tamaño en cuanto a los aglomerados tipo microalambres, el orden de estos sería el siguiente: soporte SBA-15 > NiW/Ga_{1.5}/SBA-15 > NiW/Ga_{2.0}/SBA-15 > NiW/Ga_{2.5}/SBA-15. Con los resultados de la impregnación de los metales NiW-Ga en los soportes obtenidos por SEM se puede concluir que en el caso de la HMS-Ti la morfología no se ve afectada, sin embargo para el caso de los otros dos soportes, MCM-41 y SBA-15 la morfología si se observaron algunos cambios.

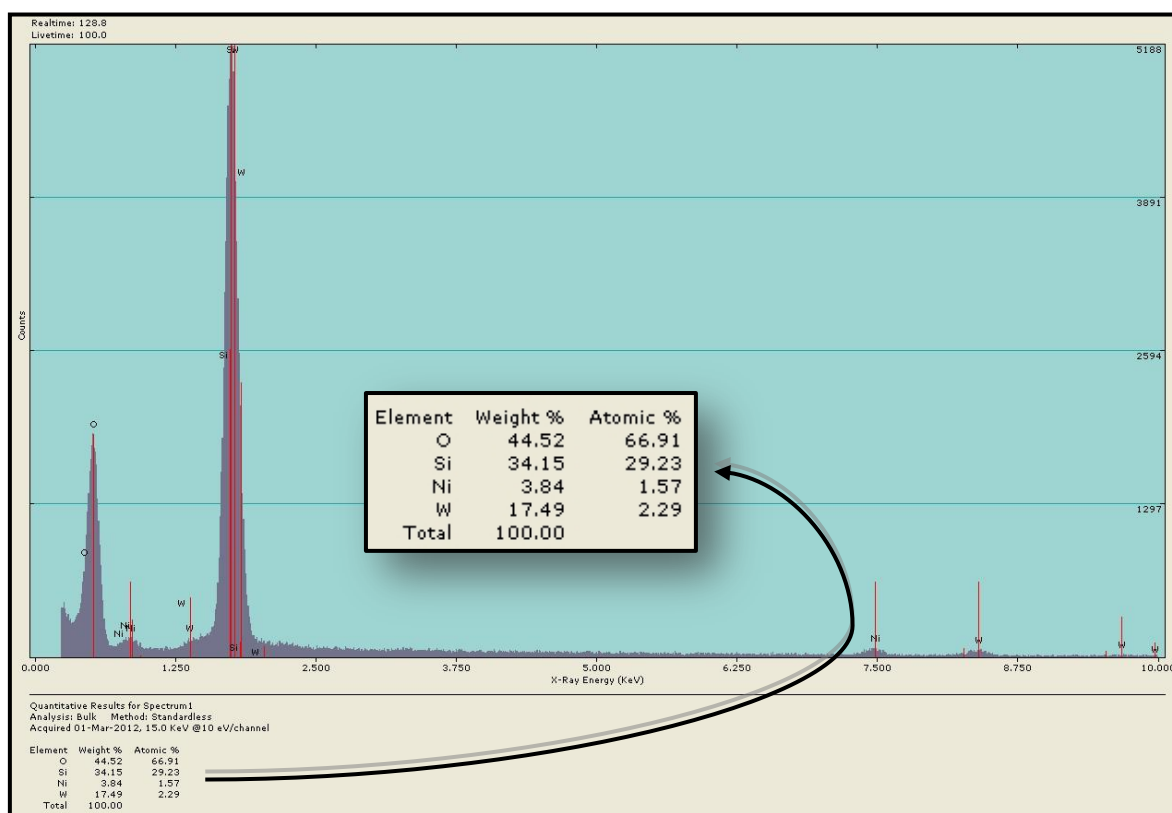
4.2 Composición química de los materiales (EDS)

En la figura 20 se presentan un ejemplo de espectro resultante tras someter al soporte etiquetado como NiW/MCM-41 al análisis EDS. En él, se proporcionan el análisis químico elemental en % peso y % atómico de cada elemento involucrado en la estequiometría del soporte. Se encontraron resultados en los catalizadores, los cuales presentaron concentraciones variables experimentales que las que en un principio se calcularon teóricamente. En la tabla 6 se presentan los resultados para todos los materiales sintetizados.

Los resultados mostraron que en las muestras solo se tienen los elementos deseados en los soportes. Sin embargo se sabe que la principal desventaja de esta técnica de análisis es el área que analiza (menor de una micra), por lo tanto los resultados no son del todo representativos.

Tabla 6: Resultados del análisis químico elemental por EDS

Material	% en Peso					
	O	Si	Ti	Ga	Ni	W
<i>HMS-Ti</i>	52.85	45.31	1.84	0	0	0
NiW/HSM-Ti	46.69	36	1.86	0	3.3	16.31
NiW/Ga _{1.5} /HSM-Ti	43.32	40.08	1.55	1.1	2.7	12.89
NiW/Ga _{2.0} /HSM-Ti	46.24	35.38	0.98	1.6	2.8	11.64
NiW/Ga _{2.5} /HSM-Ti	45.83	34.98	0.95	2.8	2.3	10.95
	O	Si	Ga	Ni	W	
<i>MCM-41</i>	55.56	44.40	0	0	0	
NiW/MCM-41	44.52	34.15	0	3.84	17.49	
NiW/Ga _{1.5} /MCM-41	44.32	34.17	1.14	2.7	14.54	
NiW/Ga _{2.0} /MCM-41	44.28	33.05	2.3	2.1	14.15	
NiW/Ga _{2.5} /MCM-41	47.26	35.37	2.9	2.9	13.78	
<i>SBA-15</i>	54.2	48.8	0	0	0	
NiW/SBA-15	45.1	38	1.3	2.4	14.56	
NiW/Ga _{1.5} /SBA-15	46.30	38.09	1.2	2.4	14.54	
NiW/Ga _{2.0} /SBA-15	45.30	39.05	1.8	1.9	14.15	
NiW/Ga _{2.5} /SBA-15	45.89	39.50	2.3	2.3	11.53	

**Figura 20:** Espectro de EDS de la muestra NiW/MCM-41

4.3 Microscopia electrónica de transmisión (HRTEM)

La caracterización por esta técnica se realizó a los soportes y a los catalizadores cuando se depositaron los metales en cuestión (NiW/Ga). En este sentido, se realizó un análisis de HRTEM. Esta técnica da información de dos aspectos importantes, permite medir el tamaño promedio de las partículas depositadas en forma directa y ver la morfología de los soportes y óxidos soportados.

Catalizadores soportados en HMS-Ti

En la figura 21 se presentan las micrografías de los catalizadores soportados en HMS-Ti, aquí se puede apreciar más detalladamente lo que con ayuda de SEM se observó.

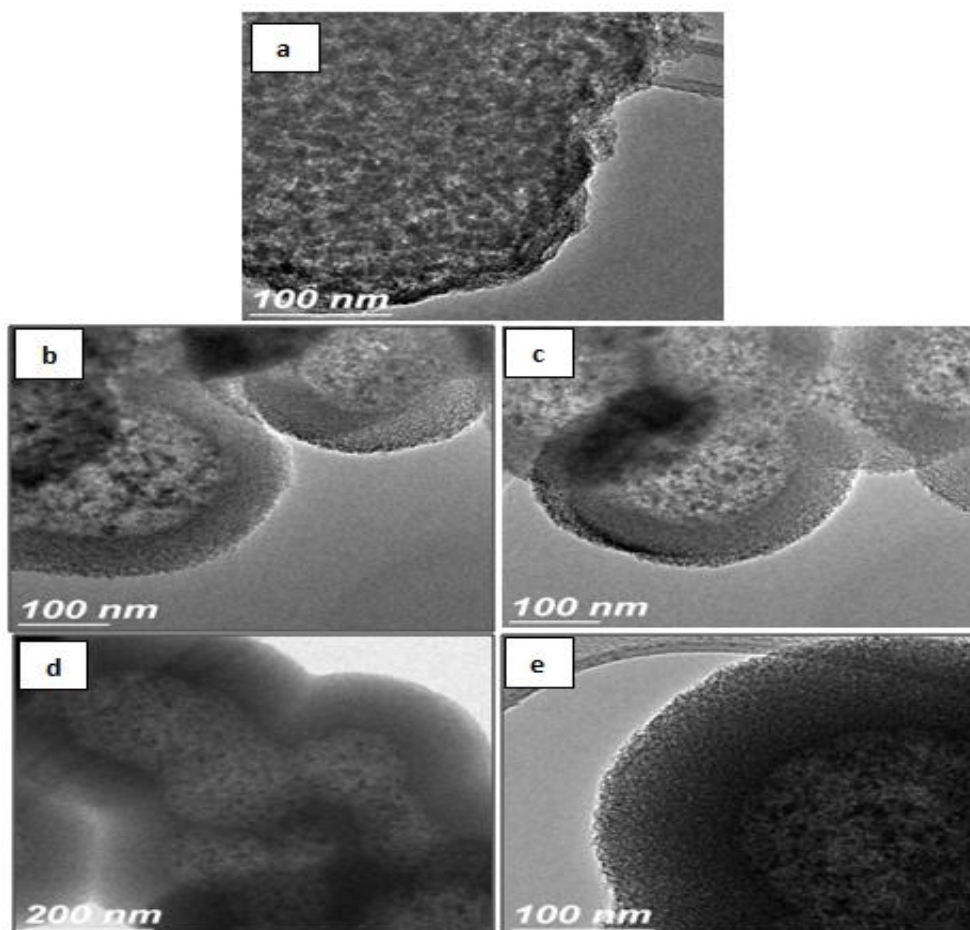


Figura 21: Micrografías de TEM para las muestras: a) Soporte HMS-Ti, b) NiW/HMS-Ti c) NiW/Ga_{1,5}/HMS-Ti, d) NiW/Ga_{2,0}/HMS-Ti, e) NiW/Ga_{2,5}/HMS-Ti

Las micrografías muestran las formas esféricas porosas característica de los materiales HMS-Ti. Para el material NiW/HMS-Ti (ver figura 21 b) se observan partículas impregnadas en el soporte, el tamaño de partículas para este catalizador está entre 2 y 3 nm. Para los catalizadores, c) NiW/Ga_{1.5}/HMS-Ti, d) NiW/Ga_{2.0}/HMS-Ti, e) NiW/Ga_{2.5}/HMS-Ti (ver figura 21) se observaron más partículas a comparación al catalizador sin Ga, tal vez por la existencia de una cantidad de metales en el soporte. Se siguió manteniendo el tamaño de partículas entre 2 y 3 nm. Se ve claramente que los metales impregnados no modificaron la estructura del soporte.

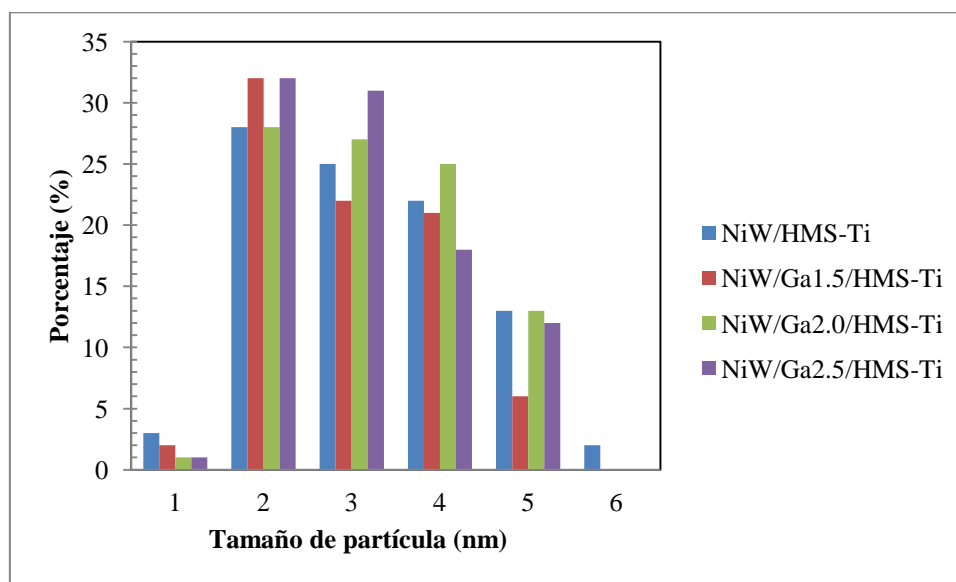


Figura 22: Distribución de tamaños de partículas en las muestras soportadas en HMS-Ti

De la distribución de tamaño de partícula (ver figura 22), se observa un tamaño de 2 y 3 nm principalmente, no se observa cambios en el tamaño conforme aumentamos las concentraciones de Ga en la muestras. Se logra apreciar que al aumentar el tamaño de partícula baja el porcentaje de éstas. Para los catalizadores NiW/HMS-Ti y NiW/Ga_{2.0}/HMS-Ti un 28% de las partículas detectadas están en un tamaño de 2 nm, éste porcentaje varía para los catalizadores NiW/Ga_{2.5}/HMS-Ti y NiW/Ga_{1.5}/HMS-Ti con un 32%.

Catalizadores soportados en MCM-41

En la figura 23 se presentan las micrografías de los catalizadores soportados en MCM-41. Las micrografías muestran la forma esférica porosa. En algunas imágenes se aprecian las

micelas o canales características de los materiales MCM-41 de acuerdo a lo reportado en la literatura. [33]

Para los catalizadores soportados en MCM-41 (ver figuras 23) se logran apreciar partículas dispersas. El tamaño de partículas varía entre 2 y 4 nm (ver figura 24) para los catalizadores b) NiW/MCM-41, c) NiW/Ga_{1.5}/MCM-41, d) NiW/Ga_{2.0}/MCM-41, e) NiW/Ga_{2.5}/MCM-41.

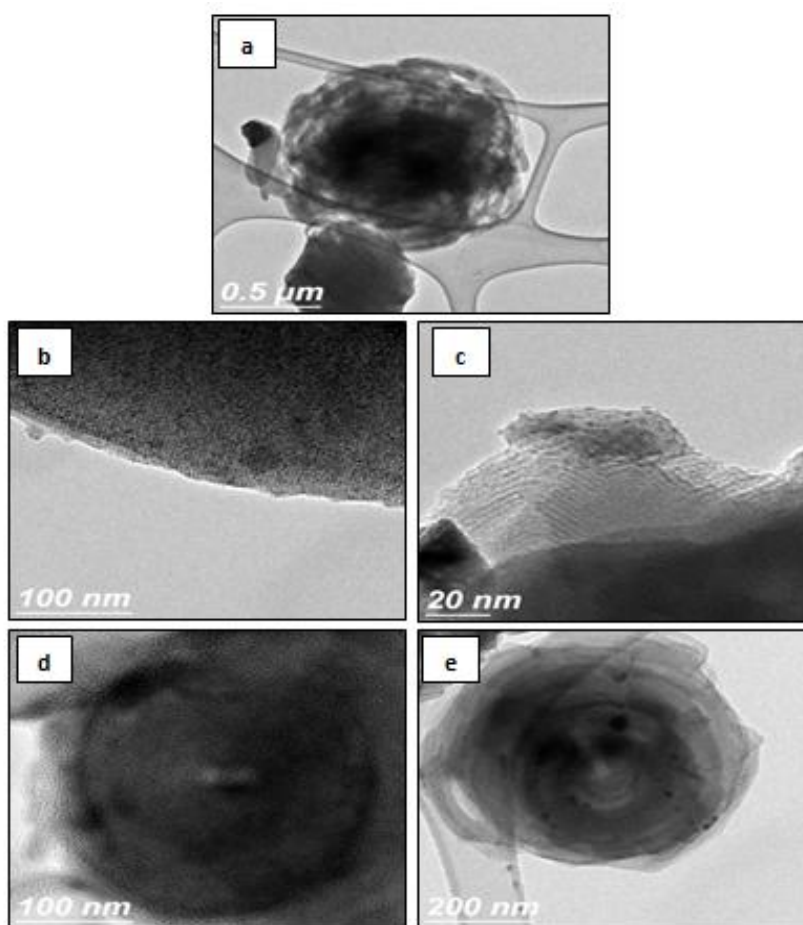


Figura 23: Micrografías de TEM para las muestras: a) Soporte MCM-41, b) NiW/MCM-41 c) NiW/Ga_{1.5}/MCM-41, d) NiW/Ga_{2.0}/MCM-41, e) NiW/Ga_{2.5}/MCM-41

Se observaron más partículas en los catalizadores que contienen Ga, lo cual se le atribuye a que existen más óxidos impregnados en el soporte. Se observa claramente que el galio no modifica la estructura del soporte.

De la distribución del tamaño de partículas (ver figura 24), se observó una ligera reducción en el porcentaje de las mismas para los catalizadores que contenían Ga.

Se aprecia que la mayor proporción, un 32% para el catalizador NiW/Ga_{2.0}/MCM-41 las partículas están en un promedio de 3 nm, este porcentaje baja en los catalizadores que contienen Ga en la siguiente proporción NiW/Ga_{2.0}/MCM-41 > NiW/Ga_{1.5}/MCM-41 > NiW/Ga_{2.5}/MCM-41.

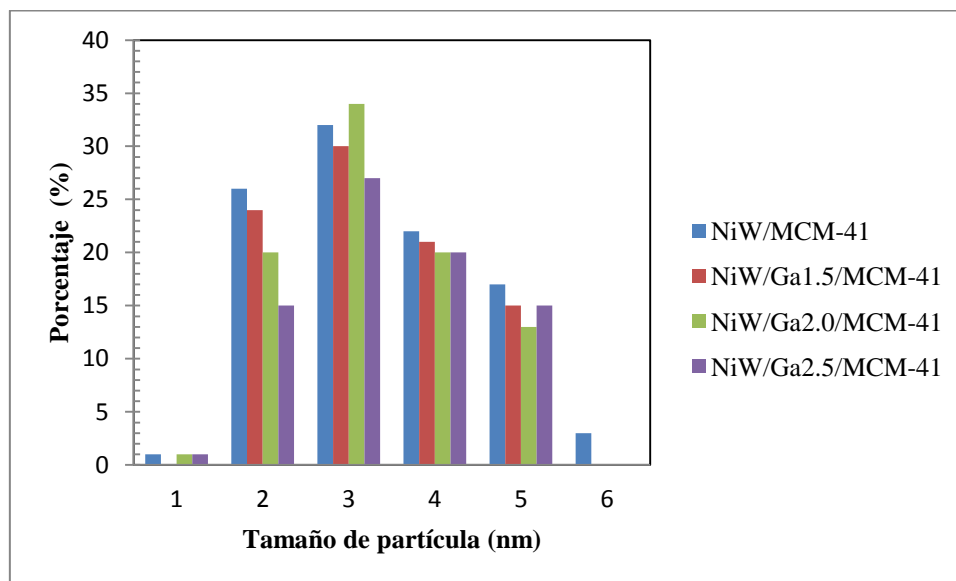


Figura 24: Distribución de tamaños de partículas en las muestras soportadas en MCM-41

Catalizadores soportados en SBA-15

En la figura 25 se presentan las micrografías del material SBA-15 puro y los catalizadores soportados en este material, se observó la forma hexagonal característica de los materiales SBA-15 como es reportada en la literatura. ^[33]

La micrografía del soporte puro SBA-15 (ver figura 25 a), se aprecia claramente los poros en arreglo hexagonal característico de dicho material, los cuales tiene un diámetro entre 5 y 6 nm, esto se comprobó con fisisorción de nitrógeno (ver tabla 7). Se logró observar que las micrografías que contienen los metales no presentan variación en el arreglo hexagonal, se sigue manteniendo la estructura característica, se apreciaron pequeñas partículas, las cuales se atribuyeron a los óxidos impregnados.

Para el catalizador NiW/SBA-15 (ver figura 25 b) se ven partículas dispersas, el tamaño de partículas para este catalizador está entre 3 y 4 nm (ver figura 26). Para los catalizadores c) NiW/Ga_{1.5}/SBA-15, d) NiW/Ga_{2.0}/SBA-15, e) NiW/Ga_{2.5}/SBA-15 (ver figura 25) se

observaron más partículas a comparación al catalizador sin Ga, se siguió manteniendo el tamaño de partículas entre 3 y 4 nm. Se ve claramente que el Ga no modificó la estructura del soporte.

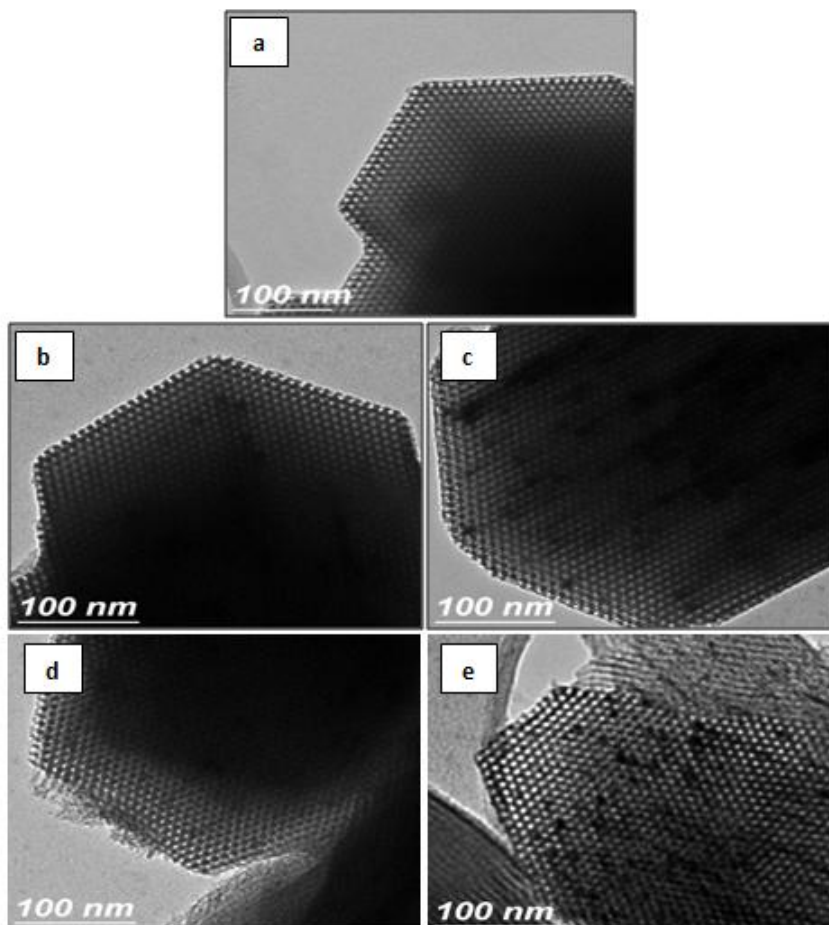


Figura 25: Micrografías de TEM para las muestras: a) Soporte SBA-15, b) NiW/SBA-15 c) NiW/Ga_{1.5}/SBA-15, d) NiW/Ga_{2.0}/SBA-15, e) NiW/Ga_{2.5}/SBA-15

De la distribución de tamaño de partículas (ver figura 26), se observó partículas de un tamaño de 3 y 4 nm, principalmente. Se descubrió una reducción de tamaño en los catalizadores que contienen Ga contra los que no lo tienen. Para el catalizador NiW/SBA-15 se observó un mayor tamaño de partícula cerca del 35% de las partículas están en un promedio de 4 nm, este porcentaje baja en los catalizadores que contiene galio en la siguiente proporción NiW/Ga_{2.0}/SBA-15 > NiW/Ga_{2.5}/SBA-15 > NiW/Ga_{1.5}/SBA-15.

El análisis permitió observar que existe poca diferencia en promedio de tamaños de partículas entre el catalizador NiW/SBA-15 y los catalizadores que contiene diferentes

proporciones de Ga. Se puede ver que no afecta en gran medida a la distribución, tamaño y forma de partículas la adición de los metales al soporte.

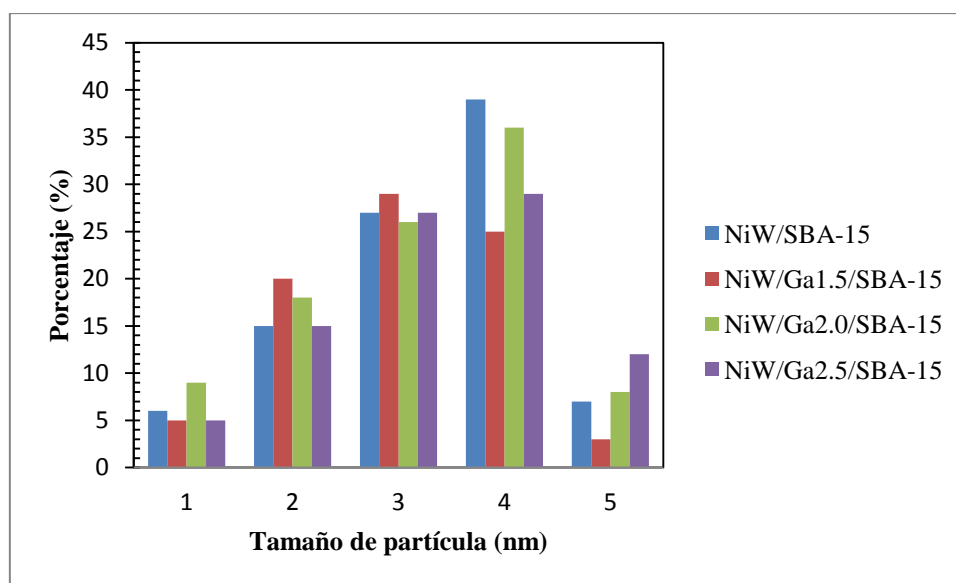


Figura 26: Distribución de tamaños de partículas en las muestras soportadas en SBA-15

4.5 Difracción de rayos X (DRX)

En las figuras 27, 28 y 29 se presentan los perfiles de difracción de los materiales mesoporosos HMS-Ti, MCM-41 y SBA-15 así como los correspondientes a los catalizadores NiW con diferentes concentraciones de Ga.

Catalizadores soportados en la HMS-Ti

En la figura 27 se muestran los patrones de difracción obtenidos de las muestras soportadas en el material HMS-Ti. En ella se pueden apreciar fases de WO_3 y NiO correspondientes a las fichas PCPDFWIN # 201324 y PCPDFWIN # 897101, se puede apreciar reflexiones en ángulos 23.8° , 30° , 33.9° , 36.59° , 43.30° que coinciden con las reflexiones mostradas en las tarjetas de las fases antes mencionadas.

Se observaron señales anchas e intensidades pequeñas en los catalizadores lo cual indica que existe dispersión aceptable y que hay pocos cristales mayores a 5 nm (ver figura 27).

Esto se comprueba con las mediciones de tamaños de partículas (ver figura 22). Sin embargo, a medida que la cantidad de Ga aumenta, se apreciaron variaciones en las intensidades de las líneas de reflexiones (001), (111), (220) y (522).

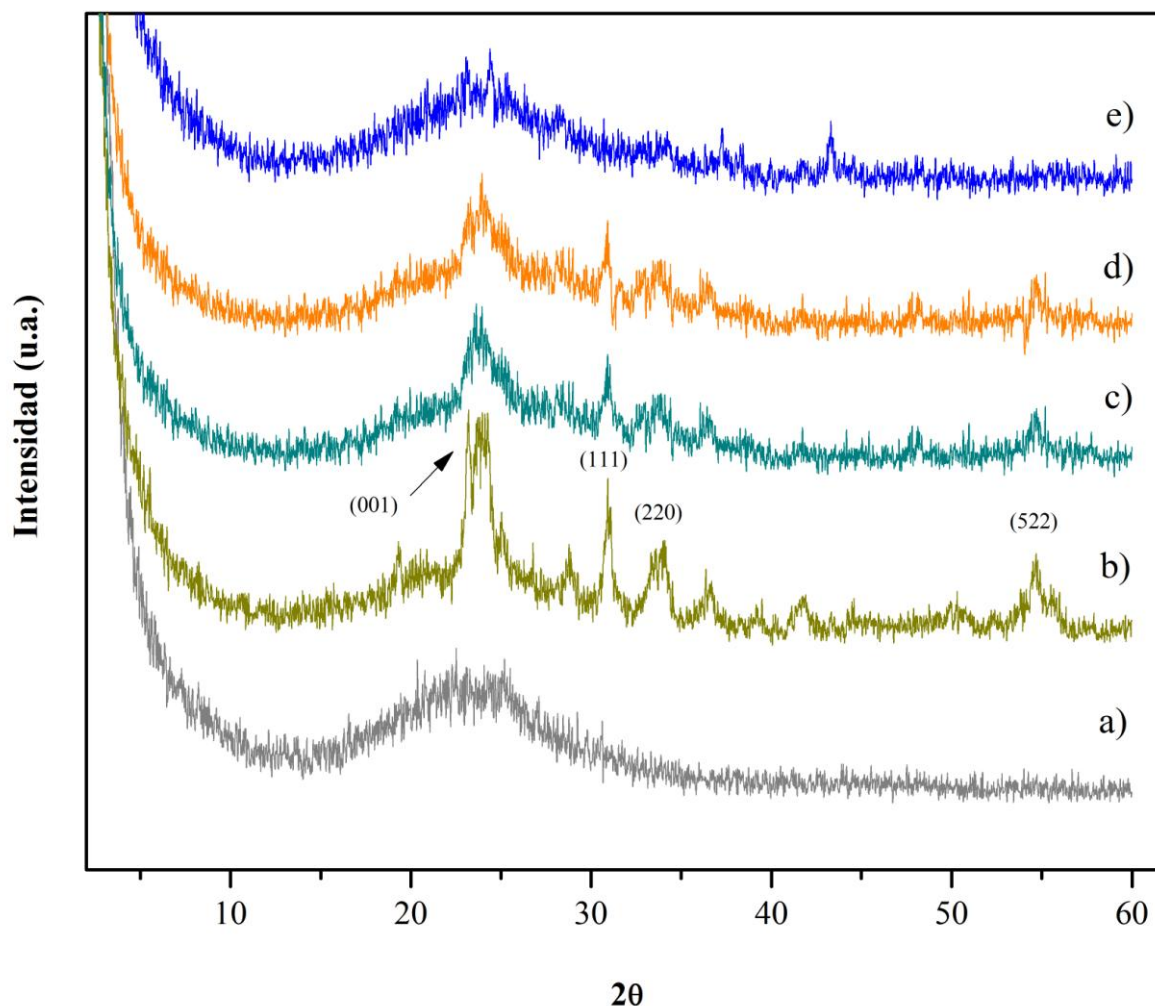


Figura 27: Difractograma de rayos X para las muestras: a) Soporte HMS-Ti, b) NiW/HMS-Ti, c) NiW/Ga_{1.5}/HMS-Ti, d) NiW/Ga_{2.0}/HMS-Ti, e) NiW/Ga_{2.5}/HMS-Ti

Estas variaciones se pueden atribuir al comportamiento de los óxidos de níquel, tungsteno o galio que ocupan sitios en la superficie del soporte ^[48], obteniéndose cristales de menor tamaño.

Catalizadores soportados en MCM-41

En la figura 28 se muestran los patrones de difracción obtenidos de las muestras soportadas en MCM-41. Al igual que en los materiales HMS-Ti (ver figura 27) se apreciaron señales anchas las cuales indican una buena dispersión y ausencia de cristales mayores a 5 nm.

Las fases que se pueden identificar pertenecen a WO_3 y NiO correspondientes a las fichas PCPDFWIN # 201324 y PCPDFWIN # 897101. Las cuales pertenecen al catalizador NiW/MCM-41. Es posible también apreciar reflexiones en ángulos 23.8° , 30° , 33.9° , 36.59° , 43.30° que coinciden con las reflexiones de las fichas y las obtenidas en los materiales.

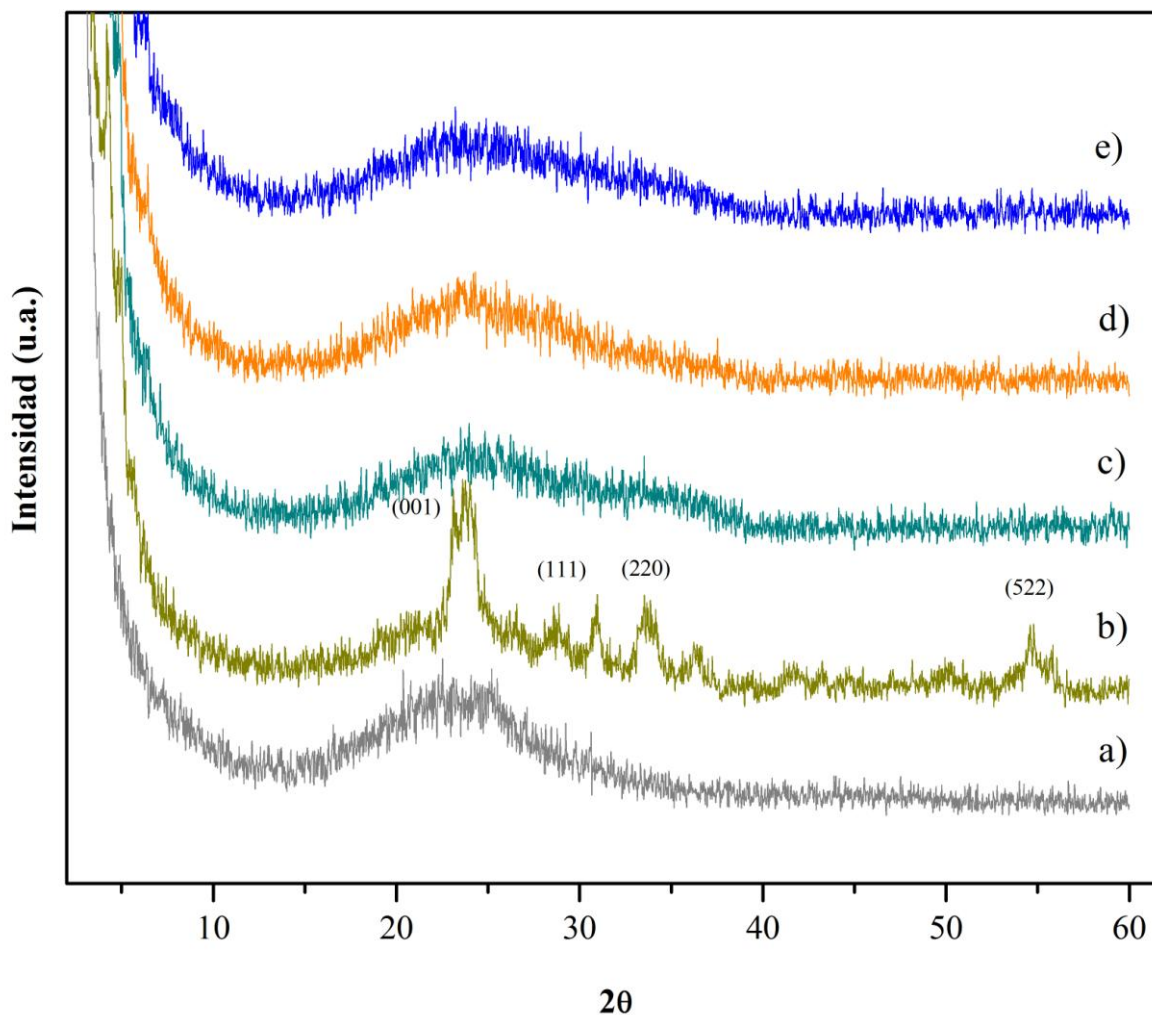


Figura 28: Difractogramas de rayos X para las muestra: a) Soporte MCM-41, b) NiW/MCM-41, c) NiW/Ga_{1.5}/MCM-41, d) NiW/Ga_{2.0}/MCM-41, e) NiW/Ga_{2.5}/MCM-41

Se puede apreciar que a medida que la cantidad de Ga aumentó, se registraron variaciones considerables en las intensidades de las líneas de reflexiones (001), (111), (220) y (522) que siguieron la misma tendencia observada en los catalizadores NiW/HMS-Ti. Las líneas de reflexión que se observaron se hacen menos intensas a medida que el material presenta mayor cantidad de Ga. Este comportamiento puede atribuirse al comportamiento de los óxidos de Ni o Ga que promueve mayor interacción con el W^[48].

Catalizadores soportados en SBA-15

En la figura 29 se muestran los patrones de difracción obtenidos de las muestras soportadas en SBA-15, al igual que en los materiales anteriores se pueden apreciar fases correspondientes a WO_3 y NiO, fichas PCPDFWIN # 201324 y PCPDFWIN # 897101. Se observaron reflexiones en ángulos 23.8° , 30° , 33.9° y 54.67° de 2θ , que coinciden con las reflexiones obtenidas en los materiales con NiW y con 1.5% de Ga.

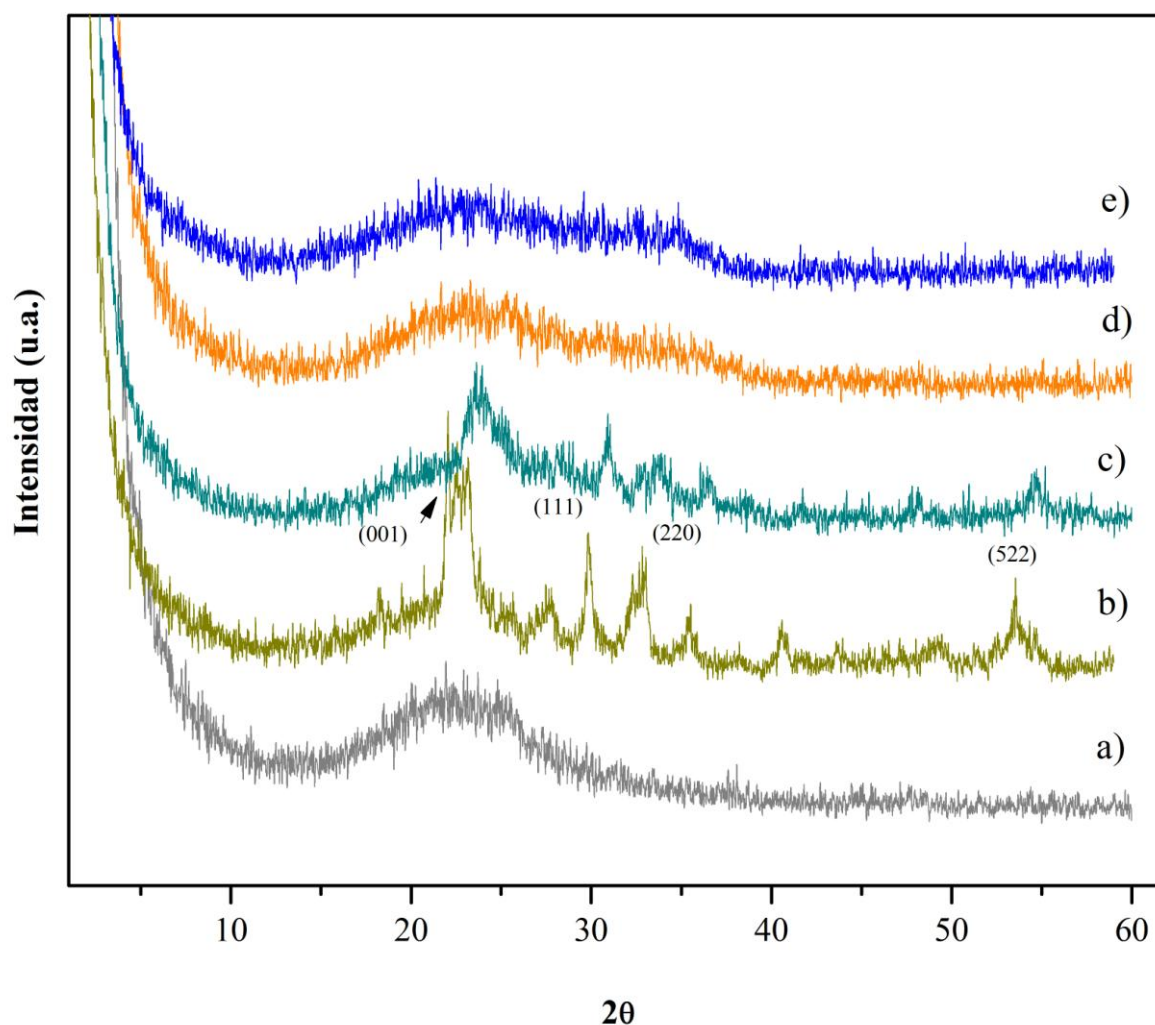


Figura 29: Difractogramas de rayos X para las muestras: a) Soporte SBA-15, b) NiW/SBA-15, c) NiW/Ga_{1.5}/SBA-15, d) NiW/Ga_{2.0}/SBA-15, e) NiW/Ga_{2.5}/SBA-15

Sin embargo, se logró apreciar que a medida que la cantidad de Ga aumentó, se observaron variaciones considerables en las intensidades de las líneas de reflexiones (001), (111), (220) y (522) que siguen la misma tendencia observada en los materiales soportados en

HMS-Ti y MCM-41. Las líneas de reflexión que se apreciaron disminuyen cuando se agregó el Ga a los catalizadores. Estas variaciones en las intensidades se pueden atribuir al resultado del comportamiento de los óxidos de Ni o Ga que promueve mayor interacción con el W^[48].

Se puede concluir que se logró una buena dispersión en los materiales ya que no hay grandes reflexiones que señalen partículas mayores a 4 nm, no se logran apreciar reflexiones pertenecientes a alguna fase activa de Ga. Se supone que el Ga está disperso en la superficie o que migró a la matriz del soporte.

4.6 Espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-visible (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores NiW soportados en los materiales mesoporosos con diferente concentración de Ga, muestran bandas de absorción en tres regiones que son atribuidas a diferentes especies^[49]. La primera región, que comprende de 200 a 380 nm, en todos los catalizadores muestran una banda intensa entre 220 y 290 nm. Esto debido a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ en el puente O-W-O en estructuras poliméricas. Dicha banda puede ser causada por especies de tipo tetraédrico (200 y 300 nm) de óxido de tungsteno y especies octaédricas (300 y 480 nm)^[49] de este mismo, que provocan que sean más sencillas la formación de vacancias coordinadamente insaturadas de sulfuro y así favorecer a la hidrodesulfuración^[50]. En la segunda región, que comprende de los 380 a los 450 nm, se atribuye a la presencia de especies tipo tetraédricos y especies octaédricas de iones de níquel (Ni^{2+}). Se ha determinado que cuando existe la presencia de ambas especies, el máximo de absorción se recorre hacia la izquierda o la derecha dependiendo de la cantidad de especies que predomine en el material^[51]. Por último, la tercera región va desde 450 a 800 nm aproximadamente y corresponde a especies tetraédricas de Ni^{2+} ^[52]. En las figuras 30, 31 y 32 se presentan los espectros de los materiales sintetizados.

Catalizadores soportados en HMS-Ti

En la figura 30 se presentan los espectros de reflectancia difusa obtenidos de los catalizadores NiW/Ga_%/HMS-Ti. En la primera región (200 a 380 nm) de estos materiales hay ligeros desplazamientos hacia mayores longitudes de onda, lo cual se atribuyó a la presencia de Ga. Éstas absorciones a mayores longitudes de onda se observaron para los catalizadores con más carga de Ga y la cual se le atribuye a transferencias de carga del tipo $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ ^[49].

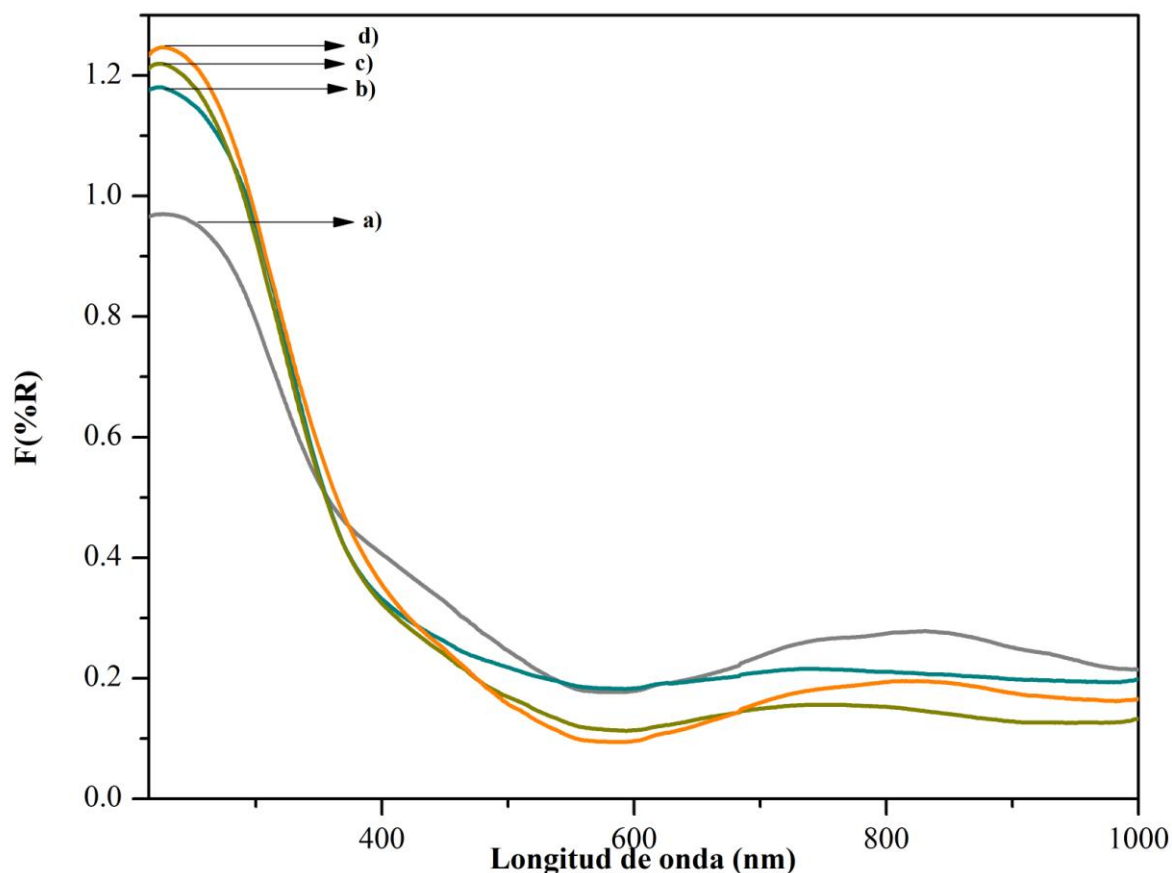


Figura 30: Espectros de reflectancia difusa de: a) NiW/HMS-Ti, b) NiW/Ga_{1,5}/HMS-Ti, c) NiW/Ga_{2,0}/HMS-Ti, d) NiW/Ga_{2,5}/HMS-Ti

En la región correspondiente a 450-800 nm, más específicamente entre 600 y 800 nm, se observaron bandas correspondientes a las transiciones electrónicas que son asignadas a especies tetraédricas de níquel ($\text{Ni}^{2+}_{\text{tet}}$) [53]. Se observaron variaciones en las intensidades de las bandas de los catalizadores en esta región lo que hace suponer que varía la cantidad de dichas especies de Ni.

Catalizadores soportados en MCM-41

En la figura 31 se muestran los espectros de reflectancia difusa obtenidos de los catalizadores NiW/Ga_%/MCM-41. En la región I (200 a 380 nm), se observan bandas intensas, lo cual podría ser debido a transferencias de carga del $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$. Para los catalizadores con Ga estas intensidades aumentaron ligeramente hacia una mayor longitud de onda lo que hace suponer que el Ga aumentó las transferencias $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ [54]. Cuando la cantidad de galio es de 1.5% en peso (Ga_{1,5}) se observó que su banda se desplaza hacia una mayor longitud de onda

con respecto al catalizador NiW/MCM-41. Igualmente, al incrementar la masa de Ga a 2.0 y 2.5 % se observó que la misma banda se sigue desplazando hacia una mayor longitud de onda con respecto al catalizador NiW/MCM-41, pero que, sin embargo, se encuentra en longitudes de onda menor con respecto al catalizador NiW/Ga_{1.5}/MCM-41.

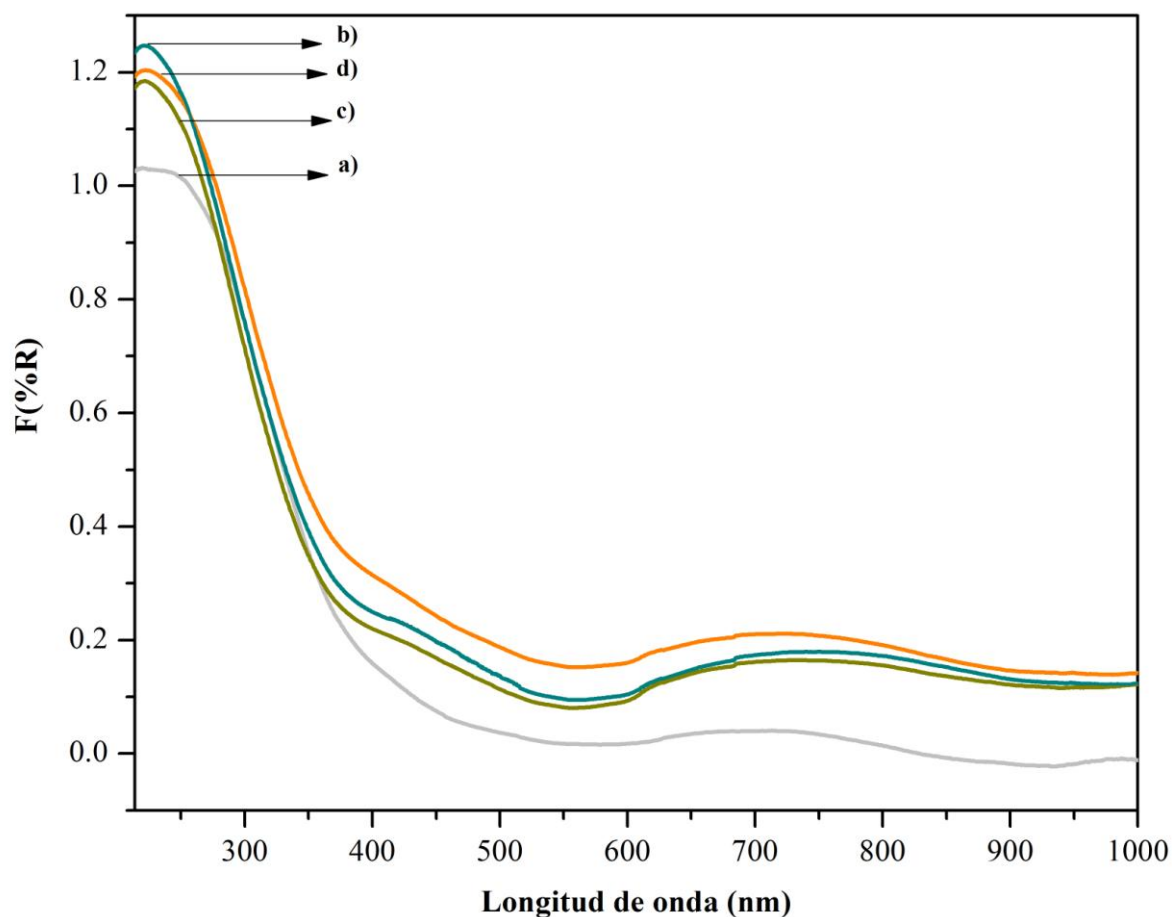


Figura 31: Espectros de reflectancia difusa de: a) NiW/MCM-41, b) NiW/Ga_{1.5}/MCM-41, c) NiW/Ga_{2.0}/MCM-41, d) NiW/Ga_{2.5}/MCM-41

En la región II (450-800 nm), más específicamente entre 600 y 800 nm, se observó bandas correspondientes a las transiciones electrónicas que han sido asignadas a las especies tetraédricas del níquel ($\text{Ni}^{2+}_{\text{tet}}$) [53]. En esta región se observaron incrementos en las absorciones en los catalizadores que contiene Ga en el siguiente orden NiW/Ga_{2.5}/MCM-41 > NiW/Ga_{1.5}/MCM-41 > NiW/Ga_{2.0}/MCM-41 y NiW/MCM-41. En el catalizado NiW/MCM-41 disminuye la intensidad de la banda de absorción, lo cual hace suponer que existen menos especies tetraédricas de Ni.

Catalizadores soportados en SBA-15

En la figura 32 se presentan los espectros de reflectancia difusa obtenidos de los catalizadores NiW/Ga_x/SBA-15.

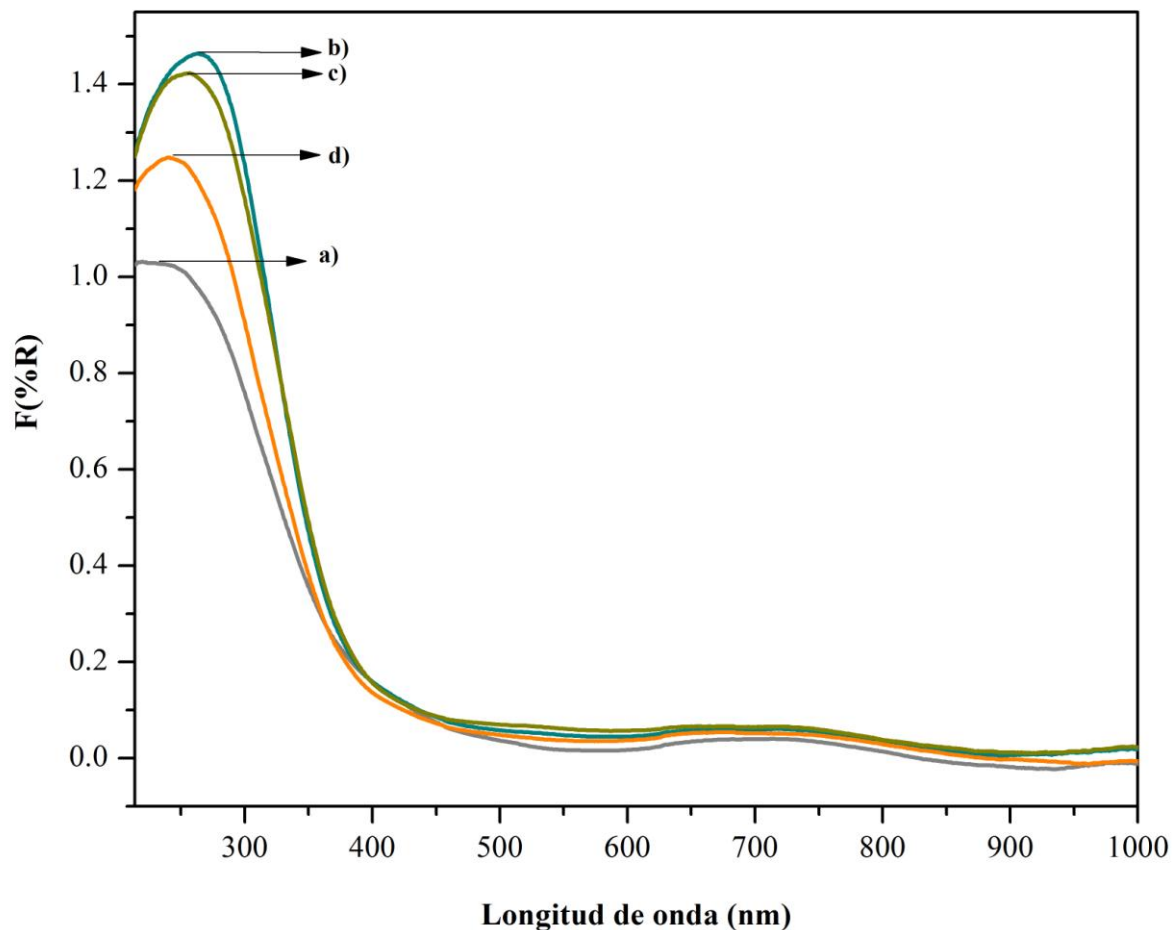


Figura 32: Espectros de reflectancia difusa de: a) NiW/SBA-15, b) NiW/Ga_{1.5}/SBA-15, c) NiW/Ga_{2.0}/SBA-15, d) NiW/Ga_{2.5}/SBA-15

La presencia de Ga genera algunas modificaciones del espectro correspondiente al catalizador NiW/SBA-15 en el cual si existe diferencia notoria en la intensidad de absorción de la primera región.

Región I (200-380 nm). En esta región se observó una banda intensa debido a la transferencia de carga del $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$. Cuando se incorpora Ga a los catalizadores, se observó que las bandas correspondientes cercanas a los 380 nm se desplazan hacia una mayor longitud de onda; representan el máximo de transferencia de carga. Al incrementar la masa de Ga a 1.5% se observó que esta misma banda es desplazada hacia una mayor longitud de onda con

respecto al NiW/SBA-15. Al incrementar la masa de Ga en 2.0% y 2.5% ésta banda se desplazó hacia una mayor longitud de onda pero que, sin embargo, se encuentran en longitudes de onda más cortas con respecto al resto del catalizador NiW/Ga_{1.5}/SBA-15.

En la región II (450-800 nm), más específicamente entre 625 y 800 nm, se observan las bandas que corresponden a las transiciones electrónicas que han sido asignadas a las especies tetraédricas del níquel ($\text{Ni}_{\text{tet}}^{2+}$) [53]. En esta región no se observa ninguna variación importante en las intensidades de las bandas todas siguen el mismo comportamiento y aumentan conforme el contenido de Ga disminuye.

4.7 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Los materiales sintetizados se caracterizaron por la técnica de fisisorción de nitrógeno, la cual nos proporcionó los parámetros morfológicos de los materiales mesoporosos, tal como área superficial, el volumen de poro (Vp) y el diámetro promedio del poro (Dp), de los soportes y los catalizadores se presentan en la tabla 6. Las isotermas de fisisorción de nitrógeno correspondientes a los materiales sintetizados se presentan en las figuras 33, 34 y 35.

El procedimiento de preparación de catalizadores resultó ser eficiente, ya que se siguió conservando el arreglo mesoporoso provisto en la bibliografía para los soportes HMS-Ti, MCM-41 y SBA-15 [27] [28] y [32], esto se comprueba observando la curva de histéresis característica de los materiales mesoporos. La modificación de los soportes con NiW/Ga disminuye el área superficial debido al injerto químico en la monocapa de los óxidos, lo mismo ocurre con el diámetro de poro y volumen de poro.

Los soportes puros presentan mayor área superficial específica (HMS-Ti = 665 m²/g, MCM-41= 953 m²/g y SBA-15 = 587 m²/g) en comparación con los catalizadores NiW y NiW-Ga_x. El área específica decrece de forma lineal con el contenido de los metales en el siguiente orden: Para los materiales soportados en HMS-Ti: HMS-Ti > NiW/HSM-Ti > NiW/Ga_{1.5}/HSM-Ti > NiW/Ga_{2.0}/HSM-Ti > NiW/Ga_{2.5}/HSM-Ti. Para los soportados en MCM-41: MCM-41 > NiW/MCM-41 > NiW/Ga_{1.5}/MCM-41 > NiW/Ga_{2.0}/MCM-41 > NiW/Ga_{2.5}/MCM-41. Para los soportados en SBA-15: SBA-15 > NiW/SBA-15 > NiW/Ga_{1.5}/SBA-15 >

NiW/Ga_{2,0}/SBA-15 > NiW/Ga_{2,5}/SBA-15. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno que presentaron los soportes y catalizadores tienen la forma de isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC^[43]; éstas isothermas presentan cambios considerables en la pendiente de las presiones relativas.

Tabla 7: Propiedades texturales de los catalizadores

Material	Área Superficial	Vp	Dp (Å)
<i>HMS-Ti</i>	665	0.90	30
NiW/HSM-Ti	545	0.87	31
NiW/Ga _{1,5} /HSM-Ti	230	0.82	30
NiW/Ga _{2,0} /HSM-Ti	228	0.76	32
NiW/Ga _{2,5} /HSM-Ti	226	0.75	32
<i>MCM-41</i>	953	0.88	33
NiW/MCM-41	710	0.86	34
NiW/Ga _{1,5} /MCM-41	585	0.87	34
NiW/Ga _{2,0} /MCM-41	437	0.82	35
NiW/Ga _{2,5} /MCM-41	365	0.75	34
<i>SBA-15</i>	587	0.78	53
NiW/ SBA-15	385	0.72	53
NiW/Ga _{1,5} / SBA-15	195	0.66	54
NiW/Ga _{2,0} / SBA-15	163	0.64	55
NiW/Ga _{2,5} / SBA-15	150	0.66	56

El diámetro promedio de poro se incrementó de una forma aproximadamente lineal con el aumento en el contenido de los metales. El diámetro de poro en los soportes sigue el orden: catalizadores con base en SBA-15 > catalizadores con base en MCM-41 > catalizadores con base en HSM-Ti (ver tabla 7).

Catalizadores soportados en HMS-Ti

En la figura 33 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de los materiales soportados en HMS-Ti (NiW/HSM-Ti, NiW/Ga_{1,5}/HSM-Ti, NiW/Ga_{2,0}/HSM-Ti y NiW/Ga_{2,5}/HSM-Ti). Se observó que las cinco isothermas de adsorción-desorción son de tipo IV, lo cual indica que son sólidos mesoporosos^[43]. La primera región de condensación capilar inicia en el P/Po ≈ 0.27 indicando la presencia de una mesoporosidad en la estructura para el soporte HMS-Ti.

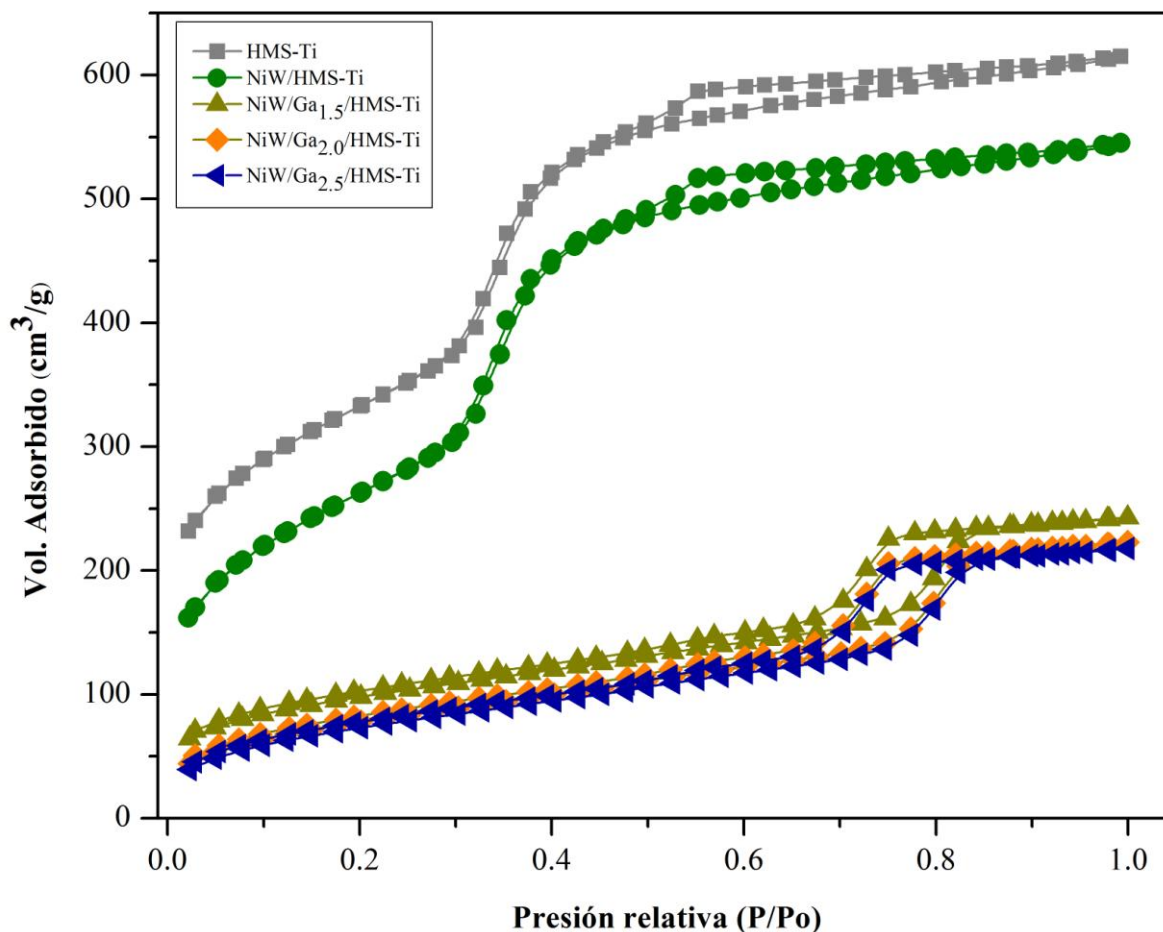


Figura 33: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondiente a los catalizadores soportados en HMS-Ti

La segunda condensación capilar inicia en $P/P_o \approx 0.43$, que se debe a la mesoporosidad o macroporosidad de volumen vacío entre las partículas. Se observó que conforme se realizó la impregnación de los metales, las áreas específicas reducen notablemente su valor con respecto al área específica del soporte.

El catalizador NiW/HMS-Ti sólo perdió un 18% del área específica total. El catalizador NiW/Ga_{1.5}/HSM-Ti pierde un 65.4% de área. El catalizador NiW/Ga_{2.0}/HSM-Ti pierde un 65.7% de área. El catalizador NiW/Ga_{2.5}/HSM-Ti perdió un 66.0% de área (ver tabla 7). Las isotermas que se obtuvieron fueron de tipo H4 lo cual indica que son materiales que presentan canales cilíndricos de tamaño y formas no uniformes, y así se confirma que se trabajó con una estructura mesoporosa. Los cambios en las pendientes indican claramente que los soportes y catalizadores analizados presentan mesoporosidad.

Catalizadores soportados en MCM-41

En la figura 34 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales soportados en MCM-41 (NiW/MCM-41, NiW/Ga_{1.5}/MCM-41, NiW/Ga_{2.0}/MCM-41 y NiW/Ga_{2.5}/MCM-41). Las cinco isothermas de adsorción-desorción son de tipo IV esto indica que son sólidos mesoporos ^[43]. La primera región de condensación capilar inició en el $P/P_0 \approx 0.30$ indicando la presencia de una mesoporosidad en la estructura para el soporte MCM-41. La segunda condensación capilar inició en $P/P_0 \approx 0.43$, que se debe a la mesoporosidad o macroporosidad de volumen vacío entre las partículas. El injertado de los metales provocó una reducción en las áreas específicas las cuales reducen notablemente su tamaño con respecto al área específica del soporte.

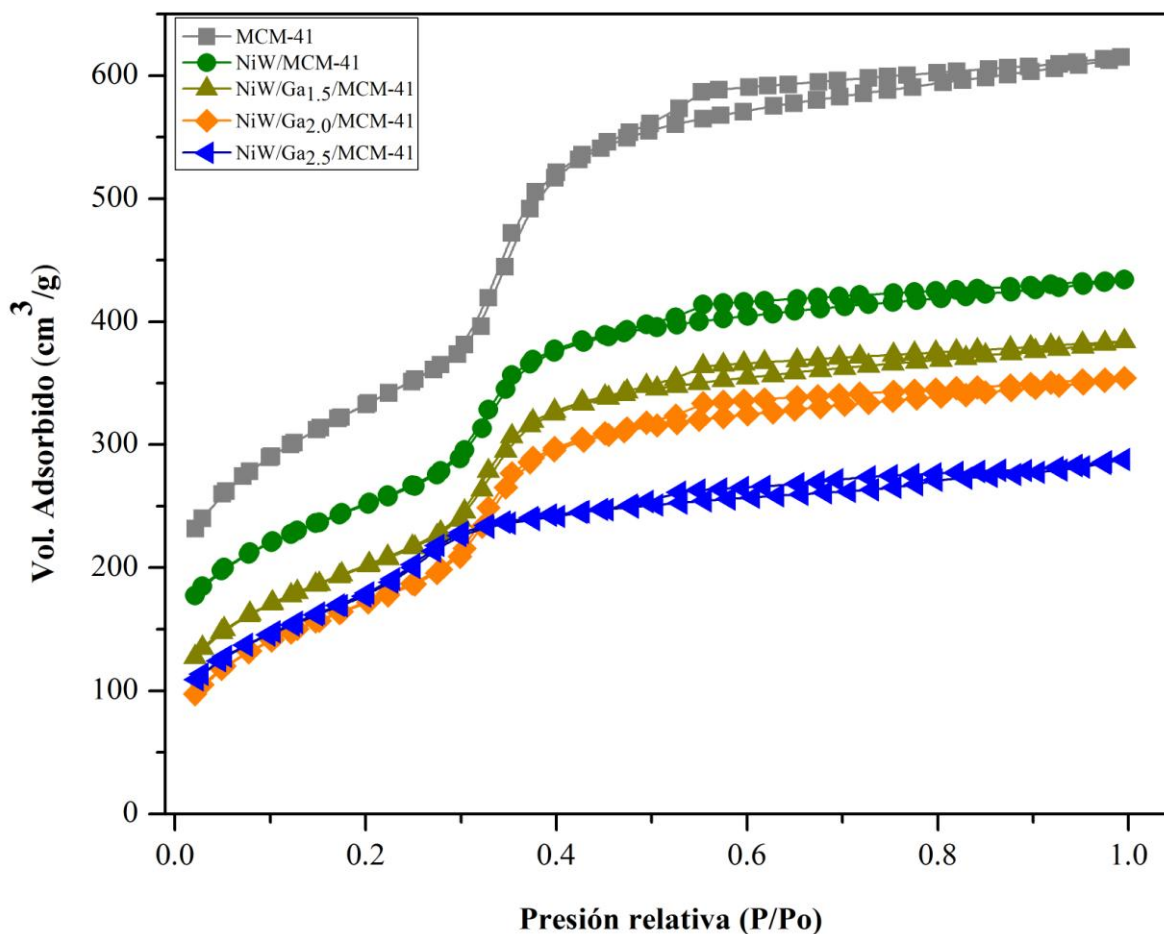


Figura 34: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondiente a los catalizadores soportados en MCM-41

El catalizador NiW/MCM-41 sólo perdió un 25.5% del área específica total. El catalizador NiW/Ga_{1.5}/MCM-41 pierde un 38.6% de área. El catalizador NiW/Ga_{2.0}/MCM-41 pierde un 54.0% de área. El catalizador NiW/Ga_{2.5}/MCM-41 pierde un 61.7% de área (ver tabla 10 y figura 35). Las isotermas que se obtuvieron fueron de tipo H1 lo cual indica que son materiales que presentan canales cilíndricos cercanos de tamaño y formas uniformes esto se puede corroborar en las imágenes de TEM (ver figura 23) donde se ve claramente los canales cilíndricos regulares y muy cercanos

Con lo anterior se comprobó que se trabajó con una estructura mesoporosa muy definida. Los cambios en las pendientes indican claramente que los soportes y catalizadores analizados presentaron mesoporosidad.

Catalizadores soportados en SBA-15

En la figura 38 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de los materiales soportados en SBA-15 (NiW/SBA-15, NiW/Ga_{1.5}/SBA-15, NiW/Ga_{2.0}/SBA-15 y NiW/Ga_{2.5}/SBA-15). Se observó que las cinco isotermas de adsorción-desorción son de tipo IV esto indica que son sólidos mesoporos^[32].

La primera región de condensación capilar inició en el $P/P_0 \approx 0.49$ indicando la presencia de una mesoporosidad en la estructura para el soporte SBA-15. La segunda condensación capilar inició en $P/P_0 \approx 0.68$, que se debe a la mesoporosidad o macroporosidad de volumen vacío entre las partículas. Se observó claramente que conforme se va realizando el injertado de los metales, las áreas específicas reducen notablemente su tamaño con respecto al área específica del soporte (ver figura 35).

El catalizador NiW/SBA-15 sólo perdió un 34.0% del área específica total. El catalizador NiW/Ga_{1.5}/SBA-15 perdió un 66.7% de área. El catalizador NiW/Ga_{2.0}/SBA-15 pierde un 72.2% de área. El catalizador NiW/Ga_{2.5}/SBA-15 pierde un 74.4% de área (ver tabla 7). Las isotermas que se obtuvieron fueron de tipo H1 lo cual indica que son materiales que presentan canales cilíndricos cercanos de tamaño y formas uniformes así que nos da una idea que estamos trabajando con una estructura mesoporosa muy definida. Los cambios en las pendientes indican claramente que los soportes y catalizadores analizados presentan mesoporosidad.

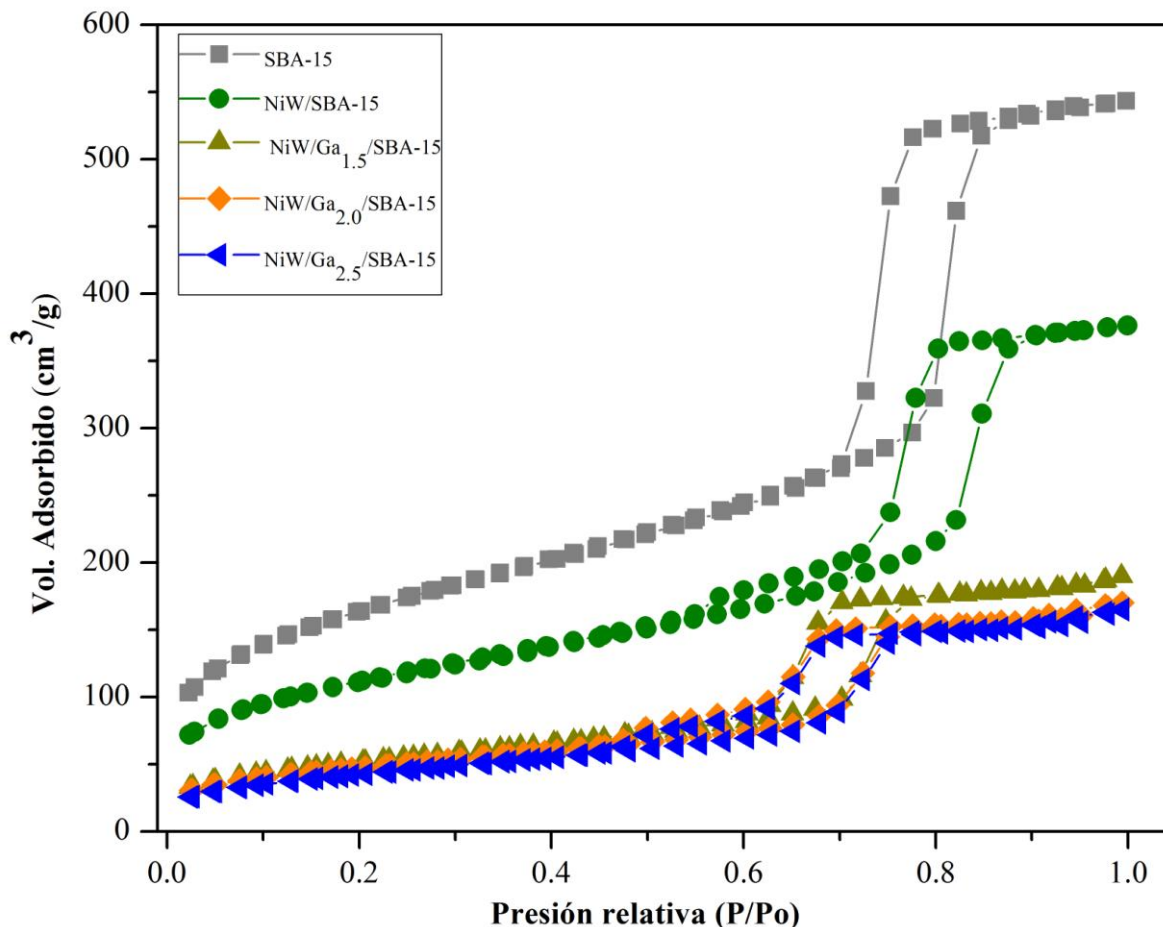


Figura 35: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondiente a los catalizadores soportados en SBA-15

Con las isotermas presentadas en las figuras 33, 34 y 35 se demostró que se trabajó con materiales mesoporos tipo IV. Los materiales presentaron diferentes áreas específicas las cuales se presentan en el siguiente orden: MCM-41 ($953 \text{ m}^2/\text{g}$) > HMS-Ti ($665 \text{ m}^2/\text{g}$) > SBA-15 ($587 \text{ m}^2/\text{g}$). Se puede apreciar en la tabla 7 que el volumen de poro en todos los catalizadores aumentó ligeramente con respecto al volumen que presentaron los soportes puros. El volumen de N_2 adsorbido va en decremento lo cual indica que la adición de Ga al soporte hace que pierda área superficial indicando que los metales fueron dispersados en la superficie y por lo tanto hubo un taponamiento de poros que provocó dicha pérdida. Las cantidades de N_2 adsorbido en los soportes HMS-Ti y SBA-15 son muy similares en cambio con el adsorbido por el soporte MCM-41. Esto se debe a la diferencia en las áreas específica de los soportes. Todos los materiales ya impregnados con todos los metales presentaron muy poca adsorción de N_2 lo cual puede atribuirse a la formación de aglomerados de NiO y WO_3 por la calcinación

previa que se realizó a los catalizadores, esto indicó un tamaño de mesoporos mayor para tener en cuenta cuando se compare el volumen de espacios vacíos en los tres soportes.

4.8 Análisis Termo-Gravimétrico (ATG)

En las figuras 36, 37 y 38 se presentan las pérdidas de peso reportadas por los estudios termo-gravimétricos realizados a los materiales HMS-Ti, MCM-41, SBA-15, los mismos reportes se obtuvieron de sus respectivos catalizadores. Los sólidos mesoporosos con los que estamos trabajando exhiben un carácter hidrofílico y por ello una estabilidad térmica baja, estos resultados nos ayudarán a comparar su resistencia térmica y que tan aptos serán para reacción de hidrodesulfuración.

La superficie de la sílica está compuesta de grupos silanol terminales, vecinales y geminales, además de grupos siloxano, pero a alrededor de 450°C -550°C todos los grupos vecinales condensan produciendo vapor de agua, y únicamente permanecen en la superficie del material grupos silanol simples, geminales y terminales además de grupos siloxano. Por encima de la temperatura de la tercera región analizada (>550°C) se sugiere que la pérdida de peso para este material mesoporoso, es debida a la condensación de grupos silanol internos (agua enlazada estructuralmente) ^[55].

Catalizadores soportados en HMS-Ti

La figura 36 muestra la comparación de las pérdidas de peso para los materiales HMS-Ti y sus catalizadores, estos análisis se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno. Se observaron pérdidas de peso en tres regiones. Región I (<100 °C), Región II (entre 250°C y 700°C), Región III (> 700°C). El soporte HMS-Ti exhibe un carácter hidrofílico con una pérdida de peso del 9% debido al agua fisisorbida, como se muestra en la figura 36. Para temperaturas a 250°C y a 800°C, las pérdidas de 8% y 9% en el peso total se atribuyen a condensación de los grupos silanol, respectivamente. Se observó mayor estabilidad térmica para la muestra NiW/HMS-Ti con respecto a las demás (4% de pérdida), lo que sugiere que existieron cambios estructurales en los materiales a medida que se impregnaron los óxidos metálicos y se variaron las concentraciones de Ga.

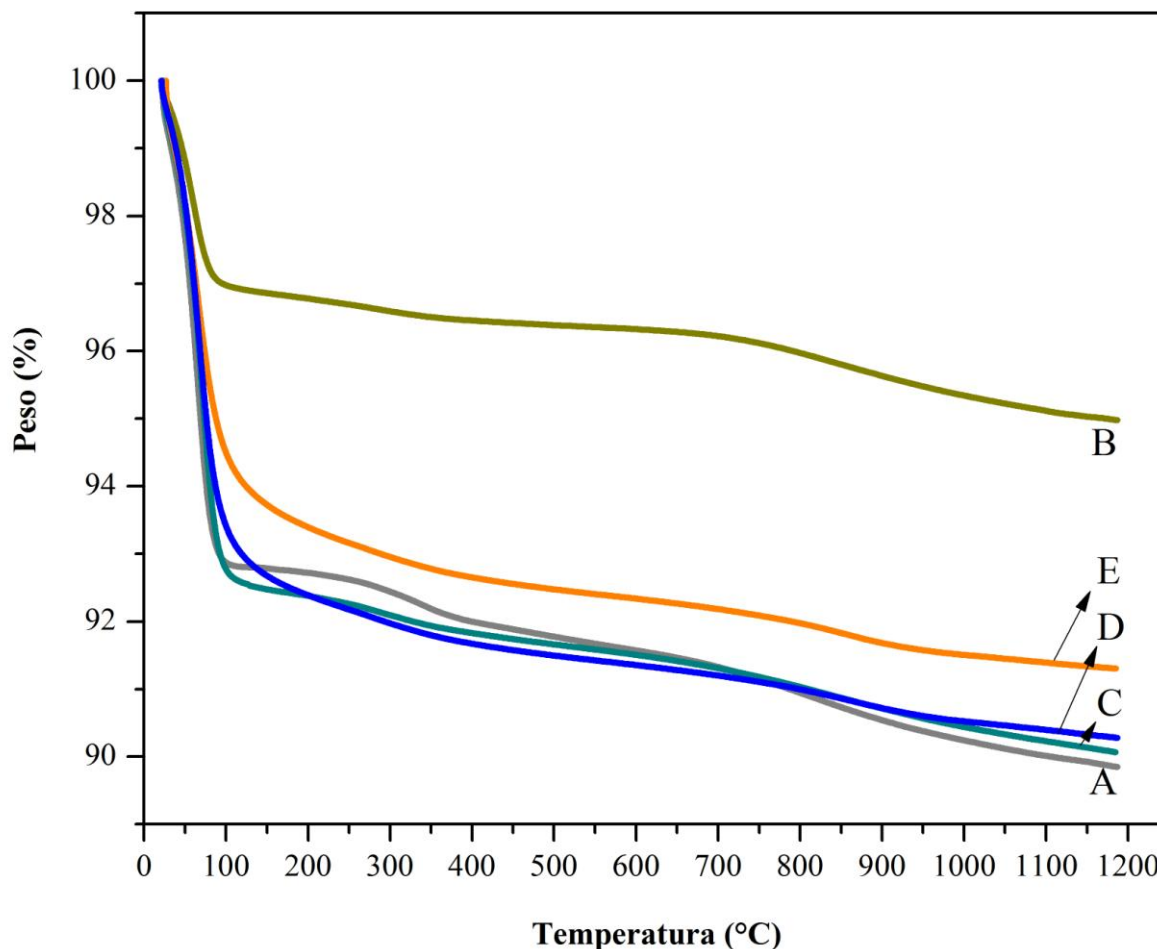


Figura 36: Termogramas de: A) Soporte HMS-Ti, B) NiW/HMS-Ti, C) NiW/Ga_{1,5}/HMS-Ti, D) NiW/Ga_{2,0}/HMS-Ti, E) NiW/Ga_{2,5}/HMS-Ti

Los materiales NiW/Ga_{1,5}/HMS-Ti y NiW/Ga_{2,0}/HMS-Ti tienen una estabilidad térmica similar con la pérdida de aproximadamente un 9% de peso, la muestra de NiW/Ga_{2,5}/HMS-Ti, es la que tiene menor pérdida de peso sólo por debajo de catalizador con 1.5% de Ga. Los catalizadores en general muestran poca pérdida de peso y comparándolos con las pérdidas (de 8% de pérdida en peso hasta los 800°C) encontradas en la bibliografía ^[46] se propone que los catalizadores son candidatos para las reacciones de HDS.

Catalizadores soportados en MCM-41

La figura 37 muestra la comparación de pérdidas de peso bajo atmósfera de nitrógeno para los materiales soportados en MCM-41. Se observaron pérdidas de peso en tres regiones. Región I (< 100°C), Región II (entre 100°C y 300°C), Región III (> 300°C).

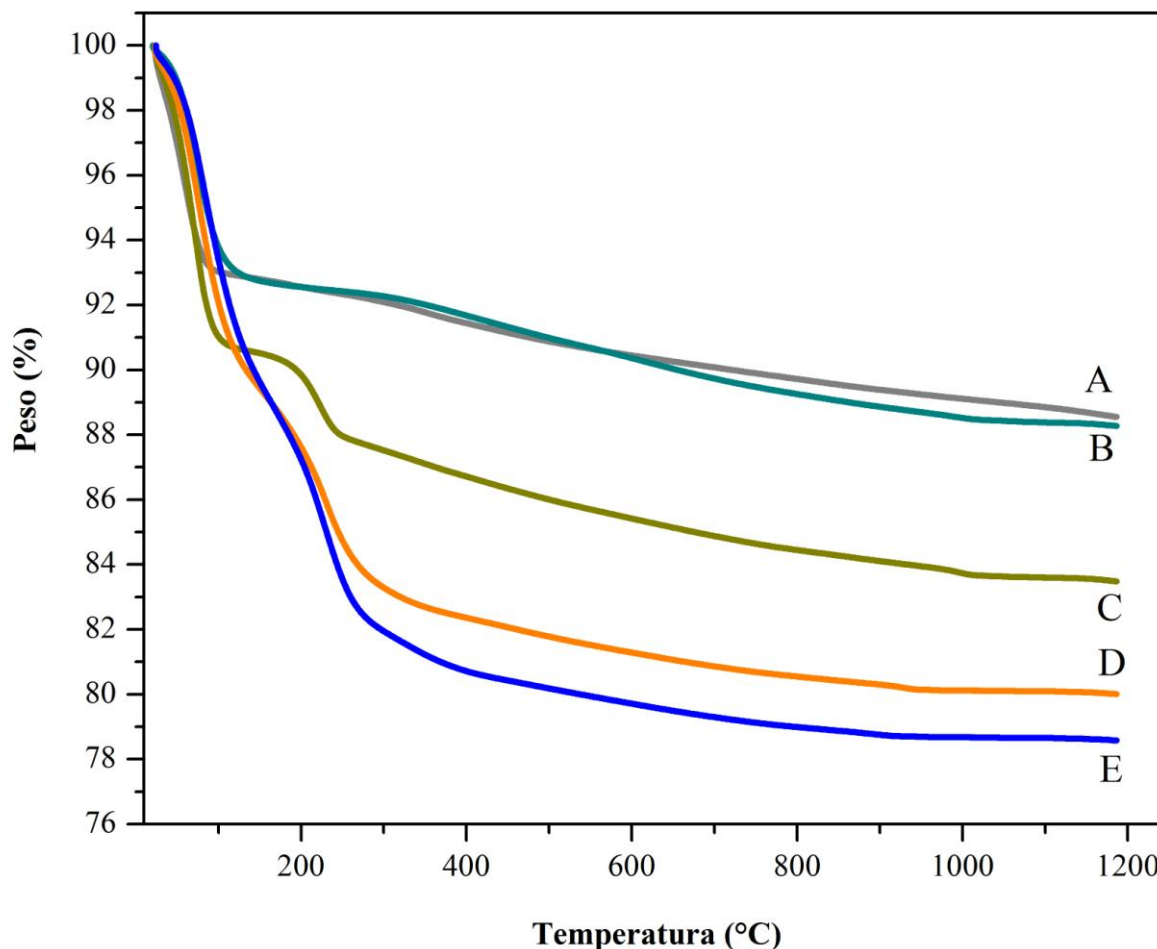


Figura 37: Termogramas de: A) soporte MCM-41, B) NiW/MCM-41, C) NiW/Ga_{1,5}/MCM-41, D) NiW/Ga_{2,0}/MCM-41, E) NiW/Ga_{2,5}/MCM-41

Se observó una menor estabilidad térmica para las muestras que contenían los metales, lo que sugiere que existieron cambios estructurales en el soporte a medida que se impregnaron los metales. Las pérdidas de peso para la MCM-41 por debajo de los de 250°C fueron de 5% y de un 2% adicional entre 250°C y 1200°C. En estas regiones se observaron dos máximos de velocidad de pérdida de masa, el primero de 0°C a 100°C, se ha reportado que las pérdidas de peso en éste primer intervalo de temperatura corresponden a la remoción de agua fisisorbida [55]. Para la muestra NiW/MCM-41 (ver figura 37), la pérdida total de masa es de 11% (hasta 1200°C). Por debajo de 250°C las pérdidas de masa se asocian a agua fisisorbida y corresponden a un descenso en el valor de la masa inicial de 5%, mientras que la pérdida de masa de 6% adicional, para la región de 250°C a 1200°C, es debida a la pérdida de grupos propiltiol anclados en la estructura de sílica y de grupos silanol como ha sido reportado [56]. El material NiW/Ga_{1,5}/MCM-41 perdió un 16% peso en el proceso de la caracterización. La

primera pérdida en un 9% es antes de los 100°C atribuible a agua fisisorbida, la siguiente pérdida entre los 100 y 1200°C es de 3.5% adicional está relacionada con la pérdida de grupos silanol y propitil ^[56]. Los catalizadores NiW/Ga_{2.0}/MCM-41 y NiW/Ga_{2.5}/MCM-41 presentan una pérdida de peso de 19% y 21%, respectivamente, en el intervalo de temperatura de 0 a 1200°C, la primera pérdida de 15% que corresponde a temperaturas menores de 200°C fueron asignadas al agua fisisorbida en los materiales ^[56].

Lo cual indicó es que los materiales oxidados presentan una alta estabilidad térmica, debido a que la pérdida de peso en esta región no se debe a la descomposición de fases como WO₃ o NiO sino solamente a la descomposición del agua fisisorbida. Los catalizadores en general muestran poca pérdida de peso y comparándolos con las pérdidas (de 45% de pérdida en peso hasta los 800°C) encontradas en la bibliografía ^[57] se propone que los catalizadores son candidatos para las reacciones de HDS.

Catalizadores soportados en SBA-15

La figura 38, representa el termograma para el material SBA-15, en el cual logró observar que el soporte SBA-15 por debajo de 200°C la pérdida es de 2.5%, lo que indica una cantidad menor de agua fisisorbida en relación con las mesofases HMS-Ti y MCM-41, que perdían un 9% aproximadamente. Posterior a esta temperatura y hasta 1200°C la pérdida de peso es sólo del 3% adicional, indicando una alta estabilidad térmica del SBA-15. Los resultados obtenidos para este material concuerdan con lo reportado ^[58], que indica que las pérdidas de peso ocurridas a temperaturas inferiores a 200°C son asignadas a la presencia de agua fisisorbida, y para temperaturas mayores las pérdidas se asignan a la condensación de los grupos silanol terminales en los poros de esta estructura mesoporosa.

En el material NiW/SBA-15 existen tres pérdidas de peso en temperaturas de 200°C, 300°C y 400°C. Cada una de estas pérdidas ha sido referenciada en los materiales anteriores, la primera se debe al agua fisisorbida, la segunda a la descomposición de los grupos mercaptopropil y la tercera para el caso de materiales no oxidados se debe a la condensación de los grupos silanol terminales e interno, teniendo una pérdida total de 6%. En el material NiW/Ga_{1.5}/SBA-15, existen tres pérdidas de peso con pérdidas en 200°C, 300°C y 400°C. Éste es muy similar térmicamente al material NiW/SBA-15.

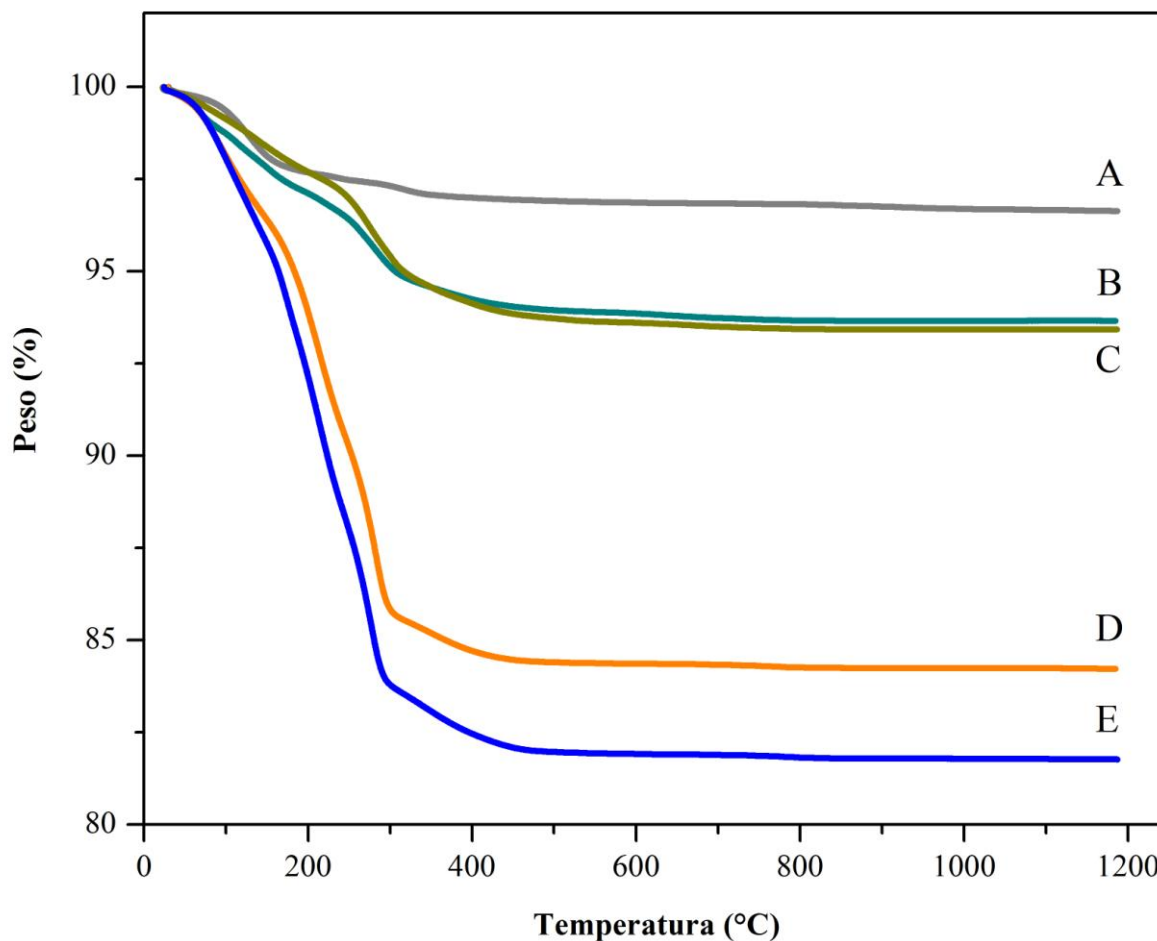


Figura 38: Termogramas de: A) Soporte SBA-15, B) NiW/SBA-15, C) NiW/Ga_{1.5}/SBA-15, D) NiW/Ga_{2.0}/SBA-15, E) NiW/Ga_{2.5}/SBA-15

Los materiales NiW/Ga_{2.0}/SBA-15 y NiW/Ga_{2.5}/SBA-15, son los que presentan más pérdidas de peso para esta serie y por lo tanto son los que poseen menor estabilidad térmica. Presentan pérdidas de 16% y 18% hasta los 300 °C, y de 2% y 2.5% adicional a partir de los 200°C. Los catalizadores en general muestran poca pérdida de peso y comparándolos con las pérdidas (de 8% de pérdida en peso hasta los 800°C) encontradas en la bibliografía ^[46] se propone que los catalizadores son candidatos para las reacciones de HDS.

4.9 Evaluación catalítica

Los materiales se probaron en la reacción de HDS de la molécula modelo DBT en un reactor tipo batch a 320°C y 800 psi de presión de hidrogeno y 700 RPM.

Hidrodesulfuración de DBT con catalizadores de NiW/Ga% soportados

Los catalizadores de W soportados son activos en la reacción de HDS del DBT, sin embargo, al agregar Ni al sistema de W soportado, se presentan velocidades de reacción más elevadas. Esto se debe a que al adicionar él Ni, éste proporciona un ligero incremento en el apilamiento de la fase activa y una disminución de la longitud de las laminillas de WS₂ formadas al sulfurarse el W.

4.9.1 Distribución de productos

Para obtener información sobre la reacción y rutas involucradas en el proceso de eliminación de Azufre de los compuestos estudiados, se analizaron los productos de cada catalizador (ver tabla 8). No es suficiente observar la desaparición del reactante con respecto al tiempo, sino también la eliminación de azufre en los subproductos azufrados.

Tabla 8: Productos obtenidos en la reacción de HDS de DBT (6 h de reacción)

Catalizador	Productos (%)			Relación de productos	Conversión DBT (%)
	BF	CHB	BCH	BF/CHB	
NiW/HMS-Ti	14	0	0	-	14
NiW/Ga _{1.5} /HMS-Ti	41	14	0	2.9	55
NiW/Ga _{2.0} /HMS-Ti	11	0	0	-	11
NiW/Ga _{2.5} /HMS-Ti	5	3	0	1.6	8
NiW/MCM-41	7	0	0	-	7
NiW/Ga _{1.5} /MCM-41	54	15	0	3.6	69
NiW/Ga _{2.0} /MCM-41	14	9	0	2.8	23
NiW/Ga _{2.5} /MCM-41	40	14	0	2.8	55
NiW/SBA-15	13	2	0	6.5	15
NiW/Ga _{1.5} /SBA-15	40	20	0	2	60
NiW/Ga _{2.0} /SBA-15	21	8	0	2.6	29
NiW/Ga _{2.5} /SBA-15	13	10	0	1.2	23

La naturaleza química de los productos de reacción de HDS observados es de suma importancia. Analizando los productos del DBT se pueden obtener conclusiones acerca de las rutas de reacción. Los hidrocarburos que se identificaron en la reacción de HDS del DBT, son el CHB y BF, por esta razón se sugiere que los catalizadores realizan la desulfuración de

manera directa. Conforme aumenta la conversión, la proporción entre los productos varía según el catalizador analizado.

Con las proporciones de los productos a un tiempo igual de reacción (6 h), puede observarse que los catalizadores estudiados tiene una mayor selectividad por la ruta de DSD. La figura 39 muestra el mecanismo de reacción el cual siguen los catalizadores para convertir el DBT en los productos reportados.

En la tabla 8 se observa que los catalizadores NiW/Ga_{1,5}, logran una mayor conversión. El catalizador soportado en MCM-41 con un 69% de conversión, seguido por el soportado en SBA-15 con un 60% y por último el soportado en HMS-Ti con un 55%.

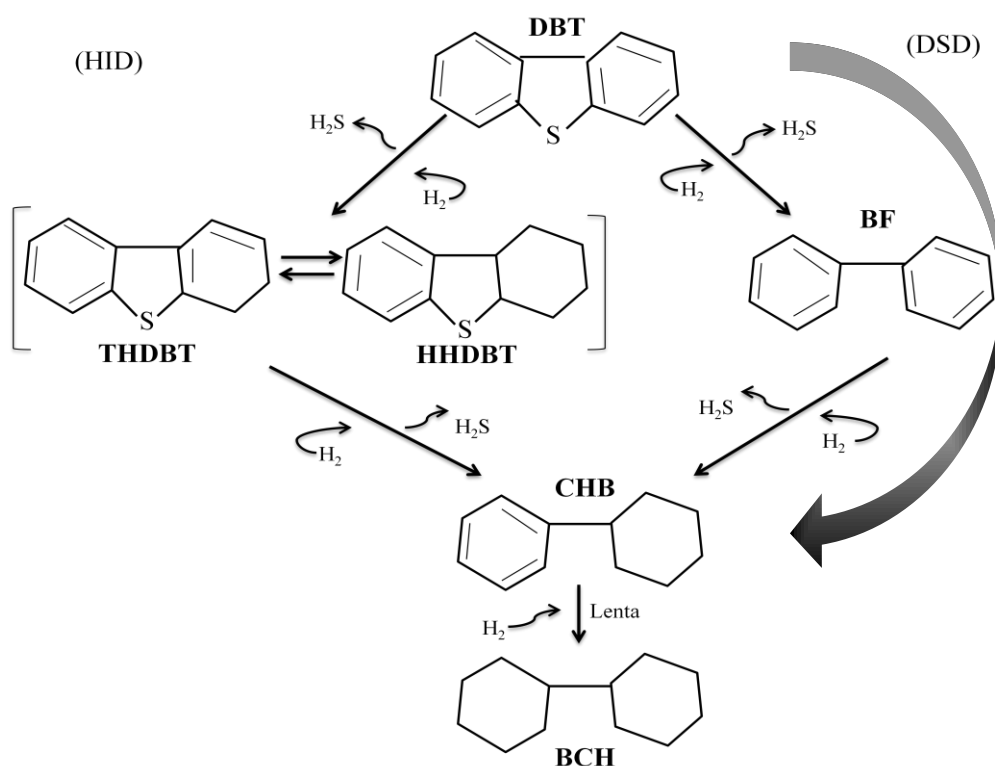


Figura 39: Esquema de la ruta preferencial de los catalizadores probados para la reacción de HDS del DBT

Como ya se mencionó los catalizadores soportados en HMS-Ti dirigen la reacción por la ruta DSD, se puede ver (figura 40) que el producto principal para los catalizadores es el BF, para cada catalizador el porcentaje de conversión es diferente y relativamente bajo. La conversión de productos (BF y CHB) para los catalizadores soportado son HMS-Ti siguió el siguiente orden NiW/Ga_{1,5}/HMS-Ti > NiW/HMS-Ti > NiW/Ga_{2,0}/HMS-Ti > NiW/Ga_{2,5}/HMS-

Ti. Para una conversión igual de los catalizadores soportado son MCM-41 siguió el orden de $\text{NiW}/\text{Ga}_{1.5}/\text{MCM-41} > \text{NiW}/\text{Ga}_{2.5}/\text{MCM-41} > \text{NiW}/\text{Ga}_{2.0}/\text{MCM-41} > \text{NiW}/\text{MCM-41}$. Por último la conversión de productos para los catalizadores soportados en SBA-15 se obtuvo el siguiente orden $\text{NiW}/\text{Ga}_{1.5}/\text{SBA-15} > \text{NiW}/\text{Ga}_{2.0}/\text{SBA-15} > \text{NiW}/\text{Ga}_{2.5}/\text{SBA-15} > \text{NiW}/\text{SBA-15}$. Esto se puede apreciar en la figura 40.

El catalizador $\text{NiW}/\text{Ga}_{1.5}/\text{MCM-41}$ al ser el más activo de toda las series preparadas, es muy selectivo solo presentan dos productos en la reacción (BF y CHB), no presentan cantidades apreciables de BCH. Con lo cual se puede decir que la presencia de galio solo induce cambios en la actividad de los materiales y no cambios en cuanto a la selectividad, esto se puede apreciar en la figura 40.

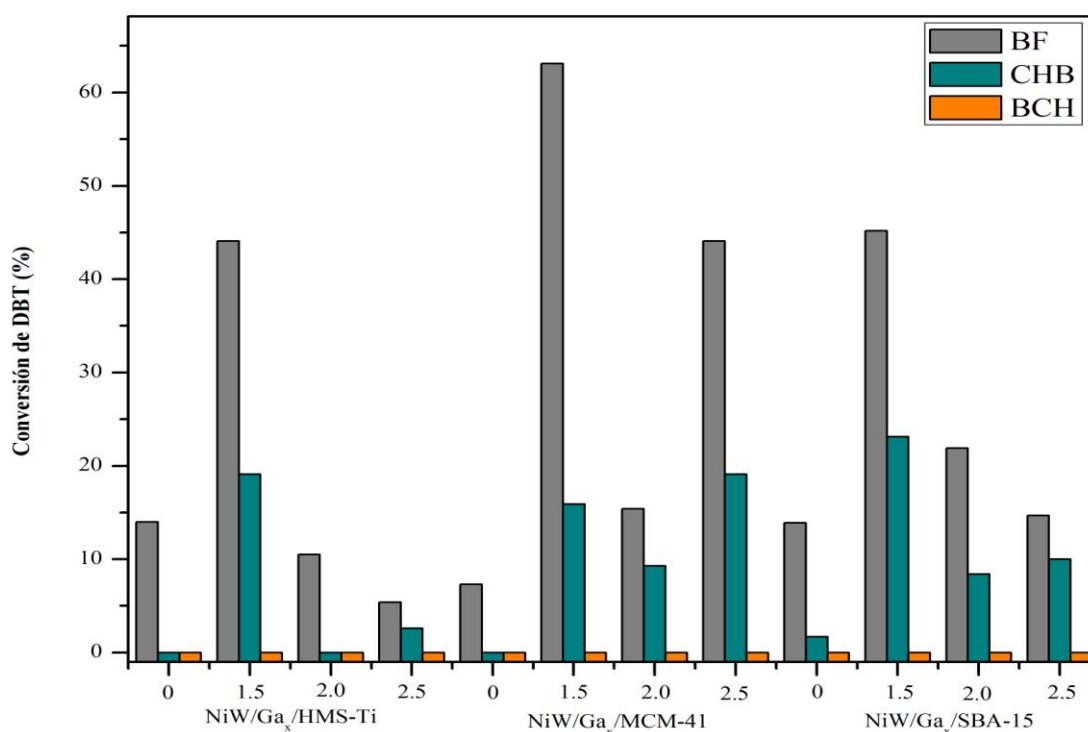


Figura 40: Distribución de productos obtenidos en la reacción de HDS de DBT (6 h de reacción)

Otro de los catalizadores que presentó una conversión relativamente alta es $\text{NiW}/\text{Ga}_{2.5}/\text{MCM-41}$ (ver figura 40) con un 40 % de conversión para el BF y un 14 % en CHB (ver figura 40). El catalizador $\text{NiW}/\text{Ga}_{1.5}/\text{MCM-41}$ además de ser el más activo de toda las series preparadas, es muy selectivo solo presentan dos productos en la reacción no presentan

cantidades apreciables de BCH. Con lo cual se puede decir que la presencia de Ga solo induce cambios en la actividad de los materiales y no cambios en cuanto a la selectividad.

En la tabla 8 se muestran los catalizadores soportados en la SBA-15, estos materiales presentaron en conjunto las más altas conversión de DBT. La actividad en la reacción HDS del DBT del catalizador NiW/Ga_{1,5}/SBA-15 es el que presenta mayor conversión de DBT para esta serie, así también es el que presenta una conversión mayor para producir BF por la ruta de DSD.

Como en todos los catalizadores la ruta principal de la reacción de HDS del DBT es la desulfuración directa, los productos por la ruta de HID no se obtiene en el tiempo de reacción que se corrieron las muestras. En todas las muestras la preferencia por la ruta es la misma y se alcanzan conversiones de 13%, 40%, 21% y 14% de conversión hacia BF para los catalizadores NiW/Ga_{0%}/SBA-15 mostrados (figura 40), mientras que para el CHB las conversiones son de 0.15%, 22%, 0.8% y 0.97% para la misma serie de catalizadores.

4.9.2 Conversión de DBT para los catalizadores

Como ya se mencionó la actividad catalítica de las muestras fue evaluada en la HDS del compuesto azufrado refractario DBT. Se observó que la adición de Ga a los catalizadores tiene un efecto en la conversión final, las constantes de velocidad y la distribución de productos. Los resultado de la conversión de DBT y la velocidad de reacción (a 6 h de reacción) derivados de la actividad catalítica se enlistan en la tabla 16, se logra observar que en algunos casos el Ga incrementó la conversión de DBT al contrario de otros que disminuye dicha conversión, igualmente en estos catalizadores se observa una velocidad de reacción menor a las velocidades de catalizadores de referencia^{[59] [60]}, siendo el catalizador NiW/Ga_{1,5}/MCM-41 el que muestra una mayor velocidad de reacción. Esto muestra la importancia de impregnar con las cantidades ideales los catalizadores para la actividad catalítica.

Para la serie soportada en la HMS-Ti (ver tabla 9) las conversiones presentaron un decremento de 11% y 8% en los catalizadores NiW/Ga_{2,0}/HMS-Ti y NiW/Ga_{2,5}/HMS-Ti respectivamente en comparación en el catalizador libre de Ga. Para el catalizador NiW/Ga_{1,5}/HMS-Ti, el cual presentó mayor conversión de DBT con un 55%, sin embargo,

está por debajo de la tasa de transformación de DBT del catalizador de referencia. Respecto a la velocidad de reacción el catalizador con 1.5% de Ga sigue siendo el que posee la mejor actividad ($14.7 \text{ mol}_{\text{DBT}} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) de esta serie, pero sigue estando por debajo del catalizador de referencia^[60].

Tabla 9: Actividad catalítica de los catalizadores en 6 horas de reacción

Catalizador	X _{DBT} (%)	k (10 ⁻⁸) mol/g·s
NiW/HMS-Ti	14	13.3
NiW/Ga _{1.5} /HMS-Ti	55	14.7
NiW/Ga _{2.0} /HMS-Ti	11	6.2
NiW/Ga _{2.5} /HMS-Ti	8	8.7
NiW/MCM-41	7	9.6
NiW/Ga _{1.5} /MCM-41	69	42.7
NiW/Ga _{2.0} /MCM-41	23	6.2
NiW/Ga _{2.5} /MCM-41	55	21.1
NiW/ SBA-15	15	13.8
NiW/Ga _{1.5} / SBA-15	60	20.7
NiW/Ga _{2.0} / SBA-15	29	17
NiW/Ga _{2.5} / SBA-15	23	6.2
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ *	97	46
NiW/Al-Ti-Mg**	35	42
NiWS/Ga _{2.4} -γ-Al ₂ O ₃ ***	40	2.4

* Catalizador sobre TiO₂-Al₂O₃, activado con un flujo de 10% mol de la mezcla H₂S/H₂ por 4 h de, la reacción se llevó a cabo en un reactor batch a una temperatura de 300 °C y una presión de 30 bar.^[59]

** Catalizadores NiMoW soportado sobre óxidos mixtos Al-Ti modificado con 5% en peso de MgO, las pruebas se llevaron a cabo en un reactor de flujo continuo a 290°C y 30 bar, durante 8 h. El reactor se alimentó con 1.8×10^{-2} L/h de una solución de 0.37 mol de DBT en n-heptano y un flujo de 2,2 L / h de H₂^[60]

*** Catalizadores NiWS/Ga_{2.4}-γ-Al₂O₃ con Ga como aditivo, se activaron con una mezcla de H₂S/H₂ (H₂S 10%) durante 2 h con una velocidad de flujo total de 2.97×10^{-3} mol min⁻¹ a 673 K, la reacción se llevó a cabo en un reactor batch a una temperatura de 593 K y una presión de 5 Mpa. El reactor se alimentó con 1.22×10^{-3} mol de DBT en 100 ml de hexadecano.^[61]

Así también la tabla 9 muestra los materiales soportadas en la MCM-41, los catalizadores presentaron 69%, 23% y 55% de conversión de DBT para los catalizadores NiW/Ga_{1.5}/MCM-41, NiW/Ga_{2.0}/MCM-41 y NiW/Ga_{2.5}/MCM-41 respectivamente en comparación del catalizador libre de galio que presenta un 7% de conversión. El catalizador NiW/Ga_{1.5}/MCM-41 presenta una mayor transformación de DBT y una mayor velocidad de reacción ($42.7 \text{ mol}_{\text{DBT}} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) respectos a los catalizadores que contiene Ga (2.0% y 2.5%) así como el que

no lo contiene. Siendo éste el que más conversión presenta y el que más aproximación logra a la conversión del catalizador de referencia ^[60] sin embargo, sigue estando por debajo de la transformación y velocidad de reacción de éste.

Para los materiales soportados en la SBA-15 enlistado en la tabla 9 se observaron conversiones de DBT del 60%, 29% y 23% para los catalizadores NiW/Ga_{1.5}/SBA-15, NiW/Ga_{2.0}/SBA-15 y NiW/Ga_{2.5}/SBA-15 respectivamente, las cuales están por encima del catalizador libre de Ga, el cual presenta una transformación de DBT de 15%. Pero al igual que los otros materiales también está por debajo de la transformación que proporciona el catalizador de referencia (70%). Con lo que respecta a la velocidad de reacción sigue siendo el material con un 15% de Ga el que mayor velocidad de desaparición de DBT presenta (20.7 mol_{DBT}·g⁻¹·s⁻¹).

Puede notarse que las concentraciones de Ga pueden tener un efecto de retroceso para algunos catalizadores como lo son NiW/Ga_{2.0}/HMS-Ti, NiW/Ga_{2.5}/HMS-Ti, ya que poseen una menor conversión que los catalizadores que no contiene Ga. Así mismo en la tabla 9 se logra apreciar que puede existir una cantidad de galio la cual puede favorecer la transformación de DBT ya que en las tres series de catalizadores la cantidad ideal a la cual hubo una mayor conversión de DBT fue la de 1.5% en peso de Ga.

Tabla 10: Relación de selectividades S_{DSD}/S_{HID} en la transformación del DBT en 6 h de reacción

Catalizador	S_{DSD}	S_{HID}	S_{DSD}/S_{HID}
NiW/HSM-Ti	1	0	-
NiW/Ga _{1.5} /HSM-Ti	0.697	0.303	0.434
NiW/Ga _{2.0} /HSM-Ti	1	0	-
NiW/Ga _{2.5} /HSM-Ti	0.673	0.327	0.487
NiW/MCM-41	1	0	-
NiW/Ga _{1.5} /MCM-41	0.798	0.202	0.235
NiW/Ga _{2.0} /MCM-41	0.623	0.377	0.605
NiW/Ga _{2.5} /MCM-41	0.697	0.303	0.435
NiW/ SBA-15	0.891	0.109	0.122
NiW/Ga _{1.5} / SBA-15	0.662	0.338	0.510
NiW/Ga _{2.0} / SBA-15	0.724	0.276	0.382
NiW/Ga _{2.5} / SBA-15	0.597	0.403	0.675

En cuanto a los resultados de selectividad determinados a partir de las pruebas de actividad catalítica, se observó que la ruta por desulfuración directa es la que se ve favorecida con todos los materiales, $S_{DSD}/S_{HID} < 1$ para todos los materiales conteniendo Ga. Se puede apreciar que todos los catalizadores presentan selectividades por la ruta DSD con más de 60% de conversión de productos como el BF y CHB, posiblemente las especies NiWS formadas sean preferentemente de tipo I debido a una alta dispersión. La relación de selectividades de los materiales se reportan en la tabla 10.

Los catalizadores base, libres de Ga, presentan selectividades casi totales por la ruta directa (S_{DSD}). El Ga induce la hidrogenación pero también la hidrogenólisis, siendo la segunda la preferencial de los materiales. Los catalizadores más activos (NiW/Ga_{1.5}) aumentan la S_{DSD} en casi 40% con respecto a la ruta de hidrogenación S_{HID} , el resto de los catalizadores (NiW/Ga_{2.0} y NiW/Ga_{2.5}) siguen manteniendo aproximadamente el mismo porcentaje de preferencia por esta ruta (S_{DSD}). Como consecuencia se propone que el incremento en las actividades estará relacionado con la mayor participación de los promotores (Ni y Ga) en la decoración de las láminas de WS₂.

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN

Los soportes mesoestructurados HMS-Ti, MCM-41 y los SBA-15 poseen un área superficial bastante elevada y un ordenamiento regular de poros, lo que los hizo atractivos para utilizarlos como soportes de catalizadores para HDS. Es posible modificarlos con metales por reacciones químicas en la superficie con grupos OH del SiO₂ y Ti. La adición de Ni, W y Ga en la monocapa mejora la actividad catalítica de los catalizadores, lo que permitió estudiar la cantidad ideal de Ga para mejorar la actividad catalítica. Se observaron diferencia en los catalizadores preparados.

La preparación de los soportes y catalizadores fue realizada de manera apropiada y conforme rige la bibliografía consultada. Los metales Ga, Ni y W se incorporaron homogéneamente en la superficie de los soportes, lo cual se puede ver en la micrografías de SEM (ver figuras 17, 18 y 19) donde se muestran los agregados esféricos con superficie rugosa y dimensiones aproximadamente 2 a 3 μm (mismo descubrimientos se han reportado en bibliografía consultada^[46]). Además, numerosas partículas más pequeñas con forma irregular para los materiales HMS-Ti, MCM-41. Para la SBA-15 se observan agregados similares a una cuerda o alambres típicos de sílice de este tipo, lo cual ya se ha reportado en trabajos realizados con este tipo de materiales^[48]. Lo anterior se puede apreciar con más detalle con las micrografías de HRTEM (ver figuras 21, 23 y 25) en las cuales se puede ver la porosidad, y las micelas característicos de estos materiales, así también se observaron las partículas impregnadas en los soportes.

La impregnación de los metales condujo a una disminución continua en los valores de área superficial (ver tabla 7), lo que indica la presencia de especies de óxidos de Ni, W o Ga, lo cual se comprobó con DRX ya que se encontraron las fases WO₃ y NiO en los tres soportes. En caso de los soportes se comprobó que las áreas superficial diámetro de poro y volumen de poro de estos materiales (HMS-Ti, MCM-41, SBA-15) es alta 665, 953 y 587 m²/g, respectivamente y similar a lo reportado en la bibliografía^{[27], [28]} y^[32] (670 ,931 y 669 m²/g), para los mismos materiales. En el caso de los catalizadores, destaca el hecho de que los

valores de las propiedades texturales como diámetro de poro y volumen de poro disminuyen al incorporarse los óxidos de Ga, Ni y W. Este efecto es mayor en el catalizadores NiW/Ga_{2.5}. Esto se debe a que los óxidos metálicos se aglomeran y se depositan en el interior de los poros ocupando espacios que antes estaban vacíos y produciendo una disminución del diámetro de poros. La curva de histéresis mantuvo su forma para todos los catalizadores en todos los soportes.

Las propiedades térmicas de las muestras fueron investigadas por análisis termogravimétrico TGA (ver figura 36, 37 y 38) el cual arrojó información de la estabilidad térmica de los soportes y catalizadores sintetizados. Se puede observar que los soportes presentan un carácter hidrofílico, así que la primera pérdida se atribuyó a agua adsorbida físicamente al inicio del análisis, la siguiente pérdida se atribuyó a desorción oxidativa de la plantilla orgánica y la tercera está relacionada con la pérdida de agua de la condensación de grupos silanol. Para los materiales HMS-Ti y sus catalizadores la estabilidad térmica es la más alta. Los materiales MCM-41 poseen una menor estabilidad térmica y aumenta conforme aumentamos la carga de Ga esto podría ser debido a los grupos que condensan produciendo vapor de agua. En los materiales SBA-15 se puede observar que son los que menos estabilidad térmica presentan conforme aumentamos el contenido de galio en los catalizadores

Al parecer la incorporación de los átomos de Ga en los soportes mejora la dispersión de las especies de Ni y W. Sin embargo, después de la impregnación de los metales, en todos los catalizadores se observa una disminución importante en las intensidades y el ancho de las señales de la difracción de rayos X. Lo cual sugiere la ausencia de cristales de tamaños detectables así como la posible pérdida en la periodicidad de los poros de la estructura. De esto puede suponerse que ocurre una obstrucción de una gran cantidad de poros y la destrucción de un gran número de ellos. Utilizando DRX se obtuvo información adicional acerca de la dispersión del Ni y W en los diferentes soportes. Los difractogramas presentados en las figuras 27, 28, y 29 muestran claramente la presencia de las fases cristalinas WO_x y NiO, sin embargo, se aprecia que al incrementar el contenido de Ga en el soporte las intensidades disminuyen.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, los espectros de UV-Vis de los catalizadores NiW/Ga_x muestran bandas de absorción de especies octaédricas y tetraédricas de WO₃ y Ni⁺².

Las cuales son unas pruebas de especies dispersas de W y Ni, que se comprueban con los resultados de DRX. En los espectros se puede observar que conforme aumentamos las cargas de galio los espectros aumentan o decrecen sugiriendo la presencia de especies octaédricas en mayor o menor proporción.

Es claro que las características ya descritas de los soportes están relacionadas con la actividad de los catalizadores sulfurados. En este sentido, los resultados de las pruebas de la actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT, muestran que la adición de Ga afecta de manera distinta (positiva o negativa) en los diferentes materiales. Los catalizadores con una carga de Ga de 1.5% en peso fueron los que presentaron mayor actividad, con un 55% de conversión para HMS-Ti, un 60% de conversión para SBA-15 y un 69% de conversión para MCM-41 para un tiempo de reacción de 6 h. Esto indica que los catalizadores con menor contenido de Ga por poseer más área superficial tienen un mejor efecto en el sistema NiW. Probablemente que por no estar tan saturada la monocapa las especies activas no se aglomeran y permanecen dispersas.

La formación de especies tipo tetraédricas favorecen la actividad en los sistemas soportados HMS-Ti, MCM-41, SBA-15. Así mismo, lo anterior sugiere que el sistema NiW/Ga%, soportado en estos materiales, las especies relacionadas con la actividad son tetraédricas, sin embargo, la literatura se ha relacionado la actividad con especies octaédricas de estos óxidos.

En los tres soportes se obtienen catalizadores más selectivos a desulfuración directa debido a que los productos que se obtienen en mayor cantidad al final de las seis horas de reacción de HDS de DBT, son los productos que provienen de la ruta de DDS (CHB y BF).

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

El análisis de los soportes por DRX confirmó la estructura amorfa de estos materiales.

Los patrones de difracción de los catalizadores muestran que las fases presentes se encuentran como WO_3 y NiO . Para el galio no se encontró ninguna reflexión característica de alguna de sus fases, posiblemente por su buena dispersión.

La isoterma de adsorción de los materiales HMS-TI, MCM-41 y SBA-15 son de tipo IV, característica de estos materiales. Para los catalizadores se encontró conservación de la estructura mesoporosa.

El valor de área superficial para el soporte fue $665 \text{ m}^2/\text{g}$, $953 \text{ m}^2/\text{g}$ y $587 \text{ m}^2/\text{g}$. Estos valores disminuyeron significativamente en los catalizadores luego de las subsecuentes impregnaciones y calcinaciones de las distintas fases que se le realizaron a los mismos.

Las micrografías de los materiales HMS-TI, MCM-41 permitió observar la estructura porosa del soporte, sin embargo no se observó el arreglo hexagonal del mismo, contrario al material, SBA-15 que se logró apreciar claramente el arreglo hexagonal.

Los Termogramas para el HMS-Ti y los catalizadores presentan una estabilidad térmica aceptable, la mayor pérdida de peso que se registraron es de 9% en los catalizadores soportados en HMS-Ti. El catalizador que presentó mayor estabilidad de esta serie fueron los de $\text{NiW}/\text{Ga}_{1.5}$ con solo un 4% de pérdida de peso. El MCM-41 y sus catalizadores presentan una estabilidad térmica menor comparada con HMS-Ti, con una pérdida de peso de un 20%, el catalizador $\text{NiW}/\text{Ga}_{1.5}/\text{MCM-41}$ presenta mayor estabilidad térmica. Los materiales SBA 15 y sus respectivos catalizadores presentan una estabilidad térmica similar a MCM-41, con solo una pérdida de 17.5% de peso como máximo; el catalizador $\text{NiW}/\text{Ga}_{1.5}/\text{SBA-15}$ es el más estable térmicamente.

Los materiales y catalizadores se evaluaron por espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-visible (DRS), observándose puntos de inflexión los cuales son atribuidos a transferencias de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$, Ni^{2+}_{oct} , Ni^{2+}_{tet} , respectivamente. El Ga posiblemente migró a la matriz del catalizador.

Todos los catalizadores fueron activos en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a 320°C y 800 psi de presión de hidrógeno y 700 RPM, con un porcentaje de conversión de 14%, 55%, 11% y 8% para los catalizadores NiW/HSM-Ti, NiW/Ga_{1.5}/HSM-Ti, NiW/Ga_{2.0}/HSM-Ti, NiW/Ga_{2.5}/HSM-Ti. y una conversión 7%, 69%, 23% y 55 % para los catalizadores NiW/MCM-41, NiW/Ga_{1.5}/MCM-41, NiW/Ga_{2.0}/MCM-41, NiW/Ga_{2.5}/MCM-41, por último una conversión de 15%, 60%, 29% y 23% para los catalizadores NiW/SBA-15, NiW/Ga_{1.5}/SBA-15, NiW/Ga_{2.0}/SBA-15, NiW/Ga_{2.5}/SBA-15 respectivamente. Además, todos mostraron selectividad hacia bifenil como producto principal de la reacción.

La actividad de los catalizadores aumentó y disminuyó en las distintas series de materiales con la incorporación de Ga, lo cual puede deberse al bloqueo de sitios activos, y a la modificación de la interacción del soporte con las fases impregnadas.

Los catalizadores con más alta conversión en las tres series de materiales resultaron los referentes NiW/Ga_{1.5}, con un porcentaje de conversión de 20%, 60% y 23%, respectivamente. Lo cual se puede atribuir a que existe menor bloqueo de sitios activos y hay una mayor interacción de las fases impregnadas con el soporte.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. J. Hutchings R. Shafi, *Catalysis Today*, vol. 59, p. 423, 2000.
- [2] K. Usui, K. Watanabe, K. Idei, H. Yamazaki. M. Yumoto, *Catalysis Today*, vol. 35, pp. 45-50, 1997.
- [3] C.N. McGraw-Hill, 2da Ed. (1991) Stterfield, *McGraw-Hill*, vol. 2, 1991.
- [4] Instituto Mexicano del Petroleo, <http://www.imp.mx>.
- [5] Secretaria de medio ambiente y recursos naturales, www.semarnat.gob.mx.
- [6] Fierro J. L. G., Montesinos A., Zepeda T. A., Pawelec B., *Applied Catalysis*, vol. 334, pp. 1-14, 2008.
- [7] Garcia Pawelec, *Tesis Doctoral, instituto de catalisi y petroquimica*, 1994.
- [8] Samir K. Maity, Uday T. Turaga, Shyamal K. Bej, *Energy & Fuels.*, vol. 5, pp. 18-22, 2004.
- [9] <http://www.sener.gob.mx>,.
- [10] Nag K., Sapre A.V., Broderick D.H. y Gates B.C. Houalla M., *AICHE Journal*, vol. 24, p. 1015, 1980.
- [11] Smith J.M., *Mc Graw Hill*, vol. 3, pp. 207-213, 1986.
- [12] Jorge Ramírez, Aída Gutiérrez-Alejandre Gabriela Macías Esquivel, *Catalysis Today*, vol. 148, pp. 36-41, 2009.
- [13] T.A. Zepeda A. Olivas, *Catalysis Today*, vol. 143, pp. 120-125, 2009.
- [14] B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A. Olivas, S. Fuentes, T. Halachev T.A. Zepeda, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 111, pp. 157-170, 2008.
- [15] B. Pawelec, J.L.G. Fierro, T. Halachev. T.A. Zepeda, *Journal of Catalysis*, vol. 242, pp. 254-269, 2006.
- [16] A. Jiménez-López, D. Eliche-Quesada E. Rodríguez-Castellón, *Langmuir*, vol. 87, pp. 1195-1206, 2008.
- [17] B. Pawelec, J.L.G. Fierro, T. Halachev T.A. Zepeda, *Applied Catalysis B*, vol. 71, pp. 223-236, 2007.
- [18] B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A. Montesinos, A. Olivas, S. Fuentes, T. Halachev. T.A.

- Zepeda, *Microporous and Mesoporous Material*, vol. 111, pp. 439-506, 2008.
- [19] L. Dimitrov, Halachev R. Nava, *Applied Catalysis A*, vol. 169, pp. 111-117, 1998.
- [20] Hong xin, Zhao Yonghua, Tang k, *January Science Chemistry*, vol. 53, pp. 281-286, 2010.
- [21] B. Pawelec, J.N. Díaz de León, J.A. de los Reyes, A. Olivas, T.A. Zepeda, *Applied Catalysis B*, vol. 111, pp. 10-19, 2012.
- [22] li-juan song ke tang, *Fuel process ingtechnology*, vol. 89, pp. 1-6, 2008.
- [23] José Antonio de los Reyes, Florentino Murrieta, Michel Vrinat Efraín Altamirano, *Catalysis Today*, vol. 133, pp. 292-298, 2008.
- [24] M. Picquart, M. Vrinat J.N. Díaz de León, *Journal Catalysis*, vol. 323, pp. 1-6, 2010.
- [25] Shimizu T., Kuroda K., C. Kato, Yanagisawa T., *Bulletin of the Chemical Society*, vol. 63, p. 988, 1990.
- [26] Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M., *Angewandte Chemie International*, vol. 45, pp. 3216-3251, 2006.
- [27] Soler-Illia A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., Galo A. J., *Chemical Reviews*, vol. 11, p. 102, 2002.
- [28] Pinnavaia T. J., Tanev P. T., *Science*, vol. 267, pp. 865-867, 1995.
- [29] Pinnavaia J.T., Tanev P.T., *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 2068-2079, 1996.
- [30] Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., Kresge C. T., *Nature*, vol. 359, pp. 710-712, 1992.
- [31] Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrikson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D., Zhao D., *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [32] Jaroniec M., Ko C. H., Ryoo R., Kruk M., *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 1961-1968, 2000.
- [33] Tatiana E. Klimova Lilia Y. Lizama, *Journal Mater Science*, vol. 44, pp. 6617-6628, 2009.
- [34] C. Calderón -Salasa, R. Silva-Rodrigoa, *Catalysis Today*, vol. 98, pp. 123-129, 2004.
- [35] R. Nava, L. Dimitrov, T. Halachev, *Applied Catalysis A*, vol. 169, pp. 111-117, 1998.
- [36] Tuel A., Gotier S., *Zeolites*, vol. 15, p. 601, 1995.

- [37] Leonowitch M. E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., Kresge C. T., *Nature*, vol. 359, p. 710, 1992.
- [38] Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., Kresge C. T., *Nature*, vol. 359, pp. 710-712, 1992.
- [39] Marchán M., *Tesis Universidad de Occidente*, 2007.
- [40] J.J. Leary, D.A. Skoog, *Mc. Graw-Hil*, vol. 4^a Ed, 1994.
- [41] Dubinin M.M., *Chemical Reviews*, vol. 60, p. 235, 1960.
- [42] C. Emmett, E.J. Teller, S. Brunauer, *American Chemical Society*, vol. 60, p. 309, 1938.
- [43] B.C. Lippens J.H. De Boer, *Journal of Catalysis*, vol. 3, pp. 38-43, 1964.
- [44] J.J. Leary, D.A. Skoog, *Mc. Graw-Hill*, vol. 4, 1994.
- [45] W.W. Wendlant, *New York*, vol. 21, 1984.
- [46] B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro R. Huirache-Acuña, *Applied Catalysis B*, vol. 92, pp. 168-184, 2009.
- [47] Aijun Duan, Zhen Zhao Dengquian Zhang, *Catyalysis Today* , vol. 175, pp. 477-484, 2011.
- [48] M. Schiavelo, V.H.J. de Beer, G. Minelli., M.L. Jacono, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 81, p. 16, 1977.
- [49] J. Ramirez, G. Busca A. Gutierrez, *Catalysis Letters* , vol. 56, pp. 29-33, 1998.
- [50] Li R., Guiyuan J., Gao J., Zhao Z., Wan G., Zhang D., Huang W., Chung K H., Duan A., *Catalysis Today*, vol. 140, pp. 187-191, 2009.
- [51] E. Crezee, A.D. van Langeveld, P.J. Kooyman, J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn, H.R. Reinhoudt, *Journal Catalysis*, vol. 196, pp. 315-329, 2000.
- [52] E. Crezee, A. D. Langeveld, P. J. Kooyman, J. A. R. van Veen, J. A. Moulijn H. R. Reinhoudt, *Journal Catalysis*, vol. 196, pp. 315-329, 2000.
- [53] J.J. Heijeinga, J.A Moulijn B. Scheffer, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 91, p. 4752, 1987.
- [54] E. Crezee, A.D. Van Langeveld, P.J. Kooyman, J.A.R. van Veen, J.A.Moulijn. H.R. Reinhoudt, *Journal Catalysis*, vol. 196, p. 315, 2000.
- [55] H.o.E. y Roberts, W.O. Bergna, , 2006.

- [56] Royer S., Kaliaguine S. Hamoudi S., *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 71, pp. 17-25, 2004.
- [57] samikannu Ajaikumar, Arumugam Pandurangan, Seshachalam Udayakumar, *Applied Catalysis A*, vol. 307, pp. 245-256, 2006.
- [58] Ramaswam V. Shah P., *Catalysis Today*, pp. 270-280, 2008.
- [59] Alida Elizabeth Cruz Perez, *Catalysis Today*, vol. 172, pp. 203-208, 2011.
- [60] Manuel Arroyo-Albiter, Rafael Maya-Yescas, José Luis Rico-Cerda, Alfredo Guevara-Lara, Jaime Espino-Valencia Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola a, *Fuel*, vol. 100, pp. 57-65, 2012.
- [61] M. Picquart, L. Massin, M. Vrinat, J.A. de los Reyes J.N. Díaz de Leóna, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 363–364, pp. 311– 321, 2012.
- [62] B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz. R. Huirache-Acuña, *Applied Catalysis B*, vol. 92, pp. 168-184, 2009.
- [63] X. Ma. C. Song, *Applied Catalysis B.*, vol. 41, p. 207, 2003.
- [64] C.N. Satterfield, *McGraw Hill*, vol. 2, 1980.
- [65] José Antonio de los Reyes, Florentino Murrieta, Michel Vrinat Efrain Altamirano, *Catalysis Today*, vol. 133, pp. 292-298, 2008.

APÉNDICE

Una vez obtenidas las áreas para cada uno de los productos y reactivos, se procede a determinar la conversión y el rendimiento de cada uno de los productos para calcular posteriormente la constante cinética correspondiente a cada uno de los catalizadores estudiados.

Para el cálculo de la conversión de DBT se utilizó la siguiente expresión:

$$X = \frac{\sum A_p}{\sum(A_p + A_{DBT})}$$

Donde: A_p es el área bajo la curva del producto y A_{DBT} es el área bajo la curva del DBT.

Para el rendimiento se utilizó la siguiente ecuación:

$$r_a = \frac{A_{DBT}}{\sum(A_{DBT} + A_{P_1} + A_{P_2} + A_{P_3})}$$

Donde: A_{DBT} es el área bajo la curva del DBT, A_{P_1} es el área bajo la curva del producto 1 (BF), A_{P_2} es el área bajo la curva del producto 2 (CHB) y A_{P_3} es el área bajo la curva del producto 3 (BCH)

La velocidad de reacción se calculó utilizando la ecuación:

$$-r_{DBT} = \frac{X C_{DBT}^0 V_{solv}}{M_{cat}}$$

Donde: C_{DBT}^0 es la concentración inicial en $[\text{mol L}^{-1}]$, V_{solv} es el volumen de solvente utilizado (0.1 L), M_{cat} es la cantidad experimental de catalizador y X es la conversión calculada con la ecuación de conversión de DBT

Tarjetas cristalográficas:

