



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

**“NUEVOS CATALIZADORES DE Ni (Mo) W SOPORTADOS  
EN TITANIA NANOESTRUCTURADA PARA  
HIDRODESULFURACIÓN PROFUNDA”**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
**JULIO CÉSAR MORALES ORTUÑO**

TUTOR PRINCIPAL:  
**DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA**  
FACULTAD DE QUÍMICA, U.N.A.M.

MÉXICO, D. F.

FEBRERO 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

Presidente:	Dra. María de Lourdes Chávez García
Secretario:	Dr. Rafael Herrera Nájera
Vocal:	Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez
1 <sup>er</sup> . Suplente:	Dra. Dora Alicia Solís Casados
2 <sup>do</sup> . Suplente:	Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

## **LUGAR EN DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:**

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

## **TUTOR DE TESIS**

---

**Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva**



# AGRADECIMIENTOS

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

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

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

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

Al CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de posgrado con número de registro 227163.

A la DGAPA por la beca de maestría otorgada a través del proyecto PAPIIT IN-115012.

# DEDICATORIAS

A MIS PADRES QUE FUERON PARTE IMPORTANTE EN MI FORMACIÓN COMO PERSONA Y COMO PROFESIONAL, ADEMÁS POR SU APOYO INCONDICIONAL DURANTE LAS DISTINTAS ETAPAS DE MI VIDA.

A LOS COMPAÑEROS DEL LABORATORIO 222 RENE, CLAUDIA, NOHEMÍ, OSCAR, MONSERRAT ETC. QUE LOGRARON QUE EL LUGAR DE TRABAJO FUERA MÁS AMENO Y AGRADABLE.

A PATY, RODRIGO Y ARTURO POR SUS CONSEJOS, ENSEÑANZAS Y APOYO QUE ME AYUDARON A CONCLUIR CON ESTE PROYECTO Y POR SU AMISTAD.

A MIS AMIGOS MARISOL Y JUAN CARLOS POR SU AMISTAD Y POR LOS RATOS AGRADABLES QUE PASAMOS JUNTOS.

A TODAS LAS PERSONAS QUE FORMARON PARTE DE MI VIDA DURANTE ESTA ETAPA DE MI VIDA Y QUE SE ME OLVIDO MENCIONAR Y QUE CONTRIBUYERON CON SUS CRÍTICAS A FAVOR O EN CONTRA, AYUDARON PARA LOGRAR CONCLUIR ESTE PROYECTO A PESAR DE TODAS LAS DIFICULTADES Y LOS OBSTÁCULOS QUE SE ATRAVESARON EN EL CAMINO.

“IF YOU HAVE NEVER FAILED, YOU HAVE NEVER TRIED ANYTHING NEW”

“PUEDO ACEPTAR EL FRACASO, PERO NO PUEDO ACEPTAR NO INTENTARLO”  
MICHAEL JORDAN

“EL AMOR Y EL DESEO SON LAS ALAS DEL ESPÍRITU DE LAS GRANDES  
HAZAÑAS”  
JOHANN WOLFGANG VON GOETHE

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2. Marco Teórico</b>	
2.1. Generalidades	6
2.2. Hidrodesulfuración (HDS)	9
2.2.1. Mecanismo de reacción de HDS	15
2.3. Catalizadores para HDS	17
2.3.1. Materiales nanoestructurados	20
2.3.2. Nanotubos de titanato (TNT)	22
2.3.3. Fase activa en HDS	25
2.3.4. Heteropoliácidos de Keggin como precursores de la fase activa	33
<b>3. Objetivos</b>	<b>36</b>
<b>4. Desarrollo Experimental</b>	
4.1. Síntesis de nanotubos de titanato (TNT)	37
4.2. Síntesis de catalizadores	39
4.2.1. Catalizadores de NiMo (W)	39
4.2.2. Catalizadores de NiPMo (W)	40

4.3. Técnicas de caracterización	41
4.3.1. Fisisorción de nitrógeno	41
4.3.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)	46
4.3.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	47
4.3.4. Difracción de rayos X de polvos (DRX)	48
4.3.5. Espectroscopía UV-Visible de disolución	51
4.3.6. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)	52
4.3.7. Reducción a temperatura programada (TPR)	54
4.3.8. Evaluación de la actividad catalítica	56

## **5. Resultados y Discusión**

### 5.1 Soportes

5.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)	58
5.1.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	59
5.1.3. Fisisorción de nitrógeno	60
5.1.4. Difracción de rayos X de polvos (DRX)	63
5.1.5. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)	65
5.1.6. Reducción a temperatura programada (TPR)	67
5.1.7. Discusión	68

### 5.2 Catalizadores

5.2.1. Espectroscopía UV-Visible de disolución	72
5.2.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)	76
5.2.3. Fisisorción de nitrógeno	76
5.2.4. Difracción de rayos X de polvos (DRX)	80
5.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)	82
5.2.6. Reducción a temperatura programada (TPR)	85
5.2.7. Caracterización de catalizadores sulfurados por HRTEM	89
5.2.8. Evaluación de la actividad catalítica	95
5.2.8.1. Relación de productos	98
5.2.8.2. Coeficientes de rapidez de reacción	102
5.3. Efecto del soporte en los catalizadores NiMo	103
5.4. Efecto del precursor en la fase activa	107

<b>6. Conclusiones</b>	114
<b>7. Referencias Bibliográficas</b>	116
<b>8. Anexos</b>	125

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 1.1</b> Total de reservas de petróleo en el mundo.	3
<b>Figura 2.1</b> Esquema del proceso de refinación.	8
<b>Figura 2.2</b> Reacciones del proceso de hidrotratamiento.	11
<b>Figura 2.3</b> Esquema del proceso típico de HDS.	12
<b>Figura 2.4</b> Clasificación de las tecnologías para la desulfuración.	13
<b>Figura 2.5</b> Reactividad de varios compuestos orgánicos de azufre en HDS con relación al tamaño de sus anillos y las posiciones de los grupos alquilo sobre el anillo.	15
<b>Figura 2.6</b> Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT.	17
<b>Figura 2.7</b> Diferentes enfoques para mejorar el rendimiento de los catalizadores para HDS.	19
<b>Figura 2.8</b> Diferentes opciones de catalizadores para la HDS profunda.	20
<b>Figura 2.9</b> Representación del proceso de formación de los tubos de trititanato (TNT).	24
<b>Figura 2.10</b> Estructura hexagonal de las unidades S-Mo-S y los enlaces de Van der Waals entre las capas.	26
<b>Figura 2.11</b> Cristal hexagonal de MoS <sub>2</sub> mostrando los bordes de Mo y S.	26
<b>Figura 2.12</b> Modelo de "Rim-Edge".	27
<b>Figura 2.13</b> Representación esquemática de la fase mixta Ni-Mo-S.	29
<b>Figura 2.14</b> Morfología y orientación de los agrupamientos de MoS <sub>2</sub> .	30
<b>Figura 2.15</b> Ejemplos de sitios activos para: a) hidrogenólisis y b) hidrogenación.	31

<b>Figura 2.16</b> Sitios catalíticos con dos vacancias de azufre.	<b>32</b>
<b>Figura 2.17</b> Estructura de Keggin, identificando los cuatro tipos de oxígenos en la estructura.	<b>34</b>
<b>Figura 2.18</b> La estructura del anión tipo Keggin y Wells-Dawson.	<b>35</b>
<b>Figura 4.1</b> Tratamiento de los soportes.	<b>38</b>
<b>Figura 4.2</b> Los cuatro tipos de isotermas comúnmente encontradas para la adsorción de nitrógeno.	<b>42</b>
<b>Figura 4.3</b> Tipos de histéresis.	<b>43</b>
<b>Figura 4.4</b> Representación gráfica de algunos de los índices de Miller (h, k, l).	<b>49</b>
<b>Figura 4.5</b> Difracción de rayos X producida por un cristal.	<b>50</b>
<b>Figura 4.6</b> Pérdidas por reflexión y dispersión.	<b>51</b>
<b>Figura 4.7</b> Espectros de absorción en UV-Vis de especies de Mo.	<b>54</b>
<b>Figura 5.1</b> Micrografías de los soportes (A) STNT 120, (B) TNT 120 y (C) TNT 350.	<b>59</b>
<b>Figura 5.2</b> Patrón de difracción SAED de (A) TNT sódicos y (B) TNT no sódicos.	<b>60</b>
<b>Figura 5.3</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para diferentes soportes (las curvas fueron desplazadas hacia arriba para la claridad).	<b>61</b>
<b>Figura 5.4</b> Distribución de tamaño de poro de adsorción de los soportes.	<b>63</b>
<b>Figura 5.5</b> Difractogramas de rayos X de polvos para (A) TiO <sub>2</sub> y NP y (B) de los soportes de TNT.	<b>65</b>
<b>Figura 5.6</b> Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los soportes.	<b>66</b>
<b>Figura 5.7</b> Termogramas de reducción para los soportes.	<b>68</b>
<b>Figura 5.8</b> Espectros UV-vis de las disoluciones NiMo(W) y la de Ni (II).	<b>73</b>

<b>Figura 5.9</b> Espectros UV-vis de las disoluciones de Ni-HPMo y Ni-HPW y de los heteropoliácidos sin Ni.	75
<b>Figura 5.10</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para los catalizadores de NiMo soportados en diferentes soportes.	77
<b>Figura 5.11</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120.	77
<b>Figura 5.12</b> Distribución del tamaño del poro de adsorción para los catalizadores NiMo.	79
<b>Figura 5.13</b> Distribución del tamaño del poro de adsorción para los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120.	79
<b>Figura 5.14</b> Difractogramas de DRX de los catalizadores NiMo.	80
<b>Figura 5.15</b> Difractogramas de DRX de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W).	81
<b>Figura 5.16</b> Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis para los catalizadores de NiMo.	83
<b>Figura 5.17</b> Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120.	83
<b>Figura 5.18</b> Termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo.	85
<b>Figura 5.19</b> Termogramas de reducción de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120.	86
<b>Figura 5.20</b> Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de NiMo soportados en (A) STNT 120, (B) NP y (C) TNT 350.	89
<b>Figura 5.21</b> Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de (A) NiMo y (B) NiPMo soportados en TNT 120.	90
<b>Figura 5.22</b> Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de (A) NiW y (B) NiPW soportados en TNT 120.	91
<b>Figura 5.23</b> Apilamiento de MoS <sub>2</sub> en los catalizadores NiMo soportados en NP, STNT120, TNT120 y TNT 350.	92

<b>Figura 5.24</b> Longitud de MoS <sub>2</sub> en los catalizadores NiMo soportados en NP, STNT120, TNT120 y TNT 350.	<b>92</b>
<b>Figura 5.25</b> Apilamiento de MoS <sub>2</sub> o WS <sub>2</sub> en los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT120.	<b>93</b>
<b>Figura 5.26</b> Longitud de MoS <sub>2</sub> o WS <sub>2</sub> en los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT120.	<b>94</b>
<b>Figura 5.27</b> Conversión de 4,6-DMDBT obtenida con los catalizadores de NiMo.	<b>97</b>
<b>Figura 5.28</b> Conversión de 4,6-DMDBT obtenida con los catalizadores de NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120.	<b>98</b>
<b>Figura 5.29</b> Esquema de reacción para el 4,6-DMDBT.	<b>99</b>
<b>Figura 8.1</b> (A) Espectro de reflectancia difusa del catalizador NiMo/TNT120 y (B) Gráfico para obtener el valor de la energía de borde.	<b>132</b>
<b>Figura 8.2</b> Termograma de reducción del catalizador NiW/TNT 120.	<b>134</b>
<b>Figura 8.3</b> Distribución de productos formados en HDS de 4,6-DMDBT del catalizador NiPW/TNT 120.	<b>135</b>
<b>Figura 8.4</b> Distribución de productos formados en HDS de 4,6-DMDBT del catalizador NiMo/NP.	<b>135</b>
<b>Figura 8.5</b> Gráfico correspondiente a una cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de los catalizadores NiMo/TNT 350 y NiMo/NP.	<b>136</b>

**LISTA DE TABLAS**

	<b>Página</b>
<b>Tabla 2.1</b> Clasificación del petróleo.	7
<b>Tabla 2.2</b> Clasificación de crudos en México.	7
<b>Tabla 2.3</b> Clasificación de las distintas fracciones del petróleo crudo obtenidas por destilación.	9
<b>Tabla 2.4</b> Condiciones de reacción típicas en el hidrotratamiento catalítico.	11
<b>Tabla 2.5</b> Clasificación de los materiales nanoporosos.	22
<b>Tabla 4.1</b> Nomenclatura de los soportes.	38
<b>Tabla 4.2</b> Catalizadores sintetizados.	40
<b>Tabla 5.1</b> Composición química de soportes sintetizados.	58
<b>Tabla 5.2</b> Características texturales de los soportes.	62
<b>Tabla 5.3</b> Energías de borde calculadas para los soportes y para el TiO <sub>2</sub> .	67
<b>Tabla 5.4</b> Consumo de hidrógeno para los soportes.	68
<b>Tabla 5.5</b> Composición química de catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W).	76
<b>Tabla 5.6</b> Características texturales de los catalizadores.	78
<b>Tabla 5.7</b> Energías de borde calculadas para los catalizadores de NiMo.	84

<b>Tabla 5.8</b> Energías de borde calculadas para los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W).	<b>84</b>
<b>Tabla 5.6</b> Consumo de H <sub>2</sub> y grado de reducción ( $\alpha$ ) para los diferentes catalizadores.	<b>88</b>
<b>Tabla 5.10</b> Tamaño y apilamiento promedio de las pilas de MoS <sub>2</sub> de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W).	<b>94</b>
<b>Tabla 5.11</b> Conversión de 4,6-DMDBT a 4 y 8 horas obtenida con los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W).	<b>95</b>
<b>Tabla 5.12</b> Relación de productos al 50% de conversión.	<b>100</b>
<b>Tabla 5.13</b> Formación de productos (%) al 50% de conversión de 4,6-DMDBT.	<b>101</b>
<b>Tabla 5.14</b> Constantes de pseudo-primer orden para los catalizadores.	<b>102</b>
<b>Tabla 5.15</b> Comparación de la fracción de átomos de Mo o W en la superficie catalíticamente activa y los coeficientes de rapidez de reacción.	<b>112</b>
<b>Tabla 8.1</b> Volumen de impregnación de cada soporte.	<b>128</b>

## NOMENCLATURA

$\alpha$	Grado de reducción de especies oxidadas
BET	Brunauer-Emmett-Teller
$D_{ads}$	Diámetro de poro de adsorción (Å)
$D_{des}$	Diámetro de poro de desorción (Å)
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DRS UV-Vis	Espectroscopia de reflectancia difusa en UV-Vis
DRX	Difracción de rayos X
DSD	Ruta de desulfuración directa en la reacción de HDS
$E_g$	Energía de borde de absorción (eV)
HDS	Hidrodeshulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
HID	Ruta de hidrogenación en la reacción de HDS
HMA	Heptamolibdato de amonio
HPA	Heteropoliácidos
HPMo	Ácido fosfomolibdico
HPW	Ácido fosfotúngstico
HRTEM	Siglas en inglés de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
IUPAC	Siglas de International Union of Pure and Applied Chemistry
$k$	Coeficiente de rapidez de reacción ( $L/g_{cat} s$ )

# NOMENCLATURA

---

<b>MCHT</b>	Metilciclohexiltolueno
<b>NiMo</b>	Catalizador de Mo promovido por Ni
<b>NiW</b>	Catalizador de W promovido por Ni
<b>NiPMo</b>	Catalizador de Mo promovido por Ni preparado con el ácido fosfomolibdico
<b>NiPW</b>	Catalizador de W promovido por Ni preparado con el ácido fosfotúngstico
<b>NP</b>	Nanopolvo de titania anatasa
<b>S<sub>BET</sub></b>	Área superficial calculada por el método BET ( $m^2/g$ )
<b>SAED</b>	Siglas de Selected Area Electron Diffraction
<b>STNT 120</b>	Soporte de TNT sin tratamiento de intercambio iónico y calcinado a 120°C
<b>SEM</b>	Siglas en inglés de microscopia electrónica de barrido
<b>TEM</b>	Siglas en inglés de microscopia electrónica de transmisión
<b>THDMDBT</b>	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
<b>TNT</b>	Siglas en inglés de nanotubos de titanato (titania nanotubes)
<b>TNT 120</b>	Soporte de TNT sometido a tratamiento de intercambio iónico y calcinado a 120°C
<b>TNT 350</b>	Soporte de TNT sometido a tratamiento de intercambio iónico y calcinado a 350°C
<b>TPR</b>	Siglas en inglés de reducción a temperatura programada
<b>V<sub>P</sub></b>	Volumen total de poros ( $cm^3/g$ )

## RESUMEN

Debido a los problemas ambientales causados por el uso de combustibles fósiles, en la actualidad se buscan alternativas para producir combustibles fósiles limpios que cumplan con las normas ambientales estrictas con respecto a las especificaciones en los combustibles. Cabe mencionar que en las normas se plantea reducir el contenido de azufre en los combustibles por debajo de las 15 ppm.

Dentro de las posibles alternativas una económicamente viable es renovar el proceso de hidrodesulfuración (HDS) que se tiene actualmente en las refinerías para eliminar azufre de los combustibles. Para optimizar este proceso se deben de modificar y mejorar los reactores y procesos existentes e introducir catalizadores con una mayor actividad y selectividad. La eliminación de moléculas refractarias de azufre con impedimento estérico es la clave en la HDS profunda. Existen alternativas para preparar nuevos catalizadores, y el objetivo de esta investigación es el desarrollo de mejores catalizadores para HDS profunda.

En este trabajo se analizaron dos efectos: el primero de ellos, fue el efecto del soporte en los catalizadores. Se utilizaron como soportes los nanotubos de titanato (TNT) y el nanopolvo de titania anatasa (NP). En los TNT se analizó el efecto que tiene el tratamiento de intercambio iónico y la temperatura de calcinación de éstos. El segundo efecto evaluado, fue la naturaleza del precursor de la fase activa de los catalizadores, donde se utilizaron los heteropoliácidos (HPA) con estructura de Keggin ( $H_3PMo_{12}O_4$  y  $H_3PW_{12}O_{40}$ ) comparándolos con los precursores convencionales de la fase activa (heptamolibdato de amonio y metatugstato de amonio).

Los soportes y los catalizadores de NiMo(W) y NiPMo(W), fueron caracterizados por las técnicas de fisisorción de  $N_2$ , DRX, SEM-EDX, TEM, DRS UV-Vis y TPR. Los catalizadores sulfurados fueron evaluados en la reacción catalítica de HDS del 4,6-DMDBT.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que el soporte de TNT sometido al tratamiento de intercambio iónico y calcinado a 120°C resultó en el catalizador con mayor actividad que los otros soportes que fueron tratados de manera diferente y el soporte de referencia, el nanopolvo de anatasa. Se observó que entre los catalizadores de NiMo soportados en nanotubos de titanato, el catalizador soportado sobre los nanotubos de titanato que mostraron la mayor cantidad de sodio, ya que este soporte no fue sometido al tratamiento de intercambio iónico, fue el que exhibió la menor actividad al alcanzar solamente el 33% de conversión de 4,6-DMDBT a 8 h de reacción.

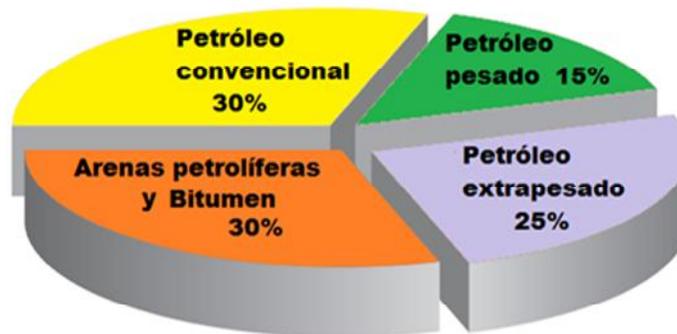
Después de evaluar el soporte, se realizó una comparación de los precursores de la fase activa. Se compararon los precursores convencionales de Mo y W (sales de amonio) con los precursores no convencionales (los heteropoliácidos de Keggin).

El catalizador NiPMo/TNT120 presentó la mayor conversión para la HDS de 4,6-DMDBT con aproximadamente el 100% de conversión en 8 h. Todos los catalizadores presentaron una actividad hidrogenante alta.

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe la necesidad de solucionar los problemas ambientales generados por el uso de combustibles provenientes del petróleo, por esta razón se han establecido normas ambientales más severas. La ignición de los combustibles fósiles genera una variedad de contaminantes, los cuales se clasifican en: óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), óxidos de carbono ( $\text{CO}_x$ ) y partículas suspendidas totales (PST). Estos contaminantes tienen un impacto mayor o menor en el ecosistema y en los seres vivos que lo habitan.

Además de los problemas ambientales que genera el uso de combustibles fósiles, la calidad del petróleo va en decremento, ya que las reservas de crudos ligeros van disminuyendo y el petróleo que se procesa en la actualidad en su gran mayoría es pesado. Este tipo de petróleo tiene una gran cantidad de contaminantes e impurezas que hacen más costoso y difícil su procesamiento. Los crudos pesados, extrapesados y los bitúmenes forman alrededor del 70% de las reservas mundiales totales, las cuales se encuentran entre 9 y 13 trillones de barriles, como se muestra en la Figura 1.1.



**Figura 1.1** Total de reservas de petróleo en el mundo [1].

El azufre, uno de los heteroátomos presentes en el petróleo, es de los de mayor importancia, debido a que es el causante de la contaminación por  $\text{SO}_x$  producidos

# INTRODUCCIÓN

---

en la combustión de los combustibles fósiles. Las emisiones de  $\text{SO}_x$  provocan la lluvia ácida, así como daños al ecosistema y a la salud de los seres humanos; perjudican los convertidores catalíticos en los automóviles, envenenan los catalizadores, provocan corrosión en los equipos y tuberías de las refinerías. Por estas razones, en las últimas décadas se ha tenido interés por la eliminación de azufre de los combustibles fósiles. Los niveles de azufre en el petróleo crudo se encuentran entre 1,000 ppm y 30,000 ppm.

En Estados Unidos desde el año 2006, el contenido máximo de azufre ha sido limitado a 15 ppm, en la Unión Europea desde 2009 a 10 ppm, en Alemania desde 2003 el contenido máximo de azufre es de 10 ppm. En México, la Norma Oficial Mexicana (NOM-086-SEMARNAT-SENERT-SCFI-2005) establece que el contenido máximo de azufre en el diesel es de 30 ppm y en las gasolinas de 15 ppm [2]. Para los tipos de petróleo existentes en México, el contenido de azufre es elevado: el crudo tipo Olmeca tiene un contenido de azufre de 0.8% en peso, el Istmo 1.3% en peso y el Maya 3% en peso, siendo éste último el que se encuentra en mayor proporción.

En la refinación del petróleo, el proceso mediante el cual se elimina el azufre se le conoce como hidrodesulfuración (HDS), en donde se hacen reaccionar las fracciones de petróleo con hidrógeno a altas presiones y temperaturas en presencia de un catalizador sulfurado de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [3]. El desempeño de la HDS en términos de niveles de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades específicas del catalizador empleado (concentración de las especies activas, propiedades del soporte, ruta de síntesis), las condiciones de reacción (temperatura, presión parcial del hidrógeno y del  $\text{H}_2\text{S}$ ), naturaleza y concentración de los compuestos de azufre presentes en la corriente de alimentación y el diseño del reactor y proceso. La problemática con la HDS convencional, es que no se logra eliminar el azufre hasta los límites establecidos para cumplir con las normas ambientales, ya que existen compuestos llamados “refractarios”; los cuales son difíciles de eliminar, debido a su poca reactividad. En la HDS profunda se busca eliminar específicamente estos compuestos refractarios.

## **INTRODUCCIÓN**

---

Para resolver los problemas de la conversión de los compuestos refractarios, se han realizado cuatro estrategias, principalmente: modificar las condiciones de operación, modificar el diseño del proceso y del reactor, desarrollar nuevas tecnologías y modificar las formulaciones de los catalizadores para mejorar su actividad catalítica [4]. Con respecto a esta última, existen tres opciones para la modificación del catalizador: cambio en la fase activa, integración de nuevos promotores y aditivos en la formulación del catalizador, y modificación en el soporte. En los últimos años, se han evaluado una gran variedad de materiales como soportes de catalizadores de HDS. Entre los materiales que se han encontrado para sustituir a la  $\gamma$ -alúmina se encuentran los compuestos mesoestructurados de sílice (MCM-41, SBA-15, etc.), la titania anatasa, zirconia tetragonal, óxidos mixtos de diferentes composiciones preparados por el método sol-gel. [5-7].

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Generalidades

En la actualidad, el petróleo es la mayor fuente de energía empleada a nivel mundial. Sin embargo, la disponibilidad de fracciones ligeras con un bajo contenido de contaminantes es cada vez menor, asimismo, la demanda de combustibles derivados del petróleo es mayor y las regulaciones ambientales con respecto al contenido de contaminantes en los combustibles son cada vez de mayor severidad. En este sentido, los crudos que se procesan en la actualidad son pesados, por lo tanto los sistemas de refinación tienen que ser capaces de procesar estos crudos y además obtener un mayor rendimiento en la producción de fracciones ligeras.

Generalmente el petróleo es una mezcla heterogénea de varios compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. La composición química típica es de 83 a 87% de carbono, de 10 a 14% de hidrógeno, de 0.1 a 2% de nitrógeno, de 0.05 a 1.5% de oxígeno, de 0.05 a 6% de azufre y de menos de 1000 ppm de metales (Ni y V) [8]. La concentración de heteroátomos presentes en el petróleo varía dependiendo del origen del crudo, estos heteroátomos son indeseables y deben ser removidos en el proceso de refinación del crudo.

Existen razones válidas para la remoción de heteroátomos de las fracciones del petróleo; que se enlistan a continuación [9]:

- 1.- Reducir o eliminar la corrosión durante el proceso de refinación, manejo o almacenamiento de las fracciones que se obtengan.
- 2.- Elaborar productos que tengan un aceptable olor y especificación.
- 3.- Incrementar el desempeño (octanaje) de la gasolina.
- 4.-Reducir el contenido de heteroátomos en los combustibles fósiles que mejoren sus características de combustión y cumplir con las regulaciones ambientales.
- 5.-Evitar el envenenamiento del catalizador de procesos subsecuentes.

El American Petroleum Institute (API) clasificó el petróleo por su densidad en °API, como se muestra en la Tabla 2.1

**Tabla 2.1** Clasificación del petróleo [10].

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

En México, existen tres tipos de crudos; sus propiedades típicas se presentan en la Tabla 2.2. El azufre es el heteroátomo más abundante y está presente con una concentración mayor en el crudo tipo Maya, el cual representa el 62% de las reservas totales probadas del país [11]. Los heteroátomos están distribuidos en todas las fracciones del petróleo y la concentración de los heteroátomos se incrementa al aumentar el punto de ebullición de las fracciones del crudo. Por ejemplo, la concentración de los compuestos de azufre en los destilados intermedios del petróleo aumenta en el orden de querosina < gasóleo < residuo atmosférico. En las fracciones ligeras, el azufre está presente en forma de tioles, sulfuros, disulfuros y tiofenos, mientras que varios alquilbenzotiofenos y alquildibenzotiofenos están presentes en las fracciones pesadas. Los componentes de los residuos atmosféricos y de vacío, contienen grandes cantidades de azufre y nitrógeno, así como, níquel y vanadio.

**Tabla 2.2** Clasificación de crudos en México [12].

<b>Tipo de crudo</b>	<b>Clasificación</b>	<b>Gravedad API</b>	<b>% peso de Azufre</b>
Olmecca	Superligero	38	0.98
Istmo	Ligero	33	1.43
Maya	Pesado	22	3.6

## MARCO TEÓRICO

La refinación del petróleo utiliza numerosos procesos, como los térmicos, catalíticos y de hidrogenación, cuya tarea principal es producir eficientemente altos rendimientos de productos valiosos a partir de una alimentación de petróleo crudo de composición variable. En la Figura 2.1 se observa un esquema general del proceso de refinación del petróleo crudo y donde se ubica el proceso de hidrotratamiento; además de la importancia que tiene dentro de la refinación.

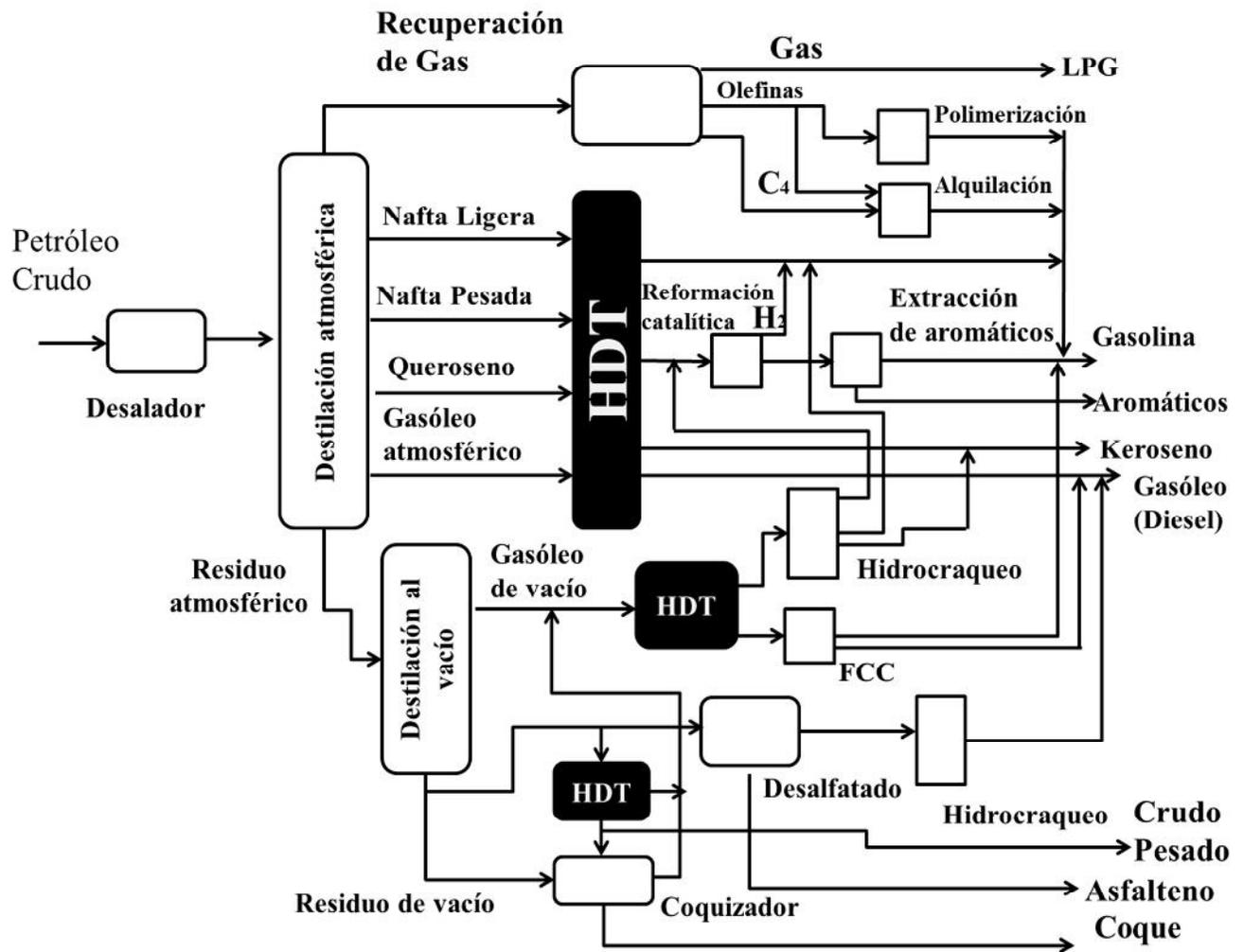


Figura 2.1 Esquema del proceso de refinación [13].

Las fracciones obtenidas por destilación se caracterizan por los intervalos de sus puntos de ebullición, como se muestra en la Tabla 2.3. Dependiendo del tipo de petróleo crudo que se procese variará el porcentaje de fracciones que se obtengan, así como, la cantidad de heteroátomos presentes en cada fracción, y de la misma forma variarán las necesidades de hidrot ratamiento.

**Tabla 2.7** Clasificación de las distintas fracciones del petróleo crudo obtenidas por destilación [3].

	Nafta	Queroseno	Gasóleo	Residuo atmosférico	Gasóleo de vacío	Residuo de vacío
<b>Punto de ebullición (°C)</b>	40-180	180-230	230-260	343+	343-500	500+
<b>% de S</b>	0.01-0.05	0.1-0.3	0.5-1.5	2.5-5	1.5-3	3-6
<b>% de N</b>	0.001	0.01	0.01-0.05	0.2-0.5	0.05-0.3	0.3-0.6

### 2.2. Hidrodesulfuración (HDS)

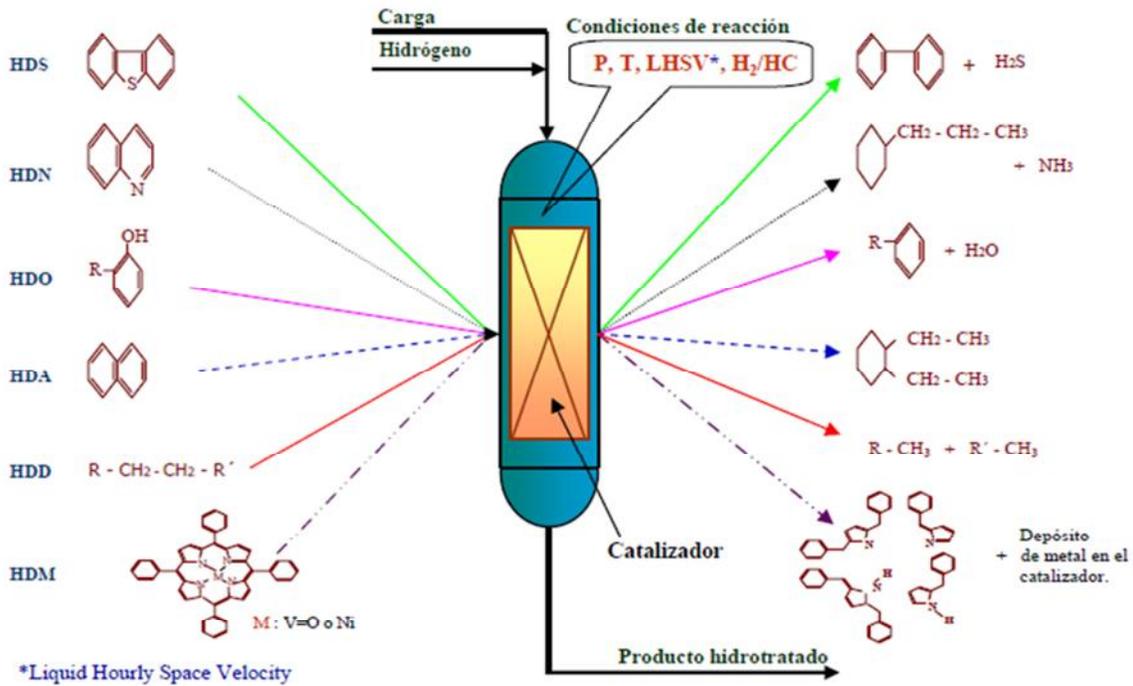
El hidrot ratamiento como proceso de refinación tiene más de 70 años de antigüedad. Actualmente, fuertes aspectos económicos, ambientales y sociales han impulsado a la industria del petróleo a producir más y mejorar la calidad de los combustibles. El hidrot ratamiento es la clave tecnológica de las refinerías para alcanzar estas demandas comerciales.

El hidrot ratamiento catalítico (HDT) es uno de los procesos más importantes dentro del esquema de la refinación del petróleo, que consiste en mezclar la carga con hidrógeno y ambos se hacen pasar a través de un lecho catalítico a condiciones de reacción adecuadas, en donde se desarrollan las diferentes reacciones de HDT, entre las cuales, están la hidrodesulfuración (HDS),

hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM), hidrogenación de aromáticos (HDA), hidrogenación de olefinas (HGO) e hidrodesintegración(HDD). Las cargas alimentadas a la refinería en general son mezclas extremadamente complejas, en las cuales, los heteroátomos presentes en la carga son muy diferentes dependiendo del tipo de carga. Los compuestos sulfurados son los más molestos por su corrosividad, mal olor y acción sobre los catalizadores, y se encuentran en mayor cantidad en las fracciones pesadas del petróleo. En la Figura 2.2 se muestra un esquema de las distintas reacciones que ocurren en el proceso de hidrotratamiento.

En general, durante las reacciones de hidrotratamiento los puntos más importantes son los siguientes [14]:

- Los requerimientos de hidrógeno son de dos a diez veces la cantidad de hidrógeno requerida estequiométricamente.
- Las reacciones de hidrotratamiento son exotérmicas.
- La desulfuración y la saturación de olefinas son las reacciones más rápidas.
- La saturación de olefinas libera más calor por unidad de hidrógeno consumido.
- La desnitrogenación y la saturación de aromáticos son las reacciones más difíciles.
- El consumo de hidrógeno y el calor de reacción están relacionados.



**Figura 2.2** Reacciones del proceso de hidrot ratamiento.

Las principales variables de operación en el proceso de hidrot ratamiento son:

- Presión del reactor
- Temperatura de reacción
- Espacio velocidad (LHSV)
- Relación hidrógeno/hidrocarburo (H<sub>2</sub>/HC)

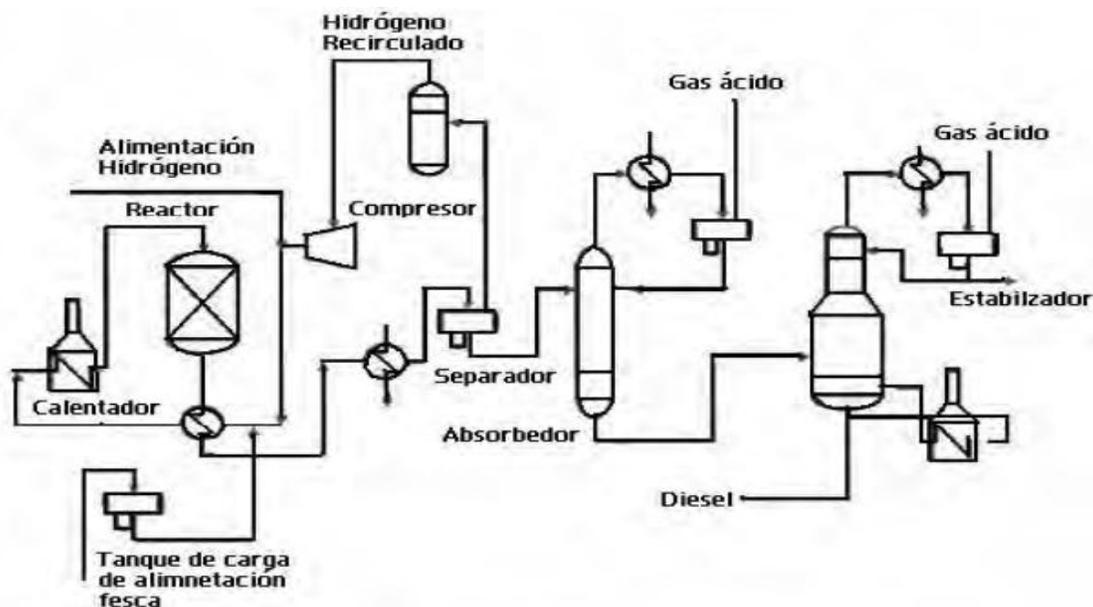
En la Tabla 2.4 se observan las condiciones de reacción típicas en el proceso de hidrot ratamiento.

**Tabla 2.4** Condiciones de reacción típicas en el hidrot ratamiento catalítico.

Condiciones de operación	Nafta primaria	Destilados intermedios *	Residuos
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	28-35	54-70	55-190
Temperatura, °C	280-320	340-380	380-425
LHSV, h <sup>-1</sup>	6-10	1.5-305	0.2-1.0
Relación H <sub>2</sub> /HC, ft <sup>3</sup> /bbl	300-600	1800-2000	2000-10000
Vida del catalizador, años	10	6-10	1/2 - 1

\*Turbosina, querosina, gasóleo ligero primario

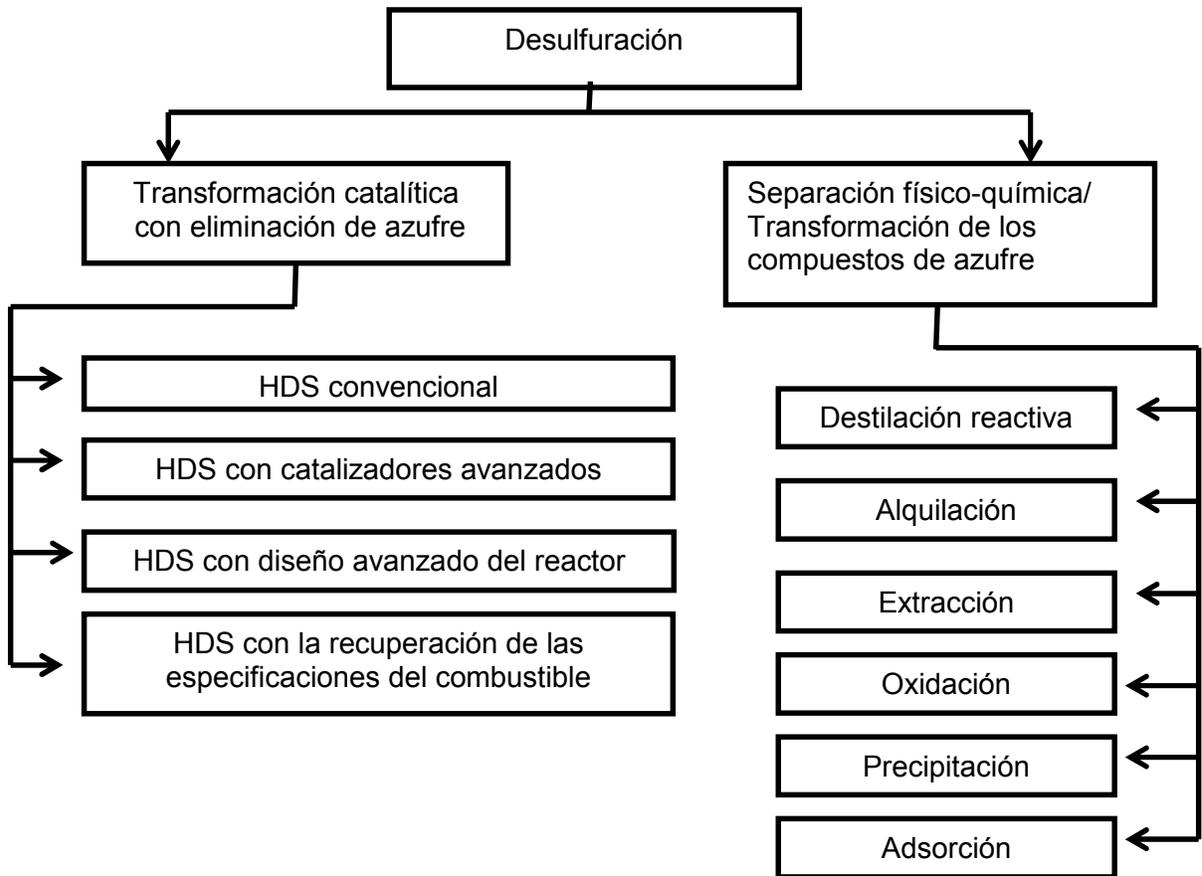
La hidrodesulfuración (HDS) es uno de los procesos de mayor importancia en la industria de la refinación del petróleo, cuyo objetivo es eliminar compuestos de azufre de los combustibles fósiles para cumplir con las regulaciones ambientales.



**Figura 2.3** Esquema de proceso típico de HDS [15].

En la Figura 2.3 se muestra un esquema típico del proceso de HDS. Para los destilados intermedios, las condiciones típicas de reacción se encuentran entre 300-400°C de temperatura y 0.7-0.5 MPa de presión de hidrógeno, en presencia de un catalizador de molibdeno promovido con cobalto y soportado en  $\gamma$ -alúmina. En general, entre mayor sea el contenido de azufre, se van a requerir condiciones de operación más severas para poder llevar a cabo la desulfuración [8].

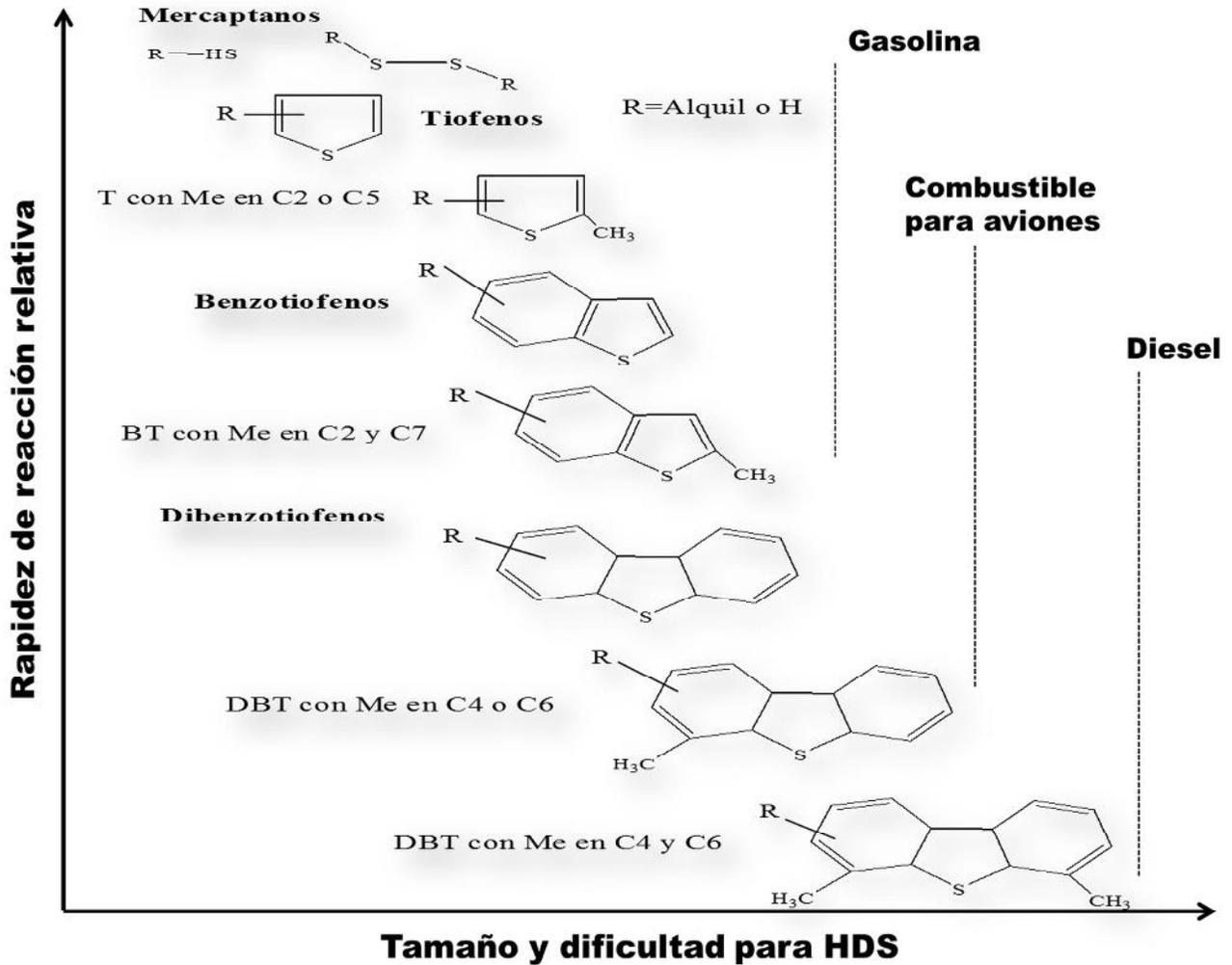
El término de desulfuración profunda y ultra-profunda se refiere a los procesos para remover azufre a niveles por debajo de las 15 ppm para el diesel y por debajo de las 30 ppm para las gasolinas [4]. Para cumplir estas especificaciones ambientales, las tecnologías desarrolladas para la desulfuración pueden ser clasificadas de acuerdo a la clave de los procesos físico-químicos utilizados para la remoción de azufre, como se muestra en la Figura 2.4.



**Figura 2.4** Clasificación de las tecnologías para la desulfuración [16].

De estas tecnologías, las más desarrolladas y comercializadas son las que convierten catalíticamente los compuestos organoazufrados con la eliminación de azufre. Algunas de las alternativas para cumplir con las especificaciones ambientales es el hidrotratamiento, utilizando un diseño de catalizadores avanzados y un diseño de reactor novedoso; de estas dos alternativas, el diseño avanzado del reactor representa un alto costo y una modificación en la infraestructura de las refinerías. La otra alternativa, el diseño avanzado de catalizadores es una opción más viable, porque no se necesita hacer modificaciones en las instalaciones de las refinerías y minimiza el costo de operación.

La facilidad para remover azufre de las distintas fracciones obtenidas del petróleo crudo, depende de manera importante, de la estructura química de las moléculas azufradas presentes. En la Figura 2.5 se representa una relación cualitativa entre el tipo y tamaño de la molécula de azufre presentes en diversas fracciones de petróleo crudo destilado y sus respectivas reactividades relativas basadas en observaciones experimentales y de gran cantidad de información bibliográfica, [17,18]. Para los compuestos de azufre sin una estructura de conjugación entre los pares de electrones sobre el átomo de azufre y los electrones  $\pi$  sobre el anillo aromático, incluyendo los disulfuros, sulfuros, tioles y tetrahidrotiofeno, la reacción de HDS ocurre directamente a través de la ruta de la hidrogenólisis. Estos compuestos de azufre exhiben una mayor reactividad en HDS que los tiofenos por un orden de magnitud, porque tienen una mayor densidad electrónica sobre el átomo de azufre y un débil enlace C-S. Las reactividades de compuestos aromáticos de azufre que tienen de 1 a 3 anillos decrecen en el siguiente orden tiofenos>benzotiofenos>dibenzotiofenos [4]. También en la Figura 2.5, se observa que los compuestos de azufre tienden a ser más grandes en tamaño y superiores en el número de sustituyentes a medida que el combustible se hace mayor en sus rangos de punto de ebullición desde la gasolina a los combustibles para aviones y por último el diesel. Los compuestos de azufre en diesel comercial incluyen los alquilbenzotiofenos y los alquildibenzotiofenos, pero la mayoría de los compuestos de azufre son los alquildibenzotiofenos con grupos alquilo en las posiciones 4- o -6, lo que indica que la mayoría de los compuestos de azufre restantes en el diesel comercial son los compuestos refractarios de azufre, los cuales son difíciles de remover con el proceso de HDS convencional. En consecuencia, en la HDS profunda, la conversión de los compuestos de dibenzotiofenos substituidos determina en gran medida las condiciones requeridas [18]. Gates y Topsøe encontraron que el DBT y el 4,6-DMDBT son las moléculas más apropiadas para realizar investigaciones a nivel laboratorio de los nuevos catalizadores y determinar los mecanismos de reacción [19].



**Figura 2.5** Reactividad de varios compuestos orgánicos de azufre en HDS con relación al tamaño de sus anillos y las posiciones de los grupos alquilo sobre el anillo [4].

## 2.2.1. Mecanismo de reacción de HDS

En la reacción de HDS, los mecanismos son complejos, ya que implican un considerable número de pasos elementales; predominantemente un equilibrio de adsorción/desorción y las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, cuyas cinéticas son fuertemente dependientes de las condiciones de reacción, la estructura de la molécula azufrada, así como de los sustituyentes presentes en ella. También la composición del catalizador y la naturaleza de los sitios activos son las características claves a ser consideradas en este conjunto de reacciones.

La reacción de HDS de los compuestos organoazufrados es exotérmica y esencialmente reversible bajo condiciones de reacción empleadas industrialmente (340-425°C y 55-170 atm) [20]. El esquema de eliminación de azufre de los compuestos alquildibenzotiofénicos comprende dos rutas principales; desulfuración directa o hidrogenólisis (DSD), en la cual se obtienen los compuestos desulfurados aromáticos, sin una previa hidrogenación de los anillos aromáticos, y la ruta de la desulfuración después de una previa hidrogenación de los anillos aromáticos de la molécula azufrada (HID). En la Figura 2.6 se muestran las distintas rutas de reacción del 4,6-DMDBT.

Para los compuestos de azufre fáciles de desulfurar como sulfuros, disulfuros, tioles y tetrahidrotiofeno la reacción de HDS ocurre principalmente vía la hidrogenólisis (DSD), mientras que la reacción de los compuestos dibenzotiofénicos puede ocurrir por las dos rutas, tanto la DSD como la HID [18].

Ma et al. [21,22] demostraron que la ruta de la hidrogenación favorece a la desulfuración de los compuestos refractarios de azufre, por tanto, disminuye el impedimento estérico de los grupos metilo y se incrementa la densidad electrónica sobre el átomo de azufre. Como la desulfuración de los compuestos refractarios de azufre ocurre preferentemente a través de la hidrogenación, los compuestos aromáticos coexistentes en HDS tienen un efecto inhibitor debido a la competencia por la adsorción en los sitios activos de la hidrogenación con los compuestos refractarios de azufre y esto llega a ser mas fuerte en la HDS profunda [18]. Por lo tanto, para preparar un buen catalizador de HDS profunda, es necesario aumentar su funcionalidad hidrogenante.

La reactividad de una molécula por la ruta de hidrogenólisis está relacionada con la densidad electrónica sobre el átomo de azufre.

La hidrogenación del anillo de los compuestos alquildibenzotiofénicos provoca que la rígida estructura aromática plana se pliegue, provocando que se incremente la densidad electrónica en el átomo de azufre. Con esto, la coordinación estrecha de la molécula con el sitio activo se mejora y el enlace carbón-azufre se hace más débil. El resultado de este fenómeno es que los sustituyentes en las posiciones 4

ó 6 se favorezcan hacia la ruta de hidrogenación, provocando también la reducción de los compuestos aromáticos, con lo cual, se incrementa el número de cetano en el combustible diesel, lo que mejora las características de combustión del combustible.

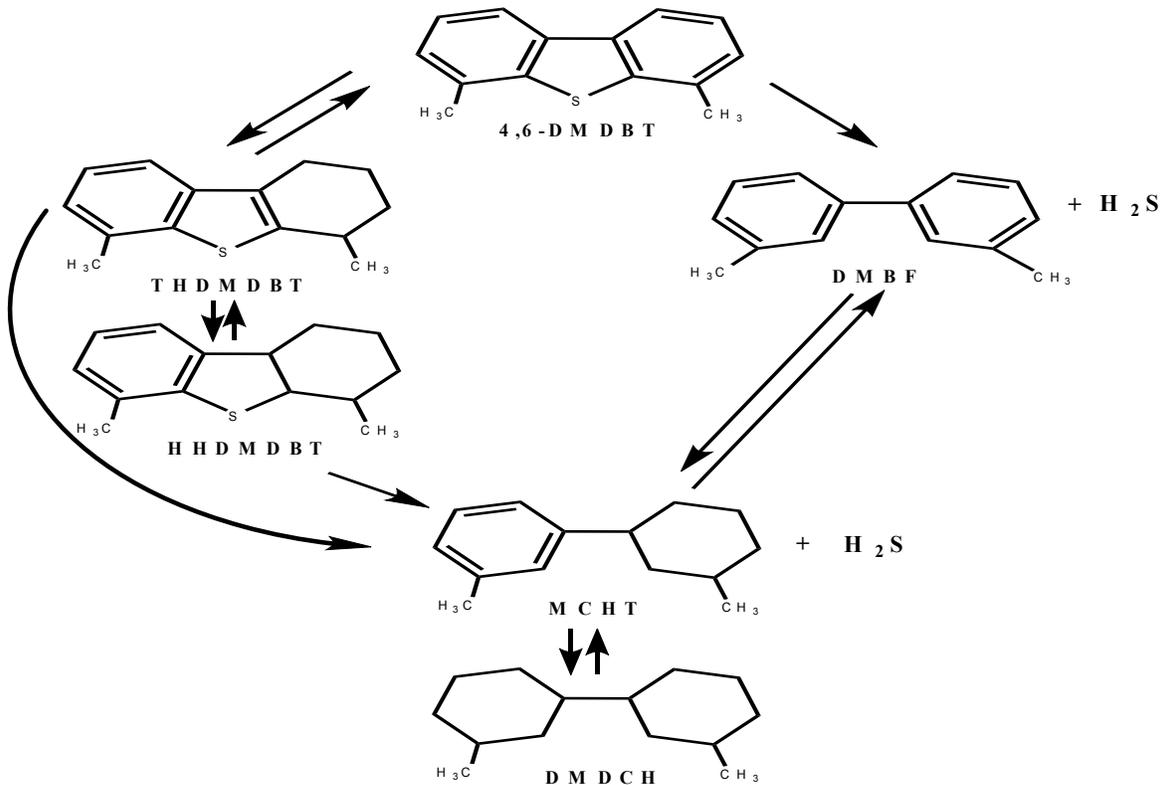


Figura 2.6 Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

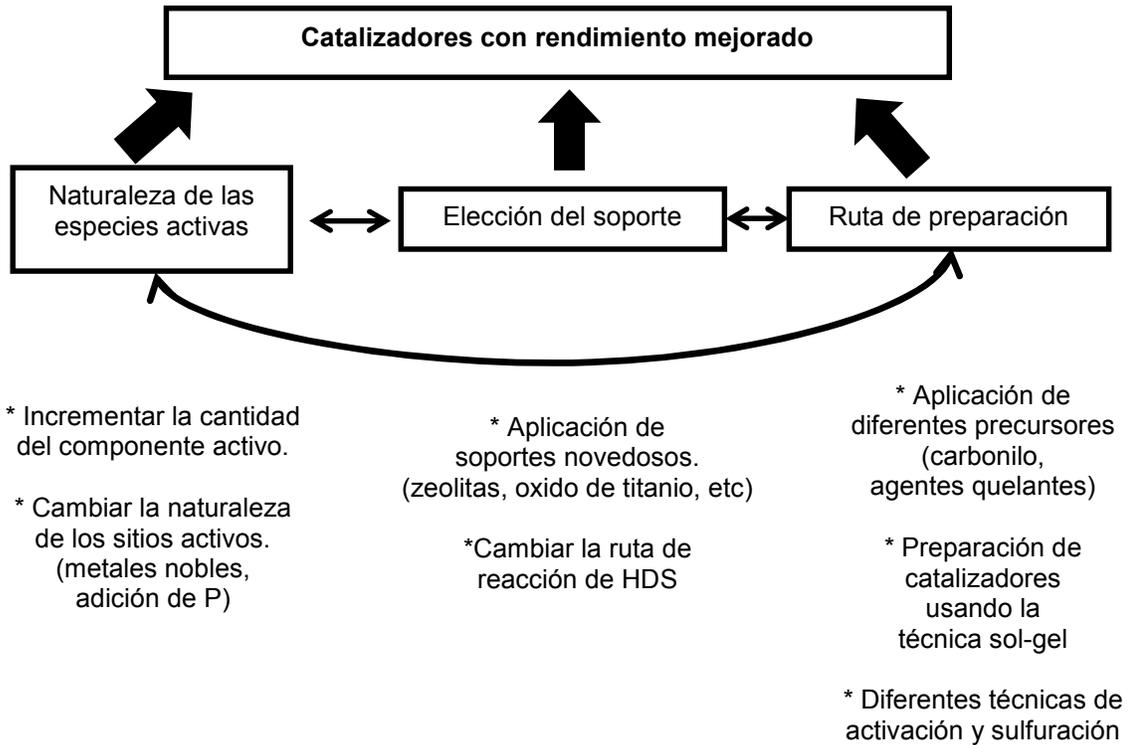
## 2.3. Catalizadores para HDS

Los catalizadores de HDS están compuestos principalmente por tres partes: soporte, fase activa y promotor en donde los sulfuros de Mo o W son promovidos por Ni o Co soportados en un material cerámico. El soporte es un material con área específica grande, sobre el cual se depositan los promotores y la fase activa; normalmente se utiliza alúmina, algunas veces con pequeñas cantidades de silicio o fosforo añadidas, las cuales son agregadas para darle una alta área superficial,

y una apropiada estructura de los poros. Los promotores tienen un efecto sustancial en la actividad del metal sulfurado, ya que por sí mismo no tienen actividad catalítica. En catalizadores comerciales, el contenido de Co o Ni se encuentra normalmente entre 1-5 % en peso, el molibdeno está presente entre 8-15 % en peso o el tungsteno se encuentra entre 12-25% en peso [23].

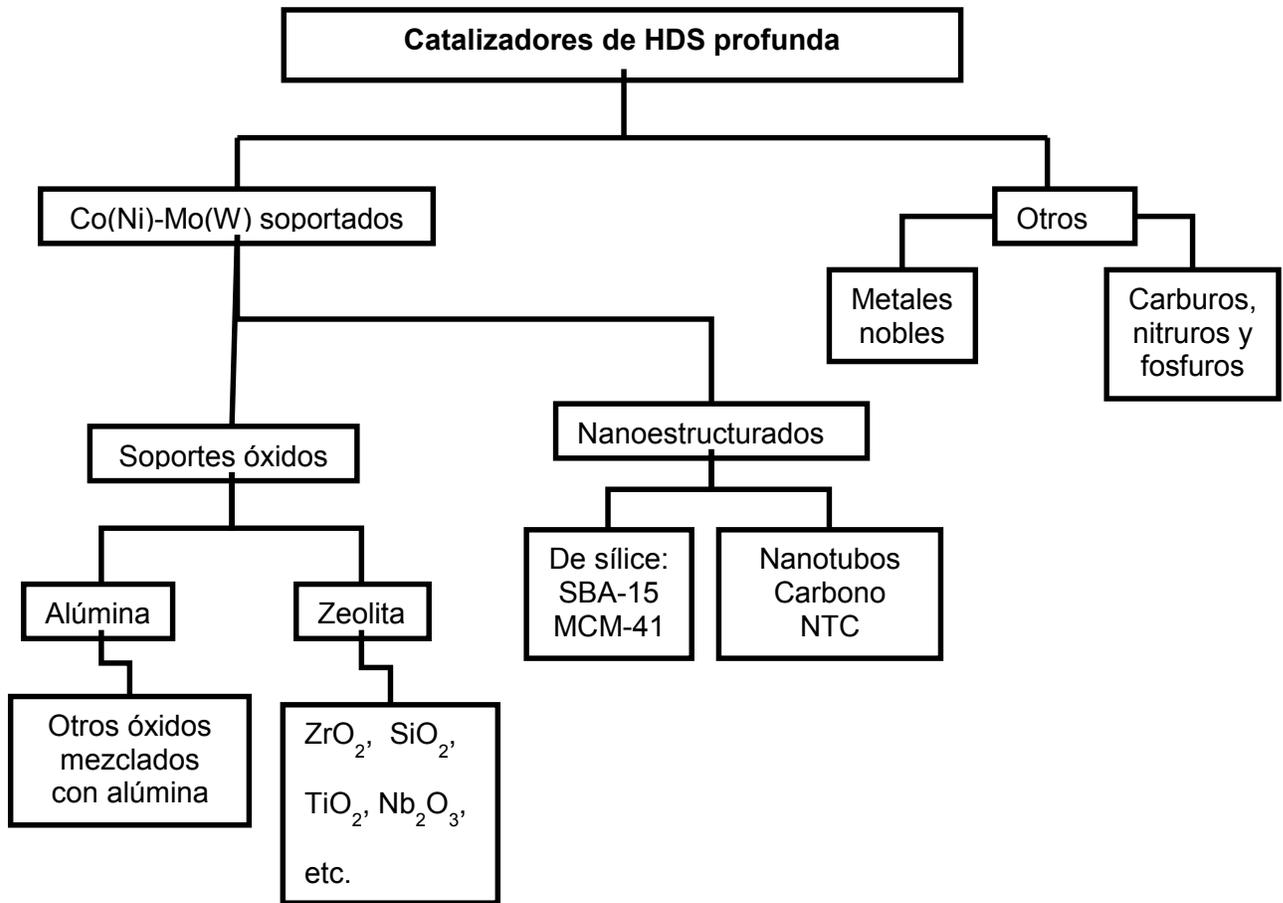
Los catalizadores de CoMo son selectivos para la remoción de azufre y los catalizadores de NiMo son selectivos para la remoción de nitrógeno, aunque ambos remueven tanto azufre como nitrógeno. Los catalizadores convencionales de CoMo son mejores para la desulfuración por la vía de la hidrogenólisis, ya que su actividad hidrogenante es relativamente baja, comparada con la de los catalizadores NiMo que poseen una actividad hidrogenante mayor [16].

La desulfuración profunda en las corrientes de la refinería se hace posible cuando la severidad de las condiciones de operación en la HDS se incrementa. Desafortunadamente, una mayor severidad en las condiciones de operación no sólo resulta en un mayor nivel de desulfuración, sino que también pueden ocurrir reacciones indeseables. El incremento en la temperatura de operación da paso al aumento en la formación de coque en los catalizadores y en consecuencia a la desactivación del catalizador. Por lo mencionado, en vez de intensificar las condiciones de operación, se deben buscar nuevas formulaciones de catalizadores que mejoren la remoción de los compuestos refractarios.



**Figura 2.7** Diferentes enfoques para mejorar el rendimiento de los catalizadores para HDS [16].

Para mejorar el desempeño de los catalizadores, todos los pasos en la preparación de los catalizadores (elección de un precursor de las especies de la fase activa, selección del soporte, procedimiento de síntesis y post-tratamiento de los catalizadores sintetizados) deben ser tomados en cuenta. Diferentes enfoques han sido considerados en la formulación de nuevos catalizadores, como lo muestra la Figura 2.7. Dentro de estas posibilidades, en la Figura 2.8, se muestra una clasificación general de los principales catalizadores con potencial para lograr la eliminación de los compuestos refractarios [16].



**Figura 2.8** Diferentes opciones de catalizadores para la HDS profunda [24].

### 2.3.1 Materiales nanoestructurados

En años recientes, los nanomateriales han sido el centro de atención de la nanociencia y nanotecnología, que es un creciente campo multidisciplinario de estudio que atrae un tremendo interés, inversión y esfuerzo en investigación y desarrollo alrededor del mundo. Los materiales nanoestructurados tienen propiedades únicas, las cuales los hacen importantes para su uso en varios campos, por ejemplo: intercambio iónico, separación, catálisis, sensores, aislamiento en la biología molecular y purificaciones. Los materiales nanoporosos son también de gran importancia científica y tecnológica por su vasta habilidad de adsorber e interactuar con átomos, iones y moléculas sobre sus grandes/

superficies interiores y su nanométrico espacio de los poros [25]. Los materiales nanoestructurados presentan estructuras ordenadas o desordenadas en una, dos o tres dimensiones y pueden tener poros de 1 nm a 100 nm.

Los materiales nanoporosos tienen una alta relación superficie-volumen y una gran porosidad, así como una estructura de poros uniforme. Estos materiales poseen una composición superficial versátil y rica, en donde las propiedades superficiales son aprovechadas para diversas aplicaciones funcionales como catálisis, cromatografía, separación y detección.

El objetivo principal de la investigación en catálisis, es diseñar un catalizador que pueda conseguir la actividad y selectividad deseadas, siendo ésta última la más difícil de alcanzar. Para utilizar los materiales nanoestructurados como soportes, se debe también tomar en cuenta que sus características texturales y químicas sean las adecuadas, ya que de ellas depende que un catalizador tenga una perfecta actividad y selectividad. Las propiedades catalíticas de las fases activas en HDS dependen de su tamaño e imperfecciones. Un pequeño cambio que se realice en la estructura o en el tamaño de la partícula de  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) puede alterar sus propiedades y por lo tanto afecta su actividad catalítica.

Los materiales nanoporosos pueden ser clasificados de acuerdo a los materiales de los que están constituidos (orgánico o inorgánico, cerámica o metal). En la Tabla 2.5 se resumen los materiales nanoporosos disponibles, de acuerdo a su composición química y a sus características técnicas.

**Tabla 2.8** Clasificación de los materiales nanoporosos [25].

	Poliméricos	Carbón	Vidrio	Alúmino-silicatos	Óxidos	Metal
<b>Tamaño del poro</b>	Meso-macro	Micro-meso	Meso-macro	Micro-meso	Micro-meso	Meso-macro
<b>Área superficial/ porosidad</b>	Baja >0.6	Alta 0.3-0.6	Baja 0.3-0.6	Alta 0.3-0.7	Media 0.3-0.6	Baja 0.1-0.7
<b>Permeabilidad</b>	Baja-media	Baja-media	Alta	Baja	Baja-media	Alta
<b>Fuerza</b>	Media	Baja	Fuerte	Débil	Débil-media	Fuerte
<b>Estabilidad térmica</b>	Baja	Alta	Buena	Media-alta	Media-alta	Alta
<b>Estabilidad Química</b>	Baja-media	Alta	Alta	Alta	Muy Alta	Alta
<b>Costo</b>	Bajo	Alto	Alto	Bajo-medio	Medio	Medio
<b>Tiempo de vida</b>	Corto	Largo	Largo	Medio-largo	Largo	Largo

### 2.3.2. Nanotubos de titanato (TNT)

Se ha encontrado que los nanotubos de carbono, los cuales fueron descubiertos por lijima, poseen propiedades novedosas a diferencia del grafito o fullereno [26]. Diversos materiales nanoestructurados de óxidos metálicos se han fabricado en años reciente, entre ellos la titania ha llamado la atención por sus propiedades. La titania es uno de los más prometedores soportes para los catalizadores de HDS, debido a la mejorada actividad que ha sido observada para los correspondientes catalizadores sulfurados [27,28]. Por consiguiente, la  $TiO_2$  con el área superficial relativamente alta ( $120-160\text{ m}^2/\text{g}$ ) ha sido desarrollada con mejoradas propiedades texturales, ya que el soporte debe ser capaz de dispersar eficientemente las fases CoMoS [29].

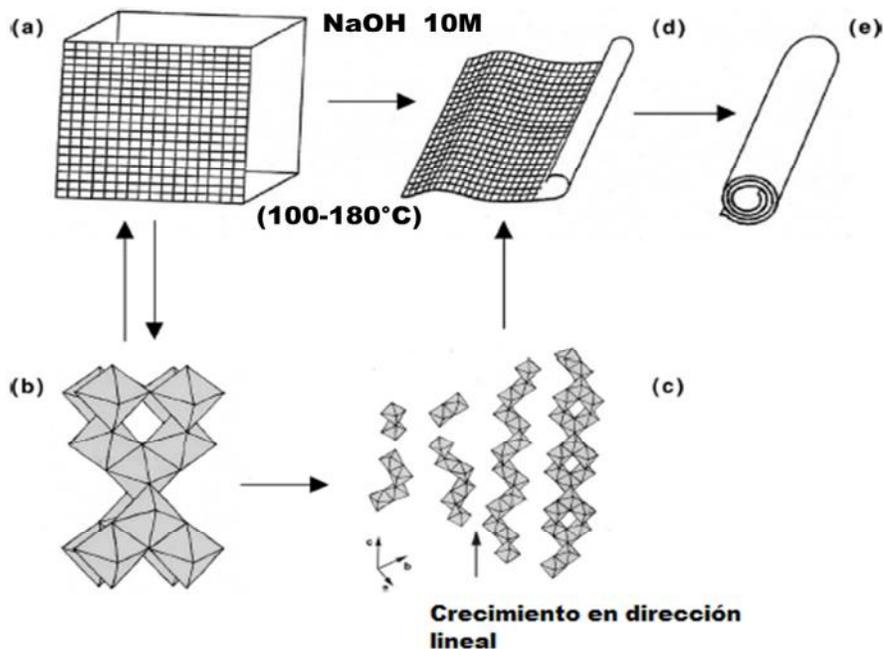
En los últimos años, se elaboró un material de titania nanoestructurada con una alta área superficial ( $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en el cual se soportó la fase CoMoS que tuvo una gran dispersión y una alta sulfuración, lo que resultó en la mejorada actividad en la reacción de HDS del DBT [30].

Entre los métodos disponibles para la fabricación de los nanotubos de titania, el método introducido por Kasuga et al. durante los años de 1998 y 1999 [26] llamó la atención por la simplicidad en la síntesis y el hecho de que se obtenían tubos largos y con un diámetro externo pequeño de 10 nm. Las principales variables para el proceso de formación de los TNT son la temperatura de reacción, esta oscila entre los  $90\text{-}170^\circ\text{C}$ , la concentración del hidróxido de sodio, y para obtener un rendimiento máximo debe ser 10 mol/L y la fuente de  $\text{TiO}_2$  que se utilice, puede ser del tipo anatasa, rutilo o amorfa, lo que influirá en la morfología de TNT resultantes [31]. El producto de la reacción es lavado con agua y ácido clorhídrico para la formación de los nanotubos de titania. Kasuga et al. [26] concluyeron que el lavado con ácido era esencial para la transformación de los nanotubos de titanato de sodio en los nanotubos de trititanato de hidrógeno.

En la Figura 2.9 se muestra un esquema que representa los pasos del proceso de formación de los nanotubos de trititanato que fue descrito por Wang y col. [32], los cuales son:

1. El NaOH inicialmente reacciona con la titania anatasa (Figura 2.9 (a)) perturbando la estructura de los cristales primarios de la  $\text{TiO}_2$  anatasa (Figura 2.9 (b)). La estructura básica de la titania anatasa está formada por los octaedros de  $\text{TiO}_6$  unidos uno con el otro por medio de enlaces Ti-O-Ti. Durante la reacción con NaOH los enlaces Ti-O-Ti se rompen y los octaedros  $\text{TiO}_6$  se separan disolviéndose en el medio de la reacción transformándose en las especies de titanato de sodio.
2. Los octaedros libres de  $\text{TiO}_6$  que se encuentran en el medio de la reacción se vuelven a acoplar para enlazarse compartiendo los bordes con la formación de puentes hidroxilo entre los iones Ti, dando como resultado

- una estructura en zigzag de las especies de titanato de sodio (Figura 2.9 (c)).
3. Esto lleva a un crecimiento a lo largo de la dirección [100] de la fase anatasa. Un crecimiento lateral ocurre por la formación de puentes oxo entre los centros de Ti (enlaces Ti-O-Ti) en la dirección [001], esto conduce a la formación de hojas cristalinas bidimensionales formadas por los octaedros de  $\text{TiO}_6$  (Figura 2.9 (d)).
  4. Con el tratamiento a altas temperaturas, el número de enlaces insaturados que se encuentran sobre la superficie se incrementan. Para saturar estos enlaces y reducir la relación superficie/volumen, las hojas cristalinas se enrollan lo que lleva a la disminución de la energía total. La variación local de la temperatura en la solución podría también ayudar a la tendencia de los tubos a enrollarse. El resultado de este proceso es la formación de los nanotubos de titanato de sodio (Figura 2.9 (e)).



**Figura 2.9** Representación del proceso de formación de los tubos de trititanato (TNT) [32].

Las estructuras tubulares de titanato presentan una relación longitud/diámetro elevada, ya que su diámetro se encuentra en el orden de nanómetros y su longitud varía desde micras hasta milímetros, los TNT son afectados fácilmente por las condiciones de síntesis; incluidas variables tales como el tiempo de reacción, temperatura de calcinación y concentración del ácido de lavado [33]. Con este tratamiento hidrotérmico de las partículas cristalinas del  $\text{TiO}_2$  con una solución de NaOH, se obtienen una alta calidad de nanotubos con un tamaño de diámetro uniforme, y una alta área superficial en comparación con las características que presenta el  $\text{TiO}_2$  que es el precursor de los TNT. El método de síntesis de los TNT es sencillo y de bajo costo, además de ser amistoso con el ambiente, presenta una ventaja sobre los materiales mesoestructurados (MCM-41, SBA-15, etc.), ya que los TNT no requieren de una plantilla base de tensoactivo [34]. Sin embargo, los tratamientos de los TNT posteriores a su síntesis afectan las características de los TNT, como son la temperatura de calcinación y el contenido de sodio.

Yu et al. [35] demostraron que la temperatura de calcinación de los TNT afecta en general sus características texturales, que tienden a disminuir con el aumento de la temperatura de calcinación. Con respecto al contenido de sodio, Lee et al. [35-37] demostraron que este se encuentra estrechamente relacionado con la concentración del ácido, mientras la concentración de ácido empleado sea mayor el contenido de sodio disminuye drásticamente. La pérdida de sodio en la estructura de los TNT ocasiona que ésta se destruya y en consecuencia los nanotubos se tornen menos estables en comparación con los TNT con mayor contenido de sodio [37].

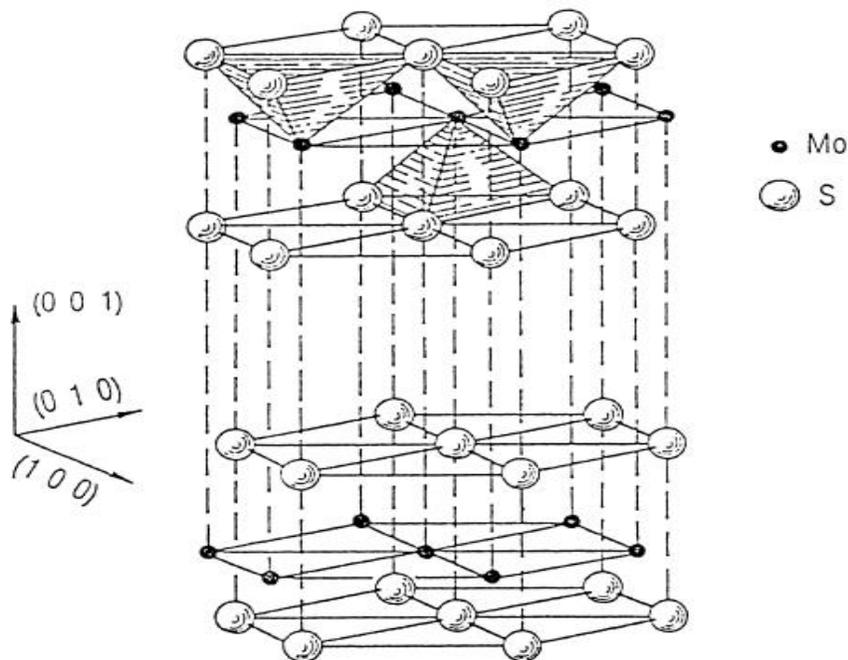
### 2.3.3. Fase Activa en HDS

La fase activa es el principal elemento de cualquier catalizador, ya que presenta las propiedades catalíticas necesarias para llevar a cabo la reacción química. Esta fase necesita del soporte para dispersarse y de esa forma aumentar la superficie de contacto.

En el proceso de hidrodesulfuración, la fase activa está compuesta por sulfuros de metales de transición. Los metales nobles del grupo VIII como Ru, Os, Rh, Pt y Pd

los que presentaron una actividad mayor en la reacción de HDS [40]. Sin embargo, el uso de estos metales se ha limitado debido a su elevado costo. Por lo tanto, en los catalizadores de HDS que se usan a nivel industrial, la fase activa está compuesta por sulfuros de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) o sulfuros de tungsteno ( $\text{WS}_2$ ) promovidos por Ni o Co [45].

En la Figura 2.10 se muestra el esquema de la estructura de los cristales de sulfuro de molibdeno, los cuales están formados por hexágonos de una capa de cationes de  $\text{Mo}^{4+}$  ubicada entre dos capas de aniones de  $\text{S}^{2-}$ , en donde en cada capa de  $\text{MoS}_2$  un átomo de molibdeno está unido a seis átomos de azufre en coordinación de bipirámide trigonal [39]. Estudios teóricos han predicho que la forma hexagonal es estable bajo las condiciones de trabajo [40]. Las hendiduras del cristal de  $\text{MoS}_2$  paralelas a los planos  $(1\ 0\ 0\ 0)$  o  $(0\ 1\ 0\ 0)$  producen una superficie de borde exponiendo los átomos insaturados de Mo o S. Bajo condiciones de reacción ambos bordes tanto el de S como el de Mo son inestables [41].



**Figura 2.10** Estructura hexagonal de las unidades S-Mo-S y los enlaces de Van der Waals entre las capas [39].

## MARCO TEÓRICO

En la Figura 2.11 de la sección (A) se muestran dos capas S-Mo-S de un cristal hexagonal de  $\text{MoS}_2$ , donde las capas están orientadas de tal forma que los bordes de Mo de una capa están localizados por debajo de los bordes de azufre de una capa vecina, lo cual fue propuesto por Kasztelan et al. [42]. Los planos basales están cubiertos de átomos de azufre y son catalíticamente inactivos, mientras que los sitios activos catalíticamente se localizan en la superficie de los bordes y contiene átomos insaturados en coordinación con el molibdeno y azufre [43]. En el borde de molibdeno o el plano del borde  $10\bar{1}0$  cada átomo de molibdeno expuesto está coordinado con cuatro átomos de azufre, mientras que para el borde de azufre o el plano del borde  $\bar{1}010$  cada átomo de azufre terminal se encuentra coordinado con dos átomos de molibdeno. En las secciones (B) y (C) de la Figura 2.2 se muestran otras perspectivas de los bordes que se encuentran en la estructura hexagonal de los cristales de sulfuros de molibdeno apilados, donde se muestra una vista de lado (C) y una vista desde arriba (B).

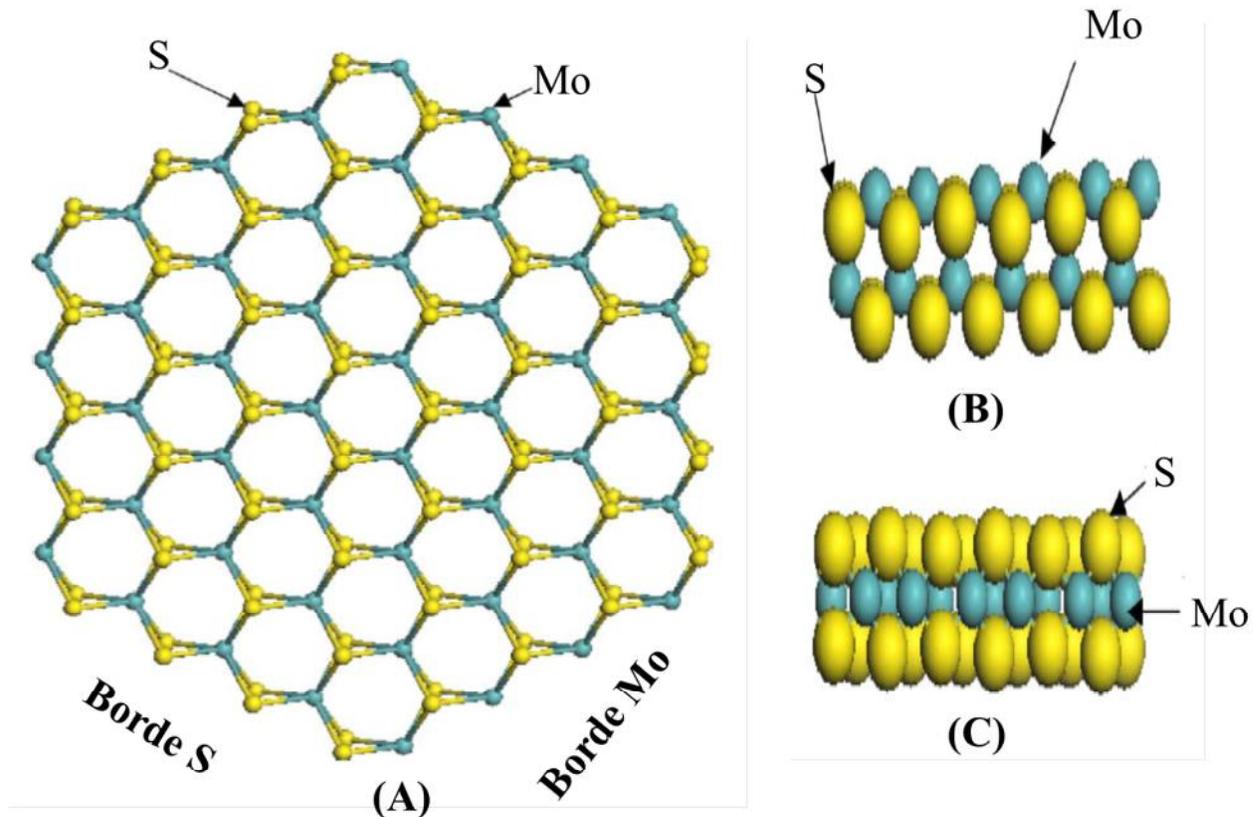


Figura 2.11 Cristal hexagonal de  $\text{MoS}_2$  mostrando los bordes de Mo y S [43].

Para hacer la hidrogenación posible, los sitios activos para HDS deben ser capaces de adsorber los anillos de las moléculas aromáticas, y dissociar la molécula de hidrógeno, y deben ser capaces de retener los átomos de azufre resultante de la descomposición de la molécula orgánica.

A través del modelo "Rim-Edge" propuesto por Daage y Chianelli [44] se demostró que en los cristales  $\text{MoS}_2$  existen dos tipos de sitios activos, sitios "rim" y "edge". En este modelo, los sitios que están asociados con las superficies de las capas terminales en las pilas que forman el cristal se conocen como borde (edge) y los sitios que corresponden a las esquinas de las capas internas de las pilas son conocidos como orillas (rim). Se considera que los planos basales del cristal no presentan ninguna actividad catalítica (Figura 2.12) [44].

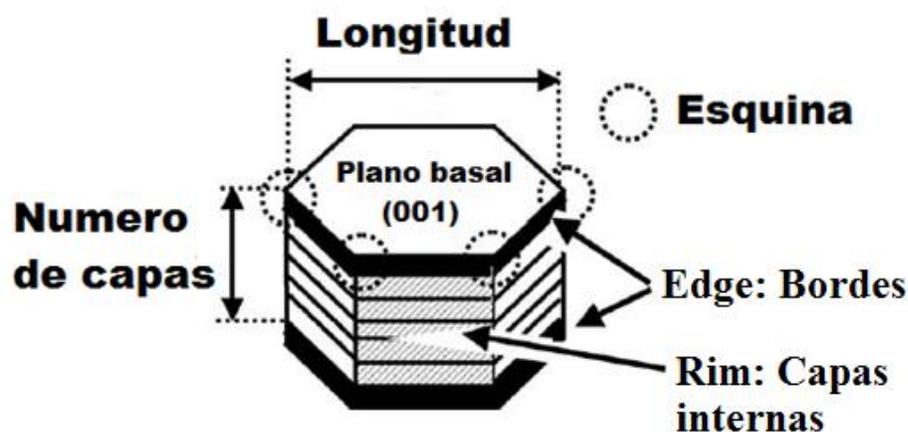
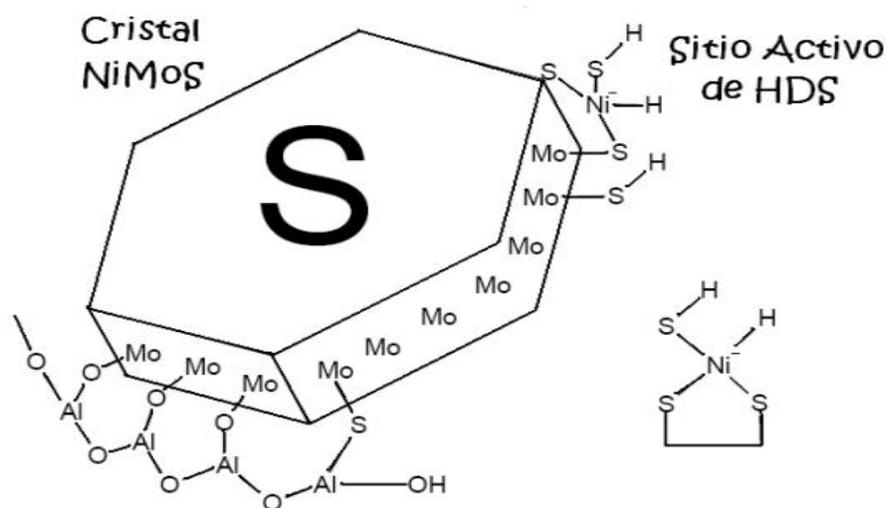


Figura 2.12 Modelo de "Rim-Edge" [44].

De acuerdo al modelo de "rim-edge", la hidrogenólisis (DSD) se relaciona con los sitios "edge"; mientras que los sitios "rim" llevan a cabo las dos rutas de HDS (HID y DSD). Variando la relación del diámetro del cristal a su altura se puede cambiar la proporción de ambos tipos de sitios y la selectividad del catalizador en las reacciones de HID y DSD [44].

Cuando las partículas de  $\text{MoS}_2$  no se encuentran promovidas por Ni o Co, éstas asumen una forma casi triangular. En el momento que el promotor entra en los cristales, la estructura de la partícula se transforma en hexágonos truncados o triángulos con aristas recortadas [45].

La estructura exacta de los sitios activos en los catalizadores NiMo o CoMo es aún tema de debate, pero actualmente el modelo más aceptado es el modelo Co-Mo-S o Ni-Mo-S propuesto por Topsøe y colaboradores [45]. En este modelo, la fase activa y el promotor forman una fase mixta Co-Mo-S, donde los átomos del promotor se encuentran entrelazados a la superficie de los cristales de  $\text{MoS}_2$  a través de enlaces de azufre con una geometría de pirámide tetragonal (Figura 2.13). Los cálculos de la teoría de densidad funcional (DFT, por sus siglas en inglés) muestran que al agregar el promotor a la estructura  $\text{MoS}_2$ , baja la energía de enlace Mo-S en las aristas y debido a esto aumenta el número de sitios activos [46,47].

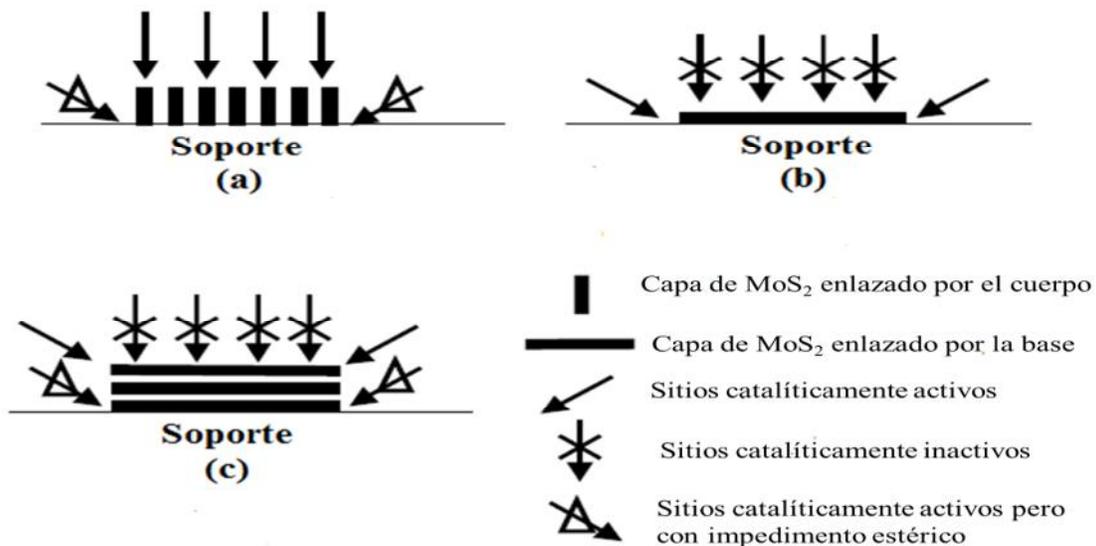


**Figura 2.13** Representación esquemática de la fase mixta Ni-Mo-S [48].

Los sitios activos de la fase  $\text{Co(Ni)-Mo-S}$  fueron clasificados por Topsøe en dos tipos, que tienen diferentes actividades para ambas rutas (DSD y HID). Los sitios de tipo I son monocapas de  $\text{MoS}_2$  con el promotor, que presentan fuertes

interacciones con el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , probablemente por los enlaces Mo-O-Al [3]. Esta fase se observa en catalizadores que fueron calcinados a bajas temperaturas. Los sitios de tipo II muestran interacciones débiles con el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y forman varias capas de  $\text{MoS}_2$ . Este tipo de sitio es bueno para remover compuestos de azufre con impedimento estérico ya que tienen alta proporción de sitios de HID [49].

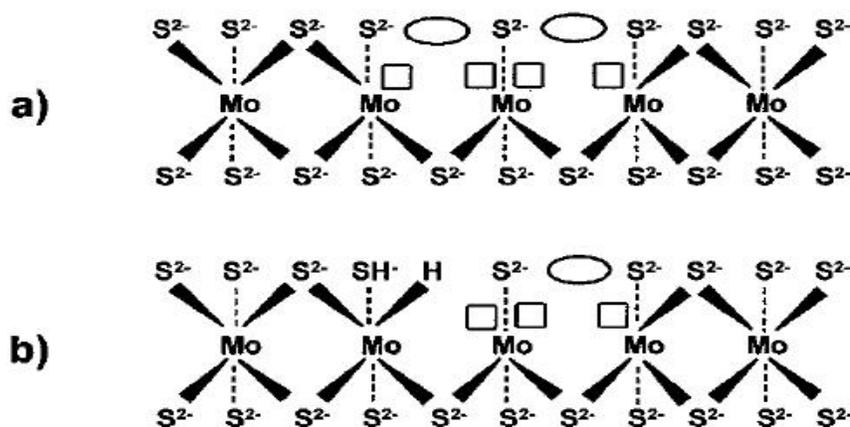
La actividad catalítica de las estructuras Co(Ni)-Mo-S no sólo depende de su estructura, sino también de la orientación de los cristales de  $\text{MoS}_2$  sobre el soporte. Shimada [50] comenta que los sitios de los bordes superiores de las multicapas de los cristales de  $\text{MoS}_2$  enlazados por los cuerpos perpendiculares al soporte (Figura 2.14(a)) supuestamente tienen interacción electrónica con el soporte mucho más débil que la que tuviera una sola capa de cristal de  $\text{MoS}_2$  enlazada por la base al soporte (Figura 2.14 (b)). Además, los sitios de los bordes superiores de las multicapas de los cristales de  $\text{MoS}_2$  tienen menos impedimento estérico que la capa de cristales de  $\text{MoS}_2$  enlazados por la base (Figura 2.14 (b)) o los bordes de los sitios de multicapas de  $\text{MoS}_2$  enlazadas por la base (Figura 2.14(c)).



**Figura 2.14** Morfología y orientación de los agrupamientos de  $\text{MoS}_2$  [50].

Las principales características que deben tener los catalizadores para ser activos para la HDS profunda son que los centros catalíticos deben ser capaces de adsorber los anillos aromáticos de las moléculas para hacer posible su hidrogenación, deben adsorber y disociar la molécula de hidrógeno y ser capaces de retener las moléculas de azufre que se genera en la descomposición de las moléculas orgánicas azufradas [51].

Bataille et al., [51] diferenciaron entre los sitios que promueven el rompimiento del enlace C-S vía hidrogenólisis (DSD) y los sitios correspondientes a la hidrogenación (HID), indicando que para que se lleve a cabo la HID se requiere una vacancia asociada con un grupo SH y un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de Mo, asimismo, para que se realice la DSD, se necesitan dos vacancias asociadas con un azufre aniónico (Figura 2.15).



**Figura 2.15** Ejemplos de sitios activos para: a) hidrogenólisis y b) hidrogenación [51].

Por lo tanto Bataille et al. [51] determinaron que los centros catalíticos deben mostrar las siguientes cualidades (o funciones):

Para la adición de H<sub>2</sub>:

-tener al menos un sitio vacante para adsorber el sustrato a través de al menos uno de sus anillos aromáticos;

## MARCO TEÓRICO

-tener una vacante para adsorber el átomo de hidrogeno con un carácter de hidruro;

-tener un átomo de  $S^{2-}$  vecino para adsorber el hidrogeno como protón;

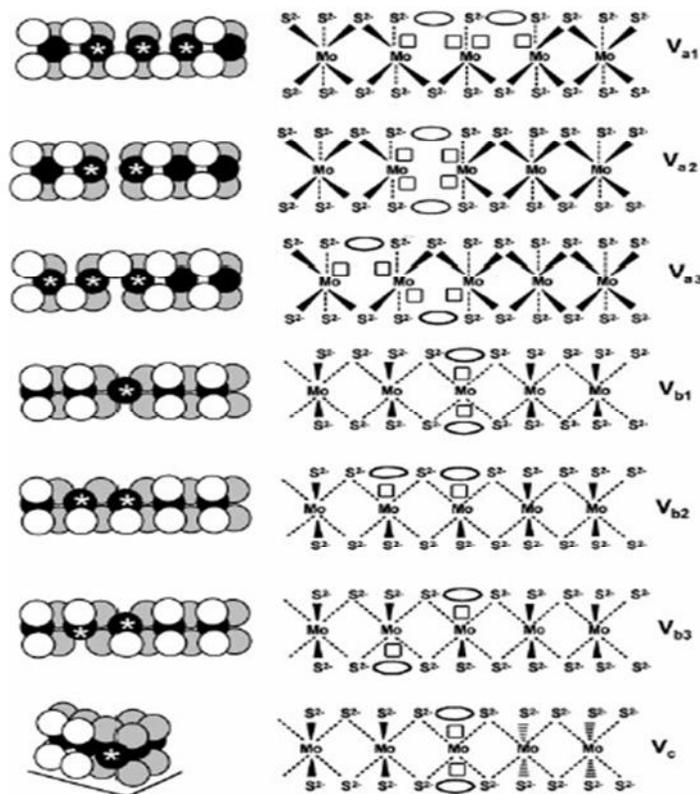
Para el rompimiento del enlace C-S:

-tener una vacante para adsorber el dihidro-, tetrahidro-, o hexahidrointermedio;

-tener una sitio vacante para activar (centro tipo Lewis) y retener el átomo de azufre;

-tener un átomo de S que actúa como un sitio básico.

Un centro catalítico con al menos dos vacantes de azufre se logra por la remoción de dos átomos de azufre de los bordes en los planos  $(\bar{1}010)$  y  $(10\bar{1}0)$  del cristal hexagonal de  $MoS_2$ . Para cada plano, varias configuraciones son obtenidas (Figura 2.16)



**Figura 2.16** Sitios catalíticos con dos vacancias de azufre [51].

### 2.3.4. Heteropoliácidos de Keggin como precursores de la fase activa

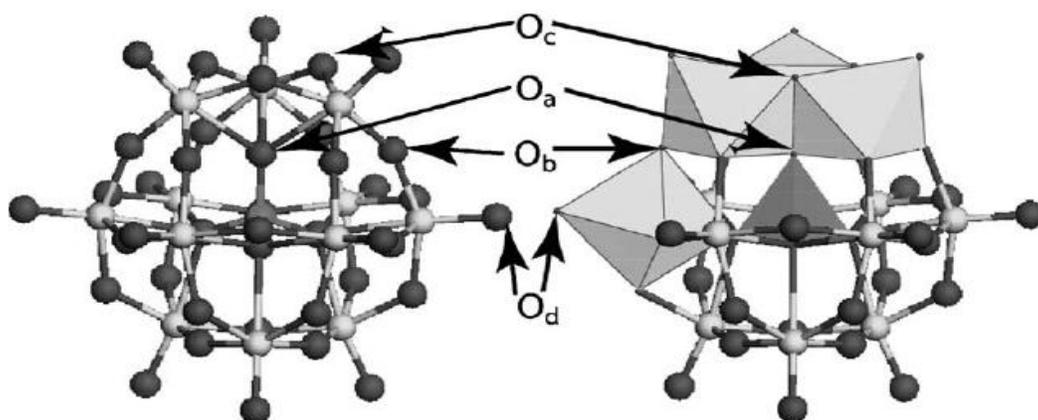
La naturaleza del precursor de la fase activa tiene un papel importante en el desempeño catalítico; en las sales de los precursores convencionales de la fase activa, la presencia de contraiones ( $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$ ) podría ocasionar que disminuya las interacciones entre la fase activa con el promotor [52].

La catálisis por heteropoliácidos (HPA) es un campo de una gradual importancia, ya que éstos tienen ventajas como catalizadores, las cuales los hacen una opción económica y ambientalmente atractiva. Por un lado, tienen una acidez fuerte de Brønsted y por el otro lado, son oxidantes eficientes. Además de esto, tienen una alta solubilidad en disolventes polares y una alta estabilidad térmica en estado sólido. [53]. Un estudio reciente muestra buenos resultados con respecto a la actividad catalítica con la utilización de los HPA's (heteropoliácidos) para la reacción de HDS [54]. Específicamente para esta investigación, se eligió realizar una comparación entre dos tipos de precursores de la fase activa utilizando precursores convencionales de la fase activa, los cuales son: metatungstato de amonio  $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$  (MTA) y el heptamolibdato de amonio  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$  (HMA) y HPA's utilizando el ácido fosfotúngstico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) y el ácido fosfomolibdico ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) como precursores de la fase activa de W y Mo, respectivamente.

Los HPA's son complejos con protones ácidos que incorporan aniones de polyoxometalatos (heteropolianiones) tienen octáedros metal-oxígeno como las unidades de la estructura básica. Los heteropolianiones que tienen una estructura tipo Keggin se representan por la fórmula  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$  donde X es el átomo central ( $\text{Si}^{+4}, \text{P}^{+5}, \text{etc.}$ ), x es su estado de oxidación, y M es el ión metálico ( $\text{Mo}^{6+}$  o  $\text{W}^{6+}$ ).

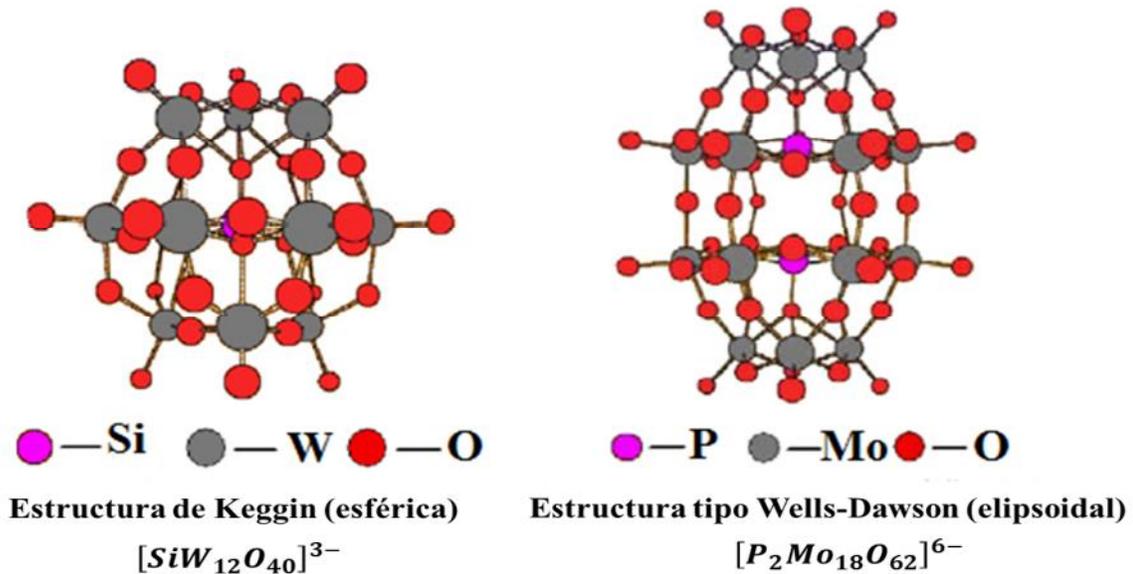
La estructura de Keggin, la cual tiene una forma más o menos esférica, está compuesta por un tetraédro de  $\text{XO}_4$  rodeado por 12 octáedros de  $\text{MO}_6$  distribuidos en cuatro trímeros unidos entre sí por los átomos de oxígeno vecinos. Cada octáedro de  $\text{MO}_6$  comparte dos bordes con dos octáedros del mismo trímero y se

conecta por medio de dos esquinas con octáedros de otros trómeros. Existen cuatro tipos de átomos de oxígeno en la estructura de Keggin, los cuales son: cuatro átomos de oxígeno del tetraédro central ( $O_a$ ), doce átomos de oxígeno que forman un puente entre átomos del ion metálico que no comparten un átomo central de oxígeno ( $O_b$ ), doce átomos de oxígeno que forman un puente entre átomos del ion metálico que comparten un átomo central de oxígeno ( $O_c$ ), y doce átomos de oxígeno terminales asociados con un sólo átomo del ion metálico ( $O_d$ ), los cuales se muestran en la Figura 2.17.



**Figura 2.17** Estructura de Keggin, identificando los cuatro tipos de oxígenos en la estructura [55].

Otra estructura es la del tipo Wells-Dawson, que es de forma elipsoidal y tiene la fórmula  $X_2M_{18}O_{62}^{2x-16}$  [53]. Esta estructura consiste de dos heteroátomos apilados, uno encima del otro, y cada terminación es formada por una tapa de  $M_3O_{13}$ , con dos cinturones de seis metales rodeando la molécula (Figura 2.18).



**Figura 2.18** La estructura del anión tipo Keggin y Wells-Dawson [56].

Por otro lado las estructuras Keggin presentan una alta solubilidad en solventes polares como el agua, alcoholes menores, cetonas, éteres, esteres, etc., y son insolubles en disolventes no polares como hidrocarburos. En solución acuosa, los ácidos de  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ,  $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$  y  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  están completamente disociados, por lo tanto presentan acidez fuerte del tipo Brönsted.

Entre todas las características de los heteropoliácidos de Keggin, una de las de mayor importancia es que los HPA's de Keggin cuando están oxidados los átomos no poseen electrones d (configuración  $d^0$ ), y como consecuencia son resistentes a la oxidación. Pueden aceptar un número significativo de electrones sin descomponerse, lográndose muchas veces aislar el compuesto reducido.

## 3. OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar catalizadores de NiMo y NiW soportados en materiales nanoestructurados de titania (nanopolvo de anatasa y nanotubos de trititanato), así como evaluar su comportamiento catalítico en la hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofenos refractarios.

### OBJETIVOS PARTICULARES

1.- Sintetizar los soportes nanoestructurados de titania: nanotubos de trititanato (TNT).

2.-Modificar las condiciones de preparación de los TNT y caracterizar los soportes de TNT y nanopolvo de anatasa por fisisorción de N<sub>2</sub>, microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) y de transmisión (TEM), difracción de rayos X de polvos, espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), reducción a temperatura programada (TPR).

3.-Preparar los catalizadores de NiMo y NiW por impregnación simultánea, utilizando precursores convencionales (HMA y MTA) y no convencionales (el ácido fosfomolibdico (HPMo) y el ácido fosfotúngstico (HPW)) como precursores de la fase activa.

4.-Caracterizar los catalizadores sintetizados por fisisorción de N<sub>2</sub>, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y de transmisión de alta resolución (HRTEM), difracción de rayos X de polvos, espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), reducción a temperatura programada (TPR).

5.-Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la reacción de hidrodeshidrosulfuración del 4,6-DMDBT.

6.-Determinar el efecto que tienen: a) la modificación de las condiciones de preparación de los soportes nanoestructurados de titania y b) la utilización de precursores no convencionales de la fase activa sobre la actividad y la selectividad de cada uno de los catalizadores.

## 4. - DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales para la síntesis de los soportes y los catalizadores de NiMo(W) y se describen las técnicas para la caracterización, activación y determinación de la actividad catalítica.

### 4.1. Síntesis de los nanotubos de titanato (TNT)

La síntesis de los nanotubos de titanato (TNT), se realizó mediante un tratamiento hidrotérmico alcalino basado en la metodología dada en la literatura [57,26], empleando como materia prima el óxido de titanio en su fase anatasa. Los reactivos utilizados para la síntesis de TNT son:  $\text{TiO}_2$  comercial (Aldrich,  $\text{PM}=79.90$  g/mol), hidróxido de sodio (Distribuidora Química ALVI, Lentejas, Q.P.), ácido clorhídrico (HCl, Baker 36.5-38% en peso).

El procedimiento para la obtención de TNT se describe a continuación: Se pesaron 10 g de  $\text{TiO}_2$  comercial y se depositaron en un reactor de autoclave mezclándolos con 150 ml de una solución de NaOH 10M; se agitó vigorosamente. Esta mezcla se dejó durante 1 hr. en ultrasonido, a fin de permitir una mejor dispersión de las partículas de  $\text{TiO}_2$  en la mezcla reaccionante [58]. La temperatura del reactor se llevó hasta  $140^\circ\text{C}$  y se mantuvo durante 20 hrs. Después de transcurrido este tiempo, el sólido obtenido fue lavado con agua destilada y filtró a vacío en un matraz Kitazato y se dejó secar a  $100^\circ\text{C}$ . Después de filtrar y secar el producto, éste se dividió en dos partes, las cuales fueron tratadas de manera diferente, como se muestra en la Figura 4.1.

En este trabajo se utilizó el nanopolvo de  $\text{TiO}_2$  anatasa con un tamaño de partícula de  $< 25$  nm (NP, Aldrich) para compararlo con los materiales nanotubulares de titania sintetizados.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

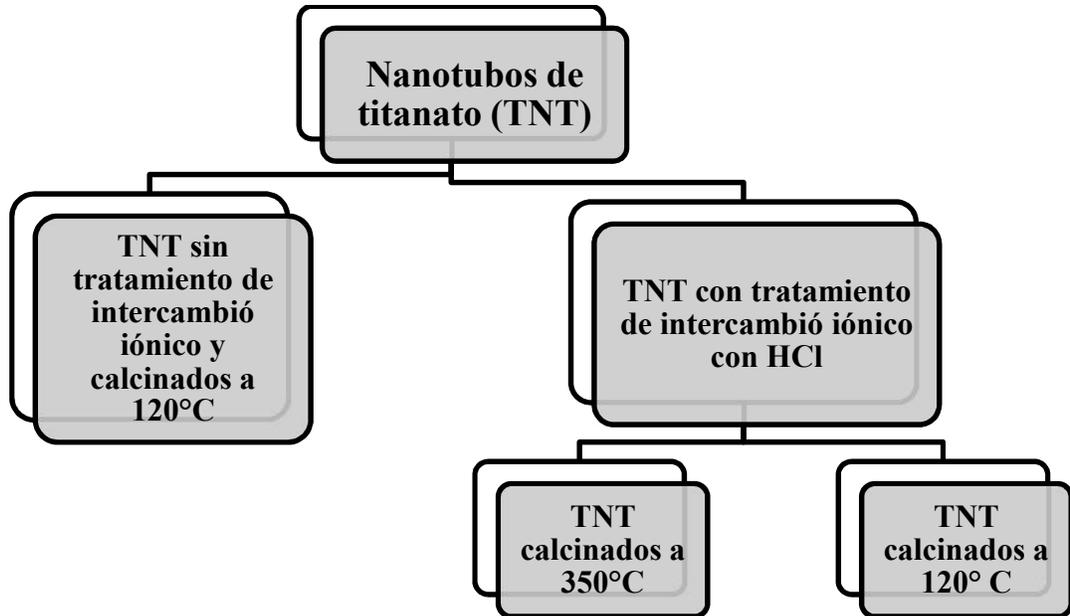


Figura 4.1 Tratamiento de los soportes.

La nomenclatura que se utiliza para los soportes empleados en este trabajo, se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Nomenclatura de los soportes.

Soporte	Descripción
NP	Nanopolvo de $\text{TiO}_2$
STNT120	Soporte de TNT sin tratamiento de intercambio iónico y calcinado a $120^\circ\text{C}$
TNT 120	Soporte de TNT con tratamiento de intercambio iónico con HCl y calcinado a $120^\circ\text{C}$
TNT 350	Soporte de TNT con tratamiento de intercambio iónico con HCl y calcinado a $350^\circ\text{C}$

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

## 4.2. Síntesis de los catalizadores

La preparación de los catalizadores de NiMo(W) correspondientes, así como los catalizadores de NiPMo(W), los cuales fueron sintetizados por el método de impregnación incipiente. La composición nominal de catalizadores preparados fue para los catalizadores de NiMo y NiPMo: 12% en peso de MoO<sub>3</sub> y 3% de NiO y para los catalizadores de NiW y NiPW: 19.3% en peso de MoO<sub>3</sub> y 3% de NiO.

### 4.2.1. Catalizadores de NiMo(W)

Los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores de NiMo(W) fueron: heptamolibdato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O (HMA, Merck 99% de pureza), nitrato de níquel (II) (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Baker), metatungstato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (MTA, Fluka 85% de pureza) y ácido cítrico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (Ac, Sigma-Aldrich 99.5% de pureza).

Previo a la incorporación del Ni, Mo y W al soporte correspondiente, fue necesario determinar el volumen de impregnación de los nanotubos de titanato y del nanopolvo, con el objetivo de conocer cuál es la cantidad máxima de agua que el soporte puede aceptar antes de que todos sus poros se encuentren ocupados por el fluido. Los valores del volumen de impregnación de cada soporte se muestran en la Tabla 9.1. El procedimiento para la impregnación simultánea de MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> y NiO se describe a continuación:

- Con base en el volumen de impregnación de cada soporte se calculó la cantidad necesaria de HMA, MTA, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y ácido cítrico para los catalizadores. Se pesó un gramo de soporte y se adicionó gota a gota la cantidad equivalente al volumen de impregnación del soporte de las soluciones preparadas con los precursores de Mo, W y Ni.

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **4.2.2. Catalizadores de NiPMo(W)**

Los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores de NiPMo(W) fueron: ácido fosfomolibdico  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (HPMo, Aldrich), ácido fosfotúngstico (HPW, Aldrich)  $H_3PW_{12}O_{40}$  y nitrato de níquel,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

Para la preparación de la solución se utilizó como disolvente el agua desionizada.

Para la impregnación de los catalizadores NiPMo(W) se utilizó el mismo procedimiento que el usado para los catalizadores NiMo(W). Como soporte se empleó el material TNT 120.

En la Tabla 4.2 se muestran la nomenclatura utilizada para los catalizadores preparados en este trabajo y el efecto estudiado con cada serie de catalizadores.

**Tabla 4.2** Catalizadores sintetizados.

<b>Catalizador</b>	<b>Efecto estudiado</b>
<b>NiMo/NP</b>	Características del soporte
<b>NiMo/STNT 120</b>	
<b>NiMo/TNT 120</b>	
<b>NiMo/TNT 350</b>	
<b>NiW/TNT 120</b>	Precursor de la fase activa
<b>NiPMo/TNT 120</b>	
<b>NiPW/TNT 120</b>	

Los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) después de que fueron impregnados, se dejaron secar a temperatura ambiente durante 12 horas, con la finalidad de evaporar el disolvente. Después de transcurrido este tiempo, los catalizadores se calcinaron con las siguientes rampas de calentamiento: 100°C durante 6 horas con una velocidad de calentamiento de 1°C/min y la segunda rampa de calentamiento de 350°C durante dos horas con una velocidad de calentamiento de 1°C/min.

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

## 4.3. Técnicas de caracterización

Los soportes y los catalizadores sintetizados en esta investigación, fueron analizados y caracterizados por las siguientes técnicas: fisisorción de nitrógeno, microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y reducción a temperatura programada (TPR). Las soluciones con las que se impregnaron los catalizadores se analizaron por la espectroscopía UV-Visible de disolución. Estas técnicas proporcionan información acerca de las propiedades físicas y químicas de los sólidos sintetizados. A continuación se describen las técnicas utilizadas.

### 4.3.1. Fisisorción de nitrógeno

Dentro del campo de la catálisis heterogénea, las propiedades texturales son importantes y mediante esta técnica se determinan las características texturales de los materiales, las cuales son:

- 1.-Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) en  $m^2/g$
- 2.-Área de microporos ( $S_{\mu}$ ) en  $m^2/g$
- 3.-Volumen total de poros ( $V_p$ ) en  $cm^3/g$
- 4.-Volumen de microporos ( $V_{\mu}$ ) en  $cm^3/g$
- 5.-Diámetro de poro de adsorción ( $D_{\text{ads}}$ ) en Å
- 6.-Diámetro de poro de desorción ( $D_{\text{des}}$ ) en Å

Para un catalizador sólido, la reacción ocurre sobre la superficie del catalizador, por esta razón, es importante determinar las características texturales del material, ya que influyen en el desempeño del catalizador.

En este trabajo se utilizó un equipo ASAP 2020 de Micromeritics, donde se realizó la adsorción física de nitrógeno a su temperatura de ebullición ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) para determinar las características texturales de los soportes y los catalizadores sintetizados. Las muestras antes de su análisis con este método fueron

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

desgasificadas a 250°C, a presión de vacío <500  $\mu\text{m Hg}$ , con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de gases y agua que pudieron encontrarse adsorbidas en el sólido.

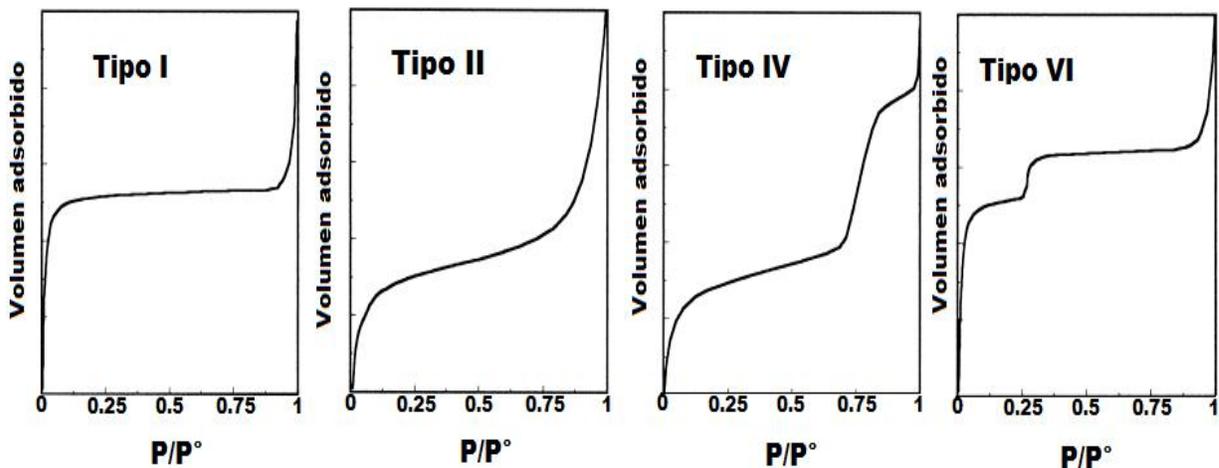
Los poros son clasificados dependiendo de su tamaño [59]:

1.-Microporos: con un tamaño menor a 2 nm (20 Å), ultramicroporos: con un tamaño menor a 0.7 nm (7Å).

2.-Mesoporos: con un tamaño entre 2 nm a 50 nm (20 Å a 500 Å).

3.-Macroporos: con un tamaño mayor a 50 nm (500 Å).

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  proporcionan información sobre la forma y el tamaño de poro. En la isoterma se grafica el volumen de  $\text{N}_2$  adsorbido ( $V_a$ ) en función de la presión relativa ( $P/P_0$ ) y su forma dependerá de la textura del sólido. De acuerdo con la IUPAC existen seis distintos tipos de isothermas, pero solo cuatro de ellas son comúnmente encontradas en la caracterización de catalizadores (Figura 4.2) [59]



**Figura 4.2** Los cuatro tipos de isothermas comúnmente encontradas para la adsorción de nitrógeno [25,59].

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

**Tipo I:** corresponde a la forma de la isoterma de Langmuir y es característica de sólidos microporosos, donde la adsorción ocurre a presiones relativas bajas debido a una fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato formándose la monocapa.

**Tipo II:** característica de sólidos macroporosos, en donde la formación de multicapas ocurre a presiones altas con fuertes interacciones entre el adsorbato y el adsorbente.

**Tipo IV:** característica de sólidos mesoporosos, en donde dentro de los poros ocurre la condensación capilar lo cual propicia el fenómeno de la histéresis.

**Tipo VI:** característica de sólidos ultramicroporosos uniformes, donde la adsorción se lleva a cabo en pasos.

Cuando el poro se encuentra completamente saturado con nitrógeno líquido comienza el proceso de la desorción y el líquido dentro del poro comienza a evaporarse, la evaporación ocurre a una presión menor a la cual ocurrió la condensación capilar. A este fenómeno se conoce como histéresis. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, las histéresis se dividen en cuatro distintos tipos (Figura 4.3). El fenómeno de la histéresis se basa en el cambio de la geometría del poro durante el proceso de adsorción-desorción del adsorbato.

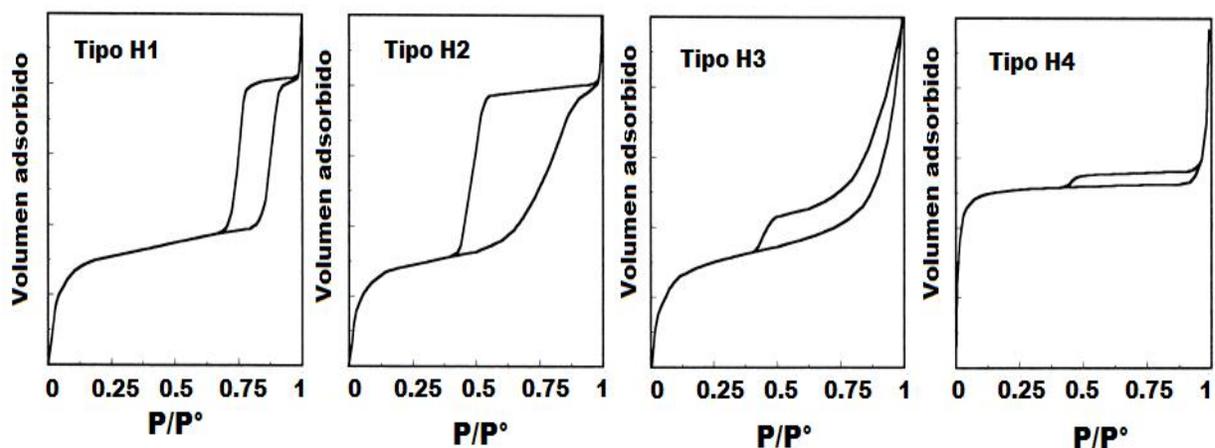


Figura 4.3 Tipos de histéresis [59].

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

**Tipo H1:** Este tipo de histéresis es característico de sólidos, con un arreglo uniforme de tamaño y forma, poros que consisten en canales abiertos por ambos lados, de forma cilíndrica o aglomerados de partículas esféricas.

**Tipo H2:** La histéresis característica de sólidos con un arreglo de poros de tamaño y forma no uniformes de forma cilíndrica y esférica.

**Tipo H3:** Este tipo de histéresis se encuentra en sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas en forma de rendijas con tamaño y forma de los poros uniforme.

**Tipo H4:** Esta histéresis es característica para sólidos con poros en forma de rendijas con un tamaño y forma no uniformes.

El modelo empleado para el cálculo del área superficial específica ( $S_{BET}$ ) de los materiales, fue el modelo de multicapas adsorbidas sobre un sólido, el cual fue desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller en 1940 [60]. Este modelo se basa en una generalización de la teoría de Langmuir, con algunas consideraciones para utilizarlo para una adsorción en multicapas. Con los datos obtenidos de la isoterma a presiones bajas ( $P/P^0 < 0.3$ ) que corresponden a la formación de la monocapa de moléculas de nitrógeno adsorbidas en la superficie del sólido se calcula el volumen de la monocapa adsorbida con la forma lineal de la ecuación de BET (ecuación 4.1).

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1-P/P_0)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{(C-1)}{C V_m} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (4.1)$$

Donde:

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

**P<sub>0</sub>**= Presión de saturación del gas adsorbido.

**V<sub>ads</sub>**= Volumen del gas adsorbido a condiciones STP

**V<sub>m</sub>**= Volumen de N<sub>2</sub> correspondiente a la formación de la monocapa

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

**C**= Constante de BET, que es una relación entre la constante de equilibrio de adsorción de la formación de la primera capa adsorbida ( $K_1$ ) y la constante de equilibrio de licuefacción ( $K$ ).

Con los datos obtenidos de la pendiente (ecuación 4.2) y la ordenada al origen (ecuación 4.3) de la ecuación de BET (ecuación 4.1), se determina el volumen de la monocapa con la ecuación 4 y posteriormente se obtiene el área superficial del sólido con la ecuación 4.5.

$$m = \frac{(C-1)}{C V_m} \quad (4.2)$$

$$b = \frac{1}{C V_m} \quad (4.3)$$

$$V_m = \frac{1}{b+m} \quad (4.4)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V} N_A \quad (4.5)$$

Donde:

$S_{BET}$  = Área superficial específica [ $m^2/g$ ]

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

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

$N_A$  = Número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol)

$\sigma$  = Área ocupada por una molécula de  $N_2$  adsorbida ( $1.6 \times 10^{-20} m^2/molécula$ )

Para determinar el volumen y distribución de los poros se utilizó el modelo desarrollado por Barret, Joyner y Halenda (BJH). Este método considera que en la región de la condensación capilar ( $P/P_0 > 0.4$ ), donde cada aumento de presión provoca un incremento del grosor de la capa adsorbida sobre las paredes del poro la condensación capilar en los poros que tienen un radio  $r_c$ , ocurre a la presión relativa  $P/P_0$  que se define por la ecuación de Kelvin:

$$\ln(P/P_0) = - (2\gamma w_m \cos \theta) / (RT(r_c - t)) \quad (4.6)$$

Donde:

$r_c$  = Radio de los poros cilíndricos (cm)

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

---

$t$  = espesor de la capa de gas condensado que recubre al poro (cm)

$\gamma$  = tensión superficial del adsorbato (para el N<sub>2</sub> 8.85 erg/cm<sup>2</sup>)

$w_m$  = volumen molar (para el N<sub>2</sub> líquido = 34.65 cm<sup>3</sup>/mol)

$\theta$  = ángulo de contacto (tiene un valor de cero para la desorción)

$R$  = constante universal de los gases (8.314 × 10<sup>7</sup> erg/kmol)

$T$  = temperatura (77.2 K)

Para determinar el valor de  $t$  empleando en el método de BJH se utilizó la ecuación semi-empírica de Halsey (ecuación 4.7).

$$t = 3.54 \left| \frac{5}{\ln(P/P_0)} \right|^{1/3} \quad (4.7)$$

Las ecuaciones 4.5 y 4.6 permiten calcular el volumen de nitrógeno adsorbido a los distintos valores de presión relativa, con estos valores se determina el volumen correspondiente a los distintos diámetros de los poros y se construye la gráfica  $dV/d \log D_p$  en función del diámetro de poro  $D_p$ , que proporciona la distribución de volumen de los poros por tamaño.

### **4.3.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)**

En la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM, **Scanning Electron Microscopy**) se realiza un barrido mediante un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada. Como consecuencia de ello, se producen en la superficie diversos tipos de señales. Éstas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficie pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios [61].

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

---

Esta técnica permite la observación y caracterización de la superficie de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos, así como un análisis de la composición química de los mismos. Por esta razón en esta investigación, se usó el microscopio electrónico de barrido para analizar la composición química de los soportes y catalizadores preparados. El microscopio de barrido utilizado fue JEOL 5900 LV con el equipo de análisis químico OXFORD ISIS.

### **4.3.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés (**Transmission Electron Microscopy**)), proporciona información sobre la estructura y morfología de los materiales sólidos. El microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones de alto voltaje con la finalidad de crear una imagen ampliada de hasta un millón de veces de la muestra analizada.

Cuando el haz de electrones interacciona con los átomos de un sólido, los electrones que inciden pueden sufrir dos tipos de procesos de dispersión: dispersión elástica, la cual no implica la transferencia de energía al átomo, y la dispersión inelástica, la cual implica una transferencia. Ambas dispersiones de electrones tanto la elástica como la inelástica, brinda importante información acerca de la naturaleza del sólido. Aunque el microscopio electrónico de transmisión hace uso de ambas, la mayoría de las técnicas de imagen están basadas en los procesos elásticos [62].

El microscopio electrónico de transmisión consiste en una fuente de emisión, que es un filamento de tungsteno o bien una fuente de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ). El cañón es conectado a una fuente de alto voltaje de aproximadamente 120 kV, con esto comenzará una emisión de electrones al vacío. Una vez que son extraídos los electrones, las lentes de la parte superior del microscopio manipulan

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

---

los haces de electrones permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra [61].

El microscopio se encuentra conformado por tres conjuntos de lentes con varias posibles variantes en la configuración de éstas, estas son lentes condensadoras, lentes objetivos y lentes de proyección.

La técnica de TEM fue empleada en la caracterización de los soportes de nanotubos de trititanato para obtener información sobre la estructura y morfología de éstos.

La técnica de TEM con alta resolución también conocida como HRTEM (por sus siglas en inglés, **High Resolution Transmission Electron Microscopy**), se utilizó para la caracterización de los catalizadores de NiMo(W) y NiPMo(W) sulfurados. Con esto se determinó el tamaño y apilamiento de los cristales de las fases activas ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ) en los catalizadores sintetizados. Se usó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

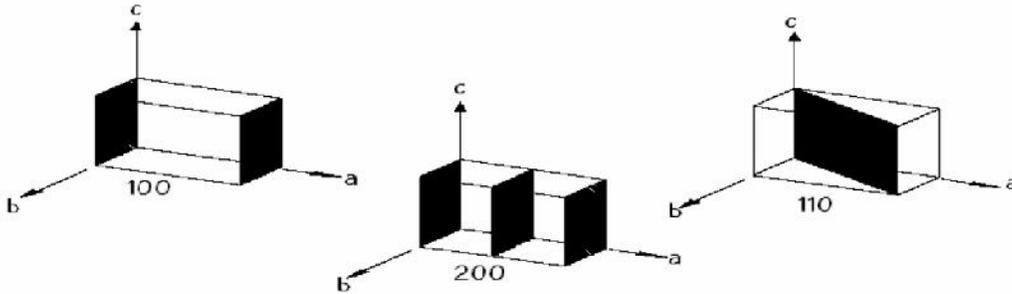
### **4.3.4. Difracción de rayos X de polvos (DRX)**

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de alta energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende aproximadamente de  $10^{-5}\text{Å}$  hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å.

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica más exacta para determinar las estructuras de las fases cristalinas sólidas. La difracción ocurre cuando los rayos X son dispersados en un entorno ordenado de un cristal, tienen lugar las interferencias, tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados, debido a que los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

longitud de onda de la radiación. Las reflexiones son provocadas por una serie de planos paralelos dentro del cristal. La orientación y el espacio interplanar de estos planos se define por los índices de Miller;  $h, k, l$  (Figura 4.4)



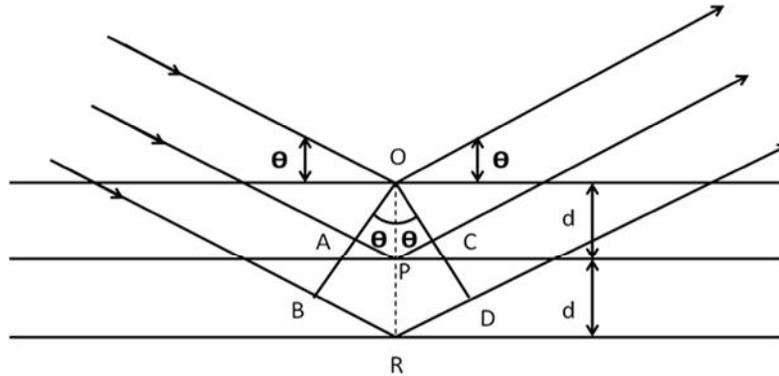
**Figura 4.4** Representación gráfica de algunos de los índices de Miller ( $h, k, l$ ).

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal forma un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la restante pasa a la tercera capa (Figura 4.5). El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión.

Los requisitos para la difracción de rayos X son [61]:

- 1) El espaciado entre las capas de átomos debe ser del mismo orden que la longitud de onda de la radiación.
- 2) Los centros de dispersión deben de estar distribuidos en el espacio de una manera regular.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL



**Figura 4.5** Difracción de rayos X producida por un cristal [61].

Con la finalidad de explicar los ángulos observados para los haces difractados por un cristal, en 1912 W. L. Bragg propuso una explicación como se muestra en la Figura 4.4. Cuando un haz de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo  $\theta$ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en posiciones marcadas como O, P y R.

Si la distancia  $AP + PC = n\lambda$ , en donde  $n$  es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X.

Además  $AP = PC = d \sin \theta$  donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. La ecuación 4.8 describe las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma el ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.8)$$

La ecuación 4.8 es conocida como la ecuación de Bragg. Es necesario señalar que para que los rayos X sean reflejados por el cristal, el ángulo de incidencia debe satisfacer la condición (ecuación 4.9), ya que para todos los demás ángulos, tienen interferencias destructivas.

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4.9)$$

La técnica de DRX de polvos, se usó para detectar las fases cristalinas de los óxidos metálicos de Ti, Mo y Ni presentes en los soportes y catalizadores. Cabe

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

señalar que, las fases cristalinas son detectables si el tamaño del cristal es mayor a 50 Å.

El equipo utilizado para este análisis fue un SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° en la escala de 2θ, con una velocidad de 1° (2θ)/min.

### 4.3.5. Espectroscopía UV-Visible de disolución

Para medir la absorbancia y la transmitancia se debe mantener la disolución del analito en algún tipo de recipiente transparente o cubeta, donde las dos interfases aire/pared de la cubeta, así como, en las dos interfases pared/disolución tienen lugar reflexiones como se observa en la Figura 4.6. La atenuación del haz resultante es primordial, esta atenuación puede ocurrir como consecuencia de la dispersión causada por moléculas grandes y, algunas veces, de la absorción por las paredes del recipiente. Para compensar todos los efectos, la potencia del haz transmitido por la disolución del analito se compara, generalmente con la potencia del haz transmitido por una cubeta idéntica que sólo contiene disolvente. La transmitancia se calcula con la siguiente ecuación; donde P es la potencia de la radiación después de pasar a través de cubetas que contienen el disolvente y el analito, respectivamente y  $P_0$  es la potencia de la radiación antes de pasar a través de cubetas.

$$T = \frac{P_{\text{disolución}}}{P_{\text{disolvente}}} = \frac{P}{P_0} \quad (4.10)$$

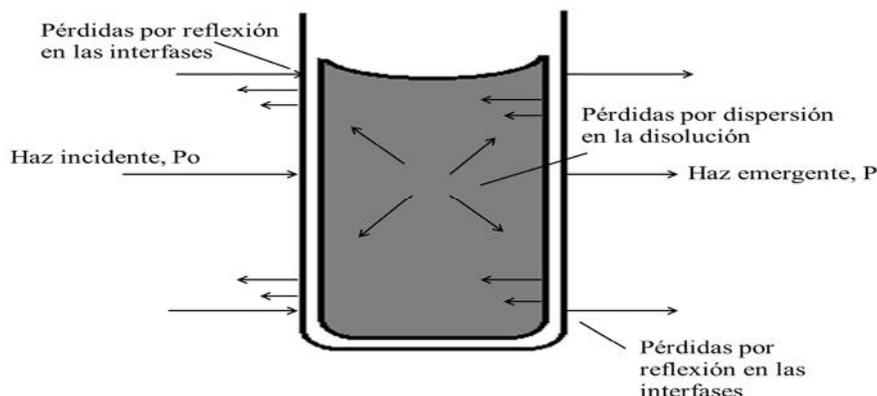


Figura 4.6 Pérdidas por reflexión y dispersión [61].

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

La espectroscopía de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico de  $b$  cm, la concentración  $c$  de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como se representa por la ecuación 4.11.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (4.11)$$

Esta ecuación es la representación matemática de la Ley de Beer, mediante la cual se calcula la absorbancia y en donde  $\epsilon$  es la absortividad molar en  $L/(mol \text{ cm})$  [61].

El equipo utilizado para este análisis fue un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis de la marca Varian.

### 4.3.6. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

La reflectancia difusa es un proceso que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como existe muchas superficies de éstas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones y es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión. En esta técnica se promueve la excitación de una transición electrónica por medio de un fotón en la región de longitud de onda de 200 a 800 nm sin la modificación de la radiación entrante.

La técnica de espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa proporciona información cualitativa y cuantitativa acerca de las posibles estructuras de los metales de transición presentes en la muestra [63].

El modelo desarrollado por Kubelka y Munk demuestra que la intensidad de la reflectancia relativa para una potencia de  $f(R'_{\infty})$  viene dada por la ecuación 4.9

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (4.12)$$

Donde  $R'_{\infty}$  es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de patrón no absorbente,  $k$  es el coeficiente de absorción molar del analito y  $s$  es el coeficiente de dispersión [61].

La caracterización del tamaño promedio de óxidos de metales de transición se lleva a cabo a través de un análisis de la energía del espacio entre bandas,  $E_g$ , determinada mediante el espectro UV-Vis del material. La energía de borde ( $E_g$ ) permite discernir entre las posibles estructuras metálicas presentes en los materiales. La energía de borde se obtiene al ajustar en la zona de baja energía, una línea recta en la gráfica de  $[f(R_{\infty})hv]^2$  contra  $E$  (energía del fotón incidente) [63]. El valor de la energía de borde se encuentra cuando esta línea se intercepta con el eje de las abscisas ( $E$ ). El valor de  $E$  se calcula con la ecuación 4.13

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (4.13)$$

Dónde:

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

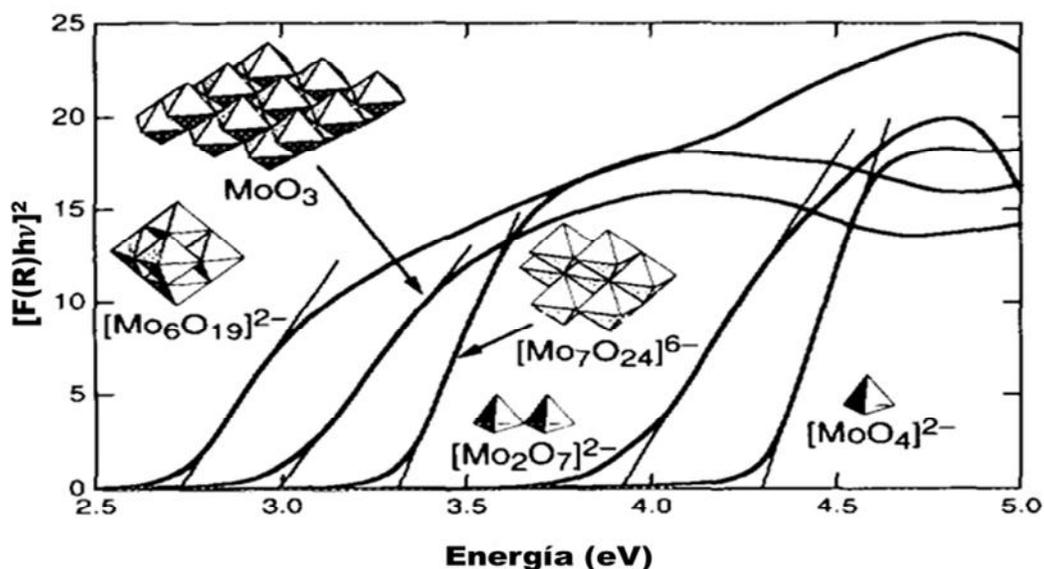
$c$ =velocidad de la luz en el vacío ( $2.99792 \times 10^8$  m/s)

$\lambda$ =longitud de onda (m)

La energía de borde se encuentra estrechamente relacionada con la especie metálica formada y el grado de dispersión de estas especies. En la Figura 4.7 se muestra una gráfica de las diversas especies de Mo con sus características energías de borde. Asimismo, mediante esta técnica, se caracterizaron los soportes y los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) sintetizados. Con los espectros de reflectancia difusa se procedió al cálculo de la energía de borde de cada uno de los materiales. Las especies metálicas que se encuentran, pueden estar en coordinación tetraédrica y octaédrica. En la literatura [64,65] se encontró que la banda de absorción del molibdeno tetraédrico se encuentra en el intervalo de 260 y 280 nm y la del molibdeno octaédrico entre 300 y 320 nm; mientras que para el

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

tungsteno tetraédrico se encuentra en 275 nm y el tungsteno octaédrico se adsorbe entre 250 y 340 nm.



**Figura 4.7** Espectros de absorción en UV-Vis de especies de Mo [63].

Las muestras antes de ser analizadas por DRS, fueron secadas y pulverizadas en un mortero de ágata. Los espectros de reflectancia difusa (DRS) se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary (5E) UV-Vis-NIR marca Varian con aditamento Harrick Praying Mantis y politetrafluoroetileno como referencia.

### 4.3.7. Reducción a temperatura programada (TPR)

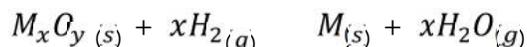
La técnica de TPR (por sus siglas en inglés Temperature Programmed Reduction) está basada en reacciones oxido-reducción. Esta técnica es útil para la caracterización de catalizadores sólidos, ya que permite monitorear la reducción de las especies oxidadas presentes en el sólido, así como a la temperatura a la cual éstas se reducen.

La reducción a temperatura programada (TPR) consiste en someter a un aumento de temperatura programado un precursor catalítico en su estado oxidado, mientras que una mezcla de gases con propiedades reductoras (generalmente  $H_2$  diluido en un gas inerte) fluye sobre la muestra. En esta técnica se monitorea la composición

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

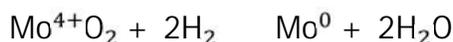
de la mezcla gaseosa; con lo cual, se puede determinar el consumo total de hidrógeno durante la reducción de las especies presentes en la muestra. Para determinar la composición de la mezcla gaseosa se utiliza un detector de conductividad térmica (TCD).

La reacción entre un óxido metálico  $M_xO_y$  y el hidrógeno, la reducción del sistema para producir el metal puro M está representado por la siguiente ecuación:



Se tienen dos etapas de reducción para el  $Mo^{6+}$  y una sola etapa para el  $Ni^{2+}$ . Las etapas de reducción de los óxidos metálicos se llevan a cabo de la siguiente manera:

### Etapas de reducción del $MoO_3$ :



### Etapas de reducción del $NiO$ :



La reducción del  $WO_3$  presenta una etapa adicional en la cual se forman las especies  $W^{+5}$ , pero la etapa de reducción, aún no ha sido estudiada completamente.

A través de la técnica de TPR, se obtienen los perfiles de reducción, en los cuales se observan diferentes picos, que corresponden al proceso de reducción de las especies presentes en el sólido y el área bajo la curva representa el consumo de hidrógeno necesario para la reducción de dicha especie. Con esta técnica también se determina la temperatura a la cual se lleva a cabo la reducción de las especies presentes.

El grado de reducción de la muestra es una relación entre el consumo de  $H_2$  experimental y el consumo de  $H_2$  teórico, y se representa a través de la ecuación 4.14.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

$$\alpha = \frac{\text{Consumo } H_2 \text{ exp. del catalizador} - \text{Consumo } H_2 \text{ exp. del soporte}}{\text{Consumo } H_2 \text{ teórico}} \quad (4.14)$$

El cálculo del consumo de hidrógeno teórico se muestra en el anexo 4.

El equipo empleado para TPR fue AutoChem II 2920 de Micromeritics, equipado con un detector de conductividad térmica. Se utilizó una mezcla de Ar/H<sub>2</sub> (10% vol. H<sub>2</sub>) para el análisis, con una rapidez de calentamiento de 10°C/min de temperatura ambiente hasta 1000 °C.

### 4.3.8. Evaluación de la actividad catalítica

Para evaluar experimentalmente la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en este trabajo, inicialmente se procedió a la activación de los mismos, que consiste en la transformación de los precursores oxidados de Ni y Mo o W a sulfuros de acuerdo con las siguientes reacciones:



La etapa de activación se llevó a cabo en un reactor en forma de “U” de vidrio, en el que se depositó 0.15 g del catalizador en el plato poroso del reactor. El catalizador se sometió a un flujo de 20 mL/min de N<sub>2</sub> durante 20 min hasta que alcanzó una temperatura de 150°C; posteriormente se cambió el flujo de N<sub>2</sub> por una mezcla gaseosa de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (15% en volumen de H<sub>2</sub>S) con un flujo de 15 mL/min y éste se mantuvo durante 4 horas a una temperatura de 400°C; transcurrido el tiempo y después de disminuir la temperatura a 150°C, se suministró el flujo de N<sub>2</sub> nuevamente de 20 mL/min; manteniéndolo hasta que se enfrió a temperatura ambiente. Al finalizar este proceso, se obtuvo un sólido de color negro debido a la formación de MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> y NiS. Finalmente el catalizador sulfurado se aisló en una atmósfera de N<sub>2</sub> para evitar su oxidación.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores se realizó el seguimiento de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en un reactor por lotes. En el reactor se depositaron el catalizador sulfurado junto con 40 mL de una solución de 4,6-DMDBT (Aldrich, 97%) en hexadecano (500 ppm de S). La reacción se llevó a cabo a 300°C en presencia de H<sub>2</sub> a 50 bar (700 Psi) con una agitación constante. La reacción se realizó durante 8 horas y en cada hora se tomó una muestra para el análisis, por medio de cromatografía de gases.

El cromatógrafo utilizado para el análisis de las muestras fue un Agilent serie 6890 con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud con un detector de ionización de flama (FID).

Con los datos obtenidos del cromatógrafo de gases se calcularon los porcentajes de conversión del 4,6-DMDBT. De este modo, se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores. El porcentaje de conversión se calcula con la ecuación 4.15:

$$\% \text{ Conversión } X = \frac{[X]_0 - [X]_t}{[X]_0} \cdot 100\% \quad (4.15)$$

Dónde:

$X_0$  = La concentración inicial de 4,6 – DMDBT

$X_t$  = La concentración de 4,6 – DMDBT para el tiempo t

t = tiempo en el cual se realizó el muestreo (0 t 8)

Con los datos de cromatografía de gases se construyeron las curvas de conversión en función del tiempo para el 4,6-DMDBT, con la finalidad de comparar la actividad de los catalizadores.

Por otra parte, para determinar la selectividad, se graficaron los porcentajes de formación de productos de la reacción en función del porcentaje de conversión del 4,6-DMDBT. Para calcular la relación de productos formados por la ruta de desulfuración directa (DSD) y la ruta de hidrogenación (HID) se eligió el 50% de conversión del 4,6-DMDBT.

## 5. RESULTADOS

En este capítulo, se muestran los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización de los soportes y catalizadores de NiMo(W) y NiPMo(W) sintetizados y la evaluación de la actividad catalítica. Este capítulo se dividió en dos secciones, en la primera se muestran los resultados de caracterización de los soportes y en la segunda sección, los resultados de caracterización los catalizadores.

### 5.1 Soportes

#### 5.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Mediante la técnica de SEM-EDX, se obtuvo información sobre la composición química de los soportes (Tabla 5.1).

**Tabla 5.1** Composición química de soportes sintetizados.

Soporte	% Na	%Ti	%O
STNT 120	4.59	56.25	39.17
TNT 120	0.09	59.88	40.03
TNT 350	0.07	59.90	40.03

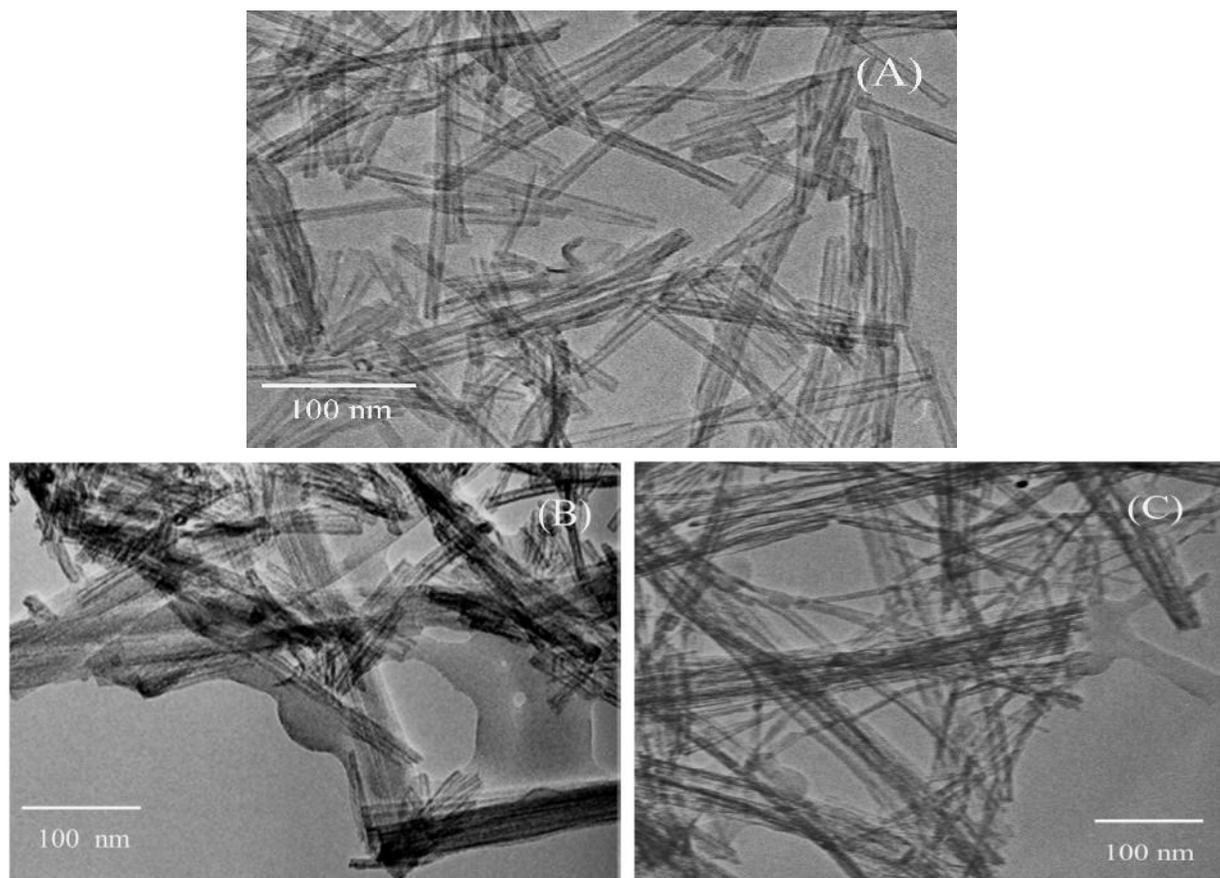
La técnica de SEM-EDX fue empleada para determinar la cantidad de Na en los TNT, ya que dependiendo del tratamiento que se le dio al soporte, varía el contenido de Na en los soportes. Los soportes que fueron sometidos al intercambio iónico con HCl, presentan una menor cantidad de Na con respecto al que no fue sometido al tratamiento de intercambio iónico. Entre los soportes sometidos al intercambio iónico con HCl, el que fue calcinado a 350 °C, disminuyó un poco el contenido de Na con respecto al calcinado a 120 ° C.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En las Figura 5.1 se observa que los nanotubos de los soportes se encuentran separados o formando grupos, los cuales están desordenados y aglomerados. Estos materiales nanoestructurados son unidimensionales.

En la Figura 5.1 se muestran las imágenes TEM para los soportes que se sintetizaron. Para el soporte STNT 120 que tiene el mayor contenido de sodio se observa que los tubos son largos (200-300 nm de largo). Para el soporte TNT 120 se observan tubos más cortos (100-150 nm) y no se logra distinguir claramente la forma de los tubos. Para el soporte TNT 350 los tubos son más largos y delgados.

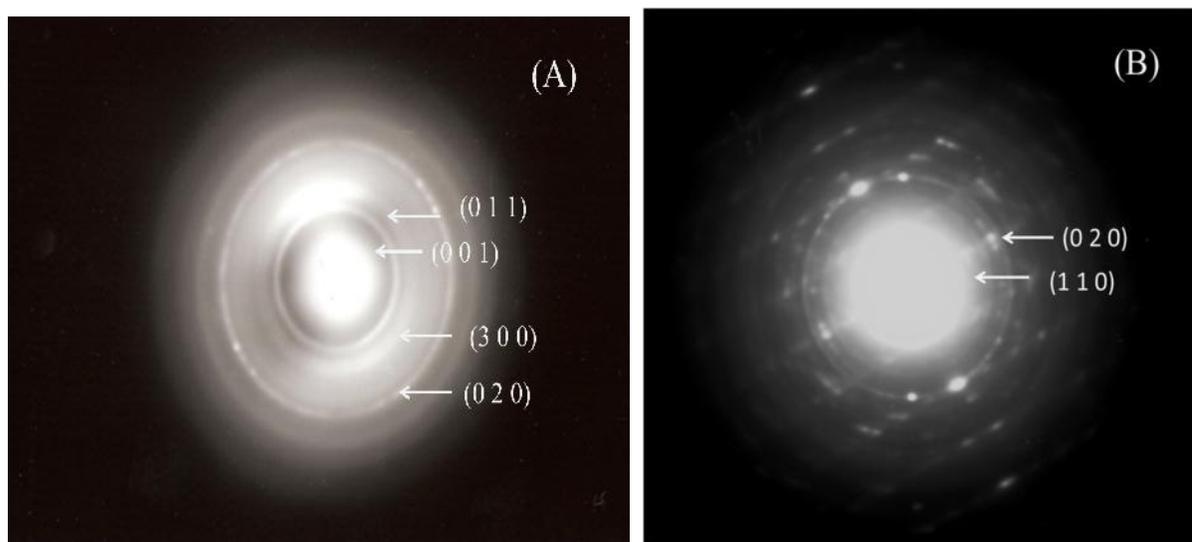


**Figura 5.1** Micrografías de los soportes (A) STNT 120, (B) TNT 120 y (C) TNT 350.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 5.2 se muestran los patrones de difracción SAED obtenidos para los TNT sódicos y los no sódicos. Para los TNT sódicos (Figura 5.2 (A)) los diámetros de los anillos observados corresponden a los valores de 8.4, 3.5, 3.0 y 1.9 Å que concuerdan con las distancias interplanares de los planos (0 0 1), (0 1 1), (0 2 0) y (3 0 0), de la especie de trititanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) de la tarjeta JCPDS 31-1329 (Anexo 2).

Para los TNT no sódicos, se encontraron que los diámetros de los anillos corresponden con los valores de 3.6 y 1.9 Å que concuerdan con las distancias interplanares de los planos (1 1 0) y (0 2 0) de la tarjeta JCPDS 47-0561 de la especie trititanato protónico ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). La razón por la que se encontraron solamente estos planos es que este material es unidireccional y solamente se encontraron los planos que se repiten en esa dirección.



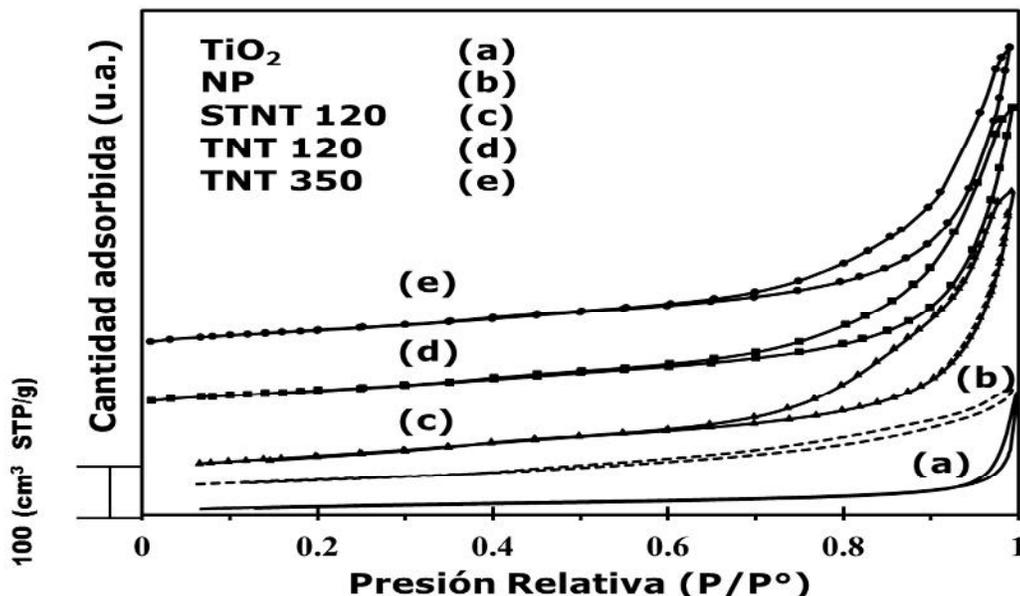
**Figura 5.2** Patrón de difracción SAED de (A) TNT sódicos y (B) TNT no sódicos.

### 5.1.3. Fisisorción de $\text{N}_2$

A través de esta técnica se obtuvieron las características texturales de los soportes de TNT y NP. En la Figura 5.3 se muestran las isothermas de adsorción-

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

desorción de  $N_2$  obtenidas a temperatura de  $N_2$  líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ) para los soportes de los TNT y el nanopolvo de referencia así como también se muestra la isoterma del precursor de los TNT que es el  $TiO_2$  en su fase anatasa.



**Figura 5.3** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para diferentes soportes (las curvas fueron desplazadas hacia arriba para la claridad).

La forma de las isotermas de los catalizadores presentados en la Figura 5.2, son del tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, característica de sólidos mesoporosos [59].

En los soportes del tipo TNT se presenta el fenómeno de la histéresis, la cual es de tipo H3, característica de sólidos constituidos por agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de hendidura con un tamaño y forma no uniforme [62].

La adsorción de nitrógeno sobre el  $TiO_2$ , el cual es el precursor de los TNT se lleva a cabo a presiones relativas más altas que en el nanopolvo de  $TiO_2$  anatasa de tamaño de partícula más pequeña. La forma de la isoterma de los soportes preparados de manera diferente no cambió, se conservó la forma de la isoterma.

El área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volumen de poros ( $V_p$ ), diámetro de poro de adsorción ( $D_{ads}$ ) y desorción ( $D_{des}$ ) que fueron obtenidos se reportan en la Tabla

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2. De las características texturales, una de las más importantes es el área superficial ( $S_{BET}$ ), debido a que ésta relaciona el área de la superficie disponible normalizada por gramo de material. El valor del área superficial está relacionado con la superficie disponible para la dispersión de las especies activas catalíticamente. A un valor mayor de área superficial estas especies pueden dispersarse mejor.

**Tabla 5.2** Características texturales de los soportes.

<b>Material</b>	<b><math>S_{BET}</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b><math>V_P</math> (<math>cm^3/g</math>)</b>	<b><math>D_{ads}</math> (<math>\text{Å}</math>)</b>	<b><math>D_{des}</math> (<math>\text{Å}</math>)</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	9	0.023	1672	756
<b>NP</b>	144	0.308	100, 1230	100, 315
<b>STNT 120</b>	242	0.752	30, 680	29, 119
<b>TNT 120</b>	236	0.686	30, 447	30, 232
<b>TNT 350</b>	236	0.744	30, 287	29, 273

De la Tabla 5.2 se concluye que el soporte STNT 120 es el que presenta el valor de área superficial mayor, seguido por los soportes TNT 120 y TNT 350, que muestran un contenido de sodio menor. Por otro lado, el soporte de nanopolvo exhibe un valor de área superficial mayor al del TiO<sub>2</sub>.

Las distribuciones de los tamaños de los poros de los soportes se muestran en la Figura 5.4. Los TNT presentan dos tamaños de poros: el primero alrededor de los 30 Å que corresponde a los poros que se encuentra en el interior de los nanotubos y el segundo a los poros entre los nanotubos (> 300 Å). El espacio entre las partículas de TiO<sub>2</sub> en el nanopolvo se encuentra entre los 20 y 300 Å, con un máximo en 100 Å y existen partículas que se encuentran más separadas alrededor de los 1000 Å.

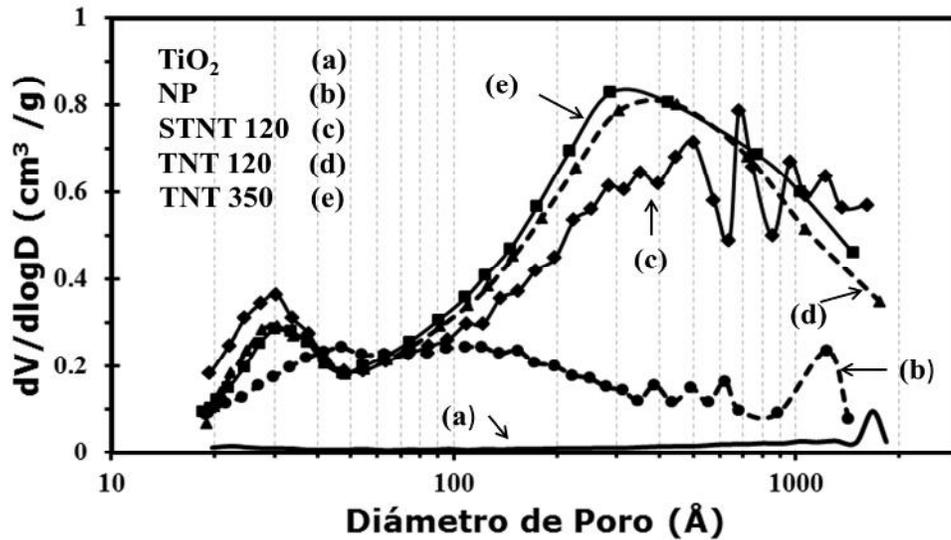


Figura 5.4 Distribución de tamaño de poro de adsorción de los soportes.

#### 5.1.4. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Las señales características de fases cristalinas presentes en los difractogramas corresponden a las siguientes especies, donde sus correspondientes tarjetas se muestran en el Anexo 2:

- ▼ Titania anatasa ( $\text{TiO}_2$ ) con número de tarjeta JCPDS 21-1272
- ★ Trititanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) con número de tarjeta JCPDS 31-1329
- ◆ Trititanato protónico ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) con número de tarjeta JCPDS 47-0561.

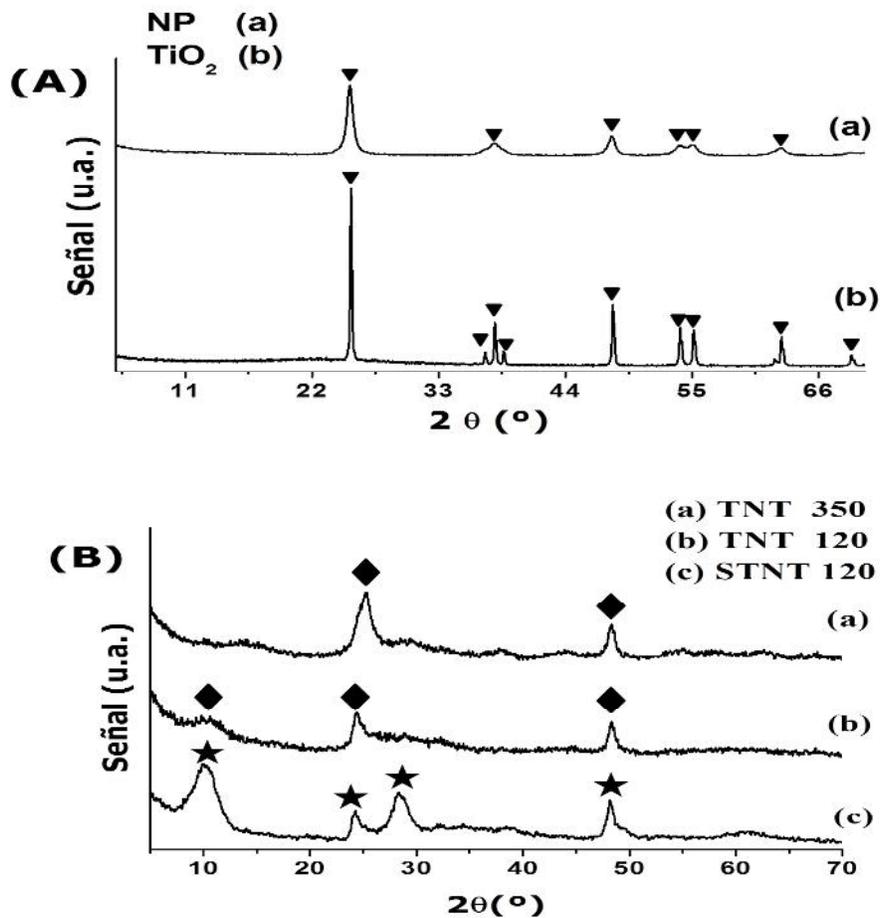
En la Figura 5.5 (B) se muestran los difractogramas de los soportes utilizados. Para el soporte STNT 120 con mayor contenido de sodio se observan las señales siguientes correspondientes a la especie de trititanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ): la primera señal se encuentra alrededor de los  $10^\circ$ , la cual es la señal de mayor intensidad y corresponde al plano (001), la segunda señal se encuentra alrededor de los  $24^\circ$ , esta señal es la de menor intensidad y corresponde al plano (201), la

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

tercera señal se encuentra alrededor de los  $28^\circ$  y corresponde al plano (111), por último la cuarta señal se encuentra alrededor de los  $47^\circ$  y corresponde al plano (020). Pero cuando los nanotubos de titanato se someten al proceso de intercambio iónico donde se elimina casi en su totalidad el sodio, como se observa en el difractograma correspondiente al soporte TNT 120, las señales corresponden a la especie de trititanato protónico ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). En este caso la primera señal se encuentra alrededor de los  $11^\circ$  y corresponde al plano (200). Esta señal desaparece cuando los nanotubos de titanato se calcinan a mayor temperatura como se observa en el difractograma correspondiente al soporte TNT 350. Otras dos señales se encuentran alrededor de los  $24^\circ$  y los  $48^\circ$  y corresponden a los planos (110) y (020), respectivamente. Estas dos señales se conservan después de calcinar la muestra a  $350^\circ\text{C}$ . Por otro lado se observa que cuando a los nanotubos de titanato se les elimina el sodio, las señales que se encuentran entre los  $10$  y  $11^\circ$  y la señal que se encuentra alrededor de los  $28^\circ$  van desapareciendo conforme disminuye el contenido de sodio. También, en la figura 5.5 (A) se muestran los difractogramas del nanopolvo de titania anatasa que se empleó como soporte de referencia y a la titania anatasa que se utilizó para la síntesis de los nanotubos de titanato (Figura 5.5 (A)). En esta figura se observa que las señales del NP son más anchas que los picos de la titania anatasa, a pesar que los dos corresponden a la misma especie. Esto se debe al tamaño del cristal del nanopolvo que es menor a la de la titania anatasa. Estos tamaños fueron calculados a través de la ecuación de Scherrer y se obtuvieron los siguientes valores: para el  $\text{TiO}_2$  fue de  $\sim 120$  nm y para el NP fue de  $\sim 14$  nm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



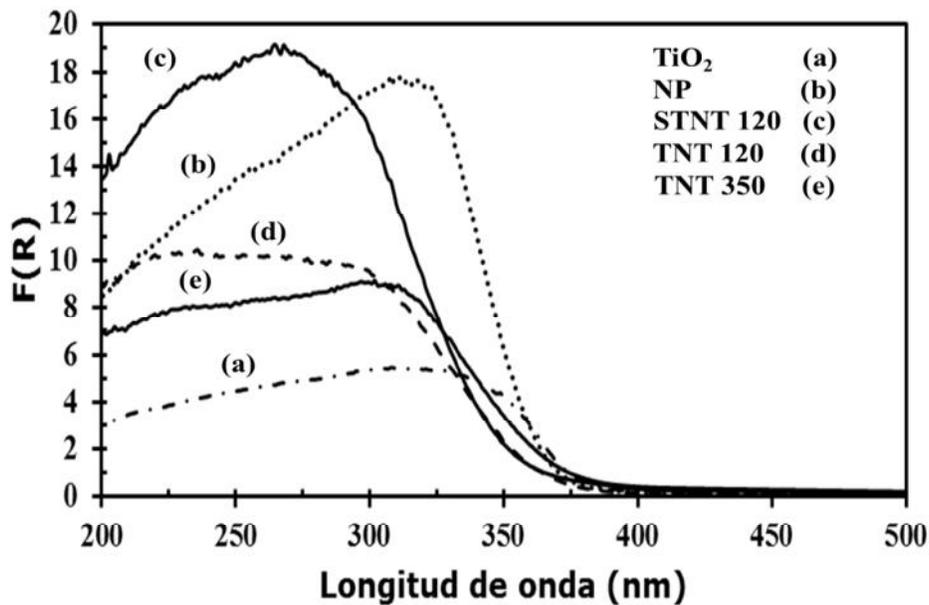
**Figura 5.5** Difractogramas de rayos X de polvos para (A) TiO<sub>2</sub> y NP y (B) de los soportes de TNT.

### 5.1.5. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

Los espectros de reflectancia difusa de los soportes que fueron utilizados se muestran en la Figura 5.6. El precursor de los TNT que es la titania anatasa y el nanopolvo presentan una banda máxima de absorción en 318 nm, el nanopolvo presenta una mayor intensidad debido a que tiene una partícula más pequeña que el TiO<sub>2</sub> y mayor área superficial. El soporte de STNT120 presenta la mayor intensidad de la señal, y tiene una banda máxima de absorción en 276 nm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando este soporte es sometido al tratamiento de intercambio iónico con HCl y es calcinado a 120°C tiene una banda de absorción en 257 nm, pero cuando es calcinado a 350°C presenta una banda de absorción en 312 nm que es cercana a la banda de absorción máxima de la titania anatasa, debido a que como se observó en los difractogramas de rayos X, su estructura está regresando a la del precursor. El corrimiento hacia longitudes de onda menores indica que el soporte STNT 120 con contenido de Na mayor que los materiales TNT tiene el carácter que los acerca a los materiales aislantes.



**Figura 5.6** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los soportes.

Las energías calculadas de borde de absorción (Anexo 3) de los soportes se muestran en la Tabla 5.3. La energía de borde brinda información sobre el grado de dispersión y la simetría de las especies de titanio. Se observa que el soporte STNT 120 es el que presenta el valor más alto de  $E_g$ . A medida que disminuye el contenido de Na en TNT, el valor de  $E_g$  disminuye a 3.62 eV. El tratamiento térmico a 350°C no cambia el valor de  $E_g$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 5.3** Energías de borde calculadas para los soportes y para el TiO<sub>2</sub>.

Soporte	E <sub>g</sub> (eV)
STNT 120	3.72
NP	3.50
TNT 120	3.62
TNT 350	3.62
TiO <sub>2</sub>	3.28

### 5.1.6. Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de TPR es empleada para determinar el intervalo de temperatura donde se observa la reducción de las especies metálicas oxidadas presentes en los soportes y catalizadores. En la Figura 5.7 se presentan los perfiles de reducción de los soportes empleados, y las temperaturas donde se encuentran los picos de reducción.

El soporte STNT 120 presenta tres picos de reducción a 497°C, 575°C y 681°C, a diferencia de los demás soportes que sólo presentan un pico de reducción en la región de temperaturas menores a 800°C. Esto se debe a que el soporte de Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> presenta más especies metálicas reducibles que los demás soportes. El soporte TNT 350 presenta el pico de reducción a la misma temperatura que el nanopolvo de titania anatasa a 524°C, lo cual confirma lo visto en DRX, cuando se calcinan los TNT a mayor temperatura éstos regresan a la estructura de la titania anatasa. El soporte TNT 120 presenta un pico de reducción a 483°C. En los soportes TNT bajos en sodio se observa que existe parte de la titania anatasa, la cual se reduce entre 900°C y 1000°C.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

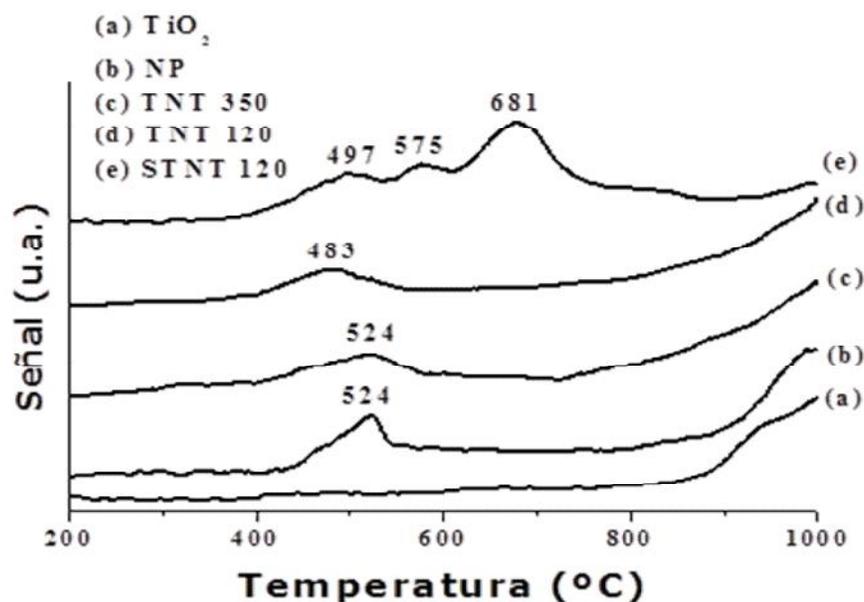


Figura 5.7 Termogramas de reducción para los soportes.

En la Tabla 5.4 se muestra el consumo de hidrógeno en la reducción de las especies presentes en los soportes, desde una temperatura de 200°C a 1000°C. Este valor es necesario para el cálculo del grado de reducción ( $\alpha$ ) de los catalizadores, tomando como referencia el consumo de hidrógeno teórico (Anexo 4).

Tabla 5.4 Consumo de hidrógeno para los soportes.

Soporte	Consumo H <sub>2</sub> 200-650 °C (mL/g)	Consumo H <sub>2</sub> 650-1000 °C (mL/g)	Consumo H <sub>2</sub> Total (mL/g)
NP	1.90	20.91	22.81
STNT 120	8.77	15.40	24.17
TNT 120	0.14	18.84	18.98
TNT 350	5.01	24.18	29.19

### 5.1.7. Discusión

El análisis químico realizado a través de SEM-EDX para los soportes de TNT, mostró el contenido del 4.59% en peso de sodio para los TNT que no fueron

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

sometidos al proceso de intercambio iónico con HCl y un 0.09% de sodio para los TNT que fueron sometidos a este proceso. Cuando los TNT intercambiados con HCl se calcinaron a una temperatura mayor (350°C) el contenido de sodio fue de 0.07% en peso.

Las características texturales de los soportes empleados se mostraron en la Tabla 5.2, donde también se incluyeron las características texturales de la titania anatasa precursora de los TNT. Se utilizó nanopolvo de titania anatasa como soporte de referencia ya que es un material comercial de titania con el área específica grande, comparable con la superficie de TNT. Los TNT que contienen la mayor cantidad de sodio (llamados STNT), los cuales no fueron sometidos al proceso de intercambio iónico presentaron los valores más altos de sus características texturales:  $S_{BET}$  de 242 m<sup>2</sup>/g,  $V_P$  de 0.752 cm<sup>3</sup>/g y una distribución de diámetro de poro bimodal, en donde el primer pico corresponde a un diámetro alrededor de los 30 Å y puede ser atribuido a la cavidad de los tubos y el segundo se encontró alrededor de los 680 Å y corresponde a los espacios que existen entre los tubos.

Los TNT que fueron sometidos al proceso de intercambio iónico (nanotubos protónicos) que contienen el menor porcentaje de sodio mostraron una disminución ligera en sus características texturales:  $S_{BET}$  de 236 m<sup>2</sup>/g,  $V_P$  de 0.686 cm<sup>3</sup>/g y el primer máximo de distribución de diámetro de poro no cambió, pero el segundo máximo fue de 447 Å. Cuando el soporte sometido al proceso de intercambio iónico fue calcinado a una temperatura de 350°C se observó que el área específica no cambió, pero el valor de volumen de poro aumentó a 0.744 cm<sup>3</sup>/g, el primer máximo de distribución de diámetro de poro se conservó pero el segundo fue de 287 Å. Los resultados anteriores parecen indicar que al hacer el intercambio iónico con HCl y calentar el soporte intercambiado llevan a una disminución de los espacios que existen entre los nanotubos, probablemente debido a la disminución de su tamaño propio.

Por otra parte, todas las isotermas de adsorción- desorción de todos los soportes son del tipo IV, con histéresis del tipo H3 y no presentaron cambios en su forma

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

característica con la disminución del contenido de sodio, ni con el aumento en la temperatura de calcinación de los TNT, como se mostró en la Figura 5.3.

Con base en los resultados de la caracterización, se concluye que los soportes de TNT, fueron sintetizados adecuadamente de acuerdo con lo encontrado en la literatura [26,31]. Por ejemplo en el trabajo de Morgado y col. [26] se prepararon nanotubos de titanato a 120°C a 15 horas y 30 horas de reacción con un porcentaje de sodio entre el 0.2-9.5% y se obtuvieron valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ) entre los 289-121 m<sup>2</sup>/g y una distribución bimodal de poros con un diámetro para el primer máximo alrededor de los 35 Å y el segundo máximo alrededor de los 600 Å, estos valores pueden cambiar entre un trabajo y otro debido a que estos materiales son muy sensibles a los cambios en su síntesis. Adicionalmente se observó que los TNT son afectados por los procesos realizados posteriores a su síntesis como lo son el intercambio iónico con HCl y la calcinación.

Los patrones de difracción de rayos X presentados en la Figura 5.5 mostraron las especies cristalinas presentes en los soportes, en donde se aprecia que la señal que se encuentra alrededor de los 10 ° en la escala 2θ que corresponde a la especie de trititanato de sodio (Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) va disminuyendo conforme el contenido de sodio decrece debido al proceso de intercambio iónico, y al aumento en la temperatura de calcinación de los TNT. Esta señal también fue observada por varios investigadores [26,81] alrededor de los 10 ° (2θ) y que esta era afectada por el contenido de sodio. También se observó que en los difractogramas de los soportes STNT 120 y TNT 120 no apareció la especie de la titania anatasa. Sin embargo, al calcinar el soporte a 350°C (TNT 350) apareció la señal de la titania anatasa, con lo que se comprobó que cuando a los TNT se les remueve el sodio y también se calcinan a una temperatura mayor de 120°C, la estructura de los TNT se destruye y éstos regresan a su fase precursora que es la titania anatasa.

Mediante la técnica de TEM se observó la estructura y morfología de los TNT como se mostró en la Figura 5.1, donde se puede observar que para el soporte STNT 120 los tubos presentan una forma alargada de longitudes diversas, éstos

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

se encuentran agrupados y entrecruzados. Cuando los TNT son sometidos al proceso de intercambio iónico, éstos se hacen de forma más corta y un poco más aglomerados. El patrón de difracción SAED de los TNT con mayor contenido de sodio se mostró en la Figura 5.2 (A), donde se muestran anillos definidos que se relacionan con las distancias interplanares de los planos (0 0 1), (0 1 1), (0 2 0) y (3 0 0) característicos de la estructura de los nanotubos de trititanato de sodio. Para el patrón de difracción de los TNT con poco contenido de sodio (nanotubos protónicos) que se mostró en la Figura 5.2 (B) solo se observaron las distancias interplanares relacionadas con los planos (1 1 0) y (0 2 0), esto puede deberse a los cambios en la estructura de los nanotubos que ocurren cuando se les remueve el sodio y el trititanato de sodio se transforma en el trititanato protónico.

Mediante la técnica de DRS, se obtuvo información adicional sobre las características de las especies de titanio presentes en los soportes. En los espectros de reflectancia difusa se observó una banda de absorción con el máximo entre 300-320 nm para los TNT sódicos, pero para los no sódicos el máximo de banda de absorción se encontró entre 250- 300 nm. Estas bandas se encuentran relacionadas con la transferencia de la carga del ligante  $O^{2-}$  al metal Ti (IV), presente en la estructura de las especies de trititanato de sodio de los nanotubos sódicos o protónicos, respectivamente.

Los valores de energía de borde ( $E_g$ ) calculados a partir de los espectros de la Figura 5.6 para los soportes que se reportaron en la Tabla 5.3, mostraron que el valor de  $E_g$  disminuye en el siguiente orden: STNT 120 (3.54 eV) > TNT 120 (3.43 eV) > NP (3.41 eV) > TNT 350 (3.28 eV). El soporte con el valor mas alto presenta el mayor carácter aislante debido a la presencia de sodio en su estructura, mientras que la remoción de Na y la calcinación llevan a que las propiedades electrónicas de los nanotubos se acerquen a los de la titania anatasa, que es un semiconductor.

Mediante la técnica de TPR se obtuvieron los perfiles de reducción de los soportes utilizados, donde se observó la reducción de las especies de trititanato de sodio presentes en la estructura de los TNT. El soporte STNT 120 presento tres picos de

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

reducción a diferencia de los demás soportes, que solo presentaron dos de reducción.

### 5.2 Catalizadores

Esta sección muestra los resultados de las técnicas de caracterización que se realizaron a los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) sintetizados.

#### 5.2.1. Espectroscopia UV-Visible de disolución

Con la técnica de UV-Visible se caracterizaron las disoluciones empleadas en la preparación de los catalizadores. Con la espectroscopía en el intervalo del UV-Visible se obtiene información sobre las características de las especies presentes en la solución y la formación de complejos con el ácido cítrico.

En la Figura 5.8 (A) se muestran los espectros de las soluciones de impregnación que contienen especies de NiMo y NiW, asimismo, el espectro de la referencia de Ni(II) donde se observan tres bandas: en 290-300 nm, 390-400 nm y 700-720 nm; las cuales son características del metal ( $\text{Ni}^{2+}$ ) en solución acuosa ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [61,66].

En los espectros para las soluciones de NiMo y NiW, se observan señales intensas en 350 nm y en 360 nm, derivado de la absorción del Mo (VI) y W (VI), respectivamente. La banda de absorción de la solución de Ni (II) de 290-300 nm se debe a la transición electrónica  $d-d$ , la cual no se observa en los espectros de las soluciones NiMo y NiW, ya que se traslapa con las bandas de absorción del Mo (VI) y W (VI). Las otras dos bandas (~400 y 700 nm) corresponden a las transiciones electrónicas  $n \rightarrow \pi$ . Se observa que estas bandas para las soluciones NiMo y NiW presentan un efecto hipsocrómico (desplazamiento del máximo de absorción de una banda a mayores o menores longitudes de onda, respectivamente; por lo general mayor a 30 nm), indican la formación de complejos del níquel con el ácido cítrico que se utilizó en la preparación de estas soluciones [67].

Por otra parte, en la figura 5.8 (B) se muestran los espectros de las soluciones de impregnación que contienen especies de NiMo y NiW, pero a diferencia de la

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

figura 5.8 (A) se muestran donde absorben las especies de Mo y W presentes. En el espectro de la solución NiMo se observa una banda de absorción alrededor de los 230 y 260 nm, lo que indica una mezcla de especies de Mo (VI) en coordinación tetraédrica y octaédrica. Por otro lado, en el espectro de la solución NiW se observa una banda de absorción entre los 240 y 280 nm, lo que también indica una mezcla de especies de tungsteno octaédrico y tetraédrico, ya que la especie de tungsteno octaédrico se absorbe entre 250 y 340 nm, mientras que la especie en coordinación tetraédrica se absorbe en 210-240 nm.

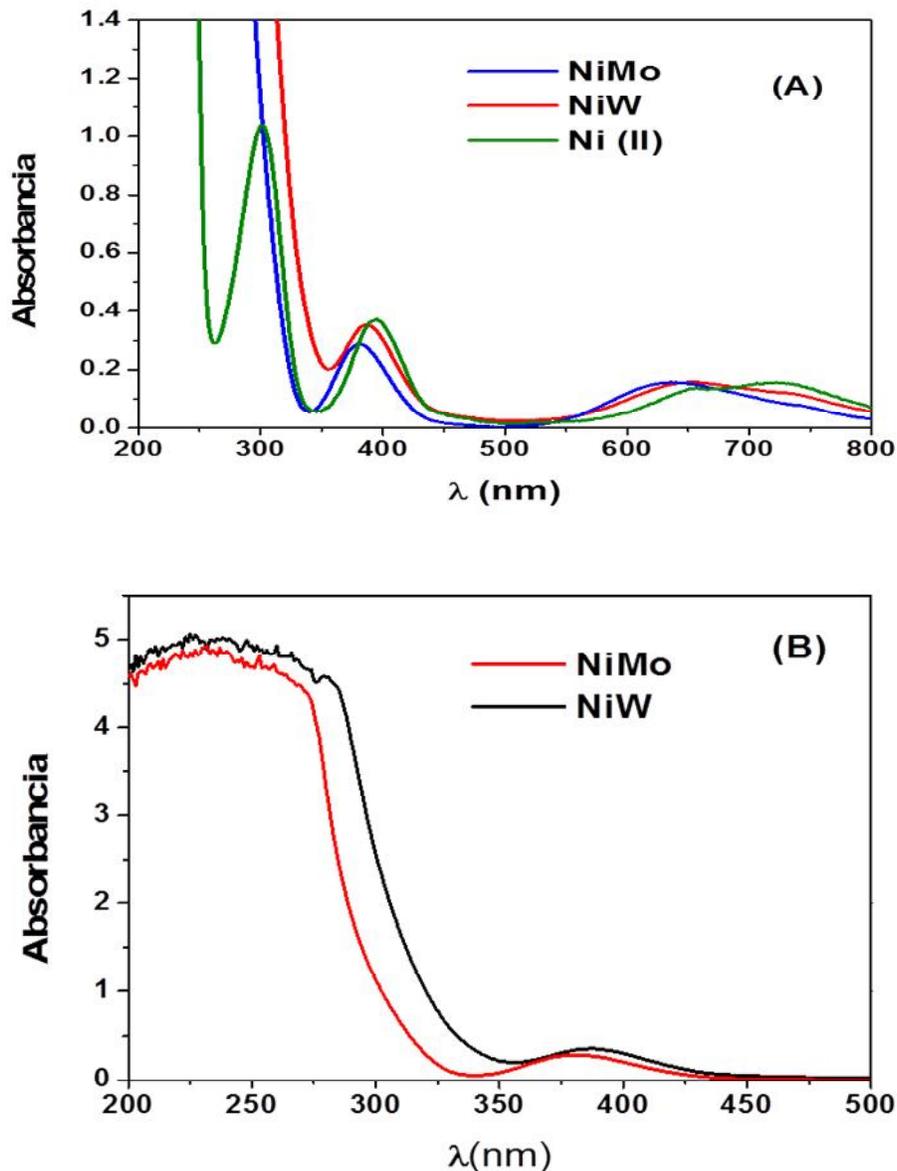


Figura 5.8 Espectros UV-vis de las disoluciones NiMo(W) y la de Ni (II).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

La Figura 5.9 corresponde a los espectros de las soluciones de los heteropoliácidos con Ni (II) utilizadas para la impregnación de los catalizadores, también se muestran los espectros de los heteropoliácidos en solución acuosa. Se sabe que los HPA son altamente solubles en solventes polares como el agua y que estos en solución acuosa se encuentran completamente disociados, para el caso del ácido fosfotúngstico y el ácido fosfomolibdico estos se hallan disociados en los aniones  $PW_{12}O_{40}^{-3}$  y  $PMo_{12}O_{40}^{-3}$ , respectivamente. Los HPA en solución tienen un carácter fuertemente ácido y estos en solución acuosa son muy estables [53]. Entonces los catalizadores preparados con los HPA se sintetizaron a un pH ácido a diferencia de los catalizadores sintetizados con precursores convencionales de Mo y W.

En la Figura 5.9 (B) se puede observar que en el espectro del ácido fosfotúngstico en solución (HPW) existen un conjunto de señales en la región entre los 250-330 nm, que son características del ácido fosfotúngstico puro [68-70]. En la Figura 5.9 (A) en el espectro del NiPW se observan dos bandas; la primera entre los 390-400 nm y la segunda se encuentra entre los 700-720 nm, estas dos bandas son debido a la incorporación de Ni (II) en la solución.

En la Figura 5.9 (B) en el espectro del ácido fosfomolibdico en solución (HPMo) se observa un conjunto de señales en la región de 250-450 nm, que son características del ácido fosfomolibdico puro [68-70]. En la Figura 5.9 (A) en el espectro de NiPMo se observan dos bandas con máximos alrededor de 650 y 720 nm. Estas bandas son debidas a la incorporación del Ni (II). La banda de 390-400 nm que corresponde al níquel se traslapa con la banda correspondiente al ácido fosfomolibdico.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

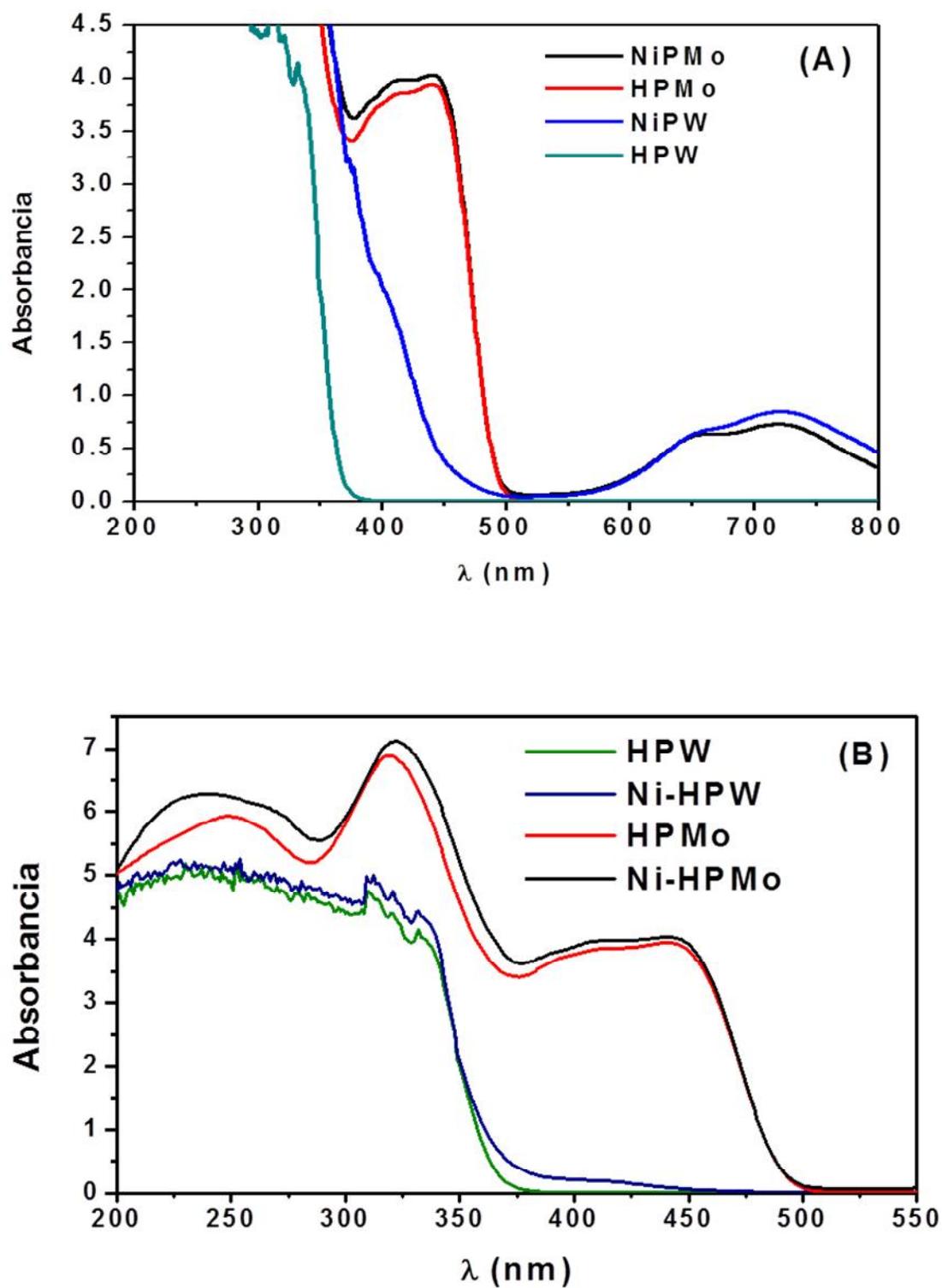


Figura 5.9 Espectros UV-vis de las disoluciones de Ni-HPMo(W) y Ni-HPW y de los heteropoliácidos sin Ni.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.2.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

Los catalizadores se caracterizaron vía SEM para verificar que la composición real de éstos sea cercana a la composición nominal establecida de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$ , 19.3 % en peso de  $\text{WO}_3$  y 3% en peso de  $\text{NiO}$ . En la Tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores de  $\text{NiMo(W)}$  y  $\text{NiPMo(W)}$ .

**Tabla 5.5** Composición química de catalizadores  $\text{NiMo(W)}$  y  $\text{NiPMo(W)}$ .

Catalizador	% $\text{TiO}_2$	% $\text{MoO}_3$	% $\text{WO}_3$	% $\text{NiO}$	% $\text{P}_2\text{O}_5$
<b>NiMo /NP</b>	86.55	11.21	-----	2.24	-----
<b>NiMo/STNT 120</b>	84.06	13.09	-----	2.85	-----
<b>NiMo/TNT 120</b>	85.01	12.42	-----	2.58	-----
<b>NiMo/TNT 350</b>	85.79	11.72	-----	2.49	-----
<b>NiW /TNT 120</b>	78.19	-----	18.76	3.05	-----
<b>NiPMo/TNT 120</b>	85.32	11.45	-----	2.81	0.42
<b>NiPW /TNT 120</b>	77.61	-----	19.30	2.91	0.18

### 5.2.3. Fisisorción de $\text{N}_2$

En la Figura 5.10 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los catalizadores de  $\text{NiMo}$  que fueron preparados usando diferentes soportes y el mismo precursor. En la Figura 5.11 se muestran las isotermas de los catalizadores soportados en el mismo material donde se varió el precursor de la fase activa.

La forma de las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores  $\text{NiMo(W)}$  y  $\text{NiPMo(W)}$  presentados en la Figuras 5.10 y 5.11 conservan la forma de la isoterma y de la histéresis características de los soportes utilizados (Figura 5.3), lo que indica que la incorporación de los metales  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mo}$  y  $\text{W}$  no afectó de forma significativa a la estructura porosa de los soportes.

En la Tabla 5.6 se muestran el área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen de poros ( $V_{\text{P}}$ ), diámetro de poro de adsorción ( $D_{\text{ads}}$ ) y de desorción ( $D_{\text{des}}$ ) de los catalizadores sintetizados. En esta tabla se observó una disminución en comparación con los soportes iniciales del área superficial específica y el volumen de poro al incorporar el precursor de la fase activa ( $\text{Mo}$  o  $\text{W}$ ) y el promotor ( $\text{Ni}$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

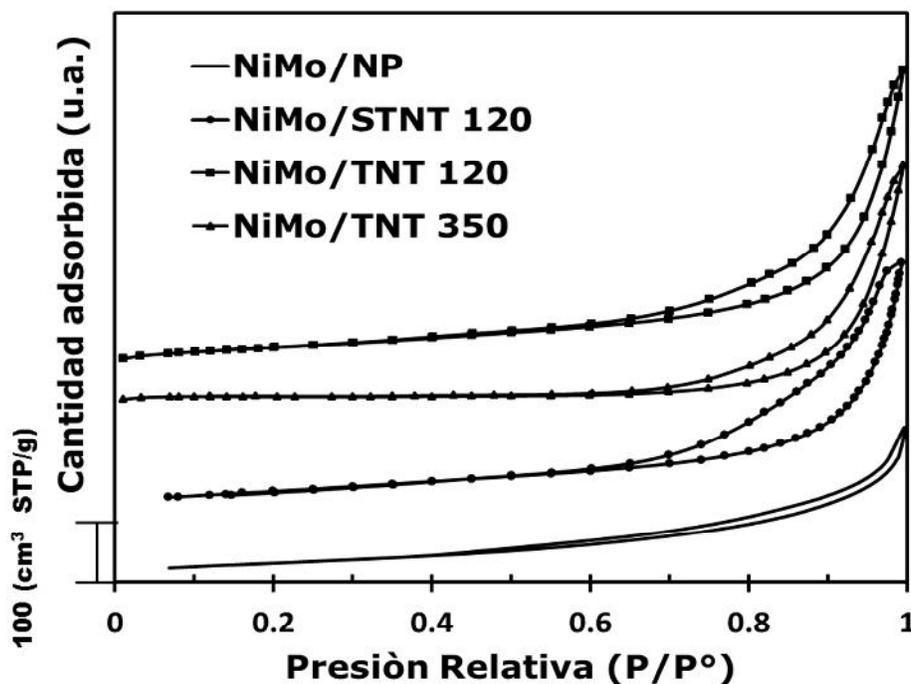


Figura 5.10 Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para los catalizadores de NiMo soportados en diferentes soportes.

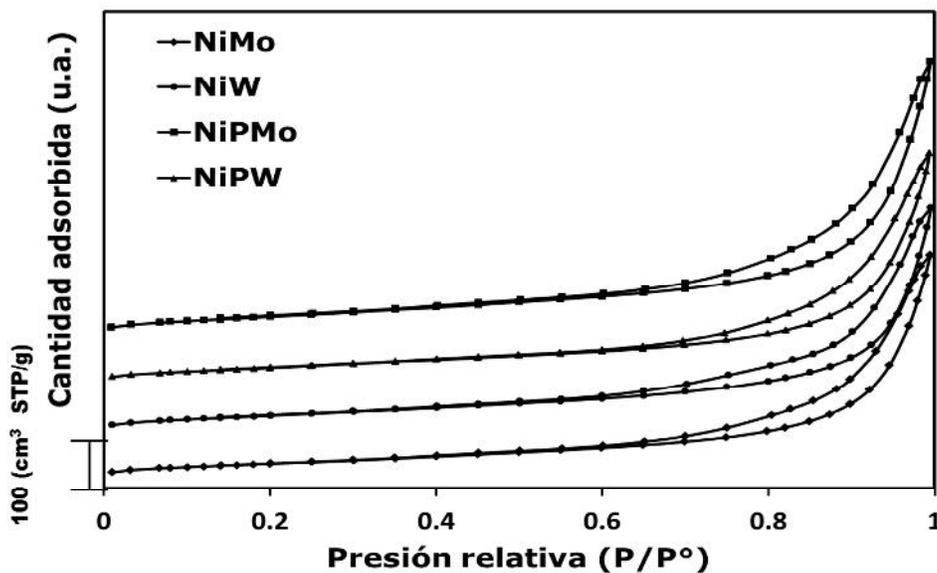


Figura 5.11 Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 5.6** Características texturales de los catalizadores.

Material	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_P$ ( $cm^3/g$ )	$D_{ads}$ ( $\text{Å}$ )	$D_{des}$ ( $\text{Å}$ )	Soporte $S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	% disminución del $S_{BET}$
NiMo /NP	111	0.292	53,1303	46,1152	144	22.92
NiMo/STNT 120	158	0.537	28 , 318	28 , 107	242	34.71
NiMo/TNT 120	182	0.526	29 , 439	29 , 232	236	22.88
NiMo/TNT 350	109	0.402	371	268	236	53.81
NiW /TNT 120	187	0.503	28 , 440	29 , 231	236	20.76
NiPMo/TNT 120	213	0.667	29 , 380	29 , 232	236	9.74
NiPW /TNT 120	190	0.557	28, 303	29 , 232	236	19.49

En la Tabla 5.6 se observa que el catalizador NiPMo/TNT 120 fue el que presentó el valor de área específica y volumen de poro mayor, por otro lado, el que presentó el menor valor de área específica y volumen de poro fue el catalizador NiMo/TNT 350, lo cual concuerda con los resultados de DRX de polvos, en el cual se observó que en el soporte TNT 350 se van destruyendo los tubos y éstos van regresando a la estructura de la titania anatasa lo que se acompaña con la disminución del valor de  $S_{BET}$ . Los valores de área específica y volumen de poro del catalizador NiMo/TNT 350 son semejantes a los del catalizador NiMo/NP, que es el de referencia, y los demás catalizadores presentaron mejores características texturales.

Las distribuciones de tamaños de poro para los catalizadores NiMo con los soportes NP, STNT120, TNT 120 y TNT 350 se muestran en la Figura 5.12. En la distribución del tamaño de poro del catalizador NiMo/TNT 350 se observa que el pico alrededor de 30 Å que se encontró para el soporte, en el catalizador desaparece. Esto puede ser debido a que al depositar las especies metálicas los poros del interior de los tubos se tapan, ya que en éste soporte los nanotubos de titanato se van destruyendo.

Las distribuciones de los tamaños de los poros de los catalizadores de NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120 se muestran en la Figura 5.13, donde se observa que todos los catalizadores presentan una distribución de tamaño de

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

poros parecida, con dos picos alrededor de los 30 Å y los 450 Å. El catalizador NiPMo/TNT 120 fue el que presentó una distribución de tamaño de poros de intensidad mayor.

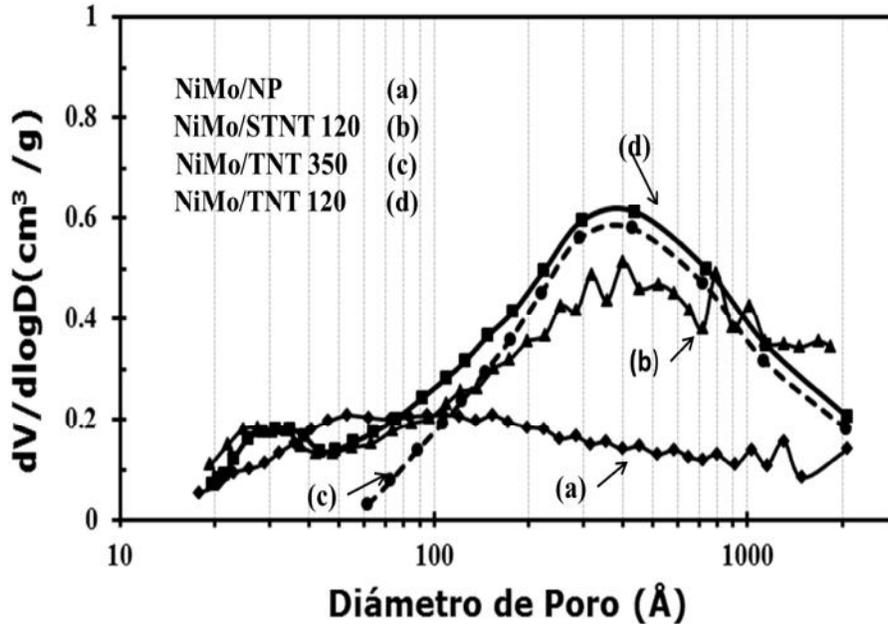


Figura 5.12 Distribución del tamaño del poro de adsorción para los catalizadores NiMo.

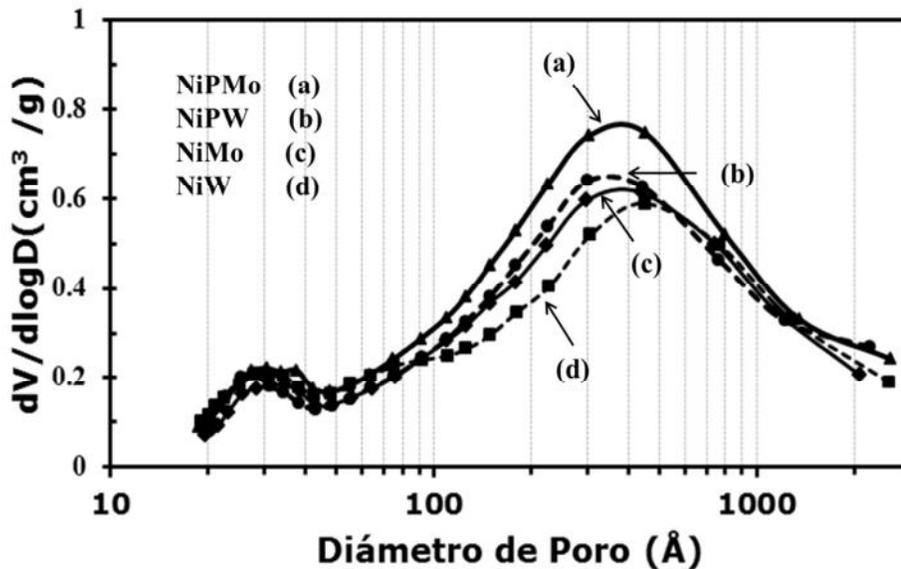


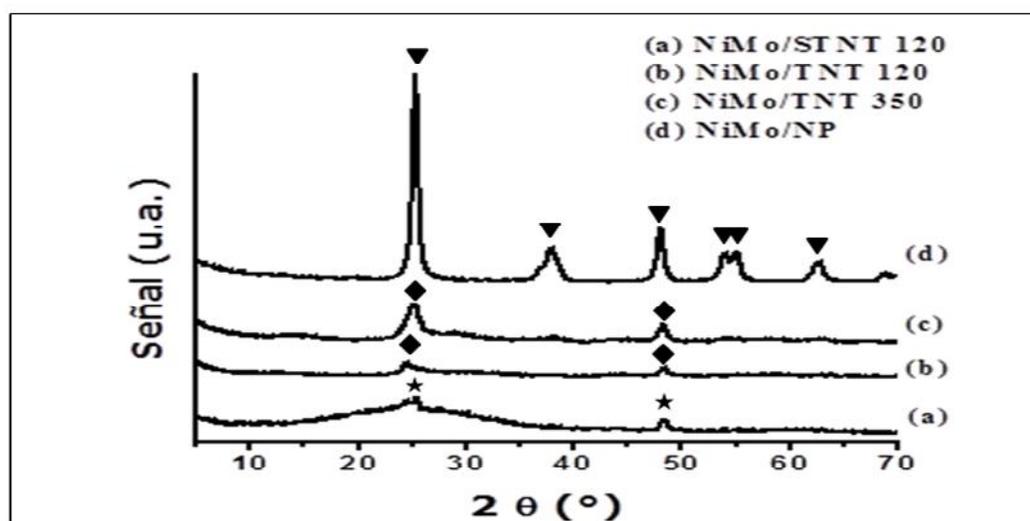
Figura 5.13 Distribución del tamaño del poro de adsorción para los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.2.4. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La difracción de rayos X de polvos fue utilizada para poder determinar si las especies metálicas depositadas ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{NiO}$ ) no formaron aglomeraciones mayores a  $50 \text{ \AA}$  ya que este es el tamaño mínimo de partícula que detecta el equipo de difracción de rayos X de polvos.

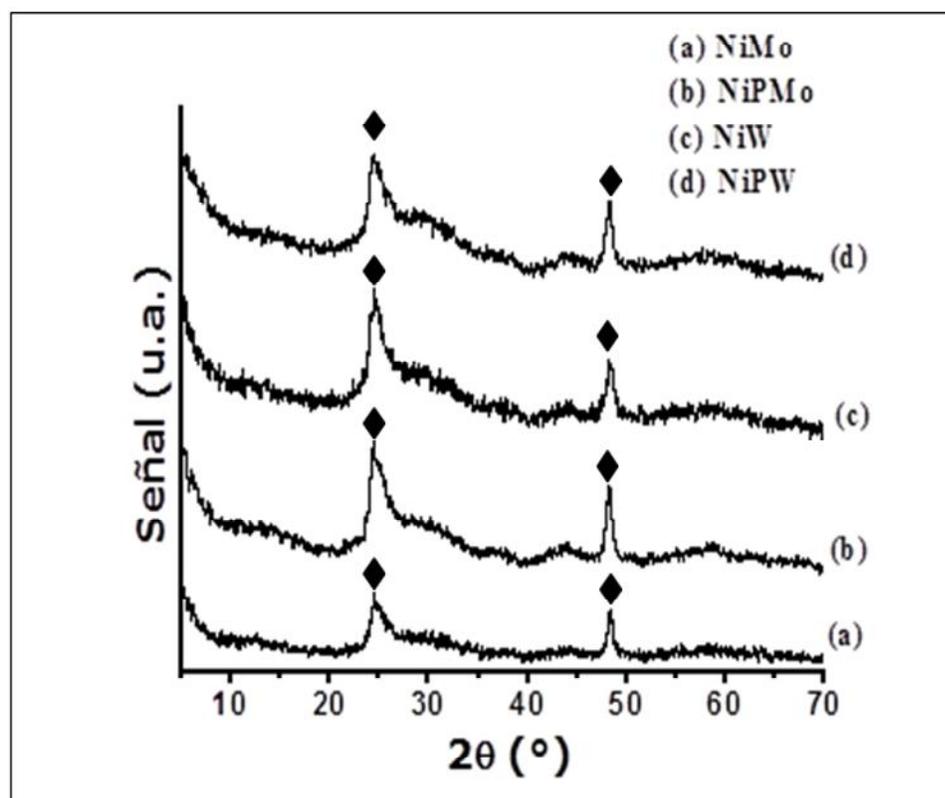
En la Figura 5.14 se muestran los difractogramas de los catalizadores NiMo con los soportes de NP, STNT120, TNT 120 y TNT 350, en los cuales no se observaron aglomeraciones relacionadas a las fases cristalinas de óxidos de molibdeno y níquel; debido a que todas las especies metálicas se dispersaron apropiadamente. Por otro lado, en los difractogramas de los catalizadores NiMo/STNT 120 y NiMo/TNT 120, la señal más intensa de la fase cristalina del trititanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) que se observó en los difractogramas de los soportes (Figura 5.5) alrededor de los  $10^\circ$  en la escala  $2\theta$ . La señal de la especie de trititanato de sodio en el soporte de STNT 120 alrededor de los  $24^\circ$  en la escala  $2\theta$  se perdieron cuando se depositaron las especies metálicas. Probablemente la deposición de las especies metálicas produjo deterioro de la estructura nanotubular de estos soportes.



**Figura 5.14** Difractogramas de DRX de los catalizadores NiMo. Se observan las siguientes fases cristalinas: ▼  $\text{TiO}_2$  anatasa, ★ trititanato de sodio y ◆ trititanato protónico.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 5.15 muestra los difractogramas de los catalizadores NiMo(W) soportados en TNT 120, en los cuales no se observan aglomeraciones relacionadas a las fases cristalinas de óxidos de molibdeno, tungsteno y níquel. En los catalizadores NiPMo(W) preparados con sales de heteropoliácidos no se observaron aglomeraciones relacionadas a las fases cristalinas de óxidos de molibdeno, tungsteno y níquel; a pesar de que no se utilizó ácido cítrico en su preparación. En el catalizador NiPMo, las señales de las fases cristalinas correspondientes a los soportes, se vuelven más intensas comparadas con las del catalizador NiMo; esto indica que con la sal del heteropoliácido de molibdeno, se forman cristales más grandes de las especies de trinitato de sodio. Por lo contrario, esto no sucede con los catalizadores de NiW y NiPW, en el que las señales no varían mucho en intensidad.



**Figura 5.15** Difractogramas de DRX de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120.

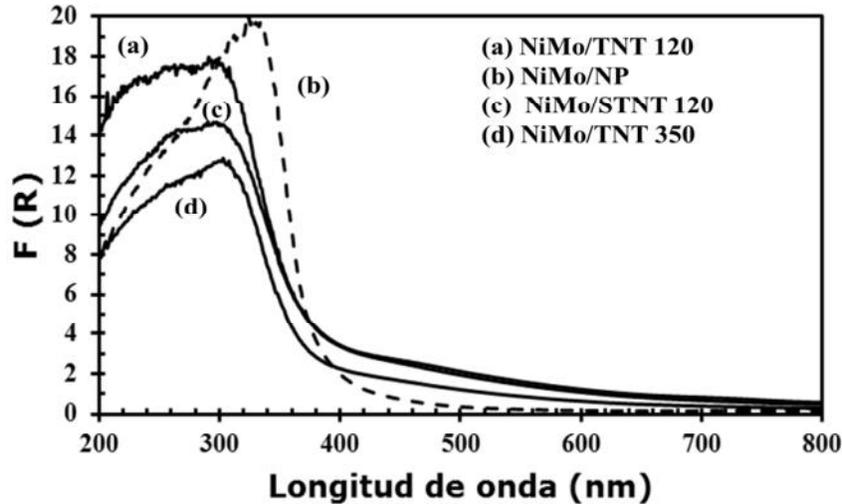
### 5.2.5. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

La técnica de espectroscopía de reflectancia difusa fue utilizada para diferenciar las distintas especies oxidadas de Ni, Mo y W presentes en los catalizadores. Esta técnica también permite conocer el grado de dispersión de las especies metálicas presentes en el catalizador.

La Figura 5.16 muestra los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores NiMo soportados en NP, STNT 120, TNT 120 y TNT 350, donde todos los espectros muestran la banda de absorción en la región entre los 200 y 400 nm que son asignadas a los iones de Mo (VI). La posición exacta de las bandas depende de la coordinación del Mo (VI) y del grado de aglomeración. De acuerdo con información bibliográfica, el Mo (VI) en coordinación tetraédrica absorbe en la región de 250-280 nm, mientras que para las especies de Mo (VI) en coordinación octaédrica la absorción se da a longitudes de onda mayores y depende del grado de aglomeración. Las especies aglomeradas de Mo (VI) como polimolibdatos absorben entre 300-330 nm. Cuando las especies octaédricas no se encuentran tan aglomeradas absorben entre 280-300 nm. Adicionalmente ambas especies de Mo (VI) tanto tetraédricas, como octaédricas absorben en una región de 220-230 nm [63,71].

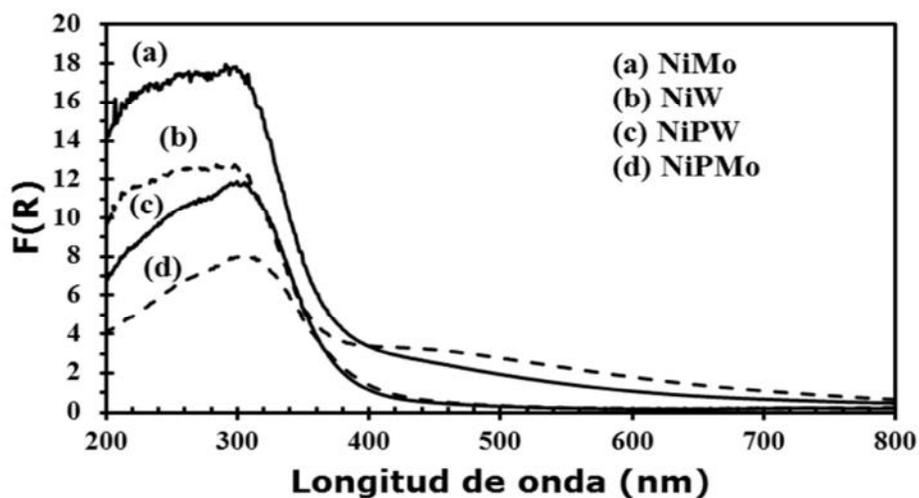
En los espectros de reflectancia difusa de la Figura 5.16, se observa que el correspondiente al catalizador NiMo/NP presentó una intensidad mayor con respecto a la de los demás catalizadores, pero la banda de absorción se desplazó a una longitud de onda mayor (alrededor de los 330 nm) que los demás catalizadores que presentaron una banda de absorción alrededor de los 300 nm. Por otro lado, se observa que conforme disminuye el contenido de Na en el soporte la intensidad de las señales va disminuyendo siendo el catalizador NiMo/TNT 350 el que registró la menor intensidad.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 5.16** Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis para los catalizadores de NiMo.

En la Figura 5.17 se muestran los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores de NiMo(W) y NiPMo(W), todos soportados en TNT 120. El que registró la menor intensidad fue el catalizador NiPMo. En esta figura también se observa el catalizador NiMo/TNT 120 que presentó la mayor intensidad. Por otro lado, el catalizador NiW mostró dos bandas de absorción, la primera alrededor de los 300 nm y la segunda alrededor de los 450 nm. Contrario al caso anterior, el catalizador NiPW sólo presentó una banda de absorción alrededor de los 310 nm.



**Figura 5.17** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las energías de borde de absorción ( $E_g$ ), brindan información acerca del grado de aglomeración de las especies de Mo y W en la superficie. A valores mayores de energía de borde, existirá una mayor dispersión de las especies.

Los valores de energía de borde calculados (Anexo 3) para los catalizadores NiMo soportados en NP, STNT 120, TNT 120, TNT 350 se muestran en la Tabla 5.7. Los catalizadores NiMo soportados en TNT 120 y TNT 350 presentan valores de  $E_g$  iguales y son los valores más altos de estos catalizadores; por otro lado, el catalizador soportado en STNT 120 es el que presenta el valor más bajo. Estos resultados indican que las especies de Mo están dispersas mejor en catalizadores soportados en nanotubos de trititanato protónico.

**Tabla 5.7** Energías de borde calculadas para los catalizadores de NiMo.

Catalizador	$E_g$ (e V)
NiMo/NP	3.45
NiMo/STNT 120	3.41
NiMo/TNT 120	3.50
NiMo/TNT 350	3.50

Las energías de borde calculadas para los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120 se muestran en la Tabla 5.8, en la cual se observa que el valor correspondiente al catalizador NiMo es el valor más alto de  $E_g$  y el catalizador que presentó el menor valor de  $E_g$  de todos los catalizadores fue el catalizador NiPMo soportado en TNT 120.

**Tabla 5.8** Energías de borde calculadas para los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W).

Catalizador	$E_g$ (e V)
NiMo	3.50
NiW	3.48
NiPMo	3.37
NiPW	3.45

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.2.6. Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de TPR, fue empleada para determinar el intervalo de temperatura en el cual se observan los perfiles de reducción de las especies oxidadas de molibdeno, tungsteno y níquel presentes en los catalizadores de NiMo(W) y NiPMo(W).

Las especies octaédricas de molibdeno se reducen en el intervalo de temperatura de 200-600°C, mientras que las especies tetraédricas entre 600-1000°C.

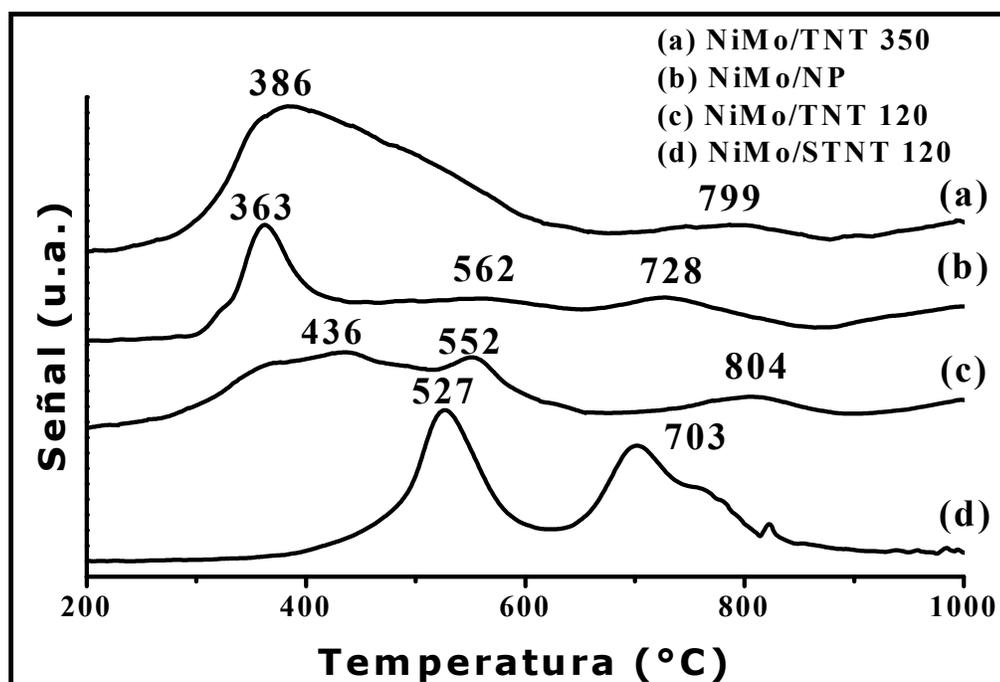
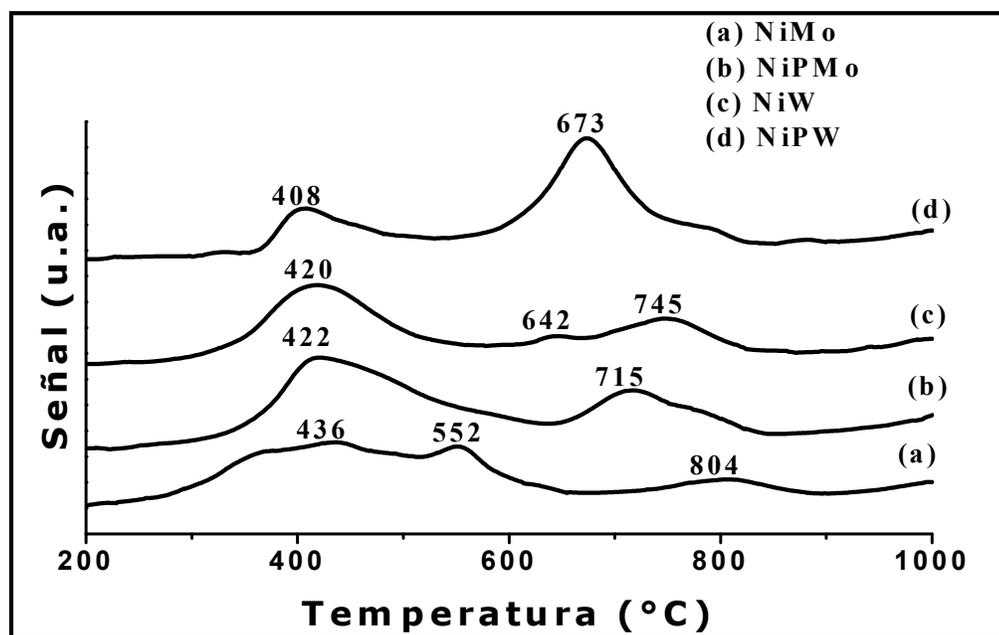


Figura 5.18 Termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo.

En la Figura 5.18 se muestran los termogramas de reducción de los catalizadores NiMo soportados en NP, STNT120, TNT 120 y TNT 350. El catalizador NiMo/STNT 120 presenta dos picos de reducción en 527 y 703 °C, donde la primera señal corresponde a la primera etapa de reducción del  $\text{Mo}^{6+}$  octaédrico y la segunda señal corresponde a la reducción de las especies tetraédricas. El catalizador soportado en TNT 120 presentó tres picos de reducción en 436, 552 y 804°C, en donde los dos primeros corresponden a la reducción de las especies de  $\text{Mo}^{6+}$  octaédricas, que en comparación con el catalizador soportado en STNT 120 mostró una mayor proporción de especies octaédricas y una menor proporción de

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

especies tetraédricas. El catalizador soportado en TNT 350 presentó dos picos de reducción en 386 y 799°C. El primer pico presenta una distribución más amplia de especies de  $\text{Mo}^{6+}$  pero a una temperatura menor de reducción comparado con el catalizador soportado en TNT 120. El catalizador NiMo/NP mostró tres picos de reducción en 363,562 y 728 °C, las cuales son temperaturas muy parecidas al del catalizador soportado en TNT 350.



**Figura 5.19** Termogramas de reducción de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120.

En la Figura 5.19 se muestran los termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo(W) y NiPMo(W). De acuerdo a la literatura, la reducción del óxido de tungsteno se lleva a cabo a través de tres etapas principales;  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_{3-x}$  ( $0 < x < 3$ ),  $\text{WO}_2$ ,  $\text{W}$  donde  $\text{WO}_{3-x}$  está en función de las condiciones de reducción y corresponde a una variedad de subóxidos ( $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ,  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ,  $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$ , etc.) [75]. De acuerdo a la literatura, la primera etapa de reducción se realiza a los 540°C, la segunda etapa de reducción presenta un marcado consumo de hidrógeno en 775°C y la formación del  $\text{W}^0$  se lleva a cabo a temperaturas mayores a 800°C [73]. Se ha encontrado que las especies de  $\text{WO}_3$  dispersadas en un soporte que se encuentran en coordinación octaédrica, se

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

reducen en un intervalo de temperaturas de 300-600°C, mientras que las especies en coordinación tetraédrica se reducen a mayores temperaturas en un intervalo de 650-1000°C [74]. En la figura 5.19 se observa que los catalizadores preparados con los precursores convencionales de Mo y W presentan 3 picos de reducción y los catalizadores con los heteropolíácidos sólo muestran dos picos de reducción. El ácido fosfomolibdico puro comienza su descomposición a 375°C [69] y para el catalizador NiPMo las señales de reducción se muestran a temperaturas mayores, se expresa que estas señales son debidas a la reducción de los óxidos de molibdeno, producto de la descomposición del HPA. Para el catalizador NiPMo, el primer pico de reducción se encuentra en 422°C que corresponde a la reducción de las especies de Mo<sup>6+</sup> octaédricas y el segundo se encuentra en 715°C correspondiente a la reducción de especies tetraédricas. En el catalizador NiW se observaron tres picos de reducción en 420, 642 y 745°C, en donde los dos primeros corresponden a la reducción de las especies de Mo<sup>6+</sup> octaédricas que tienen una interacción débil con el soporte, y finalmente, el tercer pico de reducción concierne a la reducción de especies tetraédricas que tienen una interacción fuerte con el soporte. En el catalizador NiPW se observan dos picos de reducción en 408 y 673°C, el primero, presenta un corrimiento a temperaturas menores y menor intensidad comparado con el catalizador NiW. Por lo tanto, existe una mayor proporción de especies tetraédricas.

La cantidad total de hidrógeno necesaria para la reducción de especies de molibdeno, tungsteno y níquel, está relacionada con la cantidad de especies metálicas presentes en los catalizadores sintetizados. La Tabla 5.9 reporta el consumo de hidrógeno para los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W), en dos intervalos de temperatura: 200-650°C y 650-1000°C. El primer intervalo de temperatura corresponde a la reducción de especies octaédricas; estas especies son importantes, ya que la etapa de activación del catalizador se lleva a cabo a 400°C, y las especies reducibles a temperaturas bajas darán paso a la formación de las especies activas en la reacción de HDS. Además de reportar el consumo de hidrógeno, también se enlistan los valores del grado de reducción  $\alpha$  calculados con la ecuación 4.14, en donde el grado de reducción relaciona las especies de

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Mo y W reducidas en presencia de hidrógeno, tomando como referencia el consumo teórico de hidrógeno (Anexo 4) requerido para reducir todas las especies de  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  presentes en los catalizadores. En esta tabla se observa que el catalizador NiMo soportado en NP, fue el que presentó el porcentaje más bajo de especies reducidas de todos los catalizadores sintetizados. Entre los catalizadores NiMo soportados en TNT, el que presentó el valor más bajo de  $\alpha$  fue el catalizador soportado en STNT 120, soporte con el mayor contenido de Na, mientras que el catalizador soportado en TNT 120 registró un porcentaje alto de especies reducidas, superior al 95%. El catalizador soportado en TNT 350 que tiene un porcentaje de sodio parecido al soporte TNT 120, presentó un valor menor de grado de reducción. Cuando se comparan los valores de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120, el catalizador NiPMo experimentó un porcentaje más alto de especies reducidas que el catalizador NiMo, lo contrario ocurre con el catalizador NiW que presentó el valor de  $\alpha$  más alto que el catalizador NiPW.

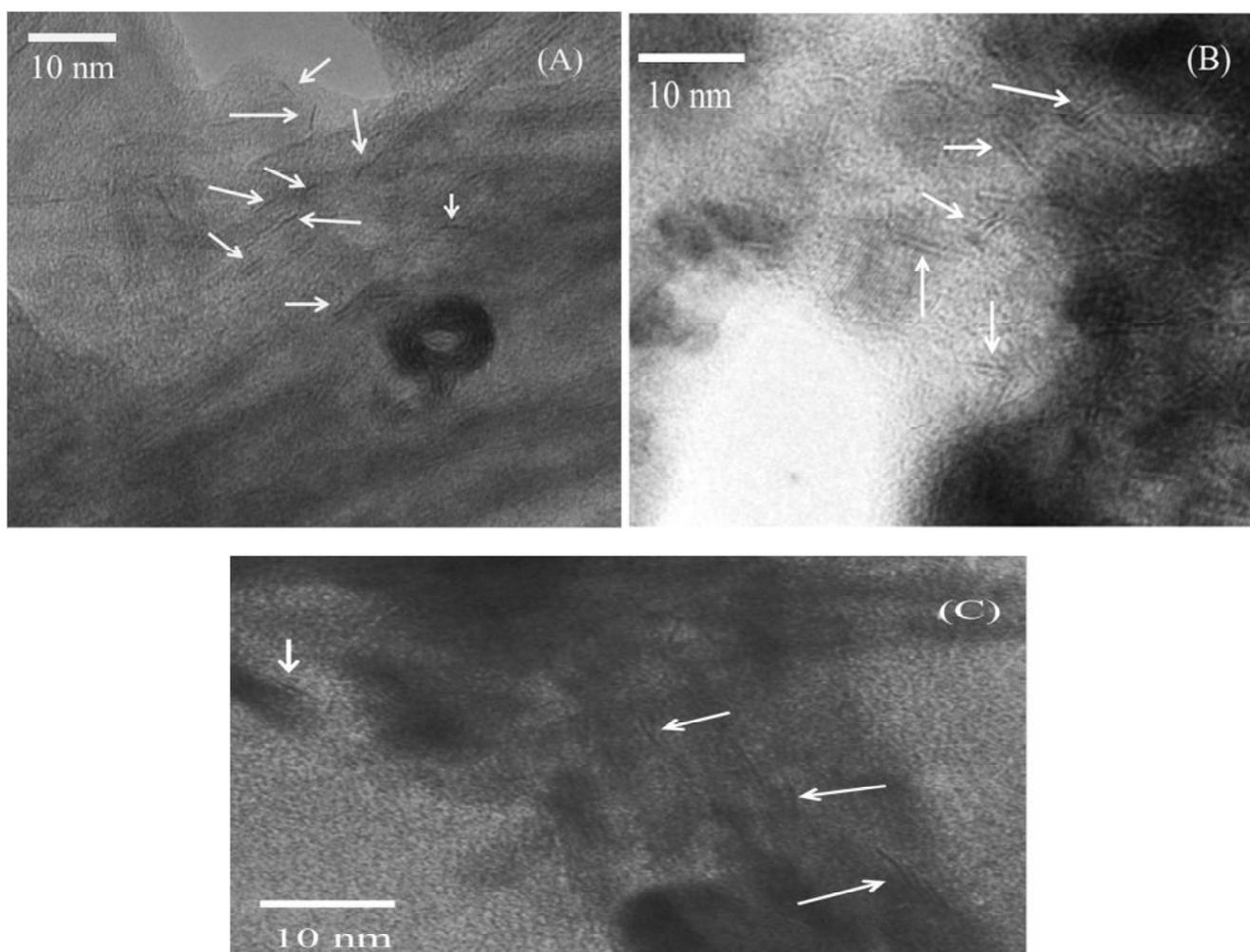
**Tabla 5.9** Consumo de  $\text{H}_2$  y grado de reducción ( $\alpha$ ) para los diferentes catalizadores.

<b>Catalizador</b>	<b>Consumo <math>\text{H}_2</math> 200-650 °C (mL/g)</b>	<b>Consumo <math>\text{H}_2</math> 650-1000 °C (mL/g)</b>	<b>Consumo <math>\text{H}_2</math> total de los catalizadores (mL/g)</b>	<b>Soporte</b>	<b>Consumo <math>\text{H}_2</math> total de los soportes (mL/g)</b>	<b>Grado de Reducción <math>\alpha</math></b>
<b>NiMo/NP</b>	32.81	28.45	61.26	NP	22.81	0.59
<b>NiMo/STNT 120</b>	34.64	35.33	69.96	STNT 120	24.17	0.70
<b>NiMo/TNT 120</b>	50.59	30.75	81.34			0.96
<b>NiMo/TNT 350</b>	67.16	18.61	85.77			0.87
<b>NiW/TNT 120</b>	37.08	33.12	70.20	TNT 120	18.98	0.79
<b>NiPMo/TNT 120</b>	44.75	37.84	82.59	TNT 350	29.19	0.98
<b>NiPW/TNT 120</b>	23.86	42.94	66.81			0.74

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.2.7. Caracterización de catalizadores sulfurados por HRTEM

Los catalizadores sulfurados fueron analizados mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) con la cual es posible observar la morfología de los sulfuros de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) o tungsteno ( $\text{WS}_2$ ) presentes en cada catalizador; así como también, determinar su tamaño y apilamiento. En cada micrografía las flechas indican el lugar donde se observan los sulfuros de molibdeno o tungsteno. Las micrografías correspondientes a los catalizadores NiMo soportados en NP, STNT120 y TNT350 se muestran en la Figura 5.20.

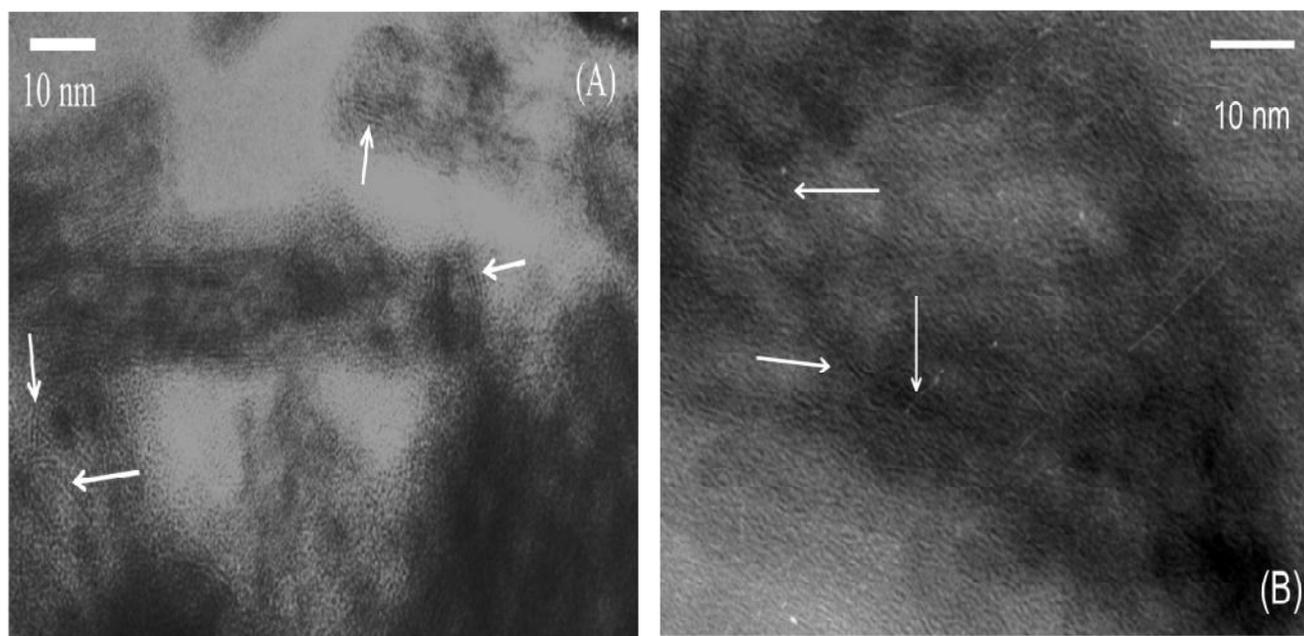


**Figura 5.20** Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de NiMo soportados en (A) STNT 120, (B) NP y (C) TNT 350.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 5.20 se observa que los sulfuros en el catalizador NiMo/STNT 120 presentan un tamaño mayor, pero un menor apilamiento que en el catalizador NiMo/NP, donde los sulfuros tienen una menor longitud, aunque están más apilados. El catalizador NiMo/TNT350 presentó menor apilamiento que el catalizador NiMo/NP, además, en este catalizador los sulfuros se encuentran más dispersos que en los otros dos catalizadores de la misma figura.

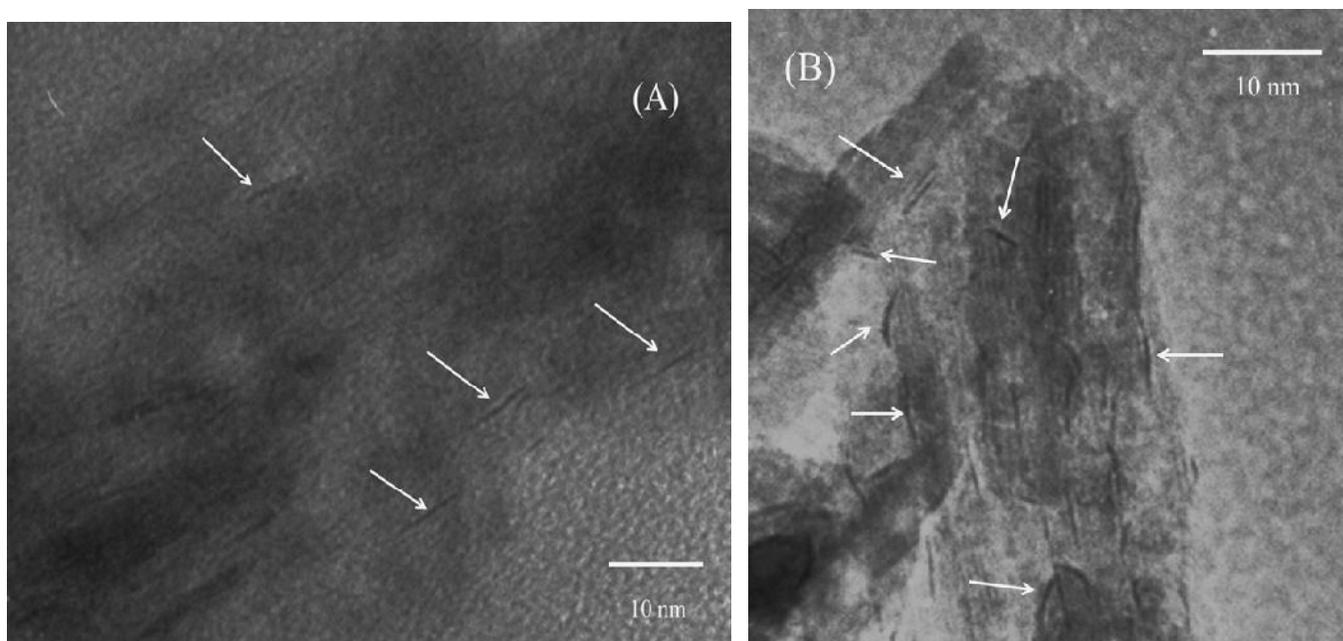
En la Figura 5.21 se muestran las micrografías correspondientes a los catalizadores NiMo y NiPMo soportados en TNT 120, donde se observa que el catalizador NiMo presenta sulfuros de mayor longitud y más apilados que los del catalizador NiPMo.



**Figura 5.21** Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de (A) NiMo y (B) NiPMo soportados en TNT 120.

En la Figura 5.22 se muestran las micrografías correspondientes a los catalizadores NiW y NiPW soportados en TNT 120. El catalizador NiW demostró sulfuros de mayor longitud, pero menos apilados que los que indicó el catalizador NiPW que mostró un mayor apilamiento.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 5.22** Micrografías de HRTEM para los catalizadores sulfurados de (A) NiW y (B) NiPW soportados en TNT 120.

Los resultados obtenidos de la longitud y apilamiento de los sulfuros de los catalizadores NiMo soportados en NP, STNT 120, TNT 120 y TNT 350, respectivamente, se muestran en las Figuras 5.23 y 5.24 y la correspondiente a los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120 se exponen en las Figuras 5.24 y 5.25.

En la Figura 5.23 se observa que los catalizadores NiMo/NP y NiMo/TNT 120 presentaron sulfuros de una a tres pilas, mientras que los catalizadores NiMo/STNT 120 y NiMo/TNT 350 mostraron sólo de una a dos pilas. Los catalizadores NiMo soportados en STNT 120 y TNT 350 señalan un gran porcentaje de sulfuros de una sola pila.

En la Figura 5.24, los catalizadores NiMo soportados en NP, STNT 120, TNT 120 y TNT 350 indican longitudes de los sulfuros menores a 60 Å, solamente el catalizador soportado en NP señaló un pequeño porcentaje de pilas con una longitud mayor a los 60 Å. En los catalizadores soportados en los TNT observaron en su mayor parte un tamaño de sulfuros entre 41-60 Å.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

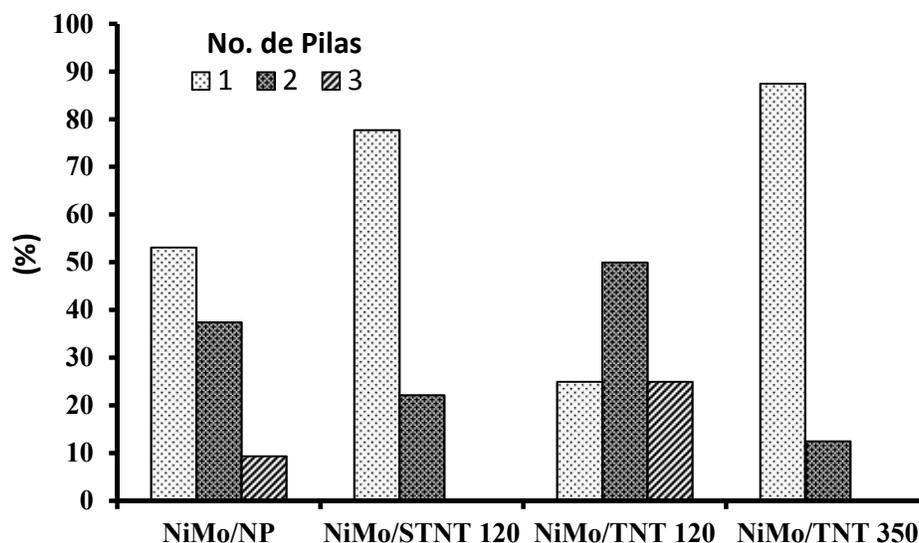


Figura 5.33 Apilamiento de MoS<sub>2</sub> en los catalizadores NiMo soportados en NP, STNT120, TNT120 y TNT 350.

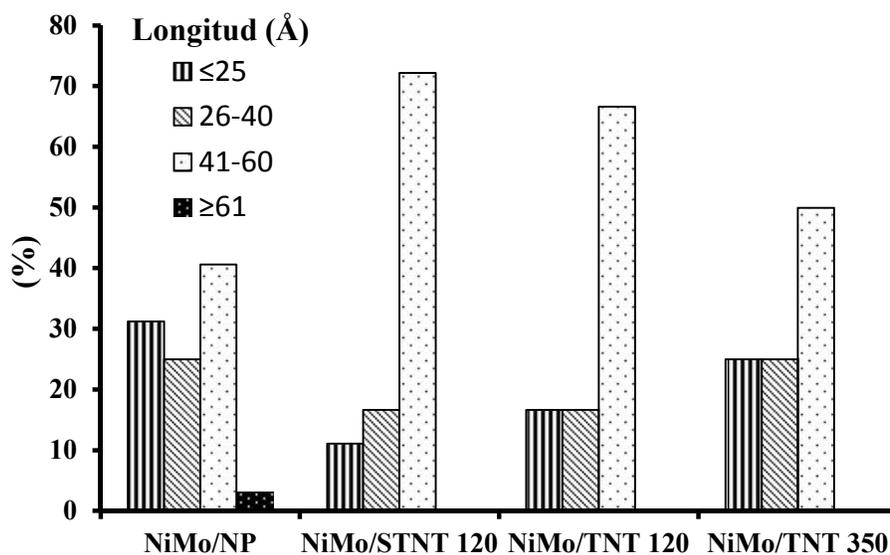
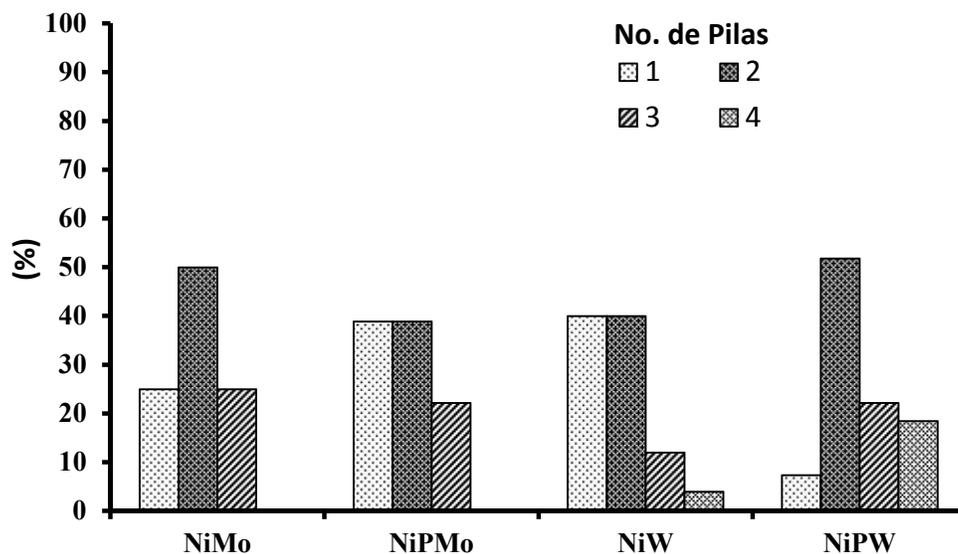


Figura 5.24 Longitud de MoS<sub>2</sub> en los catalizadores NiMo soportados en NP, STNT120, TNT120 y TNT 350.

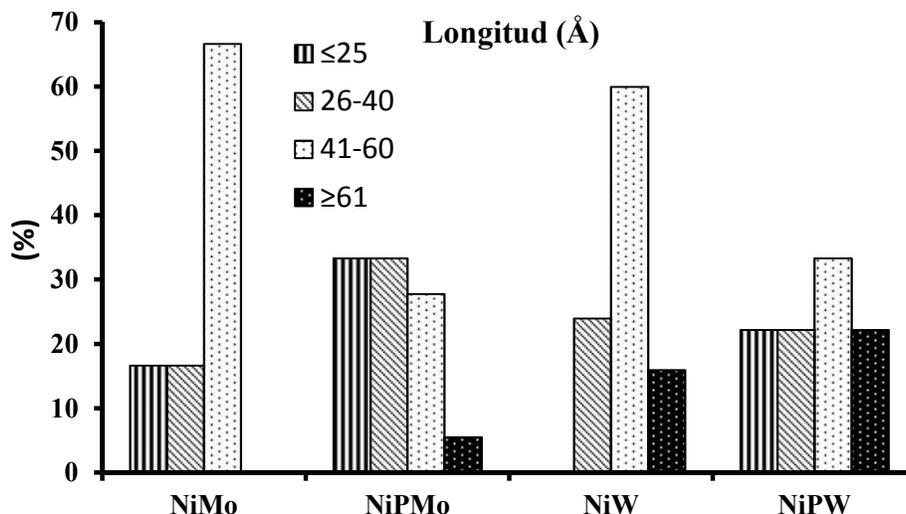
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 5.25 se observa que los catalizadores NiW y NiPW son los que mostraron un mayor apilamiento hasta 4 pilas que los catalizadores NiMo que presentaron apilamiento máximo de 3 pilas. Además de esto, los catalizadores de W también exhibieron un alto porcentaje de cristales de mayor longitud (Figura 5.26). El catalizador NiW demostró en su mayoría cristales de 1 a 2 pilas y un gran porcentaje de cristales de longitud entre los 41-60 Å, mientras que el catalizador NiPW presentó en su mayoría cristales de 2 pilas, pero expresó un mayor porcentaje de cristales con una longitud mayor a 61 Å. Por otro lado, el catalizador NiMo reveló en mayor medida cristales de 2 pilas, mientras que el catalizador NiPMo exhibió en su mayoría cristales entre 1 y 2 pilas, pero con una longitud mayor a los 61 Å. Finalmente, el catalizador NiMo presentó un mayor porcentaje de cristales con una longitud entre 41-60 Å.



**Figura 5.25** Apilamiento de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> en los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT120.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 5.26** Longitud de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> en los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT120.

En la Tabla 5.10 se presentan los valores promedio de tamaño de cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>. Se observa que el catalizador que presentó los cristales de mayor longitud, fue el catalizador NiW/TNT 120, mientras que el catalizador con un menor apilamiento fue el catalizador NiPMo/TNT 120. El catalizador NiPW/TNT 120 demostró el mayor apilamiento.

**Tabla 5.10** Tamaño y apilamiento promedio de las pilas de MoS<sub>2</sub> de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W).

Catalizador	Longitud (Å)	# Pilas
NiMo/NP	40	1.6
NiMo/STNT 120	47	1.2
NiMo/TNT 120	46	2.0
NiMo/TNT 350	40	1.1
NiPMo/TNT 120	36	1.8
NiW/TNT 120	54	1.9
NiPW/TNT 120	47	2.5

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.2.8. Evaluación de la actividad catalítica

La prueba de la actividad catalítica se realizó para la hidrodesulfuración del compuesto azufrado de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) con una concentración de 500 ppm de azufre.

La reacción se efectuó durante 8 horas, tomando una muestra cada hora, para analizarla por medio de cromatografía de gases.

Los resultados de conversión obtenidos para un tiempo de 4 y 8 horas de reacción se muestran en la Tabla 5.11. Los catalizadores de NiMo y NiPMo soportados sobre TNT 120 resultaron ser los más activos de todos los catalizadores sintetizados. El catalizador NiMo/STNT 120 resultó ser el menos activo de todos los catalizadores sintetizados, al alcanzar el 33% de conversión a las 8 horas de reacción, seguido del catalizador NiMo/NP que alcanzó un 64% de conversión. Todos los demás catalizadores soportados en nanotubos protónicos alcanzaron conversiones mayores del 90% a 8 horas de reacción.

**Tabla 5.11** Conversión de 4,6-DMDBT a 4 y 8 horas obtenida con los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W).

Catalizador	Conversión (%)		Efecto estudiado	
	4 h	8 h	Tratamiento del soporte	Precursor de la fase activa
NiMo/NP	29	64	✓	-----
NiMo/STNT 120	14	33	✓	-----
NiMo/TNT 120	87	98	✓	✓
NiMo/TNT 350	66	93	✓	-----
NiW/TNT 120	59	90	-----	✓
NiPMo/TNT 120	81	100	-----	✓
NiPW/TNT 120	59	92	-----	✓
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[74]</sup>	28	56	-----	-----
NiW/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[74]</sup>	9	27	-----	-----

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

La actividad catalítica de los catalizadores mencionados en la tabla 5.11 puede variar debido a los siguientes efectos:

1. Efecto en la naturaleza del soporte o al tratamiento que se le den a estos.
2. Efecto del precursor de la fase activa, usando un precursor convencional de Mo y W y otro precursor no convencional (los HPA).

En la Tabla 5.11, los resultados de la conversión se muestran divididos en dos grupos dependiendo el efecto a evaluar, y los resultados obtenidos de trabajos anteriores de catalizadores NiMo y NiW preparado con los precursores convencionales de la fase activa soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; con la finalidad de comparar el efecto del soporte en la actividad de los catalizadores, ya que este es el soporte usado convencionalmente en la reacción de HDS. La discusión de estos resultados se muestra en el capítulo 6.

En la Figura 5.27, se ilustra un comparativo de los perfiles de conversión para los catalizadores NiMo soportados en NP, STNT 120, TNT 120 y TNT 350. En esta figura se observa que el catalizador NiMo/TNT 120 fue el que alcanzó la mayor conversión de 4,6-DMDBT, mientras que el catalizador NiMo/STNT 120 logró una menor conversión, aún menor que el catalizador de referencia NiMo/NP.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

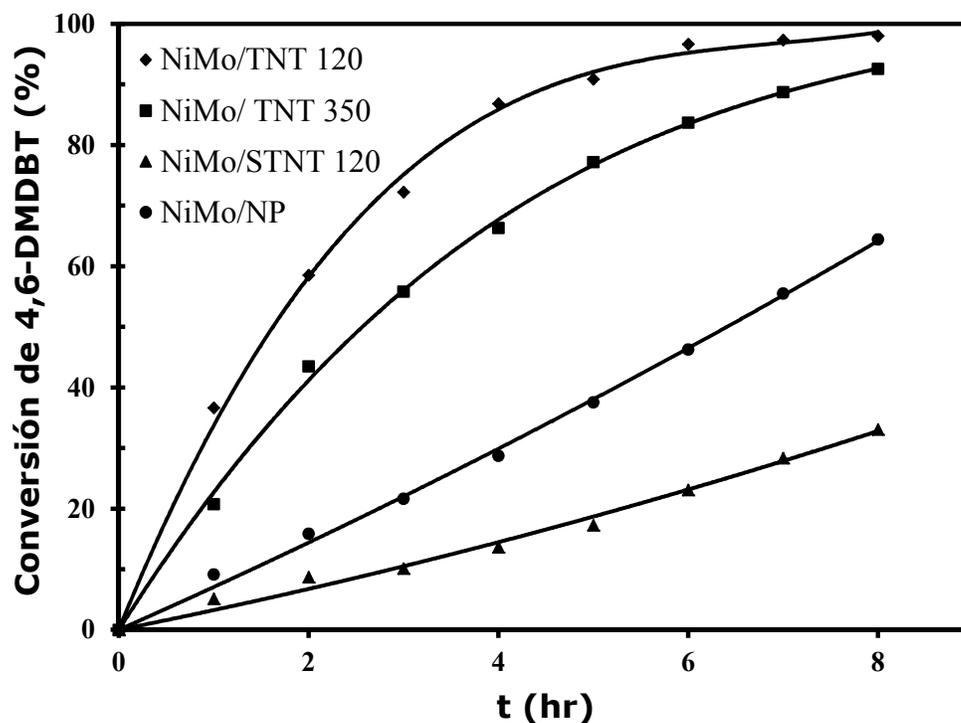


Figura 5.27 Conversión de 4,6-DMDBT obtenida con los catalizadores de NiMo.

En la Figura 5.28 se muestra un comparativo de los perfiles de conversión de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120, en donde se observa que el perfil de conversión del catalizador NiPMo se encontraba por debajo del perfil de conversión del catalizador NiMo; pero en la hora 6 éste aumentó más, alcanzando una mayor conversión. Por otro lado, los catalizadores NiW y NiPW resultaron ser menos activos y presentaron perfiles de conversión muy similares, alcanzando conversiones muy equivalentes, resultando ligeramente mayor la del catalizador NiPW/TNT 120.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

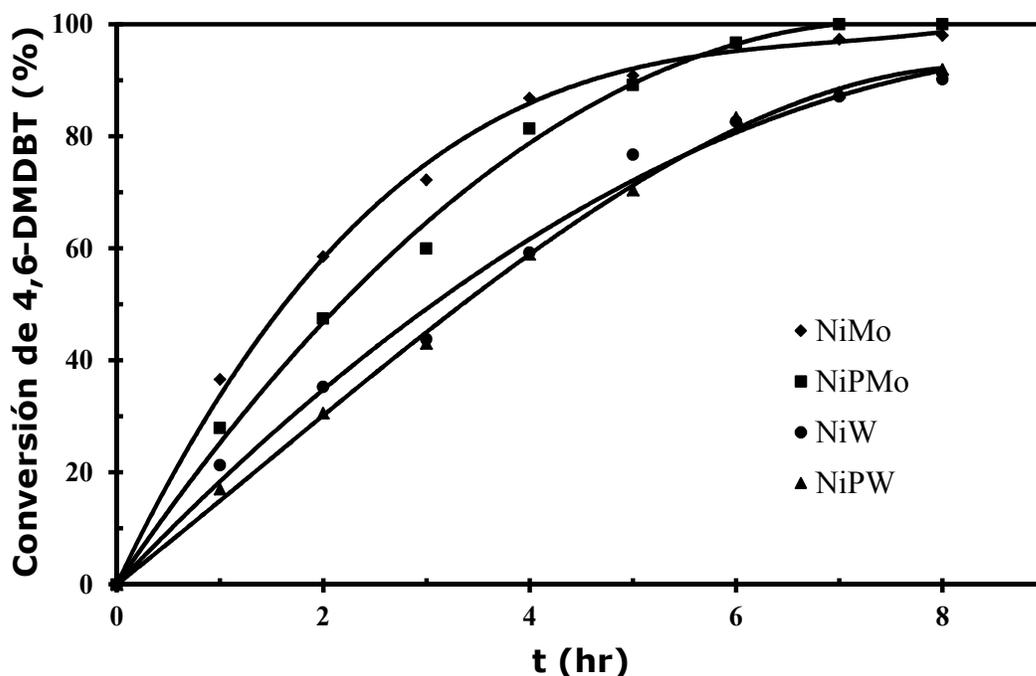


Figura 5.28 Conversión de 4,6-DMDBT obtenida con los catalizadores de NiMo(W) y NiPMo(W) soportados en TNT 120.

### 5.2.8.1. Relación de productos

Otro parámetro evaluado además de la actividad catalítica, fue la relación de productos formados para cada una de los catalizadores sintetizados. La relación de productos se calculó siguiendo el esquema de reacción mostrado en la Figura 5.29.

Las dos rutas posibles en el proceso de HDS profunda, mostradas en el esquema, son la desulfuración directa (DSD) y la hidrogenación (HID). La relación de productos se calculó con la relación de los principales productos obtenidos de las rutas de HID y DSD, los cuales son el metilciclohexiltolueno (MCHT) y el dimetilbifenilo (DMBF) para las rutas de HID y DSD, respectivamente (Figura 5.29).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

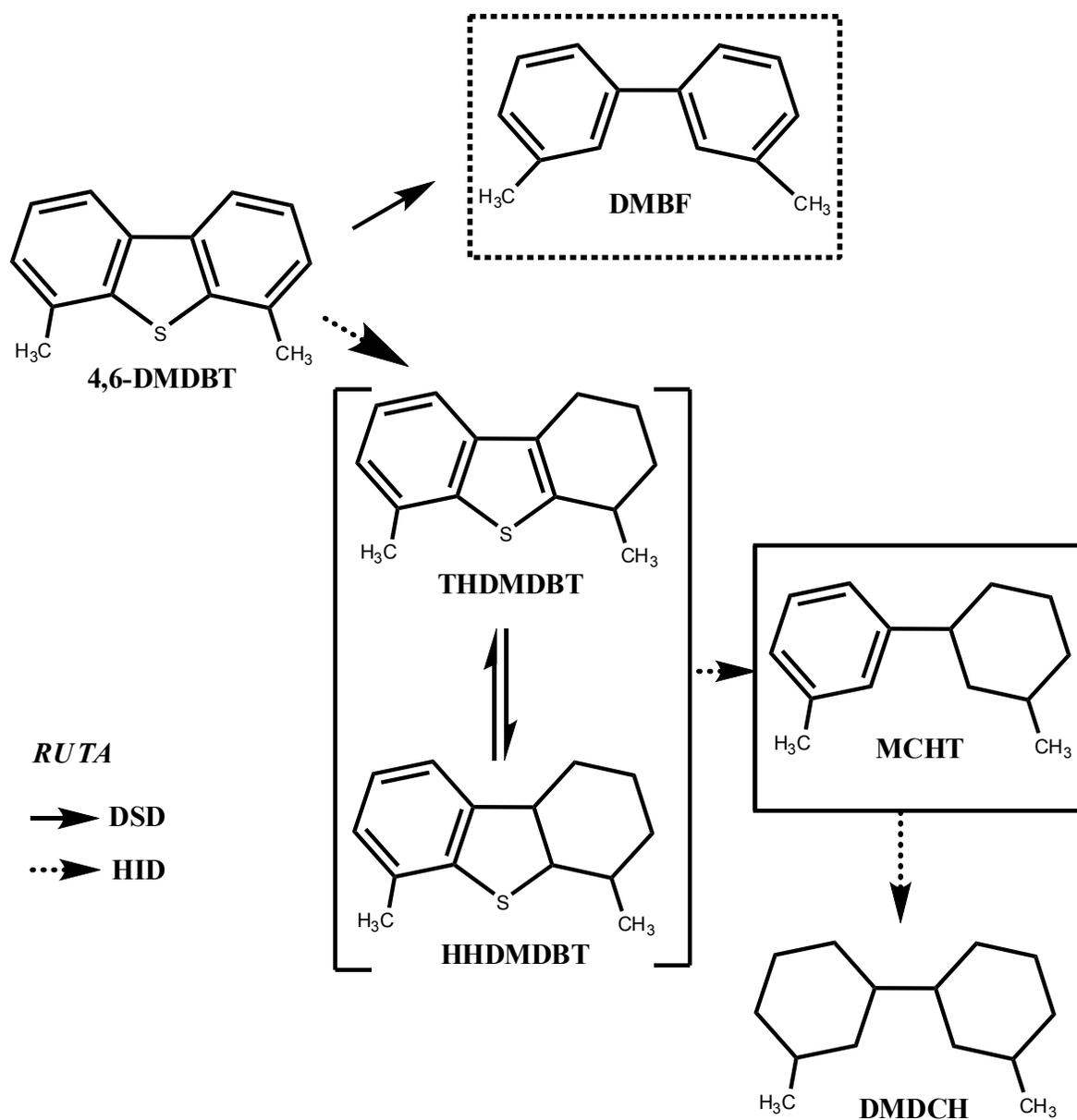


Figura 5.29 Esquema de reacción para el 4,6-DMDBT [75].

En la Tabla 5.12 se muestran los valores obtenidos para la relación de productos calculados al 50% de conversión de 4,6-DMDBT, solamente para el catalizador NiMo/STNT 120 la relación de productos se calculó al 30% de conversión, ya que este catalizador no alcanzó el 50% de conversión. En el Anexo 5 se muestra un ejemplo del cálculo de la relación de productos formados. En la Tabla 5.12 se aprecia que el valor de la relación de productos MCHT/DMBF es mayor a la

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

unidad, esto indica que en todos los catalizadores los productos que se formaron principalmente provienen de la ruta de HID. De los resultados mostrados, se observa que el catalizador NiPMo/TNT 120 que alcanzó la conversión más alta no es el que presentó el valor más alto de relación de productos, lo que indica que la mayoría de los productos no se formaron por la vía de la HID, sino que existió una proporción entre los productos formados por la ruta de la HID y la DSD. En contraste, el catalizador NiMo/NP que alcanzó una conversión del 64% presentó el valor más alto de relación de productos.

**Tabla 5.12** Relación de productos al 50% de conversión.

Catalizador	MCHT/DMBF al 50% de conversión
NiMo/NP	10.3
*NiMo/STNT 120	3.5
NiMo/TNT 120	8.7
NiMo/TNT 350	8.2
NiW/TNT 120	9.3
NiPMo/TNT 120	6.0
NiPW/TNT 120	6.7

. \*Los resultados obtenidos para este catalizador, fue al 30% de conversión, ya que sólo alcanzó el 33 % de conversión

En la **Tabla 5.13** se muestran los porcentajes de formación de todos los productos obtenidos durante la reacción de HDS profunda, los cuales son calculados a una conversión fija del 50%.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Tabla 5.13** Formación de productos (%) al 50% de conversión de 4,6-DMDBT.

<b>Catalizador</b>	<b>Formación de productos (%)</b>				
	<b>THDBT</b>	<b>HHDBT</b>	<b>MCHT</b>	<b>DMDCH</b>	<b>DMDF</b>
<b>NiMo/NP</b>	10.0	4.0	62.0	18.0	6.0
<b>NiMo/STNT 120*</b>	23.3	6.7	46.7	10.0	13.3
<b>NiMo/TNT 120</b>	12.0	4.0	52.0	26.0	6.0
<b>NiMo/TNT 350</b>	12.0	0	66.0	14.0	8.0
<b>NiW/TNT 120</b>	8.0	2.0	56.0	28.0	6.0
<b>NiPMo/TNT 120</b>	12.0	2.0	48.0	30.0	8.0
<b>NiPW/TNT 120</b>	12.0	4.0	54.0	22.0	8.0

\*Los resultados obtenidos para este catalizador, fue al 30% de conversión, ya que sólo alcanzó el 33 % de conversión.

Con los resultados mostrados en la tabla 5.13 se observa que al comparar el porcentaje de productos formados por la ruta de la hidrogenación del catalizador NiMo/STNT 120 con los catalizadores NiMo soportados sobre TNT 120 y TNT 350 respectivamente, estos últimos obtuvieron un mayor porcentaje de productos hidrogenados. Por otro lado, al comparar los catalizadores NiMo y NiW soportados sobre TNT 120 se observa que el catalizador NiW tiene una mayor función hidrogenante que el catalizador NiMo. Por último, al hacer una comparación de los catalizadores preparados con los precursores convencionales con los catalizadores donde se emplearon como precursores los HPAs soportados sobre TNT 120 se observó que el catalizador NiW obtuvo un porcentaje ligeramente mayor de productos formados por la vía de la hidrogenación en comparación con el catalizador donde se utilizó el HPW como precursor. Al contrario, esto no se observó con los catalizadores NiMo y NiPMo soportados sobre TNT 120, con los que se obtuvo una proporción de productos formados por la ruta de la hidrogenación.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.2.8.2. Coeficientes de rapidez de reacción

Otro parámetro que se calculó a partir de datos experimentales fue el coeficiente de rapidez de reacción, suponiendo una reacción de pseudo-primer orden para el 4,6-DMDBT.

En la **Tabla 5.14** se muestran los valores obtenidos para los coeficientes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden, calculados para el 4,6-DMDBT y normalizando este valor por gramo de catalizador empleado. En esta tabla se observa que los valores más altos del coeficiente de rapidez de reacción fueron los obtenidos para los catalizadores NiMo/TNT 120 y NiPMo/TNT 120, estos catalizadores fueron los que alcanzaron la mayor conversión. El valor correspondiente al catalizador NiPMo/TNT 120 es ligeramente más bajo que del catalizador NiMo/TNT 120. Asimismo, se observó en los perfiles de conversión (**Figura 5.28**) que la conversión para este catalizador fue un poco más baja, posteriormente, después de cierto tiempo, éste alcanzó una conversión mayor. Los valores más bajos de la constante de rapidez corresponden a los catalizadores NiMo/NP y NiMo/STNT 120 que fueron los que alcanzaron los valores más bajos de conversión, con esto se confirman las conclusiones realizadas basadas en los valores obtenidos de conversión en las pruebas de actividad catalítica.

**Tabla 5.14** Constantes de pseudo-primer orden para los catalizadores.

Catalizador	$k \times 10^6 \left( \frac{L}{g_{cat} \cdot s} \right)$
NiMo/NP	6.24
NiMo/STNT 120	2.82
NiMo/TNT 120	35.01
NiMo/TNT 350	20.20
NiW/TNT 120	15.87
NiPMo/TNT 120	27.38
NiPW/TNT 120	15.23

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

Con los resultados obtenidos, se aprecia que el tratamiento en la síntesis en los soportes de titania nanoestructurada y la naturaleza del precursor de la fase activa afecta a la rapidez con la cual se lleva a cabo la reacción de HDS. Un ejemplo del cálculo del coeficiente de rapidez de reacción por el método de rapidez inicial se muestra en el Anexo 6.

### **5.3 Efecto del soporte en los catalizadores NiMo**

Para el estudio del efecto del soporte, se sintetizaron catalizadores de NiMo, utilizando un precursor convencional de la fase activa, el cual fue el heptamolibdato de amonio promovido por níquel. Los catalizadores de NiMo fueron preparados con ácido cítrico para estabilizar las soluciones usadas en la preparación de los catalizadores a un pH básico. Se prepararon los catalizadores soportados sobre el nanopolvo de titania anatasa y los tres diferentes soportes de TNT modificados por los distintos tratamientos que se les aplicaron a cada uno de estos.

El porcentaje en peso de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiO}$  para los catalizadores sintetizados sobre NP, STNT 120, TNT 120 y TNT 350 (Tabla 5.5) fueron determinados vía SEM-EDX, en donde se encontraron valores cercanos a los nominales del 12% y 3% en peso de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiO}$ , respectivamente. Estos resultados indican que la coimpregnación incipiente de la fase activa ( $\text{MoO}_3$ ) y del promotor ( $\text{NiO}$ ) fue realizada de forma adecuada, respetando los valores de la composición nominal señalados.

Las características texturales de los catalizadores NiMo se mostraron en la Tabla 5.6. Todos los catalizadores mostraron la tendencia a disminuir sus características texturales con respecto a los soportes correspondientes, causado por el taponamiento de los poros por las especies metálicas. El catalizador NiMo soportado sobre TNT 350 fue el que mostró el área superficial específica y el volumen de poro más bajos entre todos los catalizadores soportados en materiales nanotubulares.

En la Figura 5.10 se mostraron las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , donde la forma de las isotermas características de los TNT y del NP (isoterma tipo

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

IV con histéresis del tipo H3) se conservó al ser depositados el Mo, Ni y el ácido cítrico. Para el catalizador NiMo soportado sobre TNT 350, en la distribución de tamaño de poro (Figura 5.12) se mostró que el primer máximo de la distribución de tamaño de poro que se encontraba alrededor de los 30 Å desapareció. Solo se encontró el segundo máximo alrededor de los 387 Å que corresponde a los espacios que existen entre los aglomerados de tubos. Esto puede deberse a una destrucción parcial de los nanotubos al ser depositadas las especies de Mo, Ni y ácido cítrico, así como a un taponamiento de los nanotubos aún existentes con las especies metálicas. Para el catalizador NiMo soportado en STNT 120, los diámetros de poros disminuyeron a 28 Å y 318 Å, mientras que para los catalizadores soportados sobre TNT 120 y NP estos valores no disminuyen tan drásticamente.

En los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores NiMo soportados sobre NP y los TNT (Figura 5.14) no se observaron las especies cristalinas de óxidos de molibdeno y níquel, debido a que el ácido cítrico logró dispersar de forma adecuada las especies metálicas depositadas. Los difractogramas de los catalizadores NiMo soportados sobre STNT 120 y TNT 120 mostraron que la señal que se encontraba alrededor de los 10° en la escala 2θ en los patrones de soportes desaparece. Para el catalizador soportado sobre STNT 120, también desapareció la señal que se encontraba alrededor de los 29° en la escala 2θ.

Los espectros de DRS de los catalizadores NiMo soportados sobre NP y TNT mostraron que en todos los casos existe una mezcla de especies de Mo<sup>6+</sup> tetraédrico y octaédrico (Figura 5.16). Los catalizadores soportados sobre TNT mostraron una banda de absorción entre 280-300 nm, el catalizador NiMo soportado sobre NP presentó una banda de absorción entre 300-320 nm y el catalizador NiMo soportado sobre TNT 120 presentó una banda más amplia con una intensidad mayor en comparación con los otros dos catalizadores NiMo soportados sobre TNT, esto indica que las especies octaédricas predominan en este catalizador.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con los espectros de DRS fueron se obtuvieron las energías de borde de absorción (Tabla 5.7), que proporciono información sobre la dispersión de especies de Mo. Se encontró que el catalizador NiMo/STNT 120 presentó el valor más bajo (3.41 eV), seguido del catalizador NiMo/NP (3.45 eV). Los catalizadores soportados sobre TNT 120 y TNT 350 presentaron valores similares (3.50 eV) y fueron los que presentaron los mayores valores de  $E_g$  de esta serie de catalizadores.

Los perfiles de reducción de los catalizadores soportados sobre NP y TNT se mostraron en la Figura 5.18, donde se observó la reducción de una mezcla de molibdeno octaédrico y tetraédrico en todos los catalizadores. Este resultado confirmó lo observado en los espectros de DRS. Los catalizadores soportados sobre NP y TNT 350 presentaron una señal intensa entre 360-400°C. Esta señal es atribuida a la primera etapa de reducción de molibdeno polimérico octaédrico ( $Mo^{6+}$  a  $Mo^{4+}$ ) anclado débilmente al soporte. Estos catalizadores presentaron una señal poco intensa entre los 720-800°C que corresponde a la reducción de las especies de  $Mo^{6+}$  tetraédrico. El catalizador NiMo/STNT 120 presentó el primer pico de reducción a una temperatura aproximada de 527°C y otra a temperatura mayor aproximadamente a los 703°C, que indica que en este catalizador existe una mayor proporción de especies tetraédricas que se reducen a temperaturas altas.

Todos los catalizadores evaluados presentaron una mayor proporción de especies octaédricas, como lo revelan los consumos de  $H_2$  reportados en la Tabla 5.9, excepto para el catalizador soportado sobre STNT 120, el cual presentó una mayor proporción de especies tetraédricas.

El grado de reducción  $\alpha$  para los catalizadores reportados en la Tabla 5.9, fue el más alto para el catalizador NiMo/TNT 120 ( $\alpha=0.96$ ) y el valor más bajo para el catalizador NiMo/NP ( $\alpha=0.59$ ). El catalizador NiMo/TNT 350 presentó un valor más alto en el consumo de hidrogeno en el intervalo de 200-650°C, relacionado con la reducción de especies octaédricas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Las especies octaédricas de  $\text{Mo}^{6+}$  que se reducen en el intervalo de 200-650°C tienen interacciones débiles con el soporte y son fáciles de reducir, en cambio las especies tetraédricas de  $\text{Mo}^{6+}$  tienen una interacción fuerte con el soporte y son más difíciles de reducir. La presencia de especies fáciles de reducir es benéfica, debido a que la etapa de activación de los catalizadores se lleva a cabo a 400°C y las especies reducibles a esta temperatura darán pie a la formación de los sulfuros de molibdeno, los cuales son responsables de la actividad en HDS.

La caracterización de los catalizadores sulfurados de NiMo vía HRTEM fue realizada con el objetivo de identificar la morfología y dispersión de las especies de  $\text{MoS}_2$ . En las Figuras 5.20 y 5.21 se mostraron las micrografías de los catalizadores sulfurados de NiMo soportados sobre NP y TNT. Después de contabilizar en cada micrografía el tamaño y apilamiento de sulfuros presentes en cada catalizador se construyeron las Figuras 5.23 y 5.24. En estas figuras se observa que los catalizadores soportados sobre TNT presentaron sulfuros con un apilamiento promedio de 2 pilas con un mayor porcentaje de partículas de  $\text{MoS}_2$  con un tamaño entre los 41-60 Å. El catalizador soportado sobre NP presentó un apilamiento de 3 pilas con un porcentaje pequeño de partículas de  $\text{MoS}_2$  con un tamaño mayor a 61 Å. El catalizador sintetizado sobre TNT 120 presentó una proporción más equilibrada de sulfuros de 1 a 2 pilas lo que indica que las características del soporte mejoraron la dispersión de las especies de  $\text{MoS}_2$ . En la Tabla 5.10 se observa que el catalizador soportado sobre TNT 120 presentó un tamaño de cristal promedio de 46 Å.

En la Figura 5.27 se mostraron las conversiones obtenidas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT a lo largo de las 8 horas de reacción. Se observó que la conversión más alta en las 4 y 8 horas fue obtenida con el catalizador NiMo/TNT 120 y la conversión más baja fue obtenida con el catalizador NiMo/STNT 120. El último catalizador alcanzó una conversión más baja que el catalizador de referencia NiMo/NP. Este resultado comprueba que los TNT con una gran cantidad de sodio no benefician a la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Por otro lado cuando el porcentaje de Na es bajo, disminuye la estabilidad de las estructuras nanotubulares en los catalizadores de NiMo.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

Todos los catalizadores mostraron la preferencia por la ruta de hidrogenación (HID), como se mostró en la Tabla 5.12. Aunque en esta tabla el valor más alto de la relación MCHT/DMBF fue para el catalizador NiMo/NP, su valor del coeficiente de rapidez de reacción no fue muy alto. Los valores del coeficiente de rapidez de reacción  $k$  reportados en la Tabla 5.14 aumentan en el siguiente orden: NiMo/STNT 120 < NiMo/NP < NiMo/TNT 350 < NiMo/TNT 120, lo que concuerda con los valores obtenidos de conversión del 4,6-DMDBT.

### **5.4. Efecto del precursor de la fase activa**

Después de haber analizado el efecto del soporte en los catalizadores NiMo para determinar que soporte le daba mejores características a los catalizadores, que resultó ser el soporte TNT 120, se estudió el efecto del precursor de la fase activa en los catalizadores. Para estudiar este efecto se compararon catalizadores preparados con precursores convencionales de la fase activa de Mo y W y catalizadores preparados con precursores no convencionales, en este caso se utilizaron los heteropoliácidos de Keggin (HPA).

En la literatura se ha mencionado que la principal aplicación más importante de los HPA en catálisis es cuando éstos se encuentran soportados, ya que el área específica de estos compuestos es muy baja ( $<10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [53,77]. Se ha encontrado que la interacción del HPA con el soporte depende principalmente de dos factores que son: la concentración del ácido y la naturaleza del soporte [53]. Se ha descubierto que los soportes que son fuertemente básicos como el MgO y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen la interacción con el HPA muy fuerte y entonces llevan a una degradación del ácido soportado en ellos [53,78].

En el caso de los nanotubos de titanía no se sabe si su interacción con el HPA es tan fuerte como para descomponer el ácido. Sin embargo, se ha encontrado que al soportar HPA en titanía, les da una mayor estabilidad térmica y éstos se descomponen a temperaturas mayores que los no soportados [79,80]

Para la síntesis del catalizador NiW se utilizó el metatungstato de amonio y se preparó la solución para obtener una composición nominal de 19.3% de  $\text{WO}_3$  y 3% de NiO en peso. El catalizador preparado con el ácido fosfotúngstico se preparó

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

con esta misma composición nominal. El catalizador preparado con el ácido fosfomolibdico se preparó con la misma composición nominal que la de los catalizadores NiMo (12% en peso de  $\text{MoO}_3$  y 3% en peso de NiO). La composición química de los catalizadores se analizó por la técnica SEM-EDX y se encontró que su composición química experimental era cercana a los valores nominales señalados (Tabla 5.5). Todos los catalizadores fueron preparados por el método de coimpregnación incipiente de la fase activa ( $\text{MoO}_3$  o  $\text{WO}_3$ ) y el promotor (NiO).

Las características texturales ( $S_{\text{BET}}$  y  $V_{\text{P}}$ ) de los catalizadores NiPMo(W) reportadas en la Tabla 5.6 disminuyeron en comparación con el soporte TNT 120, pero la disminución fue menor en comparación con la de los catalizadores NiMo(W) preparados con precursores convencionales. Esto se puede atribuir, basado en trabajos anteriores, a que el Ni ayuda a dispersar mejor las especies de Mo o W en los catalizadores preparados con HPA [69].

En la Figura 5.11 se mostraron las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados sobre TNT 120, donde su forma característica del tipo IV se conserva para todos estos catalizadores.

Cuando se comparan los diámetros de poros de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W), se observa en la Tabla 5.6 y en la Figura 5.13 que los primeros valores de la distribución de tamaño de poro permanecen igual, a diferencia de los segundos valores correspondientes a los espacios que existen entre los aglomerados de los TNT disminuyen más para los catalizadores NiPMo(W).

En los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) (Figura 5.15) se observaron únicamente las señales de las especies presentes en el soporte TNT 120, no se encontraron otras señales de alguna fase cristalina que corresponde a las especies depositadas de óxidos de Mo, W y Ni, lo que indica su buena dispersión.

En la Figura 5.17 se muestran los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W), se encontró una banda intensa de absorción entre los 300-310 nm en todos estos catalizadores, lo que indica que en todos los catalizadores predominaron las especies octaédricas. Solamente para el

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

catalizador NiW se encontró una banda entre los 400-420 nm, esta banda es debida a la presencia del níquel como se observó en los espectros UV-Vis de las soluciones que se mostraron en la Figura 5.8. Los valores de  $E_g$  obtenidos de estos espectros, aumentan en el siguiente orden NiPMo (3.09 eV) < NiPW (3.18 eV) < NiMo (3.25 eV) < NiW (3.27 eV), que indica que los catalizadores preparados con los promotores convencionales de Mo y W presentaron los mayores valores de  $E_g$  y mejor dispersión de las especies depositadas, aunque todos los catalizadores presentan una mezcla de especies octaédricas y tetraédricas.

Los perfiles de reducción de los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) soportados sobre TNT 120, se encuentran en la Figura 5.19. Se aprecia que los catalizadores que fueron preparados con los promotores convencionales presentaron tres picos de reducción, en cambio los que fueron preparados con HPA solo presentaron dos picos de reducción. Los catalizadores NiMo y NiPMo presentaron sus picos máximos de reducción entre los 420-440°C que corresponde a la reducción de especies de molibdeno octaédrico, y la intensidad de estos picos indica una buena proporción de especies octaédricas presentes en estos catalizadores lo que concuerda con los consumos de hidrogeno reportados en la Tabla 5.9. Al contrario, los catalizadores de tungsteno, y en particular el catalizador NiPW presentaron una mayor proporción de las especies metálicas que se reducen a temperaturas altas (mayores a 600°C).

Las micrografías de HRTEM de los catalizadores sulfurados donde se observó la morfología y dispersión de los sulfuros, en función de la naturaleza del precursor de la fase activa, se muestran en las Figuras 5.21 y 5.22. En cada una de estas micrografías se contabilizaron la longitud de los sulfuros y su apilamiento para cada catalizador para posteriormente construir las gráficas de las Figuras 5.25 y 5.26. Los catalizadores preparados con los promotores convencionales de la fase activa que son el NiMo y el NiW exhibieron un alto porcentaje de sulfuros con una longitud entre 41-60 Å, además el catalizador NiW reveló sulfuros con una longitud mayor a los 61 Å. Los catalizadores NiW y NiPW presentaron el mayor apilamiento que fue de 4 pilas, mientras que el catalizador NiPMo solo mostró un apilamiento

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

máximo de 3 pilas con una longitud de partículas menor a 40 Å. Estos resultados indican que el uso de HPMo ayuda a disminuir la longitud de los sulfuros, lo que indica que al preparar los catalizadores con el HPMo se logra dispersar mejor los sulfuros de Mo sobre la superficie del TNT 120.

De la Tabla 5.10, donde se dan las longitudes promedio de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> en los catalizadores sintetizados, se observa que las longitudes promedio disminuyen de la siguiente forma: NiW (54 Å) > NiPW (47 Å) > NiMo (46 Å) > NiPMo (36 Å), donde se observa que la fase activa de W ya sea preparado utilizando el promotor convencional o el HPA resulta en partículas de WS<sub>2</sub> de mayor tamaño que de MoS<sub>2</sub>. El apilamiento promedio de los MoS<sub>2</sub> disminuye en el siguiente orden: NiPW (2.5 capas) > NiMo (2 capas) > NiW (1.9 capas) > NiPMo (1.8 capas), lo que comprueba lo visto en HRTEM que el uso del HPMo mejora la dispersión al disminuir el tamaño de los sulfuros de Mo y su apilamiento.

Los resultados de conversión de 4,6-DMDBT obtenidos con los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W) se encuentran en la Tabla 5.11 y en la Figura 5.28. El catalizador NiMo resultó en la mayor conversión a las 4 horas, a las 8 horas el que dio la mayor conversión fue el catalizador NiPMo. De acuerdo con los valores de las constantes de rapidez de reacción reportadas en la Tabla 5.14, el valor de la constante del catalizador NiMo es mayor que la del catalizador NiPMo. Cabe mencionar que para ambos catalizadores de NiMo se obtuvieron los valores de las constantes de rapidez significativamente más altos que para los catalizadores de NiW y NiPW.

Con la finalidad de relacionar el coeficiente cinético (k), de la reacción de HDS con las características de los catalizadores sintetizados en este trabajo; se propone el cálculo de la fracción de átomos de tungsteno o molibdeno catalíticamente activos ( $F_A$ ); combinado los resultados obtenidos a través de la técnica de TPR, mediante el valor del grado de reducción de las especies oxidadas en los catalizadores ( $\alpha$ ) (Tabla 5.9) y los resultados obtenidos con HRTEM (Tabla 5.10).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hensen et al. [76] propusieron una medida para la dispersión de los cristales de MoS<sub>2</sub>, en donde la fracción promedio de átomos de Mo en la superficie del borde del cristal de MoS<sub>2</sub> ( $f_{Mo}$ ), la calcularon asumiendo que los cristales de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> están presentes como hexágonos perfectos.

Para calcular la fracción de átomos de molibdeno o tungsteno que son catalíticamente activos ( $F_A$ ) se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$f_{Mo(W)} = \frac{(\mathbf{Mo(W)}_e + \mathbf{Mo(W)}_r)}{\mathbf{Mo(W)}_T} \quad (6.1)$$

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5 \quad (6.2)$$

$$\mathbf{Mo(W)}_e = (6n_i - 12)N \quad (6.3)$$

$$\mathbf{Mo(W)}_r = 6N \quad (6.4)$$

$$\mathbf{Mo(W)}_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1)N \quad (6.5)$$

$$F_A = f_{Mo(W)} \alpha \quad (6.6)$$

Dónde:

**L** = longitud promedio de los cristales de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub>.

**N** = número promedio de pilas promedio de los cristales de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub>.

**n<sub>i</sub>** = número de átomos de molibdeno o tungsteno en un lado de una capa de un cristal de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub>.

**Mo(W)<sub>e</sub>** = número de átomos de molibdeno o tungsteno en los bordes de un cristal de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub>.

**Mo(W)<sub>r</sub>** = número de átomos de molibdeno o tungsteno en las orillas de un cristal de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

$\text{Mo(W)}_T$  = número total de átomos de molibdeno o tungsteno en un cristal de  $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$ .

En la **Tabla 5.15** se reportan los valores calculados de  $F_A$ , así como, los valores del coeficiente de rapidez de reacción para comparar estos valores.

**Tabla 5.15** Comparación de la fracción de átomos de Mo o W en la superficie catalíticamente activa y los coeficientes de rapidez.

Catalizador	$k \times 10^6 \left( \frac{L}{g_{cat} \cdot s} \right)$	$F_A$
NiMo/NP	6.24	0.18
NiMo/STNT 120	2.82	0.18
NiMo/TNT 120	35.01	0.25
NiMo/TNT 350	20.20	0.25
NiW/TNT 120	15.87	0.22
NiPMo/TNT 120	27.38	0.25
NiPW/TNT 120	15.23	0.19

En la Tabla 5.15 se observa que los catalizadores NiMo/TNT 350, NiMo/TNT 120 y NiPMo/TNT120 exhibieron los valores mayores de  $F_A$  y se concluye que estos catalizadores son los más activos de toda la serie de catalizadores preparados al obtener valores altos de los coeficientes de rapidez de reacción, seguidos de los catalizadores NiW y NiPW soportados sobre TNT 120. Finalmente los catalizadores que mostraron los valores más bajos de  $F_A$  fueron los catalizadores NiMo/NP y NiMo/STNT 120 ya que estos catalizadores fueron los que presentaron las menores conversiones y fueron los catalizadores menos activos de la serie de catalizadores sintetizados para este trabajo.

El cálculo de  $F_A$  relaciona la características de la fase activa de los catalizadores con la actividad que estos presentan, con base en esto se puede decir que los

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

catalizadores NiMo/TNT 350, NiMo/TNT 120 y NiPMo/TNT120 presentaron las mejores características de la fase activa para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

## 6. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización de los soportes y los catalizadores empleados en este trabajo y las pruebas de actividad catalítica se pueden hacer las siguientes conclusiones:

- Los materiales nanoestructurados de titania que se sintetizaron, se analizaron por las técnicas de fisisorción de  $N_2$ , SEM, TEM, DRX de polvos y los resultados obtenidos indican que poseen características estructurales, morfológicas y texturales similares a las encontradas en la literatura para nanotubos de titania (TNT).
- Los TNT poseen mejores características texturales que la titania anatasa, la cual es su fase precursora. El contenido de sodio y la temperatura de calcinación afectan a las características de los TNT, en donde los nanotubos llegan a ser destruidos y regresan a su fase precursora cuando tienen contenido de sodio muy bajo y se someten a un tratamiento de calcinación, como lo es el caso del soporte TNT 350.
- El método de impregnación incipiente permite dispersar de una manera adecuada las especies de Mo y Ni y que no afectan de manera significativa la forma de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y las estructuras porosas de los soportes de NP y TNT. Esto indica que el método seleccionado es el apropiado para la síntesis de estos catalizadores.
- El contenido de sodio en los TNT es un factor importante que afecta las propiedades de catalizadores de HDS. Cuando el porcentaje de sodio es alto no beneficia en la actividad y selectividad de los catalizadores. Como se observó en los resultados de TPR, cuando los TNT tienen un porcentaje alto de sodio se forman interacciones fuertes del soporte con las especies oxidadas de los metales depositados, y por lo tanto se forman una menor proporción de especies útiles para la formación de la fase activa.
- El soporte nanotubular con contenido de sodio bajo (TNT 120) beneficia la dispersión de las especies de la fase activa ( $MoO_3$  o  $WO_3$ ) y el promotor (NiO), y por los resultados obtenidos en DRS y TPR se pudo verificar que el

## CONCLUSIONES

---

empleo de éste favorece a la formación de especies octaédricas de  $\text{Mo}^{6+}$  o  $\text{W}^{6+}$ , que predominan.

- Cuando se compara el efecto del soporte usando los promotores convencionales de Mo y W con el soporte convencional de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleado en trabajos anteriores se observa que se mejoró enormemente la función hidrogenante de los catalizadores, y por lo tanto aumentó la conversión del 4,6-DMDBT en la reacción de HDS [74].
- Todos los catalizadores soportados sobre TNT 120, preparados ya sea usando el promotor convencional o los HPA mejoraron la ruta de HID en comparación con los catalizadores soportados en NP, STNT 120 y TNT 350.
- El empleo del HPMo como precursor de la fase activa soportado sobre TNT120 mejoró la dispersión de las especies de  $\text{MoS}_2$ , ya que como se vio en la técnica de HRTEM este catalizador presentó los sulfuros mejor dispersos, es decir, con una menor longitud y menos apilados.
- Con base a los resultados obtenidos del cálculo de los coeficientes de rapidez de reacción el catalizador NiMo/TNT 120 resultó el más activo de toda la serie de catalizadores sintetizados.

# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

## 7. Referencias Bibliográficas

1. OilfieldReview.2006.  
[http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield\\_review/ors06/sum06/heavy\\_oil.ashx](http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors06/sum06/heavy_oil.ashx).
2. Norma Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2006.
3. H.Topsøe, S.Clausen, F.E. Massoth. Hydrotreating Catalysis: Science and Technology. Berlin : Springer, 1996.
4. C. Song. "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", Catal. Today, Vol. 86 (2003) págs.211-263.
5. M. Breyse, J.L. Portefaix , M. Vrinat "Support effects on hydrotreating catalysts", Catal. Today, Vol. 10 (1991) págs. 489-505.
6. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Science, Vol. 279 (1998) págs. 548-552.
7. A. Stanislaus, A. Marafi , M. S. Rana. "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD)", Catal. Today, Vol. 153 (2010) págs. 1-68.
8. J. G. Speight, B. Ozum. Petroleum Refining Processes. New York : Marcel Dekker, Inc., 2002.
9. J. G. Speight. The Chemistry and Technology of Petroleum. Taylor & Francis Group, 2007.
10. American Petroleum Institute. [www.api.org](http://www.api.org).
11. Pemex, Anuario Estadístico 2010.
12. Instituto Mexicano del petróleo.<http://www.imp.mx>.
13. I. Mochida, K. Choi. "An Overview of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation", J. Jpn. Petrol. Inst., Vol. 47 (2004) págs. 145-163.
14. D. Jones, P. Pujadó. Handbook of Petroleum Processing. The Netherlands : Springer, 2008.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

15. F. Ortega, P. Vega-Merino, H. Pasaflores-Trrazas. "Una alternativa para producir diesel de ultra-bajo azufre", *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*, Vol. 21 (2006) págs. 115-119.
16. I. V. Babich, J.A. Moulijn. "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review" , *Fuel* Vol. 82 (2003) págs. 607-631.
17. K. Knudsen, B. Cooper, H. Topsøe. " Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel", *Appl. Catal. A: General* Vol. 189 (1999) págs. 205-215.
18. C. Song, X. Ma. "New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization" , *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 41 (2003) págs. 207-238.
19. B. C. Gates, H. Topsøe. "Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, oppurtunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimetildibenzothiophene", *Polyhedron*, Vol. 16 (1997) págs. 3213-3217.
20. J. M. Girgis, C. B. Gates. "Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30 (1991) págs. 2021-2058.
21. X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida . "Quantum Chemical Calculation on the Desulfurization Reactivities of Heterocyclic Sulfur compounds", *Energy Fuels*, 1995, Vol. 9 (1995), págs. 33-37.
22. X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida. "Hydrodesulfurization Reactivities of Narrow-Cut Fractions in a Gas Oil", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34 (1995) págs. 748-754.
23. R. A. Sánchez-Delgado. *Organometallic modeling of the hydrodesulfurization and hydrogenation reactions*. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow : Kluwer Academic Publishers, 2002.
24. K. S. Bej, S. M. Maity, T.U. Turaga. "Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies", *Energy Fuels*, Vol. 18 (2004) págs. 1227-1237.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

25. G. Q. Lu, X. S. Zhao. Nanoporous Materials: Science and Engineering. Reino Unido: Imperial College Press, 2004.
26. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing", *Adv. Mater.*, Vol. 11 (1999) págs. 1307-1311.
27. K. Y. S. Ng, E. Gulari. "Molybdena on titania: I. Preparation and characterization by Raman and Fourier Transform Infrared spectroscopy", *J. Catal.*, Vol. 92 (1985) págs. 340–354.
28. S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breyse, M. Cattenot, V. Bellière, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura. "New generation of titanium dioxide support for hydrodesulfurization", *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 41 (2003) págs. 181–191.
29. S. Inoue, A. Muto, H. Kudou, T. Ono. "Preparation of novel titania support by applying the multi-gelation method for ultra-deep HDS of diesel oil" 2004, *Appl. Catal. A: General*, Vol. 269 (2004) págs. 7–12.
30. J. Escobar, J.A. Toledo, M.A. Cortés, M.L. Mosqueira, V. Pérez, G. Ferrat, E. López-Salinas, E. Torres-García. "Highly active sulfided CoMo catalyst on nano-structured TiO<sub>2</sub>", *Catal. Today*, Vol. 106 (2005) págs. 222–226.
31. E. Morgado, M. A. S. de Abreu, G. T. Moure, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, A. S. Araujo. "Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO<sub>2</sub>-anatases with distinct crystal sizes", *Chem. Mater.*, Vol. 19 (2007) págs. 665-676.
32. W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, E. C. Dickey. "A study on the growth and structure of titania nanotubes", *J. Mater. Res.*, Vol. 19 (2004) págs. 417-422.
33. C.-K. Lee, C.-C. Wang, L.-C. Juang, M.-D. Lyu, S.-H. Hung, S.-S. Liu. "Effects of sodium content on the microstructures and basic dye cation exchange of titanate nanotubes", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 317 (2008) págs. 164–173.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

34. Mendoza Nieto, Juan Arturo. "Catalizadores de NiMo soportados en materiales nanoestructurados de sílice y titanía para hidrodesulfuración profunda" Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería , 2010.
35. J. Yu, H. Yu, B. Cheng, C. Trapalis. "Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes" J. Mol. Catal. A: Chemical, Vol. 249 (2006) págs. 135-142.
36. C.-K. Lee, C.-C. Wang, L.-C. Juang, M.-D. Lyu, S.-H. Hung, S.-S. Liu. "Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes.", J. Hazard. Mater., Vol. 150 (2008), págs. 494–503.
37. C.K. Lee , CC. Wang, MD. Lyu, LC. Juang, SS. Liu, SH. Hung. "Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates" , J. Colloid and Interface Sci., Vol. 316 (2007) págs. 562–569.
38. R. R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres. "Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application", Catal. Today, Vol. 147 (2009), págs. 275-286.
39. J. Grimblot. "Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)-MoS<sub>2</sub> supported hydroprocessing catalysts", Catal. Today, Vol. 41 (1998) págs 111-128 .
40. H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat. "Promoter Sensitive Shapes of Co(Ni)MoS Nanocatalysts in Sulfo-Reductive Conditions". 2002, J. Catal., Vol. 212 (2002) págs. 33-38.
41. V. M. Kogan, P.A. Nikulshin. "On the dynamic model of promoted molybdenum sulfide catalysts", Catal. Today, Vol. 149 (2010) págs. 224-231.
42. S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle. " A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts", Appl. Catal., Vol. 13 (1984) págs 127-159.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

43. M. Suna, J. Adjaye, A. E. Nelson. "Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts", *Appl. Catal. A: General*, Vol. 263 (2004) págs 131-143.
44. M. Daage, R.R. Chianelli. "Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model", *J.Catal.*, Vol. 149 (1994) págs. 414-427.
45. H. Topsøe, B. Clausen, F. Massoth. *Catalysis: science and technology*. 1996. Vol. 11, Springer-Verlag.
46. L. S. Byskov, J.K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe. "Edge termination of MoS<sub>2</sub> and CoMoS catalyst particles, *Catal. Lett.*, Vol. 64 (2000) págs. 95-99.
47. L. S. Byskov, B. Hammer, J.K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe. "Sulfur bonding in MoS<sub>2</sub> and Co-Mo-S structures", *Catal. Lett.*, Vol. 47 (1997) págs. 177-182.
48. D. Duayne Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida. "Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds", *Adv. Catal.*, Vol. 42 (1998) págs. 345-471.
49. Gutiérrez Tinoco Oliver Yair. Nuevos materiales Ti- y Zr-SBA-15 preparados por injertado químico, caracterización y aplicación en catalizadores de HDS. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería, Facultad de Química, UNAM, 2005.
50. H. Shimada. "Morphology and orientation of MoS<sub>2</sub> clusters on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> supports and their effect on catalytic performance", *Catal. Today*, Vol. 86 (2003) págs. 17-29.
51. F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michauda, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan. "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism", *J. Catal.*, Vol. 191 (2000) págs. 409-422.
52. A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard. "Characterization and catalytic performances of hydrotreatment catalysts prepared

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

with silicium heteropolymolybdates: comparison with phosphorus doped catalysts" , Appl. Catal. A: General, Vol. 217 (2001) págs. 173–183.

53. I. V. Kozhevnikov. "Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions", Chem. Rev., Vol. 98 (1998) págs. 171-198.

54. L. Lizama, M. Pérez, T. Klimova. "A comparison study of NiW and NiPW hydrodesulfurization catalysts supported on SBA-15 and alumina" , Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 174 (2008), págs. 1251-1254.

55. M. J. Janik, K. A. Campbell, B. B. Bardin, R.J. Davis, M. Neurock. "A computational and experimental study of anhydrous phosphotungstic acid and its interaction with water molecules", Appl. Catal. A: General, Vol. 256 (2003) págs. 51-68.

56. G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang, J. Suo. "New progress of Keggin and Wells–Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions" , J. Mol. Catal. A: Chemical, Vol. 262 (2007) págs. 67–76.

57. T. Kasuga , M.Hiramatsu , A. Hoson , T. Sekino , K. Niihara "Formation of Titanium Oxide Nanotube" , Langmuir, Vol. 14 (1998) págs. 3160-3163.

58. S. Mozia, E. Borowiak-Paleń, J. Przepiórski, B.Grzmil, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, A. W. Morawski "Physico-chemical properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method", J. Phys. Chem. Sol., Vol. 71 (2010) págs. 263-272.

59. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. " Surface area and pore texture of catalysts" , Catal. Today, Vol. 41 (1998) págs. 207-219.

60. S. Brunauer P.H. Emmet., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers" J. Am. Chem. Soc., Vol. 60 (1938) págs. 309.

61. D. A. Skoog, F. Holler, J.Nieman, A. Timothy. Principios de Análisis instrumental Quinta edición. España : McGraw-Hill, 2001.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

62. F. Delannay. Characterization of Heterogeneous Catalysts. New York : Marcel Dekker, Inc., 1984.
63. R. S. Weber. "Effect of local structure on the UV-Visible absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides", J. Catal., Vol. 151 (1995) págs. 470-474.
64. L. Lizama, T. Klimova. "Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15", Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 82 (2008) págs. 139-150.
65. T. Klimova, L. Lizama, J. C. Amezcuca. "New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6 DMDBT hydrodesulfurization. Effect of the alumination method", Catal. Today, Vol. 98 (2004) págs. 141-150.
66. K.R. Vuyyuru, K.K.Pant, V. V.Krishnan, K. D. P. Nigam. "Recovery of Nickel from spent industrial catalysts using chelating agents", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 49 (2010) págs. 2014-2024.
67. K Q. Sun, E. Marceau, M. Che. "Evolution of nickel speciation during preparation of Ni-SO(2) catalysts: effect of the number of chelating ligands in [Ni(en)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6-2x</sub>]<sup>2+</sup>precursor complexes", Phys Chem Chem Phys., Vol. 8 (2008) Págs 1731-1738
68. YR.Guo, QJ. Pan, YD. Wei, ZH. Li, X. Li. "Theoretical studies on the electronic and spectroscopic properties of Keggin-structure polyoxometalates  $\alpha/\beta$ -[XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup> (X =Si, P; M=Mo, W)", J. Mol. Struct. (Theochem), Vol. 676 (2004) págs. 55-64.
69. Lizama Hoth, Lilia Yolanda. Síntesis, caracterización y evaluación y evaluación de actividad de nuevos catalizadores de HDS preparados a partir de heteropoliácidos H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> y H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> soportados en SBA-15.Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias, Facultad de Química, UNAM 2006.
70. A. A. Spojakina, K. Jiratova, N. G. Kostova, J. Kocianova, M. Stamenova. "Tungsten/Alumina Catalysts: Effect of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> Counteraction on Surface

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

Properties and Hydrodesulfurization Activity", *Kin. Catal.*, Vol. 44 (2003) págs. 813–818.

71. O. Y. Gutiérrez, T. Klimova. "Effect of the support on the high activity of the (Ni)Mo/ZrO<sub>2</sub>–SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT", *J. Catal.*, Vol. 281 (2011), págs. 50-62.

72. V. Logie, G. Maire, D. Michel, J.L.Vignes. "Skeletal Isomerization of Hexenes on Tungsten Oxide Supported on Porous alpha-alumina", *J. Catal.*, Vol. 188 (1999) págs. 90-101.

73. X. R. Chen, C. L. Chen, N. P. Xu, C. Y. Mou . "Al- and Ga-promoted WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> strong solid acid catalysts and their catalytic activities in n-butane isomerization"., *Catal. Today*, Vols. 93-95 (2004) págs. 129-134.

74. Alejandro Soriano Zárate . Efecto de la presencia de compuestos nitrogenados y aromáticos en el comportamiento de catalizadores de HDS profunda. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería, UNAM, 2010.

75. T. N. Aridi, M. A. Al-Daous. "HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene over MoS<sub>2</sub> catalysts supported on macroporous carbon coated with aluminosilicate nanoparticles", *Appl. Catal. A: General*, Vol. 359 (2009) págs. 180–187.

76. E. J. M.Hensen, P. J.Kooyman, Y.van der Meer, A. M. van der Kraan,V. H. de Beer, J. A. R.van Veen, R. A. van Santen."The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS<sub>2</sub> Particles", *J. Catal.*, Vol. 199 (2001) págs. 224–235.

77. QY. Liu, WL. Wu, J Wang, XQ. Ren,YR.Wang. "Characterization of 12-tungstophosphoric acid impregnated on mesoporous silica SBA-15 and its catalytic performance in isopropylation of naphthalene with isopropanol", *Micropor. Mesopor. Mater.* Vol. 76 (2004) págs 51-60.

78. D.P. Sawant, A. Vinu, N.E.Jacob, F.Lefebvre, S.B. Halligudi. "Formation of nanosized zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid in mesoporous silica SBA-15: A stable and versatile solid acid catalyst for benzylation of phenol", *J. Catal.*, Vol. 235 (2005) págs.341-352.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

79. L.M. Gomez Sainero, S. Damyanova, J.L.G. Fierro. "Methanol oxidation over  $ZrO_2-SiO_2$  supported phosphomolybdic acid", *Appl. Catal. A: General*, Vol. 208 (2001) págs.63-75.

80. S. Damyanova, J. L. G. Fierro. "Structural Features and Thermal Stability of Titania-Supported 12-Molybdophosphoric Heteropoly Compounds", *Chem. Mater.*, Vol. 10 (1998) págs. 871-879.

81. T. Klimova, J.A. Mendoza-Nieto, F. Garrido-Sánchez, R.A. Ortega-Domínguez, S.A.I. Barri, D. Chadwick. *J. Catal.*, enviado en octubre de 2012.

**8. ANEXOS****ANEXO 1**

- **Cálculos para la impregnación simultánea de Mo o W y Ni**

Para la síntesis de los catalizadores se utilizó un gramo del soporte correspondiente y los catalizadores se prepararon con la siguiente composición nominal: 12% en peso de  $\text{MoO}_3$ , 19.3% en peso de  $\text{WO}_3$  y 3 % en peso de  $\text{NiO}$ .

**1. Cálculo correspondiente a la fase activa de  $\text{MoO}_3$**

Como precursores del  $\text{MoO}_3$  se utilizaron dos reactivos, el heptamolibdato de amonio (HMA) y el ácido fosfomolibdico (HPMo)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . La reacción del heptamolibdato de amonio es la siguiente:



- **Cálculos correspondientes al precursor de heptamolibdato de amonio (HMA)**

$$\frac{0.12 \text{ g de MoO}_3}{0.85 \text{ g de soporte}} \cdot 1 \text{ g de soporte} = 0.141 \text{ g de MoO}_3$$

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

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

- **Cálculos correspondientes al precursor de ácido fosfomolibdico (HPMo)**

Se considera la pureza del ácido fosfomolibdico del 90.15%

$$\frac{0.12 \text{ g de MoO}_3}{0.85 \text{ g de soporte}} \cdot 1 \text{ g de soporte} = 0.141 \text{ g de MoO}_3$$

$$\frac{0.141 \text{ g de MoO}_3}{1 \text{ g de soporte}} \cdot \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{144 \text{ g MoO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol HPMo}}{12 \text{ mol MoO}_3} \cdot \frac{1825.28 \text{ g HPMo}}{1 \text{ mol HPMo}} \cdot \frac{1}{0.9015}$$

$$= 0.165 \text{ g HPMo}$$

$$m_{\text{HPMo}} = \frac{0.165 \text{ g HPMo}}{\text{Vol. de impregnación}}$$

## 2. Cálculo correspondiente a la fase activa de NiO

Como precursor del NiO se utilizó el reactivo de Nitrato de níquel (II), donde la reacción es la siguiente:



- Cálculos correspondiente cuando la fase activa fue el MoO<sub>3</sub>

$$\frac{0.03 \text{ g de NiO}}{0.85 \text{ g de soporte}} \cdot 1 \text{ g de soporte} = 0.035 \text{ g de NiO}$$

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

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

- Cálculo correspondiente cuando la fase activa fue el WO<sub>3</sub>

$$\frac{0.03 \text{ g de NiO}}{0.777 \text{ g de soporte}} \cdot 1 \text{ g de soporte} = 0.03861 \text{ g de NiO}$$

$$\frac{0.03861 \text{ g de NiO}}{1 \text{ g de soporte}} \cdot \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2} \cdot \frac{291 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}$$

$$= 0.1504 \text{ g Ni(NO}_3)_2$$

$$m_{Ni(NO_3)_2} = \frac{0.1504 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{\text{Vol. de impregnación}}$$

**3. Cálculo correspondiente a la fase activa de WO<sub>3</sub>**

Como precursores del WO<sub>3</sub> se utilizaron dos reactivos, el metatungstato de amonio (MTA) y el ácido fosfotúngstico H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPW), donde la reacción es la siguiente:



- **Cálculo correspondiente al precursor de metatungstato de amonio (MTA)**

$$\frac{0.193 \text{ g de } WO_3}{0.777 \text{ g de soporte}} \cdot 1 \text{ g de soporte} = 0.2483 \text{ g de } WO_3$$

$$\frac{0.2483 \text{ g de } WO_3}{1 \text{ g de soporte}} \cdot \frac{1 \text{ mol } WO_3}{231.84 \text{ g } WO_3} \cdot \frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol } WO_3} \cdot \frac{2956.08 \text{ g MTA}}{1 \text{ mol MTA}} = 0.2638 \text{ g MTA}$$

$$m_{HMA} = \frac{0.2638 \text{ g MTA}}{\text{Vol. de impregnación}}$$

- **Cálculos correspondientes al precursor de ácido fosfotúngstico (HPW)**

$$\frac{0.193 \text{ g de } WO_3}{0.777 \text{ g de soporte}} \cdot 1 \text{ g de soporte} = 0.2483 \text{ g de } WO_3$$

$$\frac{0.2483 \text{ g de } WO_3}{1 \text{ g de soporte}} \cdot \frac{1 \text{ mol } WO_3}{231.84 \text{ g } WO_3} \cdot \frac{1 \text{ mol HPW}}{12 \text{ mol } WO_3} \cdot \frac{2880.17 \text{ g HPW}}{1 \text{ mol HPW}} \cdot \frac{1}{0.9015} = 0.2853 \text{ g HPW}$$

$$m_{HPW} = \frac{0.2853 \text{ g HPW}}{\text{Vol. de impregnación}}$$

**Tabla 8.1** Volumen de impregnación de cada soporte.

<b>Soporte</b>	<b>Volumen de impregnación</b> <i>(mL/g soporte)</i>
<b>NP</b>	0.6
<b>TNT</b>	1.5

**ANEXO 2**

En este anexo se muestran las tarjetas JCPDS utilizadas para identificar en los difractogramas de rayos X, las especies presentes en los soportes y los catalizadores NiMo(W) y NiPMo(W).

1. Tarjeta JCPDS 31-1329 que corresponde a la especie de trititanato de sodio.

31-1329		Wavelength = 1.54056					*				
Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Sodium Titanium Oxide											
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Mono d-sp:		9.875	7	1	0	0	39.455	1	3	0	3
Cut off: Int.: Diffract. /lenr:		10.523	100	0	0	1	39.599	<1	1	1	3
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 16, 69 (1979)		12.932	4	1	0	1	40.021	1	2	1	2
Sys: Monoclinic S.G.: P2 <sub>1</sub> /m (11)		15.841	30	1	0	1	40.301	2	4	0	0
a: 9.1279 b: 3.8032 c: 0.5621 A: 2.4001 C: 2.2513		19.846	7	2	0	0	41.543	35	3	1	1
α: β: 101.60 γ: Z: 2 mp:		21.192	2	0	0	2	41.825	1	2	1	3
Ref: Ibid.		21.496	5	1	0	2	42.930	3	1	1	3
Dx: 3.441 Dm: SS/PDM: F <sub>330</sub> = 95(.0087, 36)		24.353	2	2	0	1	43.101	4	0	0	4
Color: Colorless		25.172	1	1	0	2	43.826	35	2	0	4
Pattern at 25 C. The sample was prepared by dry heating Na <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> + Ti O <sub>2</sub> (anatase) at 1250 C. Since Na evaporated, NaOH plus moisture was added to make a paste. The sample was then heated for 45 minutes at 1000 C and then reheated for 17 hours at 950 C after correcting with Ti O <sub>2</sub> . Tungsten used as an internal stand. PSC: mP24. To replace 14-85. Plus 2 reflections to 1.3347. Wwt: 301.68. Volume[CD]: 291.16.		25.696	35	0	1	1	43.915	40	4	0	1
		26.017	5	2	0	2	46.303	6	3	1	3
		28.382	18	1	1	1	47.123	2	4	1	0
		29.705	7	3	0	1	47.253	1	3	1	2
		29.940	20	3	0	0	47.807	20	0	2	0
		30.840	6	2	1	0	48.901	2	3	0	3
		31.294	7	2	1	1	49.070	3	0	2	1
		31.738	8	0	1	2	49.902	2	4	0	2
		31.948	12	1	1	2	50.225	10	2	1	4
		32.042	7	2	0	2	50.344	7	4	1	1
		33.185	5	3	0	2	50.679	2	1	2	1
		33.862	8	3	0	1	51.668	1	2	0	4
		33.995	9	2	1	1	52.770	1	4	1	3
		34.222	16	2	0	3	52.948	<1	1	2	2
		34.631	7	1	1	2	53.478	1	1	0	5
		35.264	6	2	1	2	54.528	1	5	0	1
		35.495	6	1	0	3	54.878	1	3	1	3
		38.133	3	3	1	1	55.067	3	5	0	3
		38.338	4	3	1	0	55.809	7	5	1	1

2θ	Int	h	k	l
57.120	2	5	1	2
57.279	3	3	2	1
57.439	5	3	2	0
57.699	2	4	0	3
58.367	1	1	2	3
59.127	5	1	1	5
59.988	6	3	1	5
60.119	6	5	1	1
60.919	4	1	2	3
61.688	2	6	0	2
62.101	1	4	0	5
62.249	1	6	0	0
62.920	4	2	0	5
63.108	6	4	1	3
64.626	6	6	0	3
65.406	2	1	0	6
66.137	5	5	1	4
66.870	14	0	0	6
66.929	14	4	2	1
67.449	1	6	1	0
68.089	6	2	1	5
68.818	2	1	2	4
69.540	1	3	0	5

2. Tarjeta JCPDS 47-0561 que corresponde a la especie de trititanato protónico.

47-0561		Wavelength= 1.5418					i				
H2Ti3O7	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Hydrogen Titanium Oxide											
	9.817	7	0	0	1	41.025	3	6	0	$\bar{3}$	
	11.243	100	2	0	0	43.953	24	2	0	4	
	13.395	4	2	0	$\bar{1}$	46.574	8	1	1	$\bar{4}$	
	16.385	48	2	0	1	46.574	8	7	1	$\bar{1}$	
<hr/>											
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.5418	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.								
Cut off:	Int.: Diffract.	I/ICor.:									
Ref: Feist, T., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, PA, USA, Dissertation, (1991)											
<hr/>											
Sys: Monoclinic	S.G.: C2/m (12)										
a: 16.023(2)	b: 3.749(1)	c: 9.191(1)	A: 4.2739	C: 2.4516							
$\alpha$ :	$\beta$ : 101.45(1)	$\gamma$ :	Z: 4	mp:							
Ref: Feist, T., Davies, P., J. Solid State Chem., 101, 275 (1992)											
<hr/>											
Dx: 3.163	Dm:	SS/FOM: F <sub>26</sub> = 12(0.038, 57)									
<hr/>											
Prepared by solid state reaction. PSC: mC48. To replace 41-192.											
Mwt: 257.71. Volume[CD]: 541.12.											



3. Tarjeta JCPDS 47-0561 que corresponde a la especie de óxido de titanio en la fase cristalina anatasa.

21-1272		Wavelength= 1.54056									
TiO2	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Titanium Oxide	25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9	
	36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8	
	37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3	
Anatase, syn	38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4	
Rad.: $\lambda$ : Filter: $d$ -sp:	48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0	
Cut off: Int.: 1/ICor.: 3.3	53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)	55.060	20	2	1	1	137.364	4	4	1	5	
	62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9	
	62.688	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4	
	68.760	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12	
	70.309	6	2	2	0						
Sys: Tetragonal											
a: 3.7852	b:	c: 9.5139	A:	C: 2.5134							
ac:	B:	y:	Z: 4	mp:							
Ref: Ibid.											
Dx: 3.893	Dm:	SS/POM: F <sub>30</sub> = 74(0.116, 35)									
Color: Colorless											
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02 Ti type. PSC: U12. Validated by calculated pattern. See ICSD 9852 (PDF 71-1166). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.											

© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.4

**ANEXO 3**

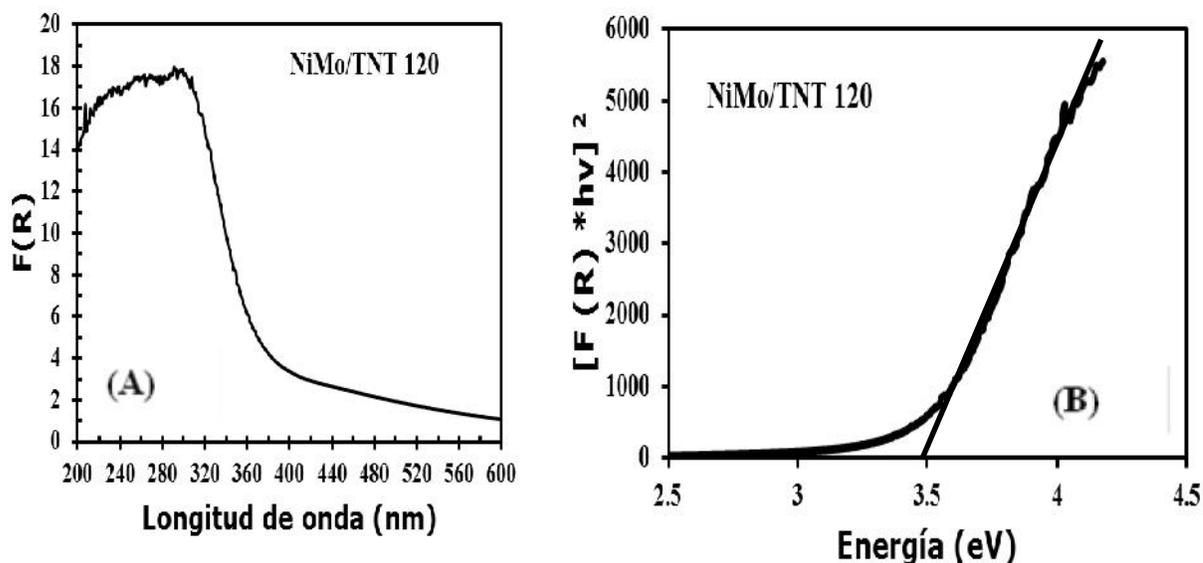
**Cálculo de la energía de borde (E<sub>g</sub>)**

En éste anexo se explica como se calculó la energía de borde (E<sub>g</sub>), utilizando los espectros de reflectancia difusa de UV-Vis obtenidos. La metodología de cálculo se realizó de acuerdo con el artículo de Weber y col. A partir de los datos obtenidos de los espectros se elabora una gráfica donde se relaciona la energía de borde (E<sub>g</sub>) en función del cuadrado del producto de F(R), la constante de Planck ( $h = 4.1357 \times 10^{-15} (eV \cdot s)$ ) y la frecuencia ( $\nu$ ), donde:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} , E_g = h \nu \quad (eV)$$

$$c = \text{velocidad de la luz } 3 \times 10^8 \text{ (m/s)}$$

$$\lambda = \text{longitud de onda (nm)}$$



**Figura 8.1** (A) Espectro de reflectancia difusa del catalizador NiMo/TNT120 y (B) Gráfico para obtener el valor de la energía de borde.

La Figura 9.1, muestra el valor de  $E_g$  para el catalizador de NiMo/TNT 120, de 3.5 eV. Este procedimiento se realizó para los catalizadores y los soportes que se analizaron por reflectancia difusa; los resultados se reportan en la Tabla 5.3 para los soportes y en las Tablas 5.8 y 5.9 para los catalizadores.

## ANEXO 4

### Cálculo del consumo de hidrógeno en los termogramas del TPR

- **Cálculo del consumo de hidrógeno teórico**

Considerando la composición nominal de los catalizadores de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$ , 19.3% en peso de  $\text{WO}_3$  y 3% en peso de  $\text{NiO}$ , se calcula la cantidad estequiométrica de  $\text{H}_2$  necesaria para reducir las especies metálicas.

$$8.3333 \times 10^{-4} \text{ mol MoO}_3 \cdot \frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol MoO}_3} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

$$4.0160 \times 10^{-4} \text{ mol NiO} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol NiO}} = 4.0160 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

$$2.5 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 + 4.0160 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2 = 2.9016 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

$$8.3247 \times 10^{-4} \text{ mol WO}_3 \cdot \frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol MoO}_3} = 2.4974 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

$$2.4974 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 + 4.0160 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2 = 2.899 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

El consumo total de hidrógeno teórico para los catalizadores de NiMo es:

$$2.9016 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 \cdot \frac{22400 \text{ mL H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 65 \text{ mL H}_2$$

El consumo total de hidrógeno teórico para los catalizadores de NiW es:

$$2.899 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 \cdot \frac{22400 \text{ mL H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 64.94 \text{ mL H}_2$$

También se necesita conocer la cantidad de hidrógeno consumido experimentalmente por los soportes y catalizadores. En la Figura 9.2 se muestra el termograma del catalizador, y el área bajo la curva representa la cantidad de hidrógeno consumido debido a la reducción de los óxidos de molibdeno, tungsteno y níquel presentes en el catalizador.

La expresión para determinar el grado de reducción ( $\alpha$ ) por gramo de catalizador es la siguiente:

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

Los resultados del grado de reducción para los catalizadores se reportan en la Tabla 5.5

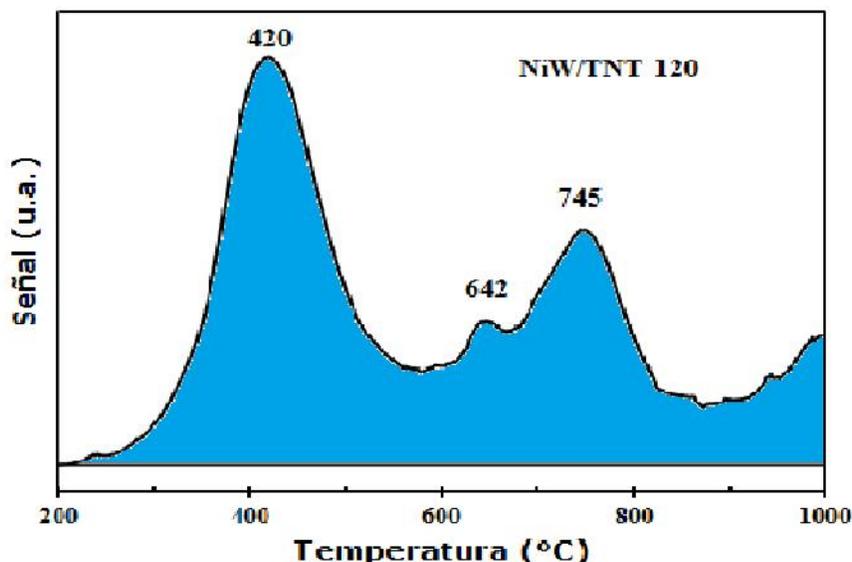


Figura 8.2 Termograma de reducción del catalizador NiW/TNT 120.

## ANEXO 5

### Calculo de la selectividad

En esta sección se muestra el cálculo de la selectividad, utilizando la relación de productos formados durante la reacción de HDS. En las figuras 9.3 y 9.4 se observa la distribución de productos para el catalizador NiPW/TNT 120 y NiMo/NP, respectivamente, obtenidos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Los productos obtenidos por medio de la ruta de HID se muestran con líneas continuas, mientras que las líneas semicontinuas muestran el producto obtenido por la ruta de DSD. Las relaciones de productos se calcularon al 50% de conversión excepto para el catalizador NiMo/STNT 120, ya que este catalizador sólo alcanzó un 33% de conversión. Para el cálculo de la selectividad se utilizó una relación de MCHT y DMDF como se muestra en la siguiente ecuación:

$$Selectividad = \frac{\% \text{ producto formado por HID}}{\% \text{ producto formado por DSD}} = \frac{MCHT}{DMDF}$$

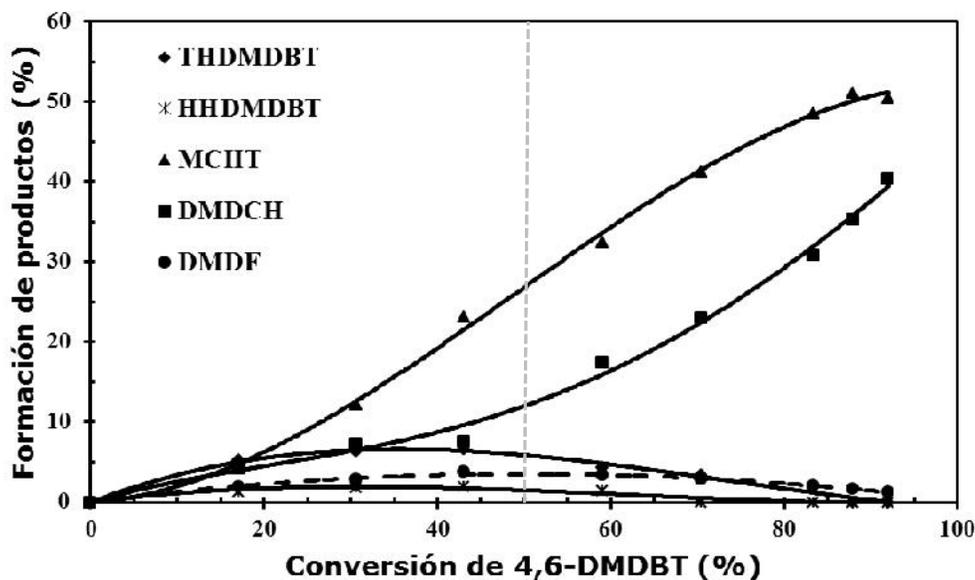


Figura 8.3 Distribución de productos formados en HDS de 4,6-DMDBT del catalizador NiPW/TNT 120.

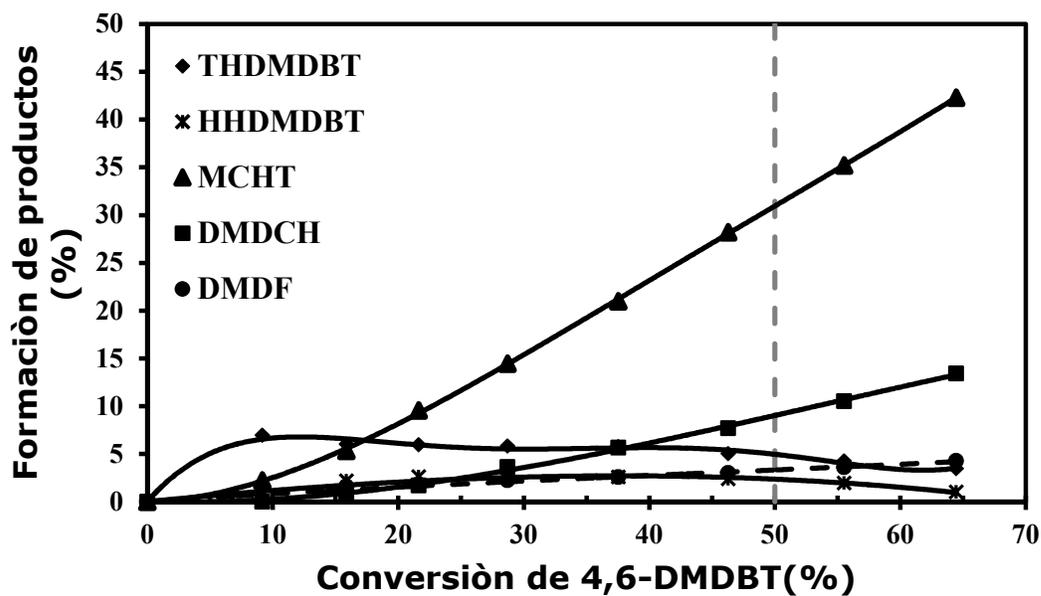


Figura 8.4 Distribución de productos formados en HDS de 4,6-DMDBT del catalizador NiMo/NP.

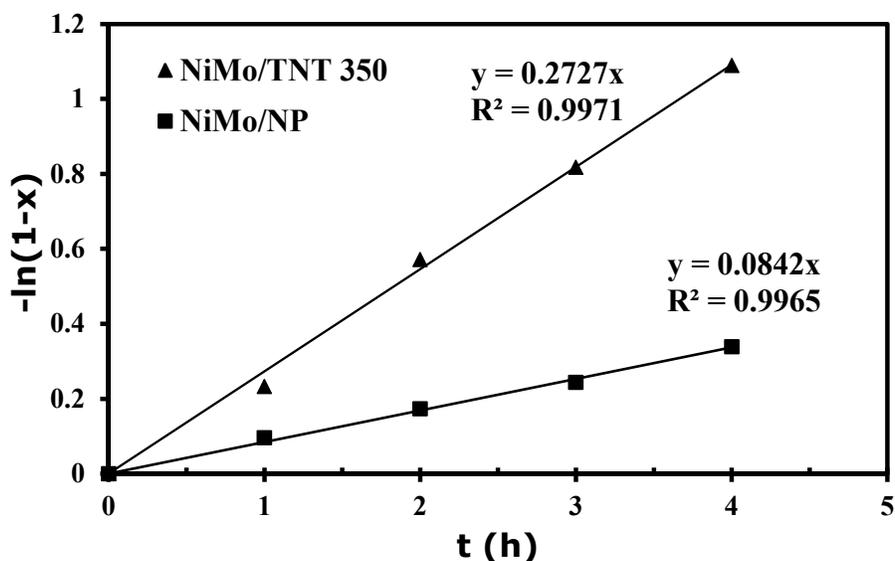
Este procedimiento se realizó para todos los catalizadores y los resultados se encuentran en la Tabla 5.12.

## ANEXO 6

Para el cálculo de los coeficientes de rapidez de reacción se utilizó la forma integral de la siguiente ecuación de rapidez para una reacción de primer orden:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt$$

Utilizando los valores de conversión (x) obtenidos experimentalmente para la HDS del 4,6-DMDBT, se elaboró la gráfica  $-\ln(1-x)$  vs  $t$ , como la que se muestra en la Figura 9.5, la cual corresponde a los catalizadores NiMo/TNT 120 y NiMo/NP que se utilizaron como ejemplos.



**Figura 8.5** Gráfico correspondiente a una cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de los catalizadores NiMo/TNT 350 y NiMo/NP.

En esta gráfica x corresponde a la conversión del 4,6-DMDBT a un tiempo determinado. Sobre los puntos se traza una línea recta, se obtiene la pendiente de la recta y este valor corresponde al coeficiente de rapidez de reacción de una cinética de primer orden.

Después, el valor del coeficiente de rapidez de reacción, se debe normalizar con respecto al volumen (40 ml) y al peso de catalizador utilizado (0.15 g), como se muestra en la siguiente ecuación:

$$k_1 = m \left| \frac{1}{s} \right| * \frac{0.040}{0.15} \left| \frac{L}{g_{cat}} \right| \quad \text{donde } m = \text{pendiente}$$

El procedimiento descrito en esta sección se utilizó para cada uno de los catalizadores y los resultados se encuentran reportados en la Tabla 5.13.