



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES  
TRIMETÁLICOS NiMoW SOPORTADOS EN SBA-15  
PARA HDS PROFUNDA Y HDA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A:**

**ÓSCAR ISAAC VERA VALLEJO**



**MÉXICO, D.F.**

**2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. Rafael Herrera Nájera

**VOCAL:** Dr. Pedro Roquero Tejeda

**SECRETARIO:** Dra. Tatiana Klimova Berestneva

**1er SUPLENTE:** M en C. María Guadalupe Lemus Barajas

**2do SUPLENTE:** M en I. Elisa Fabila Montoya

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio 222, Edificio de Ingeniería Química, Conjunto E

Facultad de Química, UNAM

**ASESOR DEL TEMA:** DRA. TATIANA KLIMOVA BERESTNEVA

**SUPERVISOR TÉCNICO:** M en I. JUAN ARTURO MENDOZA NIETO

**SUSTENTANTE:** ÓSCAR ISAAC VERA VALLEJO

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. Tatiana Klimova por su dirección y apoyo en la realización de este trabajo. Gracias por sus palabras, el conocimiento y las experiencias que compartió conmigo.

Al M. en I. Juan Arturo Nieto por su supervisión y apoyo a lo largo de todo este proyecto.

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

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

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

Al I.Q. Iván Puente Lee por su apoyo en el análisis de microscopía electrónica de transmisión.

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

Al subprograma 127 "Formación básica en investigación" por el apoyo económico durante la realización de esta tesis.

A mi alma matter, la UNAM, quien me arropó durante mucho tiempo en el seno de una gran institución y se convirtió en mi segundo hogar, a quien no solo le agradezco los conocimientos adquiridos, experiencias y momentos inolvidables, sino también la persona que ha forjado a través de sus aulas.

## DEDICATORIAS

A mis padres por todo el amor, cariño, y apoyo incondicional durante toda mi vida. No me alcanzaría la vida para agradecerles lo que han hecho por mí. Los quiero mucho!!!

A ti papá, por tu sacrificio en algún tiempo incomprometido, por ese ejemplo de superación incansable y mi ejemplo a seguir, por enseñarme a luchar por un objetivo y nunca rendirme hasta conseguirlo, por todos esos valores que me has inculcado, sin ellos no sería la persona que ahora soy.

A ti mamá, por todo ese cariño materno, por darme siempre las palabras de aliento que en algún momento necesité, por tener la respuesta a todas mis inquietudes, por enseñarme que: “Cuando mas oscuro está, es porque ya va a amanecer”. Por cierto, nunca te lo he dicho, pero los jugos y licuados que me preparabas todas las mañanas a lo largo de este tiempo si me ayudaron a concentrarme en las tareas y trabajos de la escuela.

A mis hermanos Roberto, Ivan y Karen, por todos esos momentos que hemos compartido, por apoyarme en todo momento y por estar siempre cuando los necesito, porque pase lo que pase siempre estarán ahí. A pesar de que todos somos muy diferentes, son los mejores hermanos que la vida me ha otorgado.

A mi sobrino Dieguito, por llegar a nuestra familia a regalar momentos de alegría y felicidad, gracias por enseñarme ese niño que aún llevo dentro.

A mi tía Rosio por tus consejos y tu apoyo en aquellas etapas de mi vida donde el panorama lucía complicado, gracias titis.

A toda mi familia, que siempre han estado ahí apoyándome y han contribuido de alguna manera durante éste camino.

A Jaz por todo el camino que juntos hemos recorrido, por ser mi compañera, mi amiga, mi cómplice. Porque tu presencia cambió mi vida, por todos esos sueños que juntos hemos compartido. Gracias por tu infinita paciencia y tú incansable ayuda. “Te amo sin saber

cómo, ni cuándo, ni de donde, te amo directamente sin problemas ni orgullo: así te amo porque no se amar de otra manera”.

A quienes han hecho de mi vida un baúl de recuerdos inolvidables, mis amigos de la ENEP 8, Jessica, Ilse, Angy, Chucho, Héctor, Pedro, Álan (Pelón), gracias por todas esas platicas, reuniones, y momentos que juntos hemos compartido, y lo que nos faltan por vivir!!. Pelón, fue un placer compartir los colores y defender la camiseta en esas temporadas de juvenil e intermedia.

A todos ustedes que hicieron que mi estancia en la facultad fuera muy agradable y placentera. Especialmente a ese grupo selecto con el cual inicie esta gran aventura. Banda 15 y miembros honorarios, gracias por su invariable amistad y por todas esas experiencias que juntos recorrimos, inolvidables las llegadas a las 12 pm en el búho para copiar la tarea.

A mis amigos del laboratorio 222, que hicieron que el trabajo fuera más ameno, Karla, Flor, René. Especialmente a ustedes con los cuales he pasado momentos inolvidables que van desde la risa hasta el llanto, Patricky, Tocayo, Joule´s.

A Joaquín Hernández y la asociación alfa, por enseñarme otro punto de vista de uno de los deportes que más se asemeja a la vida: el futbol americano. Por todas esas controversias y agradables ratos dentro y fuera de los emparrillados.

A todos mis profesores, forjadores de personas, que han transmitido sus conocimientos y su calidez humana, dentro y fuera de las aulas.

A todos los que en este momento se escapan de mi memoria, una disculpa y gracias por todo.

Gracias a todos por ser parte de mi vida!!

“Por mi raza hablara el espíritu”

Óscar Isaac Vera vallejo

Junio 2012

Creo firmemente que la hora más fina de cualquier hombre, y su satisfacción más grande, es el momento cuando trabaja con el corazón en una buena causa y yace exhausto en el campo de batalla, "¡Victorioso!

VINCE LOMBARDI

Hay hombres que luchan un día y son buenos. Hay otros que luchan un año y son mejores. Hay quienes luchan muchos años, y son muy buenos. Pero hay los que luchan toda la vida, esos son los imprescindibles.

Bertolt Brecht

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	16
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	19
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	21
2.1 Hidrotratamiento.....	21
2.1.1 Hidrodesulfuración .....	22
2.1.2 Hidrodearomatización .....	24
2.2 Reactividad de compuestos de azufre .....	26
2.3. Rutas de reacción de HDS.....	27
2.4 Catalizadores de HDS.....	29
2.4.1 Soporte.....	30
2.4.2 Fase activa y promotor.....	32
2.4.3 Modelos de fase activa .....	33
2.4.3.1 Modelo de vacancias.....	33
2.4.3.2 Modelo borde orilla.....	34
2.4.3.3 Modelo de la fase mixta (CoMoS) .....	34
2.4.4 Catalizadores trimetálicos .....	35
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	38
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	39
4.1 Síntesis del soporte SBA-15 .....	39
4.2 Síntesis de catalizadores .....	40
4.2.1 Catalizador NiMo.....	40
4.2.2 Catalizador NiW .....	41
4.2.3 Catalizador NiMoW .....	41



4.2.4 Catalizador NiMo-NiW .....	41
4.3 Caracterización de catalizadores .....	41
4.3.1 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	42
4.3.2 Difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos (DRX y DRX a.b.) .....	46
4.3.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).....	48
4.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR) .....	48
4.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	49
4.4 Evaluación de la actividad catalítica.....	50
<b>5. RESULTADOS</b> .....	<b>52</b>
5.1 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	52
5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	56
5.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX).....	56
5.4 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.) .....	58
5.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS) .....	59
5.6 Reducción a temperatura programada (TPR) .....	62
5.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) .....	66
5.8 Evaluación de la actividad catalítica.....	69
5.8.1 Reacción de HDS.....	70
5.8.2 Reacción de HDS+HDA .....	73
5.8.3 Efecto de la presencia de naftaleno en HDS.....	76
5.8.4 Relación de productos.....	79
5.8.5. Selectividad de Productos.....	83
5.8.6 Coeficientes de rapidez de reacción (k's) .....	85

<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	87
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	89
<b>8. ANEXOS</b> .....	92
8.1 Síntesis de soporte y catalizadores.....	92
8.2 Cálculo del consumo de hidrógeno en termogramas de TPR .....	94
8.3 Cálculo de energía de borde .....	95
8.4 Cálculo de constantes de rapidez de reacción .....	96

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Contenido de azufre permitido en combustibles mexicanos.....	20
Tabla 4.2. Composición nominal de catalizadores. ....	40
Tabla 5.3. Propiedades texturales del soporte SBA-15 y catalizadores. ....	54
Tabla 5.4. Valores de parámetro de celda y espesor de pared del soporte SBA-15 y catalizadores preparados.....	59
Tabla 5.5. Energía de borde para catalizadores.....	61
Tabla 5.6. Temperaturas y picos de reducción de los catalizadores. ....	64
Tabla 5.7. Consumo de hidrógeno y grado de reducción de los catalizadores. ....	65
Tabla 5.8. Promedio de tamaño y de número de pilas de MoS <sub>2</sub> y WS <sub>2</sub> .....	69
Tabla 5.9. Porcentajes de conversión obtenidos en la reacción de HDS simultánea. .....	70
Tabla 5.10. Porcentaje de conversión para la reacción de HDS simultánea en presencia de naftaleno (HDA).....	73
Tabla 5.11. Formación de productos al 50 % de conversión de DBT en la reacción de HDS simultánea.....	82
Tabla 5.12. Formación de productos al 50 % de conversión de DBT en la reacción de HDS + HDA.....	82
Tabla 5.13. Formación de productos al 50 % de conversión de 4,6-DMDBT en la reacción de HDS simultánea.....	83
Tabla 5.14. Formación de productos al 50 % de conversión de 4,6-DMDBT en la reacción de HDS + HDA. ....	83
Tabla 5.15. Relación de productos en las reacciones de HDS simultánea y HDS + HDA al 50 % de conversión. ....	84
Tabla 5.16. Coeficientes de rapidez de reacción de pseudo primer orden $k \times$ $105 L_{\text{gcat}} s$ .....	85

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema de reacción de HDS para la molécula tiofeno. ....	22
Figura 2.2. Proceso típico de HDS . ....	23
Figura 2.3. Compuestos aromáticos presentes en el diesel. ....	24
Figura 2.4. Mecanismo de reacción de HDA de naftaleno . ....	25
Figura 2.5. Reactividad de los compuestos de azufre de acuerdo a su dificultad para ser desulfurados. ....	26
Figura 2.6. Esquema general de reacción de HDS para DBT . ....	28
Figura 2.7. Esquema general de reacción de HDS para 4,6-DMDBT . ....	28
Figura 2.8. Fórmula general del pluronic. ....	31
Figura 2.9. Síntesis del soporte SBA-15. ....	31
Figura 2.10. Esquema de sitios activos para (a) hidrogenólisis e (b) hidrogenación. ....	33
Figura 2.11. Representación del modelo borde-orilla. ....	34
Figura 2.12. Representación de un cristal Ni-Mo-S. ....	35
Figura 4.13. Tipos de isothermas de adsorción-desorción. ....	43
Figura 4.14. Tipos de histéresis. ....	44
Figura 4.15. Difracción de rayos X producida por un cristal. ....	46
Figura 5.16. Isothermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para el soporte y catalizadores. ....	53
Figura 5.17. Distribución de diámetro de poro de adsorción del soporte y catalizadores. ....	55
Figura 5.18. Distribución de diámetro de poro de desorción del soporte y catalizadores. ....	55
Figura 5.19. Micrografía del soporte SBA-15. ....	56
Figura 5.20. Difractogramas de rayos X obtenidos para el soporte y catalizadores. ....	57
Figura 5.21. DRX de ángulos bajos del soporte y catalizadores. ....	58
Figura 5.22. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores. ....	60

Figura 5.23. Termogramas de reducción a temperatura programada de los catalizadores. ....	63
Figura 5.24. Micrografía de HRTEM para el catalizador NiMo. ....	66
Figura 5.25. Micrografía de HRTEM para el catalizador NiMoW. ....	67
Figura 5.26. Micrografía de HRTEM para el catalizador NiW. ....	67
Figura 5.27. Distribución de longitud de MoS <sub>2</sub> y WS <sub>2</sub> . ....	68
Figura 5.28. Distribución de apilamiento de MoS <sub>2</sub> y WS <sub>2</sub> . ....	68
Figura 5.29. Conversión de DBT obtenida con diferentes catalizadores en la reacción de HDS simultánea. ....	71
Figura 5.30. Conversión de 4,6-DMDBT obtenida con diferentes catalizadores en la reacción de HDS simultánea. ....	72
Figura 5.31. Conversión de DBT obtenida con diferentes catalizadores en la reacción de HDS + HDA. ....	74
Figura 5.32. Conversión de 4,6-DMDBT obtenida con diferentes catalizadores en la reacción de HDS + HDA. ....	75
Figura 5.33. Porcentaje de hidrogenación de naftaleno en la reacción de HDS + HDA. ....	76
Figura 5.34. Efecto de la composición del catalizador en su comportamiento en HDS y HDS + HDA. ....	77
Figura 5.35. Distribución de productos formados en la reacción de HDS simultánea para DBT con catalizador NiMoW. ....	79
Figura 5.36. Distribución de productos formados en la reacción de HDS + HDA para DBT con catalizador NiMoW. ....	80
Figura 5.37. Distribución de productos formados en la reacción de HDS simultánea para 4,6-DMDBT con catalizador NiMoW. ....	81
Figura 5.38. Distribución de productos formados en la reacción de HDS + HDA para 4,6-DMDBT con catalizado NiMoW. ....	81
Figura 5.39. Ejemplo del cálculo de energía de borde (Eg) para el catalizador NiW. ....	96

Figura 5.40. Cinética de pseudo primer orden para la reacción de HDS + HDA en presencia del catalizador NiMoW..... 97

## NOMENCLATURA

$\alpha$	Grado de reducción de especies oxidadas
$\delta$	Espesor de pared (Å)
4,6- DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
$\alpha_0$	Parámetro de celda (Å)
API	Siglas en ingles de Instituto Americano del Petróleo
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
$d_{100}$	Distancia interplanar del plano 1 0 0 (Å)
$D_{ads}$	Diámetro de poro de adsorción (Å)
$D_{des}$	Diámetro de poro de desorción (Å)
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Diciclohexilo
DMDCH	Dimetildiciclohexilo
DMDF	Dimetildifenilo
DRS	Siglas en inglés de espectroscopía de reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos X
DRX a. b.	Difracción de rayos X de ángulos bajos
DSD	Ruta de desulfuración directa
$E_g$	Energía de borde de absorción (eV)
HDA	Hidrodearomatización
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HDS simultánea	Reacción de HDS de las moléculas DBT y 4,6-DMDBT
HDS+HDA	Reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6DMDBT en presencia de naftaleno
HDT	Hidrotratamiento
HHDMDT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
HID	Ruta de hidrogenación
HMA	Heptamolibdato de amonio
HRTEM	Siglas en inglés de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

IUPAC	Siglas en ingles de International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Coefficiente de rapidez de reacción ( $L/g_{cat} \cdot s$ )
MCHT	Metilciclohexiltolueno
MTA	Metatungstato de Amonio
NiMo	Catalizador bimetálico de Mo promovido con Ni y soportado en SBA-15
NiMo-NiW	Mezcla mecánica de los catalizadores NiMo y NiW
NiMoW	Catalizador trimetálico de Mo-W promovido con Ni y soportado en SBA-15
NiW	Catalizador bimetálico de W promovido con Ni y soportado en SBA-15
NTN	Nitrato de níquel
SBA-15	Siglas en inglés de Santa Bárbara Amorphous No. 15
$S_{BET}$	Área superficial ( $m^2/g$ )
$S_{\mu}$	Área de microporos ( $m^2/g$ )
TEOS	Tetraetilortosilicato
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
TPR	Siglas en inglés de reducción a temperatura programada
$V_P$	Volumen de poros ( $cm^3/g$ )
$V_{\mu}$	Volumen de microporos ( $cm^3/g$ )



**RESUMEN**

Los gases de efecto invernadero y las emisiones de fuentes móviles provenientes de combustibles fósiles han llevado al deterioro del planeta. Debido a esto, las regulaciones ambientales son cada vez más estrictas; exigiendo procesos más limpios y eficientes para la producción de gasolina y diesel con contenidos bajos de azufre. Para que estos combustibles al ser utilizados en automóviles emitan la menor cantidad de sustancias nocivas que alteren al medio ambiente. Con base en lo anterior, surge la necesidad de plantear nuevas alternativas que permitan producir combustibles libres de azufre.

El proceso más común para la eliminación de azufre del petróleo, es la hidrodesulfuración (HDS). El hecho de implementar nuevas tecnologías o cambiar los procesos ya existentes implica un gran costo de operación. Por lo anterior, los catalizadores utilizados en éste proceso, son objeto de estudio para tratar de implementar nuevos materiales que permitan mejorar la actividad en el proceso de HDS.

El presente trabajo de tesis tuvo como objetivo desarrollar nuevos catalizadores bi y trimetálicos soportados en materiales mesoestructurados.

El trabajo experimental consistió en sintetizar el soporte SBA-15. A partir de éste, se sintetizaron tres catalizadores: NiMo, NiMoW y NiW. mediante el método de co-impregnación incipiente a pH básico. También se preparó el catalizador trimetálico de referencia a partir de los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW mediante el mezclado mecánico, al que se le denominó NiMo-NiW.

El soporte y los catalizadores fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: fisisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos x (DRX) y de ángulos bajos (DRX a.b.), espectroscopía de reflectancia difusa de UV-VIS (DRS), reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Mediante las técnicas de fisisorción de  $N_2$ , TEM y DRX a.b., se corroboró que el soporte mesoporoso de sílice SBA-15, fue sintetizado. Además, se observó que este material presenta la característica de tener arreglo hexagonal de poros altamente ordenados.

Por otro lado, se observó con las técnicas de fisisorción de nitrógeno y DRX a.b., que tras la incorporación de las especies metálicas de Mo(W) y Ni, la estructura hexagonal de poros presente en el soporte, no se modificó. La técnica de DRX, mostró que el método de co-impregnación incipiente fue adecuado para obtener especies dispersas sobre el soporte SBA-15. Lo anterior se comprobó con los difractogramas de los catalizadores, que no mostraron señales de fases cristalinas correspondientes a óxidos de Mo, W o Ni.

Las técnicas DRS y TPR, fueron empleadas para determinar las especies presentes en los catalizadores. Se observó que todos los catalizadores presentan mezcla de especies octaédricas y tetraédricas de Mo y W. Los catalizadores sulfurados fueron caracterizados mediante HRTEM. En los catalizadores NiMo, NiMoW y NiW los sulfuros de molibdeno ( $MoS_2$ ) y tungsteno ( $WS_2$ ) fueron caracterizados por su longitud y apilamiento. En el catalizador trimetálico NiMoW, los sulfuros resultaron ser los más dispersos, al presentar el menor tamaño y apilamiento. Por otro lado, los sulfuros en el catalizador NiW presentan la característica de ser los más apilados, mientras que en el catalizador NiMo, los  $MoS_2$  resultaron ser los de mayor longitud de esta serie de catalizadores.

Los catalizadores fueron evaluados en las reacciones de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. Así mismo, fueron probados en las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno (HDS+HDA). En la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT, el catalizador más activo fue el NiMoW, obteniendo 88 y 77 % de conversión para DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.

Por otro lado, en las reacciones de HDS+HDA, el catalizador más activo resultó ser el catalizador bimetálico NiW para DBT con 82 % de conversión, mientras que para 4,6-DMDBT el más activo fue el catalizador trimetálico NiMoW con 68 % de conversión

## 1. INTRODUCCIÓN

El petróleo desempeña un papel importante en la vida cotidiana del ser humano, ya que de él se obtiene amplia gama de productos dependiendo del corte a tratar, por ejemplo, la gasolina y el diesel utilizados en vehículos. También el petróleo es utilizado en la industria petroquímica para obtener productos derivados como: plásticos y fibras sintéticas; además, es usado como fuente para generar energía eléctrica y calorífica [1].

Actualmente existen varios tipos de crudo [2], encontrados en diversas partes del mundo, estos son clasificados de acuerdo a su densidad en °API, la cual es un parámetro que define su calidad. En México existen tres tipos de petróleo, que son clasificados de acuerdo a su contenido de azufre (% en peso):

- Olmeca: Superligero con densidad de 39.3 °API y 0.8 % de azufre
- Itsmo: ligero con densidad de 33.6 °API y 1.3 % de azufre
- Maya: Pesado con densidad de 22 °API y 3.3 % de azufre

De los tipos de petróleo antes mencionados, el que se extrae en mayor proporción es el Maya, él cual contiene la mayor cantidad de compuestos azufrados.

Uno de los organismos encargados de regular las legislaciones ambientales en Estados Unidos, es la Agencia para la Protección del Ambiente (EPA). A partir de Junio de 2006, ésta exige que la cantidad máxima permitida de azufre para gasolina es 30 partes por millón (ppm), mientras que para el diesel es 15 ppm [3].

En México, la secretaría del medio ambiente y recursos naturales (SEMARNAT), señala en la norma NOM-86-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 los contenidos máximos permisibles en combustibles de origen fósil [4]. En la tabla 1.1, se enlista el contenido de azufre para diferentes combustibles mexicanos. Para el diesel se observa que el contenido máximo permitido es de 15 ppm. Mientras que para el diesel empleado en el sector agrícola y marino el contenido máximo es de alrededor de 5000 ppm.

**Tabla 1.1.** Contenido de azufre permitido en combustibles mexicanos [4].

<b>Combustible</b>	<b>Contenido máximo de azufre (ppm)</b>
Diesel	15
Diesel (para motores del servicio agrícola o marino )	5000
Pemex Magna	30 a 80
Pemex Premium	80

Actualmente, existen varios procesos que pueden ser empleados para eliminar el azufre contenido en los combustibles [5], algunos de estos son: adsorción, biodesulfuración, desulfuración oxidativa, desulfuración por líquidos iónicos, hidrodesulfuración, siendo éste último el que mayor relevancia tiene y en el que está basado el desarrollo de este trabajo.

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso de hidrotratamiento (HDT), empleado para disminuir la cantidad de azufre presente en el petróleo. Este proceso es llevado a cabo entre 300–400 °C y 0.7–5.0 MPa de temperatura y presión, respectivamente, en presencia de un catalizador heterogéneo con base en Mo, promovido con Co y soportado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Existen varias opciones para hacer más eficiente el proceso de HDS, entre las cuales se tienen:

- Configurar las instalaciones con nueva tecnología
- Desarrollar nuevos catalizadores heterogéneos más activos
- Aumentar las condiciones de proceso (temperatura y presión)

El hecho de implementar nuevas tecnologías o modificar los procesos ya existentes, implicaría elevar los costos [6]. Debido a lo anterior, de las opciones antes mencionadas, la más viable es implementar nuevos catalizadores que permitan mejorar la eficiencia de éste proceso, ya que las condiciones de operación no serían modificadas.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Hidrotratamiento

Se denomina hidrotratamiento a los procesos relacionados con hidrógeno ( $H_2$ ) a temperatura y presión elevadas, que hacen posible la remoción de compuestos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados. El proceso de hidrotratamiento es uno de los procesos catalíticos con mayor relevancia dentro de la industria de la refinación del petróleo [7].

Dentro del proceso de HDT, las reacciones que se llevan a cabo se enlistan a continuación:

- Hidrodearomatización (HDA): hidrogenación de compuestos aromáticos por medio de la saturación de anillos bencénicos.
- Hidrodesnitrogenación (HDN): eliminación directa de nitrógeno en compuestos como piridinas, pirroles, etc. El nitrógeno eliminado es convertido en amoníaco.
- Hidrodesulfuración (HDS): eliminación catalítica de azufre en compuestos como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, etc. El azufre eliminado forma sulfuro de hidrógeno.
- Hidrodesoxigenación (HDO): mediante este proceso se elimina oxígeno, dando lugar a la formación de agua.
- Hidrodesmetalización (HDM): eliminación de metales como vanadio, hierro y níquel. En este proceso los metales se depositan sobre el catalizador.
- Hidrogenación (HYD): En la hidrogenación, los compuestos aromáticos se convierten en compuestos cíclicos saturados y las olefinas en hidrocarburos saturados.
- Hidrocraqueo (HC): En este proceso, se rompen principalmente enlaces entre átomos de carbón de compuestos aromáticos de alto peso molecular, dando lugar a hidrocarburos de menor peso molecular.

El objetivo del HDT, es mejorar la calidad de los hidrocarburos, para que estos al ser procesados y convertidos en productos petroquímicos, no dañen al medio ambiente. En los últimos años, la producción de crudo pesado está en aumento, obteniéndose cada vez crudos con mayor contenido de heterocompuestos y moléculas que complican el proceso de HDT. Por lo anterior y aunado a la implementación de legislaciones ambientales más severas, es necesario buscar mejoras dentro de los diferentes procesos de HDT empleados en la refinación del crudo [8].

### 2.1.1 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es el proceso de HDT más utilizado a nivel mundial en las refinerías. Este proceso es útil para la remoción de compuestos orgánicos azufrados contenidos en los diferentes cortes del petróleo [9].

El proceso de HDS se realiza a temperatura y presión altas, en atmósfera de hidrógeno y en presencia de un catalizador heterogéneo. La reacción de HDS de compuestos azufrados da lugar a la formación de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y al compuesto orgánico desulfurado. A manera de ejemplo en la figura 2.1, se muestra el esquema de reacción para la molécula de tiofeno, siendo este esquema general para la reacción de HDS.



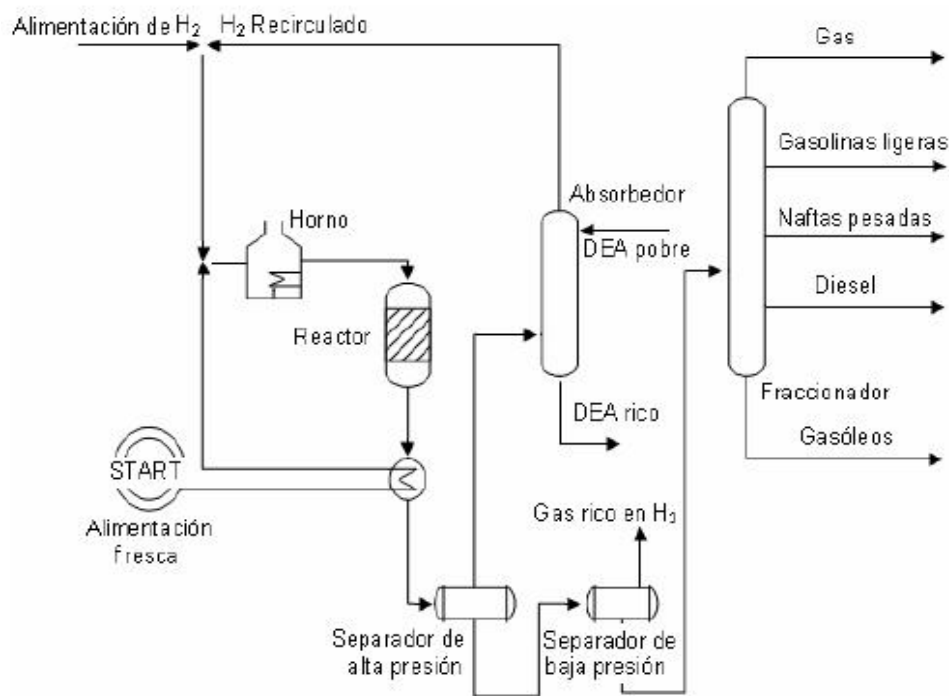
Figura 2.1. Esquema de reacción de HDS para la molécula tiofeno.

Las condiciones de operación a las cuales se lleva a cabo la reacción de HDS son:

Temperatura: de 300 a 350 °C

Presión: entre 50 y 100 atm.

El catalizador que generalmente es empleado en el proceso, está compuesto por sulfuros de molibdeno o tungsteno como fase activa, cobalto o níquel como promotor y soportado en alúmina: Co (Ni) Mo (W)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3].



**Figura 2.2.** Proceso típico de HDS [10].

El proceso de HDS se muestra en la figura 2.2. En esta figura, se observa que la corriente de alimentación fresca y la corriente de H<sub>2</sub> son precalentados. En seguida, estas corrientes son mezcladas en un reactor de flujo continuo. Posteriormente, al efluente del reactor le es removida la fracción ligera utilizando un separador de alta presión. Esta fracción ligera está compuesta por H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e

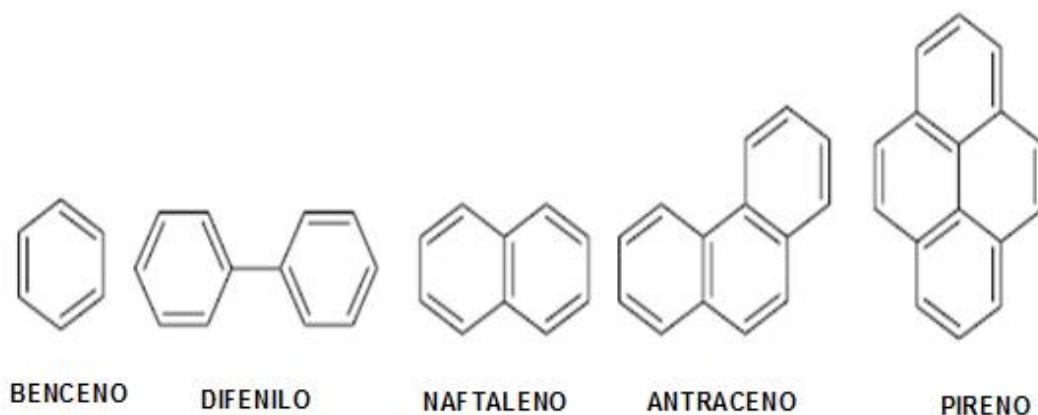


hidrocarburos ligeros. El  $H_2S$  es recuperado en un absorbedor y el  $H_2$  se recupera libre de  $H_2S$  [10]. Para finalizar el proceso, el efluente se manda a un separador de baja presión, donde se recupera  $H_2$  y se obtiene un producto de bajo contenido en azufre.

### 2.1.2 Hidrodearomatización

La eliminación de compuestos azufrados y la reducción de compuestos aromáticos son de gran importancia para mejorar la calidad del diesel. La hidrogenación de compuestos aromáticos aumenta el número de cetano (medida de la calidad del diesel) [11].

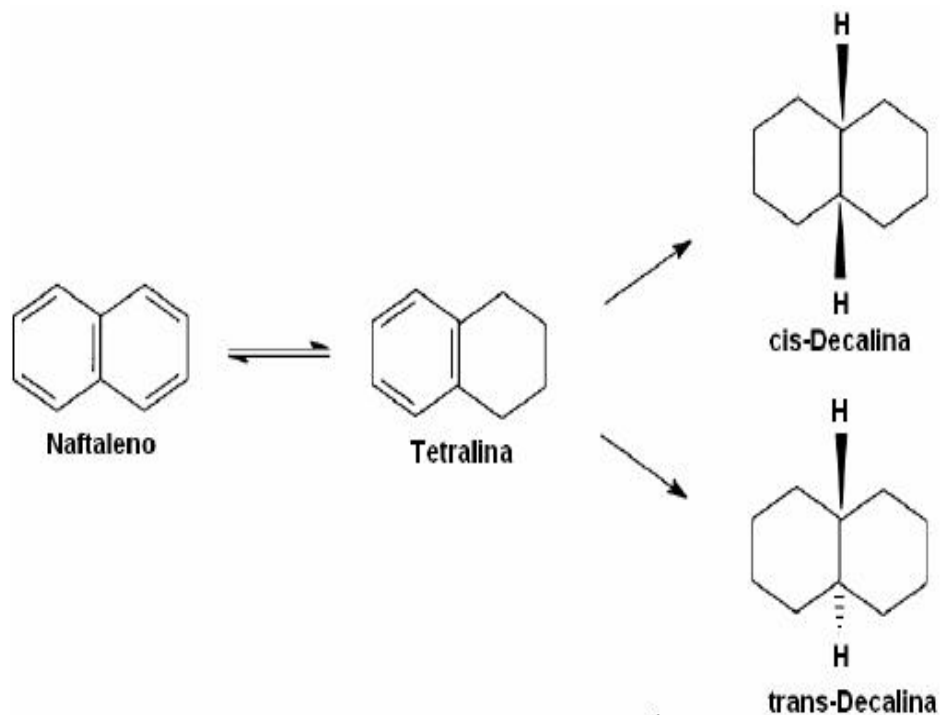
La hidrodearomatización (HDA), consiste en hidrogenar los compuestos aromáticos presentes en el diesel. Éste proceso se realiza bajo las mismas condiciones de reacción de HDS. La reacción de HDA, se lleva a cabo como una reacción en paralelo con la reacción de HDS. La reacción de hidrogenación de compuestos aromáticos es exotérmica, por lo que es favorecida a bajas temperaturas, sin embargo, este proceso se lleva a cabo a altas temperaturas (<300 °C). En la figura 2.3, se muestran compuestos aromáticos típicos que se encuentran presentes en el corte de crudo al que corresponde el diesel [3].



**Figura 2.3.** Compuestos aromáticos presentes en el diesel [3].

El mecanismo de hidrogenación de compuestos aromáticos, consiste en romper los enlaces dobles del compuesto, para sustituirlos posteriormente por hidrógeno en la molécula. En compuestos aromáticos que presentan más de un anillo aromático, la hidrogenación del anillo con menor aromaticidad se ve favorecida, es decir, el anillo que presenta el menor número de enlaces dobles [12].

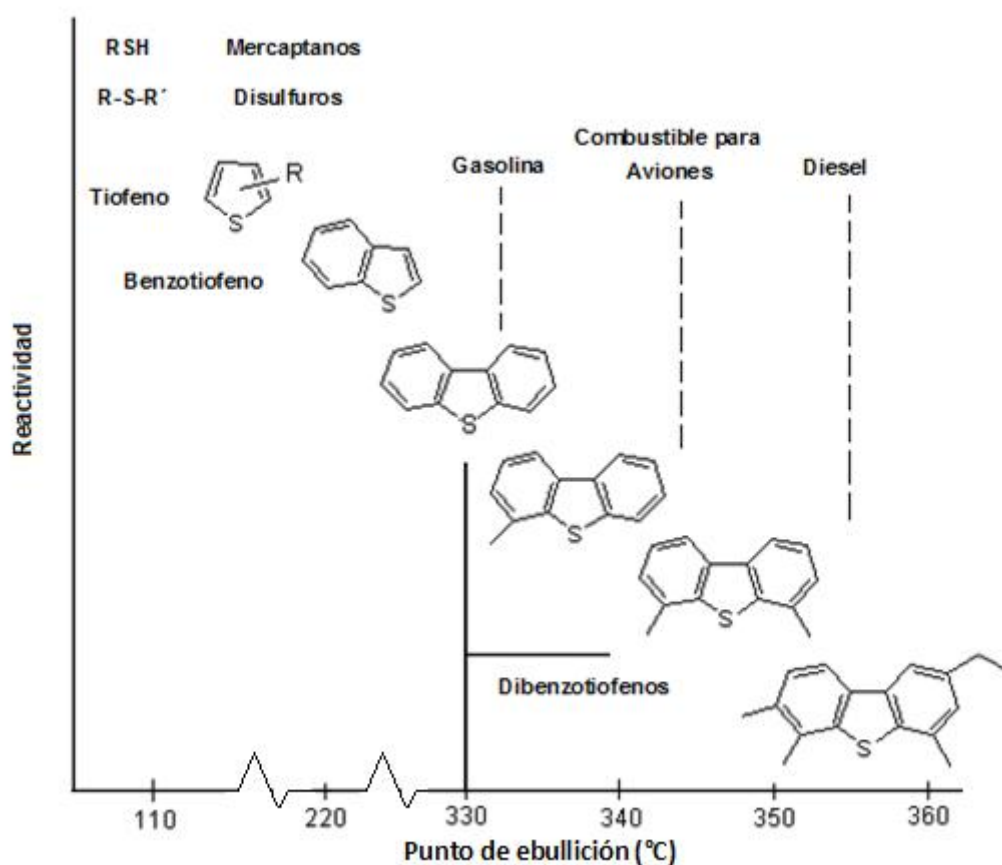
En relación a lo anterior, M. Egorova y R. Prins [13] realizaron estudios sobre el efecto del naftaleno en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT, usando el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A un kPa de presión, en presencia de naftaleno, la conversión de los compuestos azufrados disminuyó alrededor de 2-3 %. Mientras que a 10 kPa de presión, la conversión de estos disminuyó notablemente (10 %), siendo este efecto mayor para el 4,6-DMDBT. Así mismo, la selectividad en ambos compuestos refractarios no resultó afectada por la presencia del compuesto aromático.



**Figura 2.4.** Mecanismo de reacción de HDA de naftaleno [4].

## 2.2 Reactividad de compuestos de azufre

Una molécula azufrada, recibe el nombre de refractaria, cuando su reactividad en el proceso de HDS es baja. La reactividad de los compuestos azufrados está directamente relacionada con el número de anillos y la posición de sustituyentes presentes en la molécula a desulfurar [15]. La molécula de 4,6-DMDBT presenta dos sustituyentes metilo en las posiciones 4 y 6, haciendo más difícil la remoción del átomo de azufre, debido al impedimento estérico que presenta.



**Figura 2.5.** Reactividad de los compuestos de azufre de acuerdo a su dificultad para ser desulfurados.

Compuestos azufrados de diferente naturaleza química, pueden ser encontrados dependiendo de la fracción de petróleo que se desee refinar. En la gasolina los

principales compuestos azufrados son tiofenos y mercaptanos que no presentan dificultad para ser desulfurados [16]. En particular, el diesel contiene principalmente compuestos refractarios como dibenzotiofenos y sus derivados sustituidos, que resultan difíciles de desulfurar en la reacción de HDS, debido a la compleja estructura que poseen y la dificultad para que los sitios activos del catalizador interactúen con el átomo de azufre.

En la figura 2.5, se muestran diferentes compuestos azufrados de acuerdo a su punto de ebullición y dificultad para remover el átomo de azufre de su estructura. Los mercaptanos y disulfuros son los compuestos más fáciles de desulfurar, mientras que los compuestos aromáticos son los que presentan menor reactividad.

### **2.3. Rutas de reacción de HDS**

La reacción de HDS para compuestos tipo DBT, ocurre por medio de dos rutas principales; desulfuración directa (DSD) y hidrogenación (HID). En la primera ruta, también conocida como hidrogenólisis, se obtiene en una sola etapa el producto desulfurado por medio del rompimiento del enlace C-S. Mientras que en la ruta de HID, primero se lleva a cabo la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos, para posteriormente eliminar el átomo de azufre de la molécula refractaria. Los compuestos no refractarios prefieren la ruta DSD, mientras que los compuestos refractarios son desulfurados principalmente mediante la ruta de HID [17].

La ruta que predomina para la HDS del DBT es la DSD. Lo anterior, debido a que en este compuesto al no presentar sustituyentes, el átomo de azufre interactúa con mayor facilidad con los sitios activos del catalizador. Por otra parte, la ruta de HID es la preferente para la HDS del 4,6-DMDBT, debido a que los metilos sustituyentes que presentan los anillos bencénicos en las posiciones 4 y 6, provocan impedimento estérico, evitando la interacción entre el átomo de azufre y los sitios activos para la ruta DSD.

En las figura 2.6, se muestra el esquema de reacción de hidrodesulfuración para el DBT. El principal compuesto obtenido a través de la ruta de DSD es el bifenilo (BF), mientras que para la ruta HID, el principal compuesto desulfurado es el ciclohexilbenceno (CHB). Éste último se obtiene al desulfurar el intermediario tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT). El CHB en presencia de hidrógeno reacciona dando lugar a la formación del diciclohexilo (DCH).

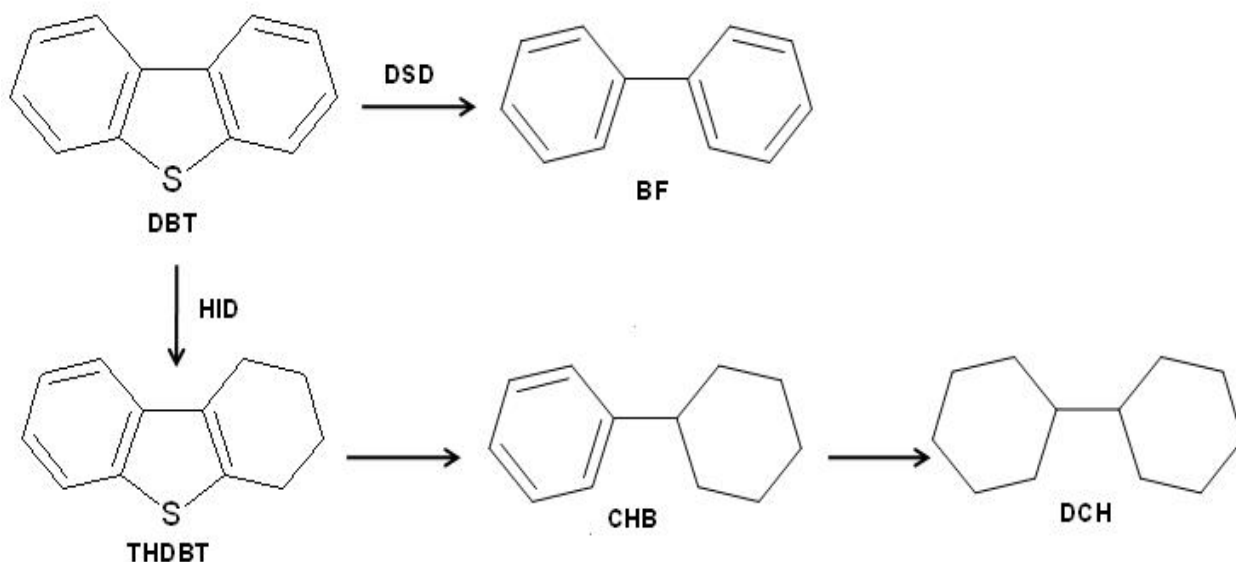


Figura 2.6. Esquema general de reacción de HDS para DBT [15].

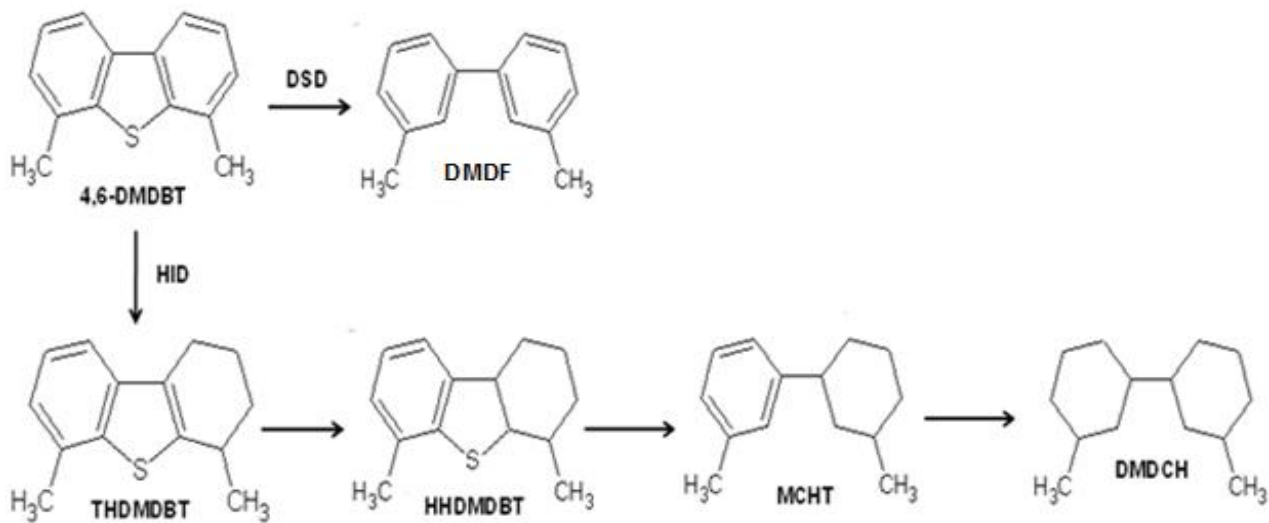


Figura 2.7. Esquema general de reacción de HDS para 4,6-DMDBT [17].

En la figura 2.7, se muestra el esquema de reacción para el compuesto azufrado 4,6-DMDBT. Para este compuesto sustituido, el principal producto a través de la ruta DSD es el dimetildifenilo (DMDF). Por otra parte, el producto desulfurado principal de la ruta HID es el metilciclohexiltolueno (MCHT), obtenido por la desulfuración de los intermediarios hidrogenados previamente tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT) y hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT). Por último, el producto MCHT puede ser hidrogenado para producir el dimetildiciclohexilo (DMDCH).

#### 2.4 Catalizadores de HDS

Un catalizador es una sustancia que modifica la energía de activación en una reacción química, aumentando la rapidez de ésta, sin consumirse [18]. Por ejemplo, gases como oxígeno e hidrógeno son prácticamente inertes a temperatura ambiente, pero reaccionan rápidamente cuando son expuestos a una superficie de platino.

En el proceso de HDT son utilizados catalizadores heterogéneos que deben cumplir ciertos criterios como actividad, selectividad, estabilidad, resistencia mecánica entre otras. Los catalizadores más usados en éste proceso por lo general son sulfuros de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) o tungsteno ( $\text{WS}_2$ ), promovidos por cobalto (Co) o níquel (Ni) y soportados en alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Estos catalizadores en general, presentan un buen desempeño en la eliminación de compuestos tiofénicos y dibenzotiofénicos.

No obstante, el desempeño de estos catalizadores en moléculas refractarias no ha sido el óptimo, razón por la cual se busca hacer mejoras a estos materiales para obtener un mejor rendimiento en el proceso de HDS.

Los catalizadores de HDS generalmente están conformados por tres componentes: fase activa, promotor y soporte. Componentes que a continuación se describen.

#### 2.4.1 Soporte

El soporte es un material poroso en donde es depositada la fase activa, con el objetivo de dispersar las especies metálicas. Estos materiales porosos, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, pueden ser clasificados por su tamaño de poro en tres categorías:

- Microporosos: con diámetro de poro menor a 20 Å
- Mesoporosos: con diámetro de poro entre 20 y 500 Å
- Macroporosos: con diámetro de poro mayor a 500 Å

Un soporte apropiado debe de cumplir con ciertas características, tales como: alta área superficial específica, distribución de poros uniforme, así como tamaño de poros adecuado para que se pueda llevar a cabo la reacción dentro de los poros.

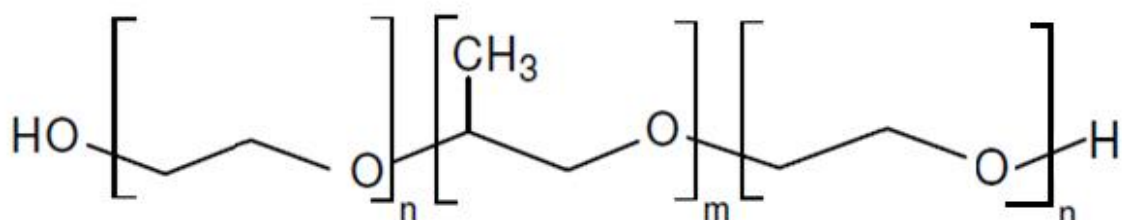
Se ha observado que la funcionalidad hidrogenante del catalizador, depende en gran medida del soporte utilizado, es decir, de su naturaleza química y de su capacidad para dispersar la fase activa.

En los últimos años, se ha visto que los soportes que podrían sustituir al soporte tradicional  $\gamma$ -alúmina, son los de sílice mesoestructurada (MCM-41, SBA-15, etc.), titanía anatasa, zirconia tetragonal, óxidos mixtos de diferentes composiciones [8].

Materiales tipo SBA, son novedosas estructuras de sílice formadas por mesoporos cilíndricos de diámetro uniforme ordenados en arreglo hexagonal o cúbico. Estos materiales tienen áreas superficiales y volúmenes de poro grandes, además de paredes gruesas en comparación con los materiales MCM's (mobil composition of matter). Estos sólidos ya han sido probados en diversas aplicaciones como lo son: adsorbentes, soportes catalíticos, etc [19].

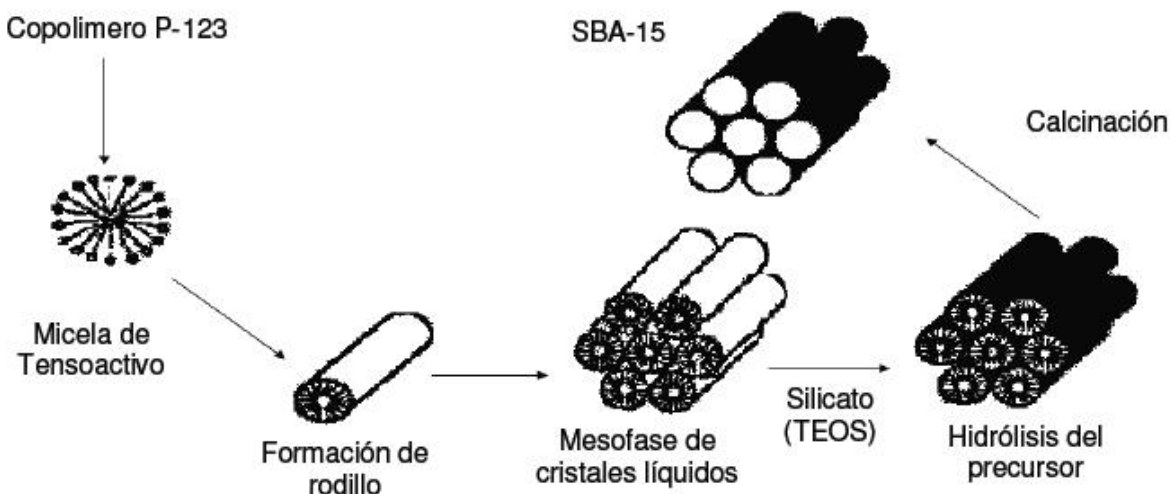
Algunos de los procesos industriales donde se han probado, es la síntesis de hidrocarburos (reacción de Fischer-Tropsch), en procesos de oxidación de alcanos para la producción de alquenos y en la reacción de Pauson-Khand, que consiste en la ciclicación de alquinos y alquenos para la producción de ciclopentenona.

Otra ventaja que proveen los materiales del tipo SBA, es la síntesis sencilla, en un rango de temperaturas entre 35-80 °C. Para su síntesis se emplean tensoactivos no iónicos, que posteriormente son removidos en la etapa de calcinación.



**Figura 2.8.** Fórmula general del pluronic.

En particular, el tensoactivo que se usa en la síntesis de SBA-15 es el copolímero de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO), pluronic ®P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>). En la figura 2.8, se muestra la estructura general que posee éste tensoactivo.



**Figura 2.9.** Síntesis del soporte SBA-15.



En la figura 2.9, se ilustra la síntesis del soporte SBA-15 desde la formación de la micela del tensoactivo hasta la obtención del arreglo hexagonal característico de éste material. La formación del SBA-15, consiste en cuatro etapas. La primera de ellas ocurre con la formación de micelas del tensoactivo. Posteriormente se forma la estructura tubular que es la responsable de formar la estructura hexagonal del SBA-15. Después se adiciona el precursor de  $\text{SiO}_2$ , tetraetilortosilicato (TEOS), que se polimeriza alrededor de las micelas del tensoactivo. Finalmente, durante la calcinación el tensoactivo es removido, dejando la estructura hexagonal mesoporosa de sílice.

#### **2.4.2 Fase activa y promotor**

La fase activa es el componente principal de los catalizadores heterogéneos utilizados para el proceso de HDS. En las reacciones de HDS la fase activa se encuentra conformada por  $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$ . Los catalizadores heterogéneos para HDS contienen entre 8–16 % en peso si la fase activa es  $\text{MoS}_2$  y entre 12–25 % si es  $\text{WS}_2$  [21].

El promotor es una sustancia que se añade al catalizador durante la preparación de éste, con el fin de dispersar mejor la fase activa y aumentar la actividad o selectividad del catalizador. El promotor está presente en cantidades muy pequeñas y por sí mismo su actividad es mínima. Se cree también que al adicionar el promotor, aumentan el número de sitios activos haciendo que la superficie catalítica sea más activa [20].

En el proceso de HDS, los promotores más usados son níquel (Ni) y cobalto (Co). El rango de porcentaje en peso es de 1-4 %, ya que con estos pequeños porcentajes se han observado buenos resultados para dispersar la fase activa.

Actualmente, existen diversas teorías que tratan de explicar y describir el comportamiento de la fase activa y promotor. Algunos de estos modelos se describen en los siguientes apartados.

### 2.4.3 Modelos de fase activa

#### 2.4.3.1 Modelo de vacancias

Actualmente es aceptado que los sitios activos de catalizadores sulfurados son cationes de molibdeno (Mo) o tungsteno (W) que tienen una vacancia de azufre, esto da lugar a que las moléculas con azufre se adsorban al catalizador eliminando el azufre y formando  $H_2S$  [22]. En la figura 2.10, se ilustra un esquema para la fase activa de  $MoS_2$ , donde se observan los sitios activos para las rutas de DSD y HID.

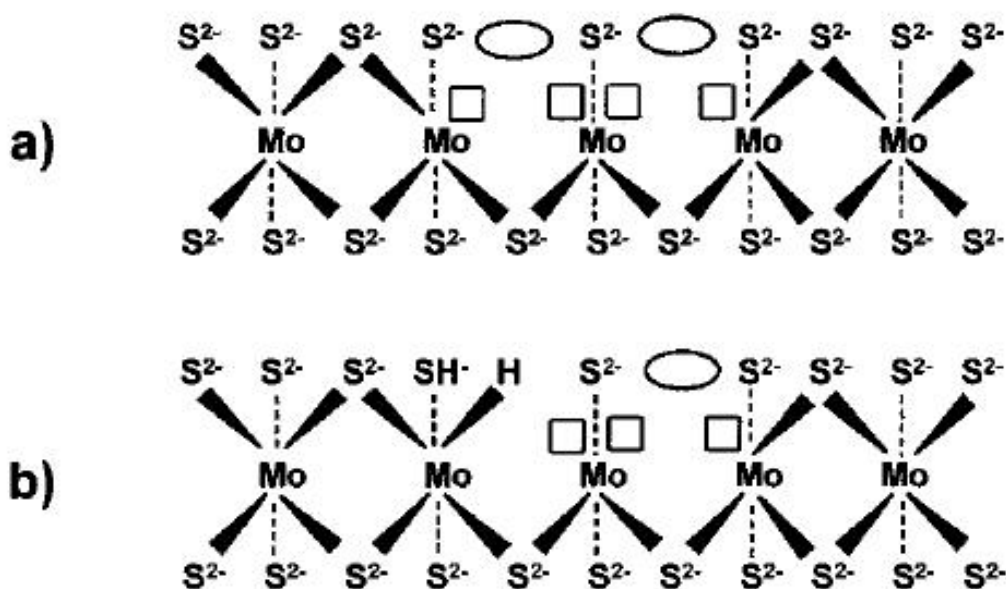


Figura 2.10. Esquema de sitios activos para (a) hidrogenólisis e (b) hidrogenación.

### 2.4.3.2 Modelo borde orilla

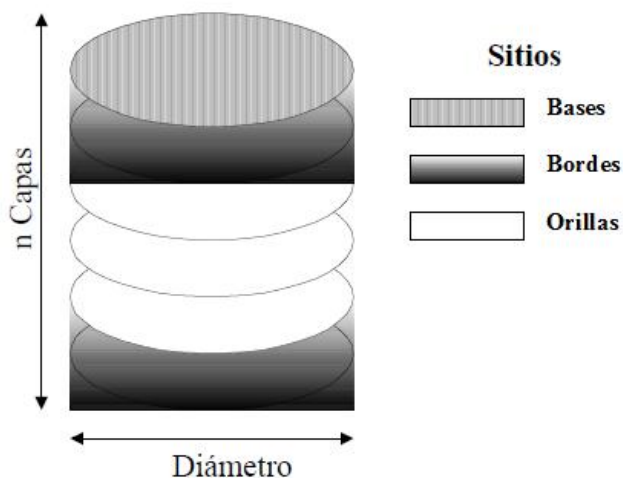


Figura 2.11. Representación del modelo borde-orilla [23].

Este modelo desarrollado por Daage y Chianelli [23], supone la existencia de dos sitios en los cristales de MoS<sub>2</sub>: sitios "rim" (borde) que se asocian a las capas superiores de los cristales y los sitios "edge" (orilla) que son las capas internas entre los bordes. Este modelo indica que la ruta de DSD se lleva a cabo en los sitios de borde y de orilla, mientras que la ruta de HID ocurre únicamente en los sitios de borde. En la figura 2.11, se muestra la representación esquemática de este modelo, en donde se observan los dos sitios en donde se lleva a cabo la reacción de HDS.

### 2.4.3.3 Modelo de la fase mixta (CoMoS)

A la fecha este es el modelo más aceptado. El modelo de vacancia fue desarrollado por Topsoe y col. [24]. Este modelo permite relacionar el efecto de la cantidad de átomos de cobalto (Co) o níquel (Ni) en la estructura de los cristales de la fase activa con el comportamiento catalítico. Los autores sugieren la formación de una fase mixta de Ni-Mo-S o Co-Mo-S.



mayor que la obtenida con el catalizador convencional bimetálico soportados en alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [26].

El catalizador Nébula está compuesto por un promotor, por presentar mejores resultados para dispersar la fase activa se utiliza níquel, dos fases activas: molibdeno (Mo) y tungsteno (W), pero a diferencia de otros catalizadores para HDS, el catalizador Nébula es másico y no contiene soporte [27].

La alta actividad catalítica que presenta el catalizador “Nébula” se puede atribuir a la formación de una nueva fase activa: Ni-Mo-W-S, cuyo comportamiento es mejor que de sus contrapartes, Ni-Mo-S y Ni-W-S [27].

El catalizador Nébula tiene aplicaciones en la industria de refinación de petróleo y sus destilados; y presenta sus grandes cualidades, pero también presenta una desventaja: el alto contenido metálico que hace que incremente considerablemente su costo [25].

Por otra parte, Lan y col. [28] sintetizaron un catalizador trimetálico NiMoW soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  promovido con nanopartículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$ , mediante el método de co-impregnación y lo evaluaron en las reacciones de HDN y HDS de dibenzotiofeno. Los resultados que obtuvieron muestran que la presencia de nanopartículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  aumenta la actividad aún más que en el catalizador Nébula, debido a la formación de estructuras cristalinas en forma de prismas trigonales y no en capas como los sulfuros de molibdeno o tungsteno. Otro factor que puede contribuir a la alta actividad es la formación de nuevos sitios debido a la adición de nanopartículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

Dalai y col. [29] también sintetizaron una serie de catalizadores trimetálicos soportados NiMoW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante el mismo método, evaluando su actividad en un aceite ligero cuyo contenido en hidrocarburos es de 11 hasta 28 átomos de carbono, con un punto de ebullición de 200 a 450 °C. En este estudio se encontró que a medida que se aumenta la concentración de fósforo aumentan los sitios activos, obteniendo los mejores resultados con el porcentaje de 1.6% en peso. Así

mismo, también observaron que la presencia de fosforo mejora significativamente la dispersión de las especies de Mo y W sobre la superficie.

Por los trabajos reportados en la literatura de catalizadores trimetálicos soportados, el objeto del presente estudio es realizar un catalizador trimetálico de NiMoW soportado en un material mesoporoso de sílice como lo es el SBA-15. Esto parte de que actualmente los estudios de catalizadores trimetálicos soportados son escasos. La mayoría de los catalizadores que se han evaluado son catalizadores másicos y a la fecha los únicos catalizadores soportados que existen son sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El catalizador NiMoW/SBA-15 es novedoso ya que no existen reportes sobre su actividad en el proceso de HDS profunda.

### 3. OBJETIVOS

#### Objetivo General

Sintetizar, caracterizar y evaluar el comportamiento catalítico de catalizadores bi- y trimetálicos: NiMo, NiW y NiMoW soportados en SBA-15, en las reacciones de HDS y HDA.

#### Objetivos particulares

- Sintetizar el soporte mesoporoso de sílice SBA-15.
- Preparar los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW, así como el catalizador trimetálico NiMoW soportado en SBA-15.
- Caracterizar el soporte y catalizadores por medio de las siguientes técnicas:
  - a) Fisisorción de nitrógeno
  - b) Difracción de rayos X de polvos (DRX) y de ángulos bajos (DRX a.b.)
  - c) Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis (DRS)
  - d) Reducción a temperatura programada (TPR)
  - e) Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)
- Evaluar el desempeño catalítico de los catalizadores sintetizados en las reacciones de:
  - a) HDS simultánea de DBT y de 4,6-DMDBT
  - b) HDS simultánea de DBT y de 4,6-DMDBT y HDA de naftaleno.
- Comparar la actividad y selectividad del catalizador trimetálico NiMoW con los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW, así como con la mezcla mecánica NiMo-NiW.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología empleada en la síntesis del soporte mesoporoso de sílice SBA-15 y de los catalizadores bi- y trimetálicos NiMo, NiW, NiMoW y NiMo-NiW desarrollados en este trabajo. Además, se muestran los fundamentos de las técnicas de caracterización utilizadas.

### 4.1 Síntesis del soporte SBA-15

La síntesis del soporte SBA-15, se realizó de acuerdo a la metodología establecida por Zhao y col. [31] con los reactivos: Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ , Aldrich) y tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich), como fuente de sílice. El procedimiento realizado se describe a continuación:

4 g de Pluronic P123 se disolvieron en 30 mL de agua destilada a temperatura ambiente y se agitaron hasta disolver completamente. Posteriormente, se adicionaron 120 mL de ácido clorhídrico (HCl, J.T.Baker) 2 M con agitación constante. La disolución obtenida se colocó dentro del autoclave, donde se adicionó TEOS con agitación constante a 35 °C durante 20 h. Pasado éste tiempo, la disolución se mantuvo sin agitación a 80 °C durante 48 h. El sólido resultante fue filtrado al vacío y lavado con agua destilada para eliminar el exceso de tensoactivo. Finalmente, el sólido fue calcinado a 550 °C durante 6 h.

Una vez sintetizado el soporte SBA-15, se prosiguió a medir su volumen de impregnación, el cual resultó ser de 2.9 mL por gramo de soporte. Posteriormente, se sintetizaron los catalizadores.



## 4.2 Síntesis de catalizadores

En la tabla 4.2, se muestran las cargas nominales empleadas para la síntesis de los catalizadores bi- y trimetálicos. Además en dicha tabla se muestra la nomenclatura que será empleada de aquí en adelante para denotar a los catalizadores sintetizados. La relación molar de fase activa:promotor que se empleó en los catalizadores fue de 2:1.

**Tabla 4.2.** Composición nominal de catalizadores.

Catalizador	% NiO	% MoO <sub>3</sub>	%WO <sub>3</sub>	Nomenclatura
NiMo/SBA-15	3	12	-	NiMo
NiMoW/SBA-15	3	6	9.7	NiMoW
NiW/SBA-15	3	-	19.3	NiW
NiMo-NiW/SBA-15	3	6	9.7	NiMo-NiW

### 4.2.1 Catalizador NiMo

Para la síntesis del catalizador de NiMo, se preparó una disolución a pH básico con los precursores nitrato de níquel (NTN, J.T. Baker), heptamolibdato de amonio (HMA, Sigma-Aldrich) y ácido cítrico. De esta solución se tomó la cantidad necesaria para impregnar un gramo de soporte mediante el método de co-impregnación incipiente.

La impregnación se realizó haciendo una solución acuosa con las sales antes mencionadas y tomando el volumen necesario para saturar los poros del sólido. Esta cantidad se fue adicionada al soporte hasta que la solución acuosa fue agregada homogéneamente sobre el soporte.

Finalmente, el catalizador fue secado durante 12 h a temperatura ambiente y calcinado a 500 °C durante 4 h.

#### **4.2.2 Catalizador NiW**

Siguiendo el procedimiento descrito para el catalizador de NiMo, fue sintetizado el catalizador de NiW. Los precursores empleados para la preparación de la disolución acuosa de este catalizador fueron: metatungstato de amonio (MTA, Fluka), NTN y ácido cítrico. La etapa de calcinación fue realizada bajo las condiciones antes descritas formándose en esta etapa  $WO_3$ .

#### **4.2.3 Catalizador NiMoW**

El catalizador trimetálico (NiMoW), fue sintetizado considerando una relación equimolar de Mo y W. Este catalizador fue preparado siguiendo el procedimiento descrito para el catalizador de NiMo. La disolución con la que se impregnó al catalizador contenía a los precursores HMA, MTA y NTN. La etapa de calcinación fue realizada bajo las condiciones antes descritas.

#### **4.2.4 Catalizador NiMo-NiW**

EL catalizador de referencia NiMo-NiW, fue sintetizado a partir de los catalizadores bimetálicos preparados anteriormente: NiMo y NiW. Para su preparación se tomaron masas iguales de cada catalizador bimetálico en estado oxidado y se realizó un mezclado mecánico pulverizando la mezcla de estos en un mortero hasta obtener una mezcla homogénea. Éste catalizador se tomó como referencia y se comparó con el catalizador trimetálico (NiMoW) sintetizado en este trabajo.

### **4.3 Caracterización de catalizadores**

El soporte SBA-15 y los catalizadores fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

- ✓ Fisisorción de nitrógeno
- ✓ Difracción de rayos X de polvos (DRX) y de ángulos bajos (DRX a.b.)
- ✓ Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis (DRS)
- ✓ Reducción a temperatura programada (TPR)
- ✓ Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- ✓ Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

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

Esta técnica se basa en la adsorción física de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196 °C) y proporciona información acerca las características texturales de los materiales utilizados: área superficial ( $S_g$ ), volumen total de poros ( $V_p$ ), área de microporos ( $S_\mu$ ), volumen de microporos ( $V_\mu$ ), diámetro de poro de adsorción ( $D_{ads}$ ) y desorción ( $D_{des}$ ).

La mayoría de las reacciones dentro del campo de la catálisis heterogénea se llevan a cabo en la superficie del catalizador, por lo que determinar sus características texturales es importante, ya que éstas pueden influir de manera notable sobre la actividad catalítica.

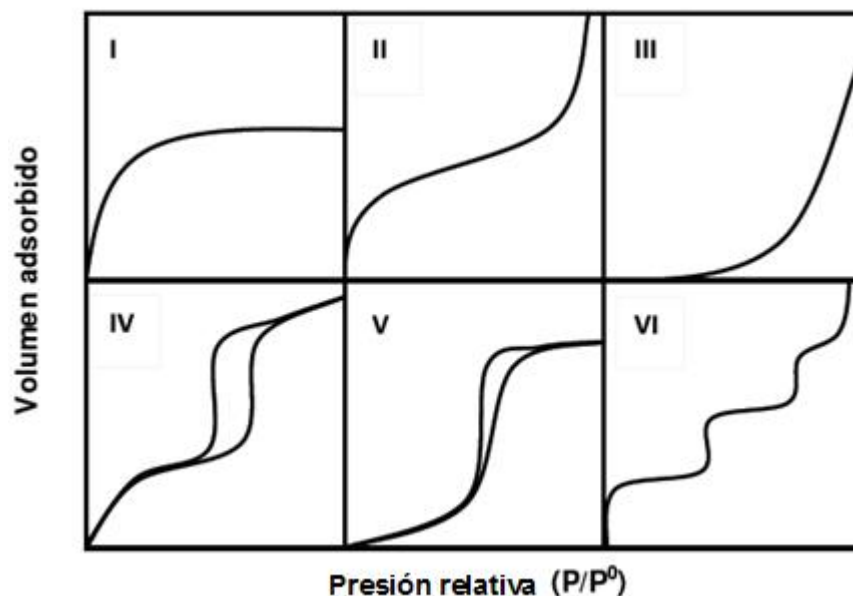
De acuerdo con la clasificación de la IUPAC [32], el tamaño de los poros presentes en materiales nanoestructurados pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Microporosos: poros con diámetro menor a 20 Å .
- Mesoporosos: poros con diámetro entre 20 y 500 Å .
- Macroporosos: poros con diámetro mayor a 500 Å .

Por otro lado, las isothermas de adsorción–desorción fueron clasificadas por Brunauer de acuerdo al tamaño de poro. En la figura 4.13, se muestra los

diferentes tipos de isothermas de adsorción clasificadas por la IUPAC en el año de 1985.

La isoterma de tipo I corresponde a materiales microporosos. Los tipos II y III corresponden a materiales macroporosos con interacciones fuertes y débiles entre el adsorbente y el adsorbato, respectivamente. Los tipos IV y V son isothermas que presentan el fenómeno de histéresis. Finalmente, el tipo VI indica la presencia de un sólido ultramicroporoso [33].



**Figura 4.13.** Tipos de isothermas de adsorción-desorción [32].

El fenómeno de histéresis es debido a la condensación del gas en los poros del sólido y al cambio de geometría en el proceso de adsorción-desorción del material. Lo anterior es lo que da lugar a que la curva de desorción presente un volumen adsorbido mayor que la curva de adsorción.

En la figura 4.14, se muestran los tipos de histéresis que presentan las isothermas de tipo IV y V [33]. El tipo H1 corresponde a materiales con poros de tamaño

uniforme y arreglo bien definido. El tipo H2 se refiere a los sólidos que no presentan uniformidad en la forma y tamaño de sus poros. El tipo H3 son los poros en forma de rendija, mientras que el tipo H4 son los poros que no presentan uniformidad en su tamaño.

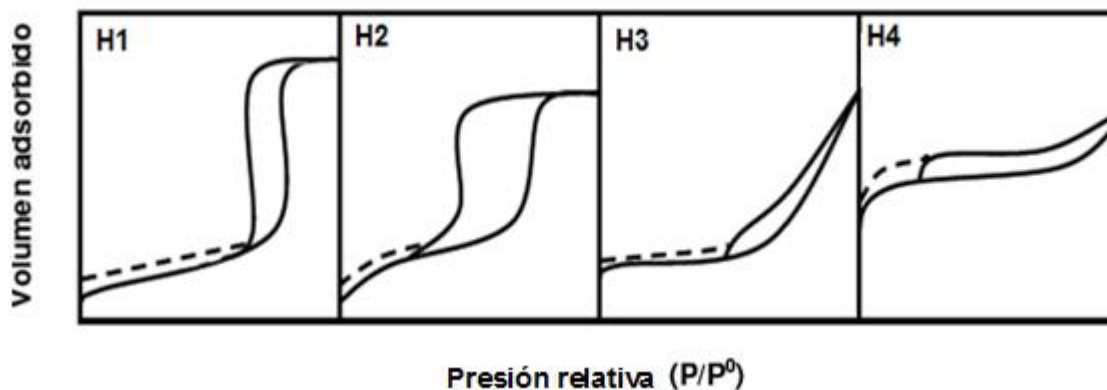


Figura 4.14. Tipos de histéresis.

El modelo matemático que se empleó para el cálculo del área superficial de los materiales fue el propuesto por Brunauer-Emmett-Teller (BET) en 1938 [34]. Ellos consideraron la adsorción que se lleva a cabo en la superficie en multicapas, por lo que el calor de adsorción en todas las capas, exceptuando la primera es igual al calor de condensación, además de que no hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

La ecuación de la isoterma de BET se muestra a continuación (ecuación 1):

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

Donde:

P = Presión del gas adsorbido

$P_0$  = Presión de saturación del adsorbato

$V_a$  = Volumen del gas adsorbido a condiciones STP

$V_m$  = Volumen de  $N_2$  adsorbido para formar la monocapa

$C = K_1/K_2$  = constante de BET, que relaciona la constante de adsorción de la formación de la primera capa adsorbida y la constante de equilibrio de licuefacción de  $N_2$  (nitrógeno gas- nitrógeno líquido).

Al construir la gráfica  $\frac{P}{V_a(P_0-P)}$  VS  $\frac{P}{P_0}$  en un intervalo de presiones relativas de 0.05 a 0.3; se obtienen los datos necesarios para la ecuación de BET. A partir de ésta ecuación se determina la pendiente (m) y la ordenada (b), relacionados con el volumen de la monocapa ( $V_m$ ) (ecuación 2), a través del cual es posible calcular el área superficial de acuerdo con la ecuación (3).

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

Donde:

$S_{\text{BET}}$  = área superficial ( $m^2/g$ )

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

$V$  = volumen molar del gas ( $N_2$ ) requerido para formar la primera monocapa (mL/g)

$\sigma$  = área que ocupa una molécula de nitrógeno adsorbida ( $16.2 \cdot 10^{-20} m^2/\text{molécula}$ )

Haciendo uso del método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), se obtuvo la distribución del diámetro de poro de adsorción y desorción, realizando la gráfica  $dV/d\log D$  vs diámetro de poro de adsorción o desorción.

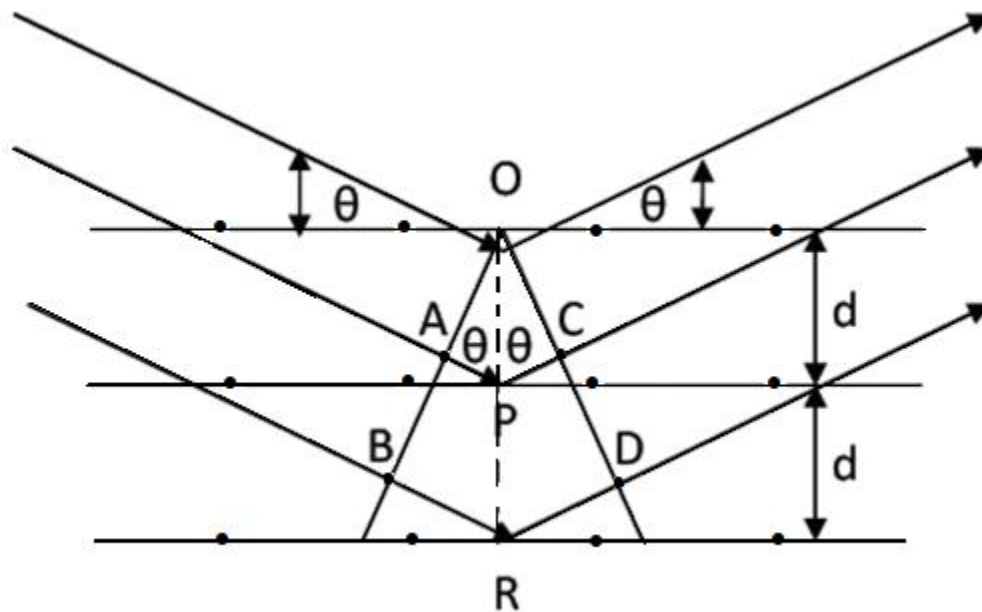
El proceso de medición para la técnica de fisisorción de  $N_2$  consta de dos pasos. El primero consiste en degasificar la muestra a  $270^\circ C$  a una presión de vacío  $<5 \mu\text{mHg}$ , removiendo así las moléculas adsorbidas que se encuentren en la muestra.

Posteriormente, se realiza la adsorción de  $N_2$  sobre la muestra. La cantidad que se adsorbe sobre la muestra se cuantifica por medio de una diferencia de presiones.

Esta técnica se realizó en el equipo ASAP 2020 de Micromeritics.

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

La técnica de DRX de polvos es útil para determinar fases cristalinas de los óxidos metálicos de Ni, Mo, W que se encuentren depositados sobre el soporte (SBA-15). Esta técnica puede detectar cristales con tamaño mayor a 50 Å.



**Figura 4.15.** Difracción de rayos X producida por un cristal [35].

El fundamento de ésta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre una superficie formando un ángulo  $\theta$ , una parte de este haz es desviado, así los fotones del haz son dispersados debido a la interacción que hay entre los electrones del cristal y como resultado da lugar a un patrón de intensidades que varía dependiendo del arreglo de los átomos del cristal. En la figura 4.15, se

muestra la técnica de difracción que sigue la ley de Bragg (ecuación 4) que se muestra a continuación con la cual se pueden calcular las distancias de los cristales [35].

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

Donde:

$n$  = es un número entero

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X

$d$  = distancia entre los planos de la red cristalina y

$\theta$  = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

A diferencia de la DRX de polvos, la técnica de DRX a.b. proporciona información acerca de la estructura porosa del soporte. Ambas técnicas se basan en el mismo principio de la ley de Bragg, la única variante entre estas dos técnicas es el intervalo de la escala  $2\theta$  en el que se realiza el barrido.

Fenelonov y col. [36] establecieron una serie de ecuaciones matemáticas con las que partiendo de la distancia interplanar ( $d_{100}$ ) es posible conocer el espesor de la pared y el parámetro de celda ( $a_0$ ) partiendo de las ecuaciones 5 y 6.

$$\delta = a_0 - D_p \quad (5). \quad y \quad a_0 = \frac{2d_{(100)}}{3} \quad (6)$$

Para la técnica de DRX se empleó el equipo SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. El barrido se ejecutó en un intervalo de  $3^\circ$  a  $80^\circ$  en la escala de  $2\theta$ , la velocidad con la que el haz incidió sobre las muestras fue de  $1^\circ (2\theta)$  min.

Para el caso de DRX a.b. se utilizó el difractómetro BRUCKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA, donde la radiación empleada para estas pruebas fue la de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ).



### 4.3.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Esta técnica proporciona información acerca de la coordinación y la dispersión de los óxidos de Mo y W presentes en los catalizadores NiMo, NiW, NiMoW y NiMo-NiW.

El fundamento de esta técnica consiste en hacer incidir un haz sobre una muestra previamente pulverizada; al incidir el haz sobre la muestra se promueve la transición electrónica por medio de un fotón en la región de longitudes de onda de 200 a 800 nm [35]. Mediante esta técnica se calcula la energía de borde ( $E_g$ ) de los óxidos correspondientes que fueron depositados sobre el soporte. El valor de  $E_g$  está relacionado directamente con la dispersión de los óxidos sobre el soporte. Para obtener el valor de la energía de borde se traza la gráfica  $[FR_{\infty}h]^2$  vs  $h$  [11].

El equipo utilizado para esta técnica fue un espectrofotómetro UV-Vis Cary 100, marca Varian, con aditamento Harrick Praying Mantis y como referencia se usó politetrafluoroetileno.

### 4.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

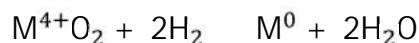
En esta técnica, el catalizador en su forma de óxido es puesto en contacto con una corriente de hidrógeno, mientras se tiene un aumento lineal de temperatura desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. A partir de los termogramas obtenidos es posible determinar la temperatura en la que se lleva a cabo la reducción de las especies oxidadas ( $MoO_3$ ,  $WO_3$  y  $NiO$ ) presentes en los catalizadores sintetizados. Las reacciones de reducción que se llevan a cabo para cada óxido son:

Para Ni:



Para Mo y W la reducción se lleva a cabo mediante dos etapas:





Donde M puede ser W o Mo.

En los termogramas se observan diferentes picos de reducción, los cuales son asociados a diferentes especies oxidadas. Durante el experimento se monitorea la composición de la mezcla, con el fin de determinar el consumo de hidrogeno total durante todo el análisis.

Por otro lado, el área bajo la curva de los termogramas se refiere al consumo de hidrogeno necesario para reducir a las especies oxidadas. El parámetro  $\alpha$  es útil para determinar el porcentaje de especies reducidas durante el experimento. El parámetro  $\alpha$  se define de acuerdo a la ecuación 7.

$$\alpha = \frac{\text{Consumo experimental de } H_2}{\text{Consumo teórico de } H_2} \times 100 \quad (7)$$

El consumo experimental de  $H_2$  se calcula mediante la integración del área bajo la curva de los termogramas para cada catalizador. El consumo teórico es de 65 mL  $H_2$ /g de catalizador.

El equipo utilizado para realizar el análisis fue Autochem II 2920 equipado con un detector de conductividad térmica de Micromeritics. La mezcla gaseosa utilizada fue de Ar/ $H_2$  (10 % vol. de  $H_2$ ) y la rapidez de calentamiento fue de 10 °C/min.

#### **4.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Esta técnica es ampliamente utilizada dentro de la microscopía electrónica debido a su alta resolución de imágenes, ya que estos microscopios utilizan más de dos haces en el plano focal usando una apertura objetiva larga.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) proporciona información que permite determinar la estructura y morfología de los materiales solidos, ya que permiten visualizar estructuras más pequeñas que los microscopios ópticos.

Por otro lado, la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), es variante de la técnica de TEM, en donde se utilizan lentes que permiten obtener imágenes con resoluciones mayores. En este trabajo la técnica de HRTEM fue empleada para determinar la morfología de las fases sulfuradas de Mo y W. El objetivo principal de realizar ésta técnica fue para determinar la longitud y apilamiento promedio que presentan los sulfuros de molibdeno y tungsteno ( $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ ).

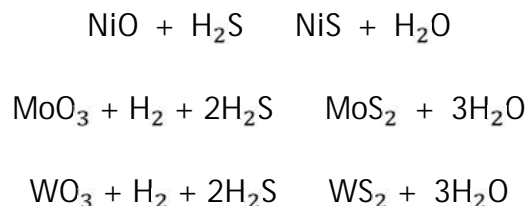
Para realizar éste análisis los catalizadores fueron sulfurados y depositados en heptano (99% de pureza, Aldrich) para evitar su oxidación. El equipo utilizado para éste análisis fue un microscopio electrónico HRTEM 2010 JEOL a 200 kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

#### 4.4 Evaluación de la actividad catalítica

Antes de evaluar los catalizadores bi- y trimetálicos en la reacciones de HDS y HDA, éstos fueron activados mediante el siguiente procedimiento:

0.15 g de catalizador se depositaron en un reactor de forma de "U". La corriente de  $\text{N}_2$  a un flujo de 20 mL/min fue puesta en contacto con el catalizador en su forma oxidada, mientras se alcanzó la temperatura de 150 °C. Posteriormente, se hizo pasar una corriente de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (15 % en vol. de  $\text{H}_2\text{S}$ ) a un flujo de 15 mL/min durante 4 h a una temperatura de 400 °C. Pasado este tiempo y al disminuir la temperatura hasta 150 °C, nuevamente se suministró el flujo de  $\text{N}_2$ .

Las reacciones para  $\text{NiO}$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$  que tienen lugar en esta etapa se muestran a continuación:



Para realizar las pruebas de actividad catalítica se realizaron dos series de reacciones para cada catalizador:

1. En la primera serie de reacciones se utilizó una solución con 1300 ppm de azufre para dibenzotiofeno (DBT) y 500 ppm de azufre para 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en n-hexadecano como disolvente.
2. En la segunda serie de reacciones se emplearon las mismas concentraciones de DBT y 4,6-DMDBT que en la primera serie en presencia del 3 % en peso de naftaleno. De igual manera se utilizó n-hexadecano como disolvente.

Posteriormente a la activación, el catalizador sulfurado fue depositado en un reactor por lotes junto con 40 mL de la solución de DBT y 4,6-DMDBT correspondiente a cada serie.

El reactor fue presurizado con H<sub>2</sub> a 700 Psi y la reacción se llevó a cabo a 300 °C con agitación constante durante 8 h. Durante el transcurso de la reacción cada hora fue tomada una muestra de solución, esto con el fin de identificar los productos obtenidos mediante cromatografía de gases.

Las muestras recolectadas a cada hora fueron analizadas en el equipo Aligent 6890 con inyección automática y columna capilar HP-1, con un detector de FID. Con la información que brinda el cromatografo se construyeron gráficas de porcentaje de consumo de reactivo (DBT o 4,6-DMDBT) con respecto al tiempo, así como las distribuciones de productos obtenidos, esto con la finalidad de analizar la actividad y selectividad de catalizadores preparados.

## 5. RESULTADOS

En éste capítulo se muestran los resultados obtenidos de las técnicas empleadas para caracterizar el soporte de sílice SBA-15 y los catalizadores sintetizados y la discusión de estos.

### 5.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

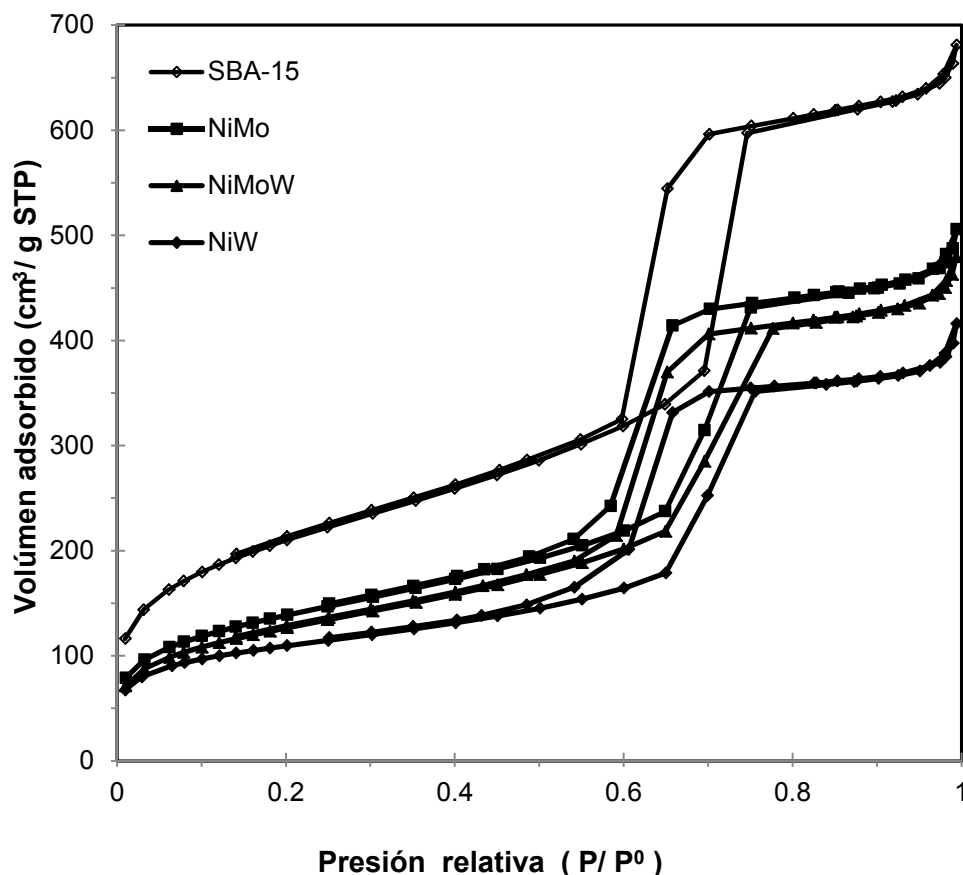
Mediante esta técnica se obtuvieron las características texturales del soporte SBA-15, así como de los catalizadores NiMo, NiMoW, NiW y NiMo-NiW: área superficial ( $S_g$ ), área de microporos ( $S_\mu$ ), volumen total de poros ( $V_p$ ), volumen de microporos ( $V_\mu$ ), diámetro de poro de adsorción ( $D_{ads}$ ) y desorción ( $D_{des}$ ). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.3.

En la figura 5.16, se muestran las isotermas de adsorción-desorción del soporte SBA-15 y de los catalizadores bi- y trimetálicos. Las isotermas de adsorción-desorción para el soporte y los catalizadores corresponden al tipo IV, relacionado con materiales mesoporosos y tipo de histéresis H1, correspondiente a poros uniformes cilíndricos [32].

Se aprecia que debido a la incorporación de las especies metálicas, la isoterma de adsorción-desorción de los catalizadores presenta un descenso en el volumen de nitrógeno adsorbido a lo largo de todo el intervalo de presión relativa, en comparación con el volumen adsorbido de nitrógeno obtenido para el soporte de sílice SBA-15. Sin embargo, la forma de la isoterma de adsorción-desorción se mantiene tras la incorporación de los óxidos metálicos al soporte.

Para el caso de la isoterma de adsorción-desorción del catalizador trimetálico, se nota que ésta se encuentra en valores intermedios de volumen adsorbido de nitrógeno en comparación con las isotermas de los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW. Lo anterior puede ser atribuido a que el catalizador NiMoW fue sintetizado

con carga intermedia de óxidos de Mo y W (15.7 %), en comparación con la carga empleada en la síntesis de los catalizadores NiMo y NiW (12.0 y 19.3 %).



**Figura 5.16.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para el soporte y catalizadores.

Por otro lado, la isoterma del catalizador trimetálico NiMo-NiW presenta la disminución en el volumen adsorbido de N<sub>2</sub> en comparación con la isoterma del soporte de partida. Con lo anterior, se puede establecer que este catalizador presenta diferentes características en comparación con las obtenidas para el catalizador NiMoW.

En la tabla 5.3, se observa que el soporte mesoporoso SBA-15, presenta características texturales similares a las reportadas en la literatura [19]. También, en ésta tabla se nota que las propiedades texturales del soporte de partida

SBA-15 ( $S_g$ ,  $V_p$  y  $V_\mu$ ), disminuyen cuando son incorporados los óxidos de molibdeno, tungsteno y níquel. Esta disminución puede ser atribuida que al depositar los óxidos sobre la superficie del soporte, estos provocan un ligero taponamiento de los poros, provocando disminución en estas características texturales y en el tamaño del diámetro de poro de adsorción y desorción ( $D_{ads}$  y  $D_{des}$ ), siendo ésta disminución mayor para el catalizador de NiW, sintetizado con la mayor carga nominal (19.3 % de  $WO_3$ ).

Tras la incorporación de los óxidos metálicos sobre el soporte SBA-15, el arreglo hexagonal de poros característico de este material mesoporoso fue conservado en todos los casos. Con base en lo anterior, se puede establecer que la deposición de óxidos no altera la estructura primaria del soporte de partida [37].

**Tabla 5.3.** Propiedades texturales del soporte SBA-15 y catalizadores.

<b>Material</b>	<b><math>S_{BET}</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b><math>S_\mu</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b><math>V_P</math> (<math>cm^3/g</math>)</b>	<b><math>V_\mu</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>
SBA-15	758	85	0.99	0.02	76	56
NiMo	500	58	0.72	0.02	70	57
NiMoW	434	76	0.63	0.03	65	60
NiW	387	108	0.59	0.05	65	62
NiMo-NiW	431	124	0.62	0.05	70	60

En el caso particular del catalizador trimetálico NiMoW, se nota que los valores de las propiedades texturales tienden a estar en valores intermedios con respecto a las características de los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW. En contraste, el valor de área superficial específica y de volumen de poro del catalizador NiMo-NiW resultaron ser los más bajos de esta serie de catalizadores.

En las figuras 5.17 y 5.18, se muestran las distribuciones de diámetro de poro de adsorción y desorción para el soporte SBA-15 y los catalizadores de Mo y W

synthesized. It is observed in both figures that the incorporation of the metallic species to the support, does not substantially affect the average size of the pores present in the catalysts.

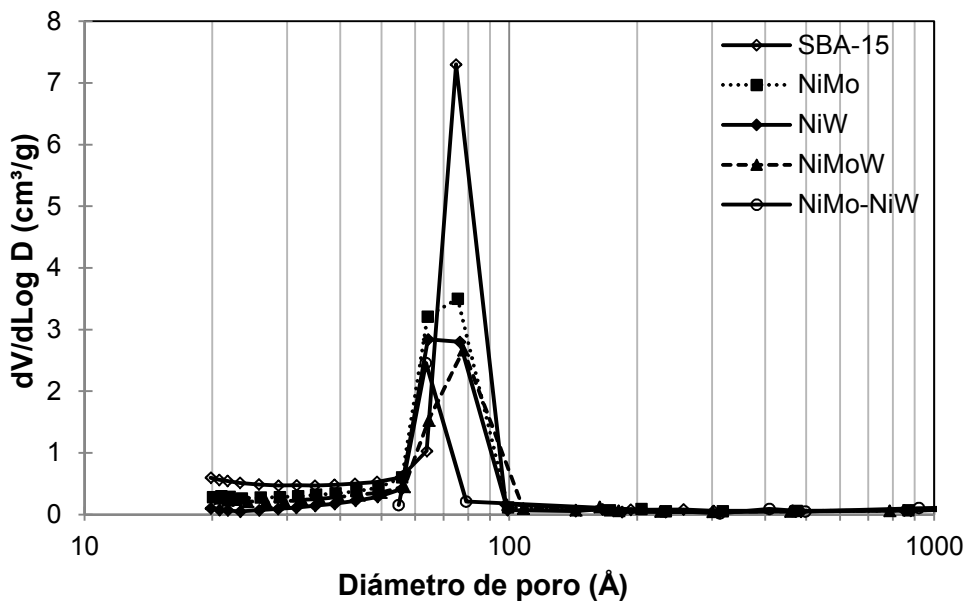


Figure 5.17. Distribution of pore diameter of adsorption of the support and catalysts.

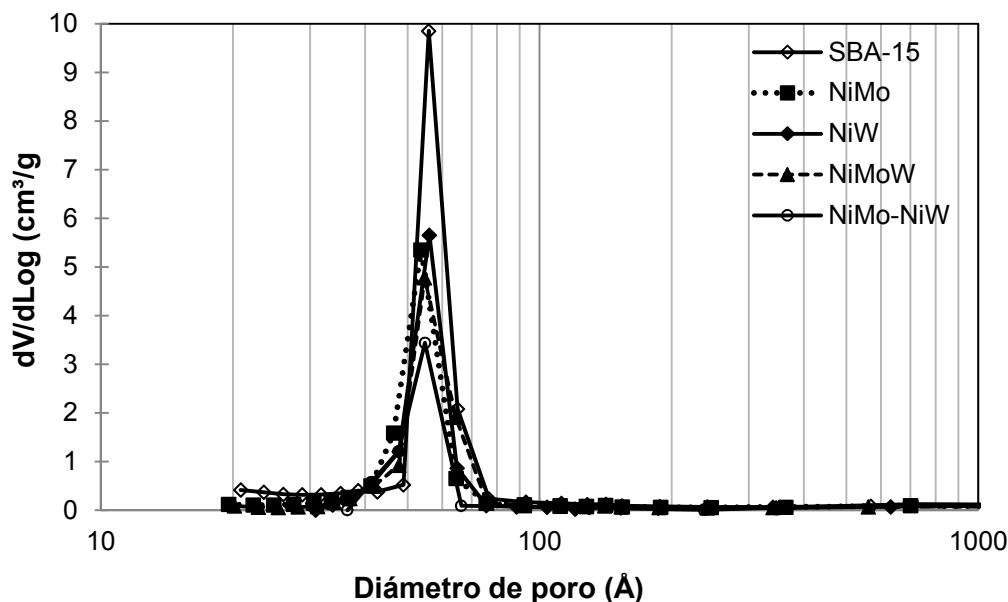


Figure 5.18. Distribution of pore diameter of desorption of the support and catalysts.



Además, se observa que estos materiales presentan distribuciones de tamaño de poros homogéneas y bastante uniformes, es decir, los poros presentes tienen tamaños entre 60-90 Å, para el caso del  $D_{ads}$

## 5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión, se confirmó que el soporte SBA-15 presenta arreglo hexagonal de poros. En la micrografía de la figura 5.19, se muestra el ordenamiento de poros bidimensional presente en el soporte de sílice sintetizado.

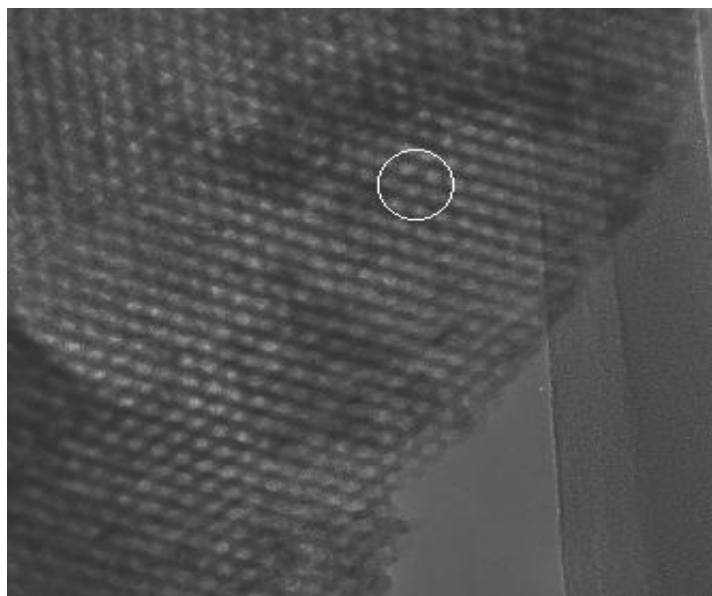


Figura 5.19. Micrografía del soporte SBA-15.

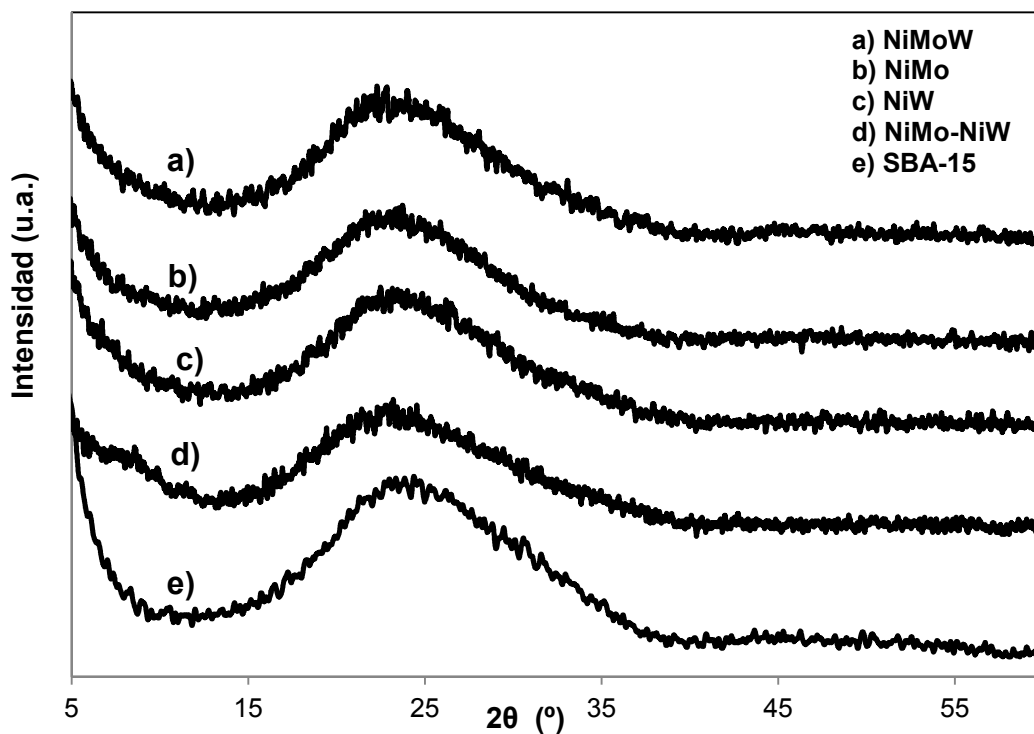
## 5.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Mediante la técnica de difracción de rayos X, se caracterizaron los catalizadores NiMo, NiMoW, NiW y NiMo-NiW en estado oxidado. Esta técnica fue empleada con el objetivo de determinar si las especies metálicas de Mo, W y Ni que fueron

depositas sobre el soporte de sílice, fueron dispersadas adecuadamente sobre la superficie.

En la figura 5.20, se muestran los difractogramas para todos los catalizadores sintetizados en este trabajo. En dicha figura, es posible notar que en los difractogramas de los catalizadores no hay señales, que puedan ser atribuidas a la formación de fases cristalinas de alguno de los óxidos de Mo(W) o Ni, con tamaño superior a 50 Å.

Con base en los resultados de DRX de polvos, se puede establecer que el método de co-impregnación incipiente utilizado para la síntesis del catalizador trimetálico NiMoW y los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW, fue útil para dispersar las especies de MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> y NiO, evitando así, la formación de aglomerados de estas especies oxidadas sobre la superficie del soporte SBA-15.



**Figura 5.20.** Difractogramas de rayos X obtenidos para el soporte y catalizadores.

#### 5.4 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)

El soporte mesoporoso SBA-15 y los catalizadores de Mo o W promovidos con Ni fueron caracterizados mediante ésta técnica para determinar la morfología y estructura de los poros presentes en los catalizadores sintetizados.

En la figura 5.21, se muestran los difractogramas de rayos X de ángulos bajos obtenidos para el soporte y los catalizadores. Se puede observar en el gráfico tres reflexiones correspondientes a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0). Estos planos se encuentran relacionados con el arreglo hexagonal de poros.

Los difractogramas de rayos X de ángulos bajos de los catalizadores NiMo, NiW y NiMoW muestran las tres reflexiones características del arreglo hexagonal. Lo anterior indica que el arreglo hexagonal de poros no fue afectado tras la incorporación de los óxidos metálicos al soporte de partida.

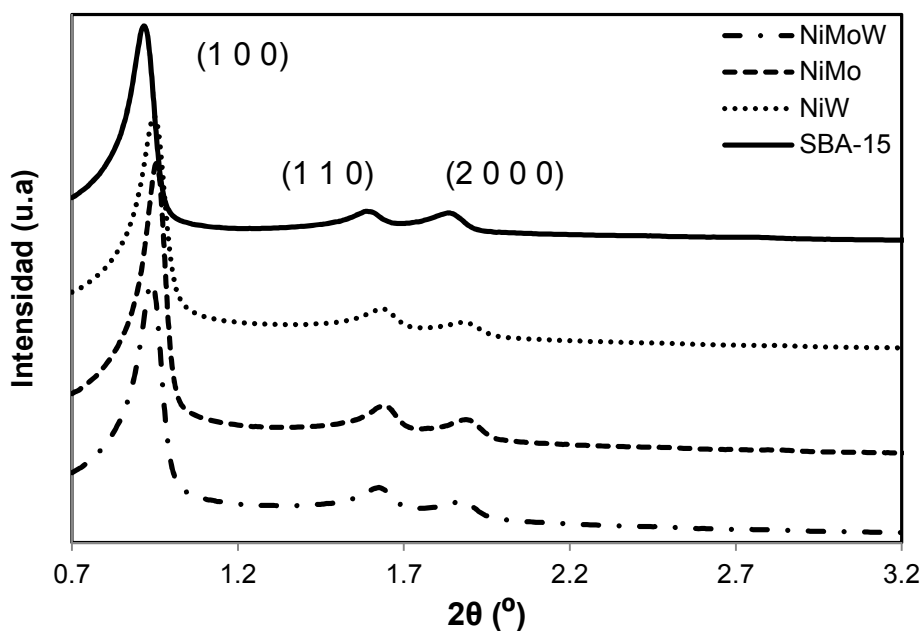


Figura 5.21. DRX de ángulos bajos del soporte y catalizadores.

Mediante la combinación de las técnicas de fisorción de nitrógeno y DRX a.b., es posible determinar el valor del espesor de pared de los poros ( $\delta$ ). Para ello, es utilizado el valor de diámetro de poro de adsorción ( $D_{ads}$ ) y el parámetro de celda ( $a_0$ ). En la tabla 5.4, se muestran los valores del parámetro de celda y espesor de pared calculados para el soporte de sílice y los catalizadores utilizando las ecuaciones 5 y 6, mostradas en la sección 4.3.2.

**Tabla 5.4.** Valores de parámetro de celda y espesor de pared del soporte SBA-15 y catalizadores preparados.

<b>Material</b>	<b>2<math>\theta</math></b> ( $^{\circ}$ )	<b>d<sub>100</sub></b> ( $\text{Å}$ )	<b>a<sub>0</sub></b> ( $\text{Å}$ )	<b>D<sub>ads</sub></b> ( $\text{Å}$ )	<b><math>\delta</math></b> ( $\text{Å}$ )
SBA-15	0.92	95.9	111	76	35
NiMo	0.95	92.9	107	70	37
NiMoW	0.94	93.9	108	65	43
NiW	0.95	92.9	107	65	42

El soporte de sílice SBA-15 presentó valores de 111 y 35  $\text{Å}$  de parámetro de celda y espesor de pared, respectivamente. Se observa que después de incorporar las especies metálicas en el soporte para la síntesis de los catalizadores, el parámetro de celda (107-108  $\text{Å}$ ) y el diámetro de poro de adsorción (65-70  $\text{Å}$ ) disminuyen para todos los catalizadores. Lo anterior, repercute en aumento del valor del espesor de la pared, siendo éste efecto mayor para los catalizadores sintetizados con W, que presentaron valores de espesor de pared mayores a 40  $\text{Å}$ .

### 5.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

La técnica de espectroscopía de reflectancia difusa, brinda información acerca de la dispersión de las especies metálicas que fueron depositadas sobre el soporte

SBA-15. En la figura 5.22, se muestran los espectros de reflectancia difusa obtenidos para todos los catalizadores preparados.

En este gráfico, se muestra que la intensidad de los espectros aumenta conforme es más alta la carga nominal en óxido de tungsteno incorporado al catalizador. Esto es, el catalizador de W es el que presentó la mayor intensidad en el gráfico. En contraste, el catalizador NiMo resultó ser el que presentó la menor intensidad en el rango de UV-Vis

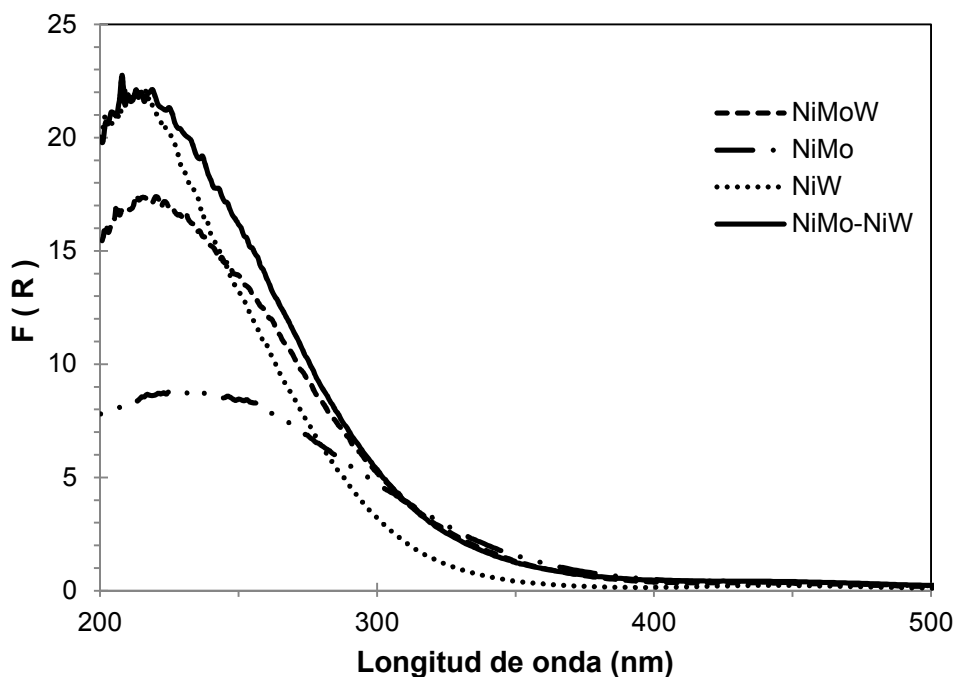


Figura 5.22. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores.

Por su parte, la intensidad del espectro del catalizador trimetálico resultó ser intermedia en comparación con la obtenida para los catalizadores bimetálicos. En contraste, la mezcla mecánica NiMo-NiW, presentó un espectro con intensidad similar a la obtenida para el catalizador NiW, sin embargo, el borde de absorción de este espectro resultó estar ubicado en un valor mayor de longitud de onda.

A partir de los espectros es posible determinar la proporción en la que las especies metálicas se encuentran en cada catalizador. Especies de molibdeno

tetraédrico absorben en un longitudes de onda entre 250- 280 nm. Mientras, que la especie de molibdeno octaédrico absorbe en el intervalo de 300 a 330 nm. Ambos tipos de molibdeno absorben entre 220 y 240 nm [38]. Por otra parte, la especie de tungsteno octaédrico se absorbe entre 250 y 340 nm, mientras que la especie en coordinación tetraédrica se absorbe en 210-240.

Con los valores de longitud de onda que proporcionan los espectros de reflectancia difusa (figura 5.22), fue posible determinar el valor de energía de borde de absorción ( $E_g$ ). Para la misma especie metálica, a mayor valor de energía de borde, mayor será la dispersión de las especies depositas sobre la superficie del soporte SBA-15.

Los cálculos para determinar el valor de energía de borde ( $E_g$ ), se muestran en la sección 8.3.

En la tabla 5.5, se registran los valores de energía de borde calculados para cada catalizador. Se observa que el valor de energía de borde para los catalizadores aumenta con respecto al porcentaje de óxido de W presente en cada catalizador.

Por otro lado, los catalizadores trimetálicos NiMoW y NiMo-NiW presentaron valores intermedios y similares de  $E_g$  con respecto a los valores de energía de borde obtenidos para los catalizadores bimetálicos.

**Tabla 5.5.** Energía de borde para catalizadores.

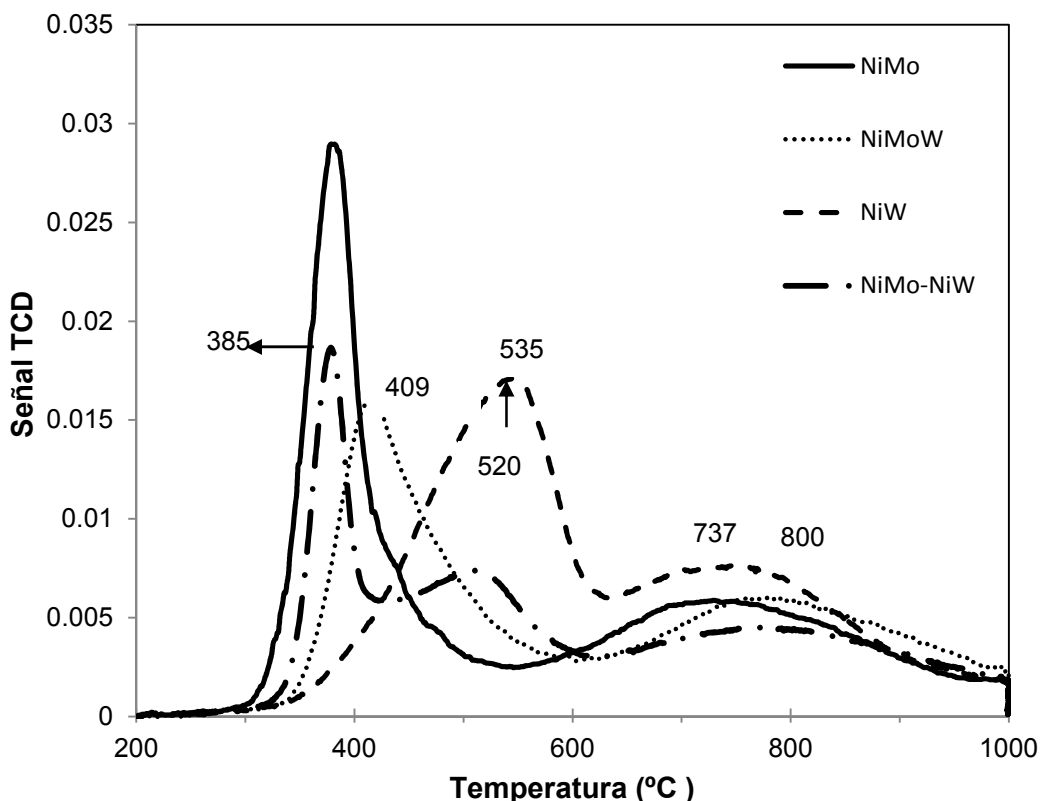
Catalizador	$E_g$ (eV)	%NiO	% MoO <sub>3</sub>	%W <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
NiMo	3.4	3	12	-
NiMoW	3.8	3	6	9.7
NiW	4.1	3	-	19.3
NiMo-NiW	3.9	3	6	9.7

### 5.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada, es una prueba que permite determinar el intervalo de temperatura a la cual las especies oxidadas de molibdeno, tungsteno y níquel se reducen en presencia de hidrógeno. A mayor temperatura de reducción se puede atribuir que existe mayor interacción entre el soporte y la fase activa. Se observa que a cada termograma hay diferentes picos de reducción que se encuentran en el intervalo de temperatura de 300-1000 °C. Los picos de reducción a temperaturas bajas ( $T < 650$  °C) indican la presencia de especies de  $\text{Mo}^{6+}$  ( $\text{W}^{6+}$ ) en coordinación octaédrica, que son fáciles de reducir debido a la interacción débil con el soporte.

Las especies que se reducen a mayor temperatura (650-1000 °C) son especies tetraédricas de  $\text{Mo}^{6+}$  ( $\text{W}^{6+}$ ) que se encuentran en interacción fuerte con el soporte.

Todos los catalizadores de Mo o W promovidos con Ni, fueron caracterizados mediante esta técnica. En la figura 5.23, se muestran los termogramas de reducción para los catalizadores sintetizados. En cada termograma es posible observar diferentes picos de reducción, estos picos pueden ser asociados a la etapa de reducción de alguna especie oxidada de Mo, W o Ni, presente en el catalizador.



**Figura 5.23.** Termogramas de reducción a temperatura programada de los catalizadores.

En la tabla 5.6, se enlistan en dos intervalos de temperatura (200–650 °C y 650–1000 °C), la cantidad de picos de reducción y la temperatura en la cual aparecen estos picos en los termogramas de la figura 5.23.

En la tabla antes mencionada, se observa que los catalizadores sintetizados por medio de co-impregnación incipiente muestran un pico de reducción antes de 650 °C, relacionado con la primera etapa de reducción de las especies octaédricas de  $\text{Mo}^{6+}$  o  $\text{W}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  o  $\text{W}^{4+}$ , respectivamente. En contraste, el catalizador trimetálico NiMo-NiW, presentó dos picos de reducción en las temperaturas de 385 y 520 °C, los cuales pueden ser atribuidos a la reducción del  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$ .



En la tabla 5.6, se aprecia que el pico de reducción para el catalizador trimetálico NiMoW se encuentra en un valor intermedio a los obtenidos para los catalizadores bimetálicos de NiMo y NiW. El catalizador trimetálico muestra un pico de reducción bien definido a una temperatura de 410 °C.

En general, todos los catalizadores muestran un segundo pico de reducción en el intervalo de temperaturas de 650 a 1000 °C. Este pico de reducción es asociado a la segunda etapa de reducción de las especies octaédricas de  $\text{Mo}^{4+}$  o  $\text{W}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$  o  $\text{W}^0$ . También, en este intervalo de temperatura se lleva a cabo la primera etapa de reducción de las especies tetraédricas de  $\text{Mo}^{6+}$  o  $\text{W}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  o  $\text{W}^{4+}$ , respectivamente.

**Tabla 5.6.** Temperaturas y picos de reducción de los catalizadores.

Catalizador	Temperatura de reducción (°C)
NiMo	378, 737
NiMoW	410, 773
NiW	535, 730
NiMo-NiW	360, 425, 777

Para completar el análisis de esta técnica, se calculó el consumo de  $\text{H}_2$  total, que se requiere para reducir todas las especies metálicas oxidadas presentes en cada catalizador. El consumo de  $\text{H}_2$  teórico requerido para reducir todas las especies oxidadas de Mo, W y Ni presentes en los catalizadores sintetizados fue de 65 mL/g. En la sección 8.2, se muestra el cálculo correspondiente para determinar el grado de reducción ( $\alpha$ ), enlistado en la tabla 5.7. El parámetro  $\alpha$ , fue calculado a partir de la ecuación 6, de la sección 4.3.4.

A continuación, se muestra en la tabla 5.7 los consumos de hidrógeno obtenidos para catalizadores caracterizados: total y de dos intervalos de temperatura (200–

650 °C y 650–1000 °C). Estos intervalos fueron establecidos para determinar la cantidad de especies octaédricas y tetraédricas que fueron reducidas en presencia de hidrógeno, para cada catalizador. Se observa que los catalizadores bimetalicos con base en Mo y W, presentan valores similares de consumo de hidrógeno tanto en el consumo parcial como en el total. Por su parte el catalizador trimetalico NiMoW, fue el que presentó el menor consumo de hidrógeno total, de esta serie de catalizadores.

**Tabla 5.7.** Consumo de hidrógeno y grado de reducción de los catalizadores.

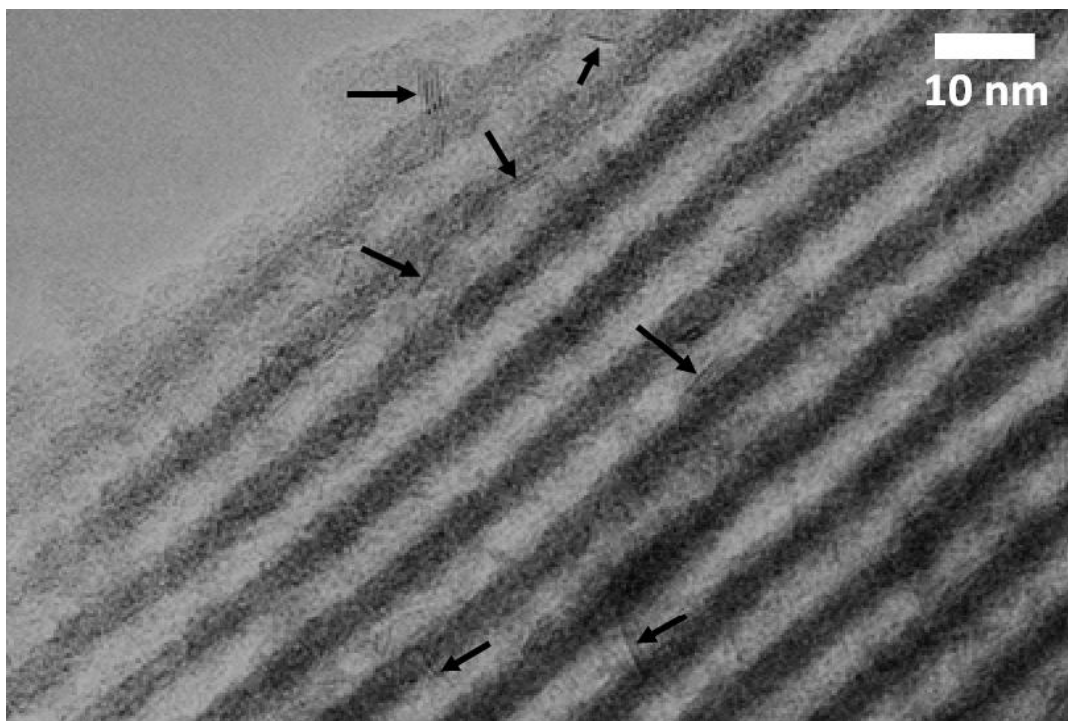
Catalizador	Consumo parcial de H <sub>2</sub> 200-650 °C	Consumo parcial de H <sub>2</sub> 650-1000 °C	Consumo Total de H <sub>2</sub>	Grado de Reducción ( $\alpha$ )
	(mL/g)	(mL/g)		(%)
NiMo	37.7	23.3	61.0	0.94
NiMoW	31.4	26.7	58.1	0.89
NiW	37.2	24.0	61.1	0.94
NiMo-NiW	35.4	24.8	60.3	0.93

El grado de reducción se calculó usando el consumo teórico de H<sub>2</sub> (65 ml/g).

En la tabla anterior, también se muestra en porcentaje el grado de reducción ( $\alpha$ ) de especies oxidadas presentes en cada catalizador calculado con base en el consumo de H<sub>2</sub> teórico. El parámetro  $\alpha$ , se encuentra relacionado con la cantidad de especies de Mo, W y Ni en estado oxidado que fueron reducidas en esta prueba. Los catalizadores NiMo, NiW y NiMo-NiW fueron los catalizadores que se redujeron en mayor proporción, mientras que el catalizador NiMoW presentó menor porcentaje de especies reducibles.

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

En las figuras 5.24-5.26, se muestran las micrografías de los catalizadores NiMo, NiMoW y NiW en estado sulfurado, que fueron obtenidos mediante HRTEM. Con base en los resultados de ésta técnica, se corroboró que la fase activa se encuentra constituida por  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ , dependiendo del catalizador analizado. Los sulfuros en las micrografías son indicados con flechas.



**Figura 5.24.** Micrografía de HRTEM para el catalizador NiMo.



**Figura 5.25.** Micrografía de HRTEM para el catalizador NiMoW.



**Figura 5.26.** Micrografía de HRTEM para el catalizador NiW.

Mediante, las micrografías obtenidas vía HRTEM, se caracterizaron los sulfuros de Mo y W, con base en su longitud y apilamiento. Para estos dos parámetros, se construyeron distribuciones de tamaño y apilamiento. Dichas distribuciones se muestran en las graficas 5.27 y 5.28, para los catalizadores NiMo, NiMoW y NiW.

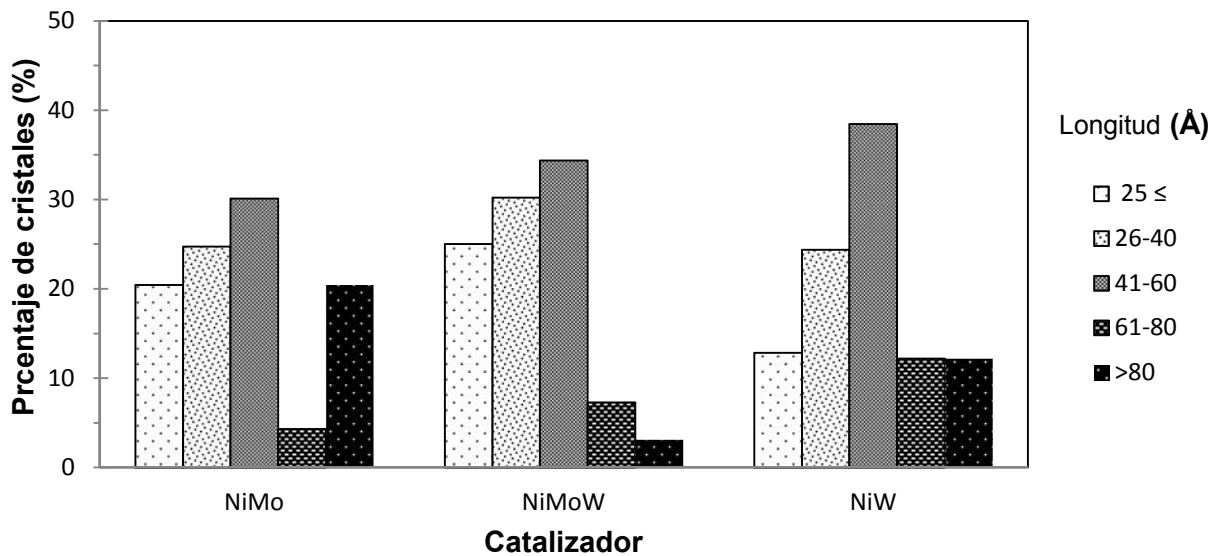


Figura 5.27. Distribución de longitud de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>.

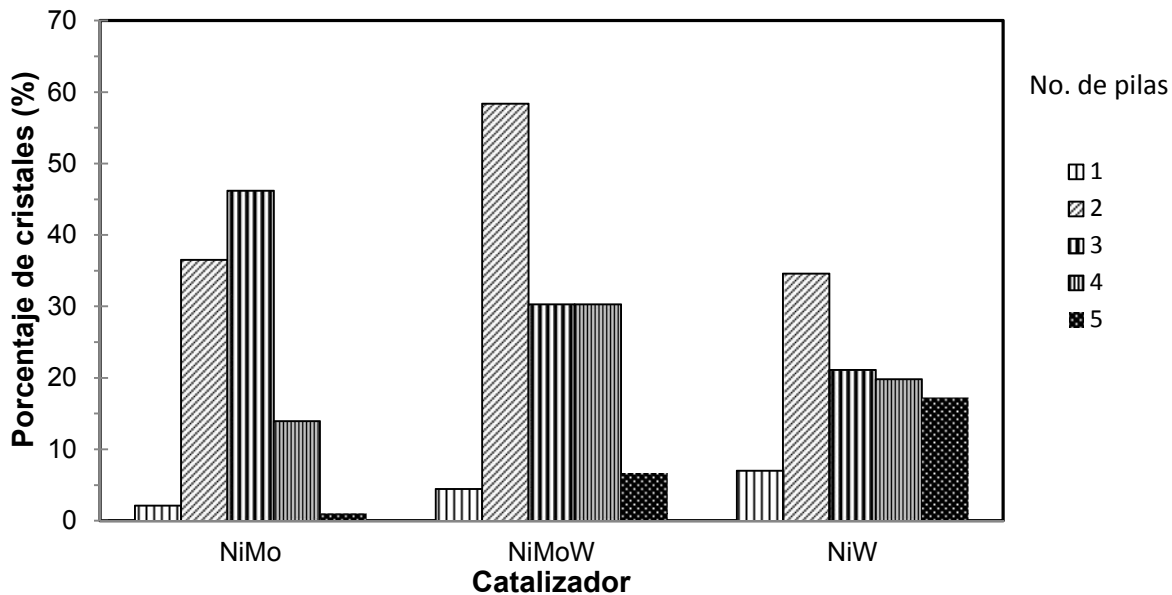


Figura 5.28. Distribución de apilamiento de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>.

En la tabla 5.8, se muestran los valores promedio de apilamiento y longitud de los cristales de sulfuros de molibdeno y tungsteno obtenidos a partir de los gráficos 5.27 y 5.28.

**Tabla 5.8.** Promedio de tamaño y de número de pilas de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>.

<b>Catalizador</b>	<b>Longitud (Å)</b>	<b>Número de Pilas</b>
NiMo	59.6	2.8
NiMoW	34.5	2.4
NiW	47.4	3.2

El catalizador de NiMo presenta un valor promedio de apilamiento 2.8 y longitud 59.6 Å. Mientras que para el catalizador de NiW el valor promedio de apilamiento fue 2.4 y de longitud 47.4 Å.

Por último, el catalizador trimetálico NiMoW, resultó tener los sulfuros de molibdeno y tungsteno más dispersos, es decir, los sulfuros con menor apilamiento (2.4) y longitud (34.5 Å), esto puede deberse a la formación de una nueva fase sulfurada Ni-Mo-W-S.

De ésta técnica se puede destacar que el catalizador de NiMo presenta los sulfuros de mayor tamaño, mientras que los sulfuros presentes en el catalizador NiW, resultaron ser los más apilados. Este apilamiento puede relacionarse con la alta capacidad de hidrogenar de este catalizador en la reacción de HDS y HDA.

### 5.8 Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores sintetizados de NiMo, NiMoW, NiW y NiMo-NiW, fueron evaluados en la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT, sin y con naftaleno: HDS y HDS+HDA.

### 5.8.1 Reacción de HDS

En ésta sección, se muestran los resultados de actividad obtenidos en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT en ausencia de naftaleno.

**Tabla 5.9.** Porcentajes de conversión obtenidos en la reacción de HDS simultánea.

Catalizador	Conversión (%)		Conversión (%)	
	DBT		4,6-DMDBT	
	4 h	8 h	4 h	8 h
NiMo	46	81	33	71
NiMoW	51	88	35	77
NiW	46	85	26	68
NiMo-NiW	43	83	30	70

En la tabla 5.9, se muestran los porcentajes de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, obtenidos para los catalizadores de Mo/W a 4 y 8 h de reacción. Se observa que el catalizador trimetálico NiMoW resultó ser el más activo de esta serie de catalizadores en la reacción de HDS simultánea, ya que con éste se obtuvo el mayor porcentaje de conversión para ambos compuestos azufrados DBT (88 %) y 4,6-DMDBT (77 %).

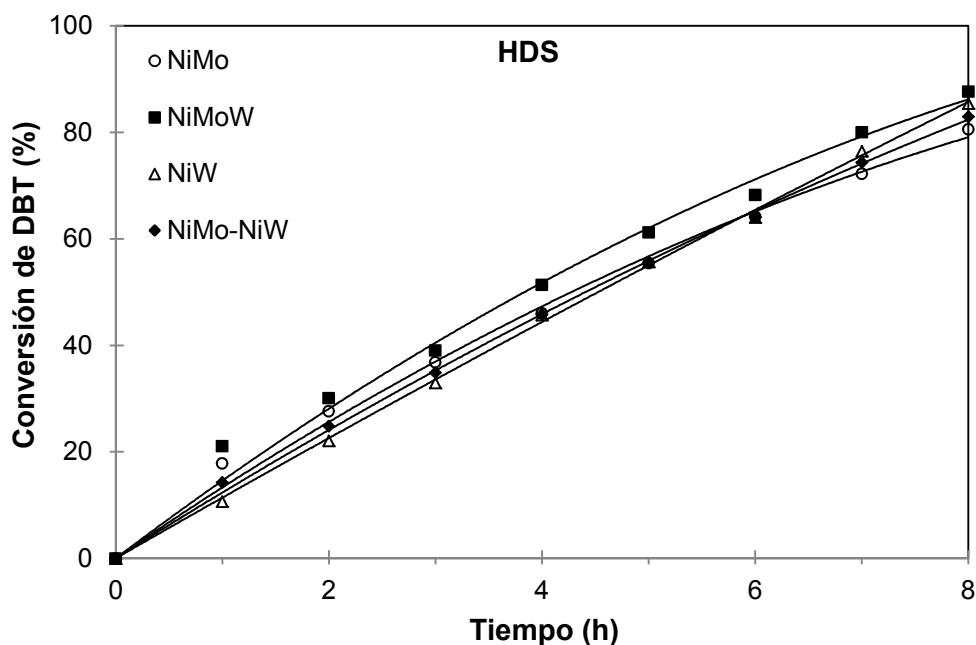
Para el caso de DBT el orden en el que aumenta el porcentaje de conversión para 8 h de reacción, se presenta a continuación: NiMo (81) < NiMo-NiW (83) < NiW (85) < NiMoW (88) a 8 horas de reacción.

Mientras que para la molécula de 4,6-DMDBT, el orden creciente del porcentaje de conversión al término de la reacción, fue la siguiente: NiW (68) < NiMo-NiW (70) < NiMo (71) < NiMoW (77); siendo éste último el que mayor actividad catalítica presentó para ambas moléculas azufradas.

Este resultado concuerda con lo obtenido en la técnica de HRTEM, en donde el catalizador trimetálico NiMoW, resultó ser el catalizador con los sulfuros más dispersos de esta serie de catalizadores, es decir, con el menor apilamiento y longitud (2.4 y 34.5 Å).

Se observa que a 8 h de reacción, la conversión obtenida para la molécula DBT (83 %) con el catalizador de NiMo-NiW, corresponde a un valor promedio de conversión, en relación a las conversiones obtenidas por separado con los catalizadores bimetálicos de NiMo y NiW (81 y 85 %).

Misma tendencia se obtuvo para la molécula de 4,6-DMDBT, en donde con el catalizador NiMo-NiW se obtuvo 70 % de conversión, mientras que con los catalizadores NiMo y NiW se obtuvo 71 y 68 %, respectivamente.

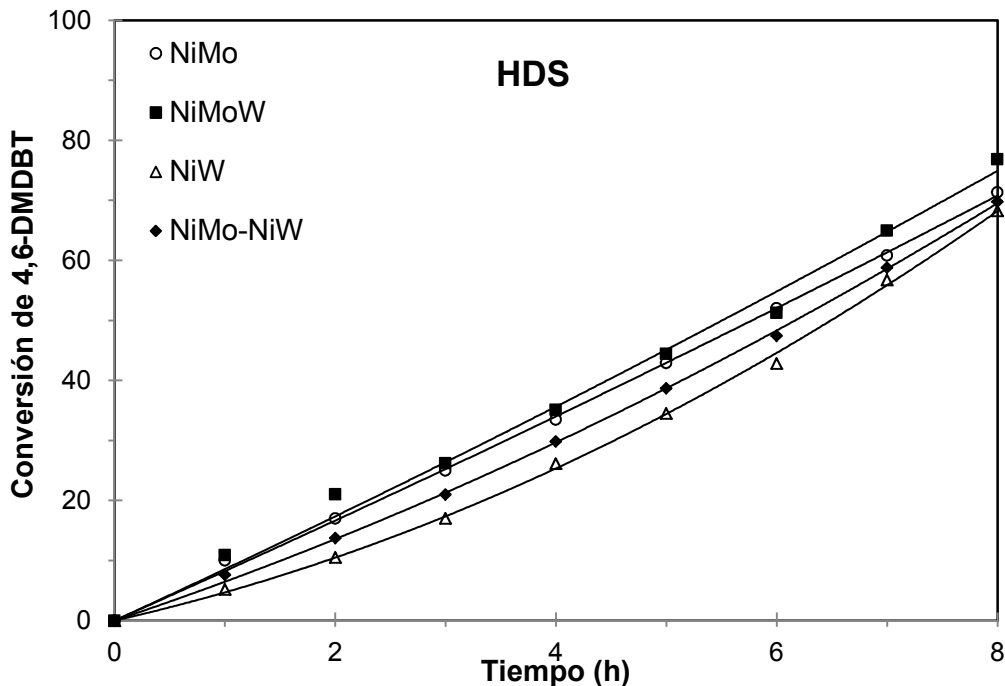


**Figura 5.29.** Conversión de DBT obtenida con diferentes catalizadores en la reacción de HDS simultánea.

Es de notar que la conversión de ambas moléculas (DBT y 4,6-DMDBT) para el catalizador trimetálico NiMoW fue mayor en comparación con la obtenida para el



catalizador de NiMo-NiW, confirmándose así que el comportamiento catalítico de ambos catalizadores es distinto. Lo anterior puede deberse a la formación de una nueva fase activa NiMoW-S, en el caso del catalizador trimetálico NiMoW.



**Figura 5.30.** Conversión de 4,6-DMDBT obtenida con diferentes catalizadores en la reacción de HDS simultánea.

En la figura 5.29, se muestran las curvas de conversión de DBT en función del tiempo, obtenidas para los cuatro catalizadores con base en Mo o W, que fueron evaluados en la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. Por su parte, en el gráfico 5.30, se muestran las curvas de conversión del compuesto 4,6-DMDBT en función del tiempo para los catalizadores bimetálicos y trimetálicos

Se observa que para todos los catalizadores, las conversiones obtenidas para el compuesto DBT (figura 5.29) son mayores en comparación con las obtenidas para 4,6-DMDBT (figura 5.30). Lo anterior puede ser atribuido a que la molécula de 4,6-DMDBT es un compuesto más refractario en comparación con el DBT. Por lo

anterior, el 4,6-DMDBT presenta mayor dificultad para ser desulfurado, debido a impedimento estérico por los grupos metilos ubicados en las posiciones 4 y 6.

### 5.8.2 Reacción de HDS+HDA

También, los catalizadores sintetizados, fueron evaluados en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno (HDS + HDA), bajo las mismas condiciones de operación.

En la tabla 5.10, se muestran los resultados de porcentaje de conversión para los compuestos aromáticos: DBT, 4,6-DMDBT y naftaleno a 4 y 8 h de reacción.

**Tabla 5.10.** Porcentaje de conversión para la reacción de HDS simultánea en presencia de naftaleno (HDA).

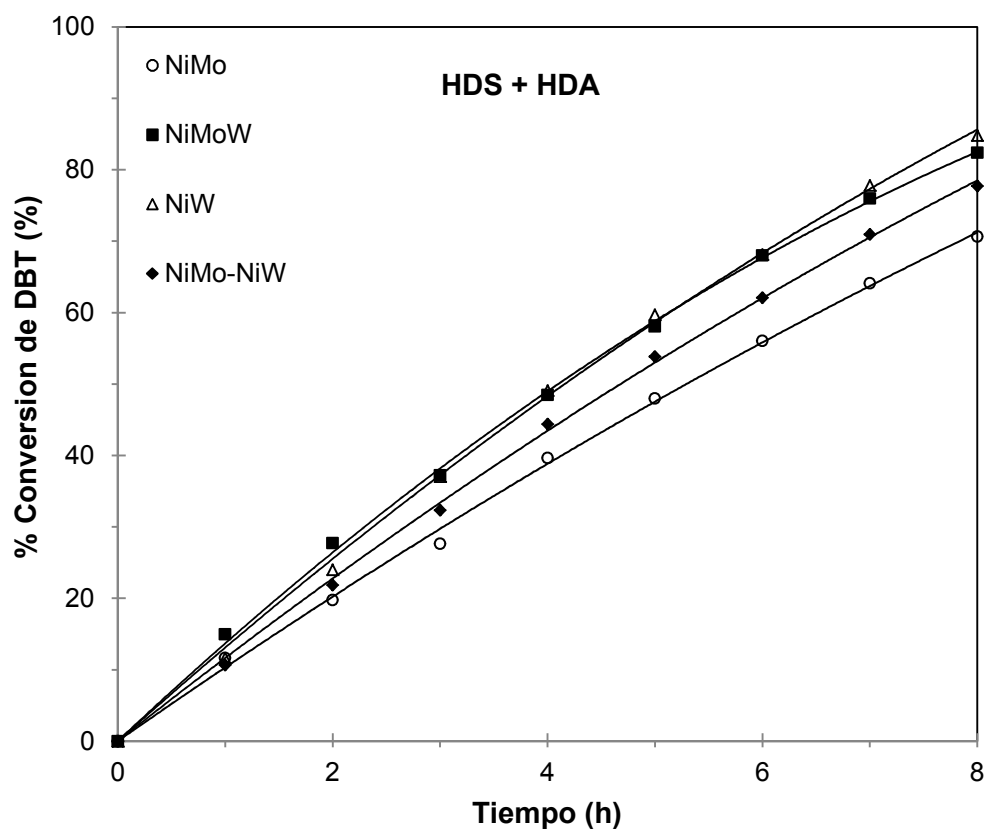
Catalizador	Conversión (%)		Conversión (%)		Conversión (%)	
	DBT		4,6-DMDBT		Naftaleno	
	4 h	8 h	4 h	8 h	4h	8h
NiMo	40	71	26	58	75	93
NiMoW	48	82	31	68	79	95
NiW	49	85	28	67	80	96
NiMo-NiW	45	79	27	63	78	92

Para el caso de DBT se observa que el orden creciente en el valor del porcentaje de conversión para los catalizadores a 8 h de reacción, fue el siguiente: NiMo (71) < NiMo-NiW (79) < NiMoW (82) < NiW (85). En éste caso el catalizador con la mayor actividad catalítica fue el catalizador NiW.

Mientras, que respecto a la molécula de 4,6-DMDBT el orden creciente que se observó al término de la reacción para el porcentaje de conversión fue: NiMo-NiW (58) < NiMo-NiW (63) < NiW (67) < NiMoW (68), siendo este último el de mayor actividad.

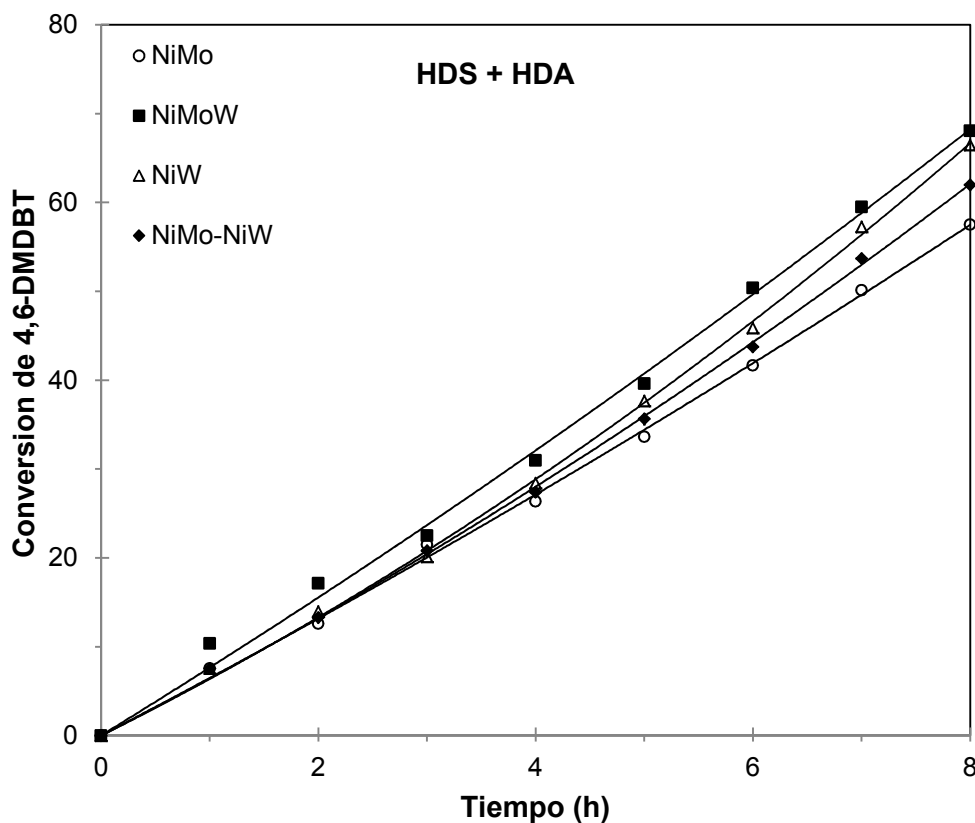
También en ésta misma tabla, se puede comparar los resultados obtenidos para el catalizador trimetálico de NiMoW con los del catalizador NiMo-NiW. Se observa que la actividad catalítica del catalizador NiMoW es mayor para ambos compuestos refractarios.

En la figura 5.31, se muestran las curvas de porcentaje de conversión para DBT en función del tiempo, obtenidas para los catalizadores evaluados para las reacciones de HDS + HDA. Se observa que para las reacciones de HDS + HDA, el catalizador NiW fue el más activo seguido por el catalizador trimetálico NiMoW con 85 % de conversión de DBT.



**Figura 5.31.** Conversión de DBT obtenida con diferentes catalizadores en la reacción de HDS + HDA.

En la figura 5.32, se muestran las curvas de conversión en función del tiempo de reacción para la molécula de 4,6-DMDBT, para los catalizadores de Mo o W en las reacciones de HDS simultánea en presencia de naftaleno (HDS+HDA). Se aprecia que el catalizador de NiMoW fue el que presentó la mayor remoción de azufre para la molécula de 4,6-DMDBT con 88 % de conversión a 8 h. Mientras, que el catalizador de NiMo-NiW fue el que presentó la conversión más baja de esta serie de catalizadores (50 %).



**Figura 5.32.** Conversión de 4,6-DMDBT obtenida con diferentes catalizadores en la reacción de HDS + HDA.

En la figura 5.33, se muestran las curvas de porcentaje de hidrogenación de naftaleno para los catalizadores evaluados para la reacción de HDS + HDA. En general, al término de la reacción todos los catalizadores fueron capaces de hidrogenar a más del 90 % de las moléculas de naftaleno presentes al inicio de la

reacción. Lo anterior, indica que todos los catalizadores sintetizados presentan alta función para hidrogenar compuestos aromáticos.

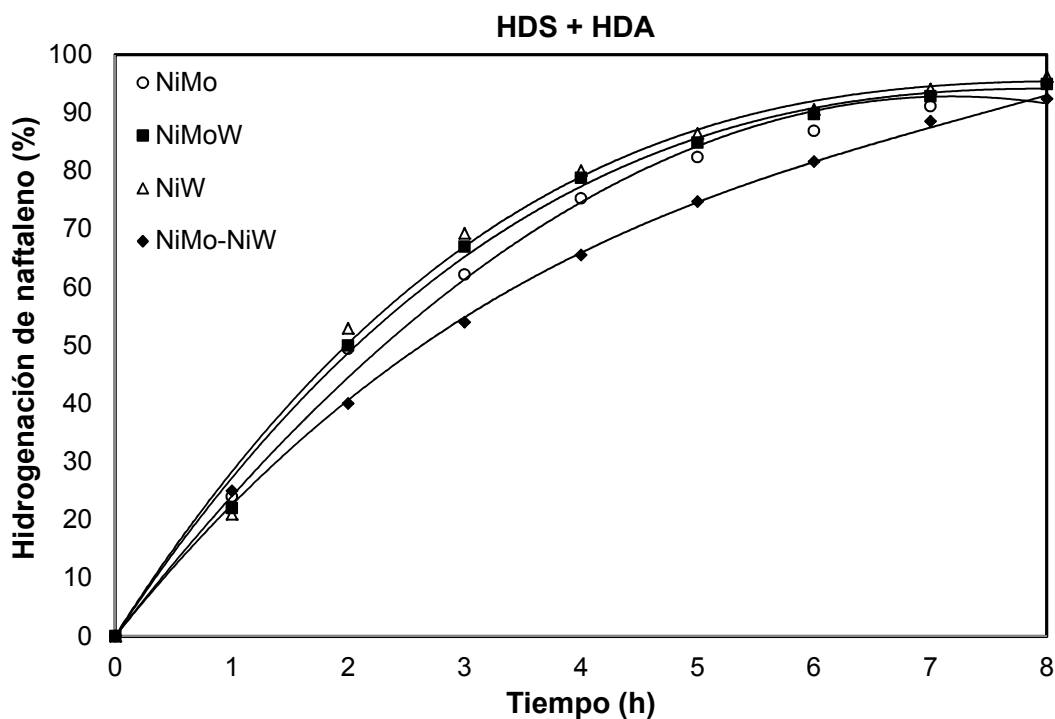
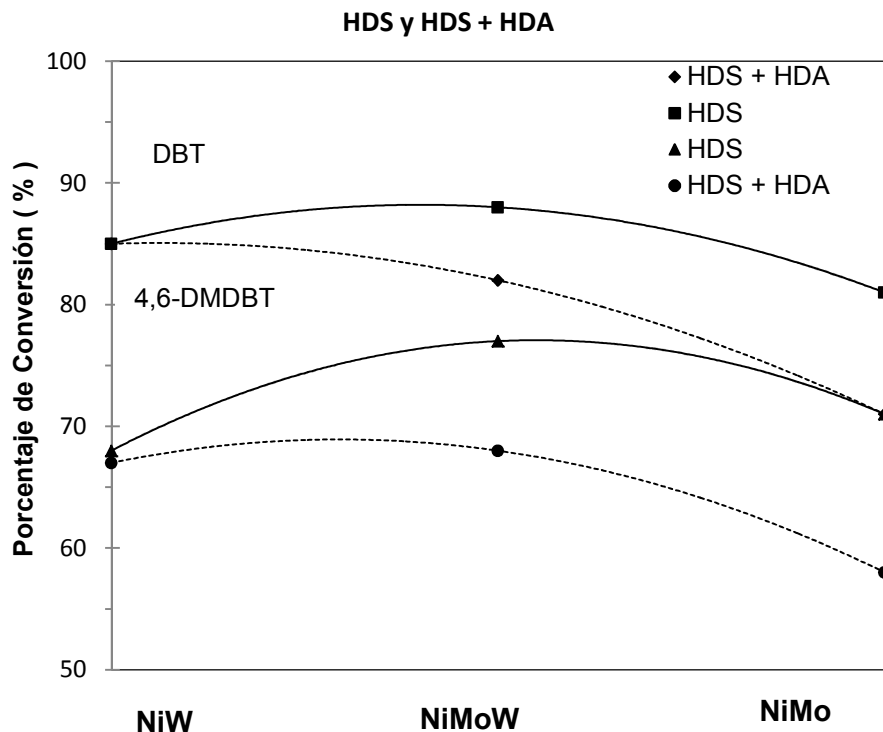


Figura 5.33. Porcentaje de hidrogenación de naftaleno en la reacción de HDS + HDA.

### 5.8.3 Efecto de la presencia de naftaleno en HDS

Con base en los resultados mostrados en las tablas 5.9 y 5.10, se observa que en presencia del compuesto aromático naftaleno todos los catalizadores mostraron una disminución en el porcentaje de conversión de DBT y 4,6-DMDBT.

En el gráfico 5.34, se muestra un comparativo de las conversiones obtenidas para ambas moléculas azufradas (DBT y 4,6-DMDBT) en función de la composición de cada catalizador, en las reacciones de HDS simultánea y HDS+HDA.



**Figura 5.34.** Efecto de la composición del catalizador en su comportamiento en HDS y HDS + HDA.

En el gráfico anterior, se observa que la presencia de naftaleno, ocasiona disminución en el porcentaje de conversión de ambos compuestos refractarios. Esta disminución se encuentra en función del contenido de  $\text{MoO}_3$  presente en el catalizador. Esto es, el catalizador sintetizado únicamente con Mo, fue el que presentó la mayor disminución en la actividad catalítica debida a la presencia de naftaleno. Mientras, que los catalizadores sintetizados con W (NiMoW y NiW), presentaron menor disminución en la actividad catalítica, siendo el catalizador de NiW, el que resultó menos afectado por la presencia del compuesto aromático.

El catalizador con base en Mo (NiMo), resultó ser el menos activo de esta serie de catalizadores, tanto para la reacción de HDS simultánea, como para las reacciones de HDS+HDA; excepto para la molécula 4,6-DMDBT en la reacción de HDS simultánea, en donde el catalizador de NiW resultó ser el menos activo.

Al comparar los porcentajes de conversión obtenidos para el catalizador de NiMo en ambas reacciones (HDS simultánea y HDS + HDA), se observa que en presencia de naftaleno, la conversión disminuyó en 10 % para DBT, mientras que para el 4,6-DMDBT la disminución fue de 13 %.

También se puede observar que la conversión lograda con el catalizador con base únicamente en W (NiW), no resultó afectada por la presencia del compuesto aromático, para ninguna de las dos moléculas con azufre evaluadas. En la presencia de naftaleno se obtuvieron las conversiones de porcentaje para DBT y porcentaje para 4,6-DMDBT (figura 5.34). Estos valores fueron iguales a los obtenidos sin el naftaleno.

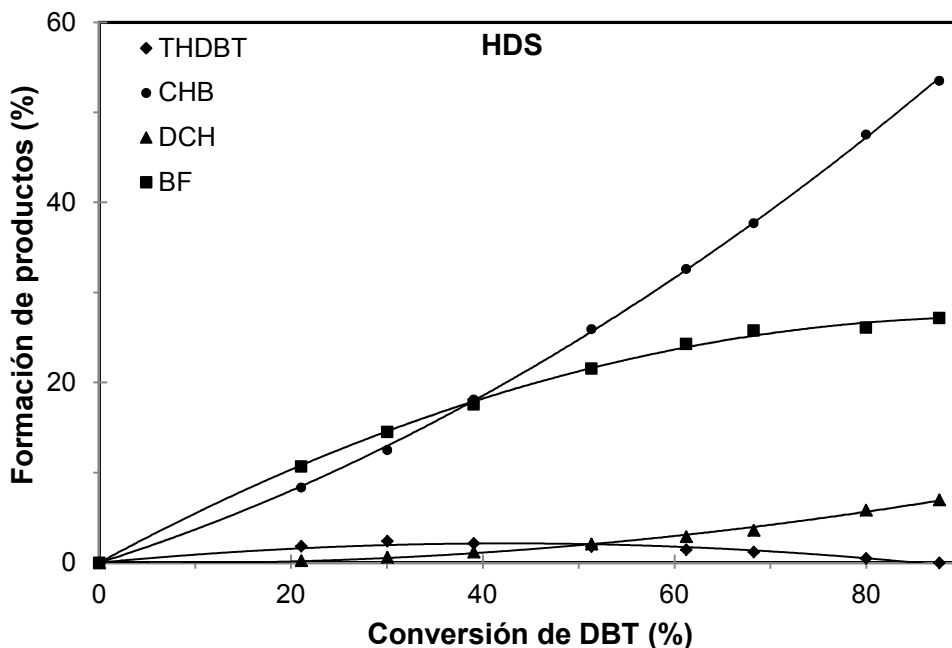
Para la molécula de DBT, el catalizador más activo en la reacción de HDS simultánea resultó ser el catalizador trimetálico con 88 % de conversión. Cuando está reacción se llevó a cabo en presencia de naftaleno, el catalizador más activo resultó ser el catalizador bimetálico de NiW con 85 % de conversión.

Se observa en el gráfico 5.34, que la disminución en la actividad catalítica de los catalizadores es más fuerte para la molécula de 4,6-DMDBT. Para esta molécula, el catalizador más eficiente tanto en la reacción de HDS simultánea es el NiMoW, aunque en la reacción de HDS+HDA, ambos catalizadores NiW y NiMoW mostraron un comportamiento similar.

### 5.8.4 Relación de productos

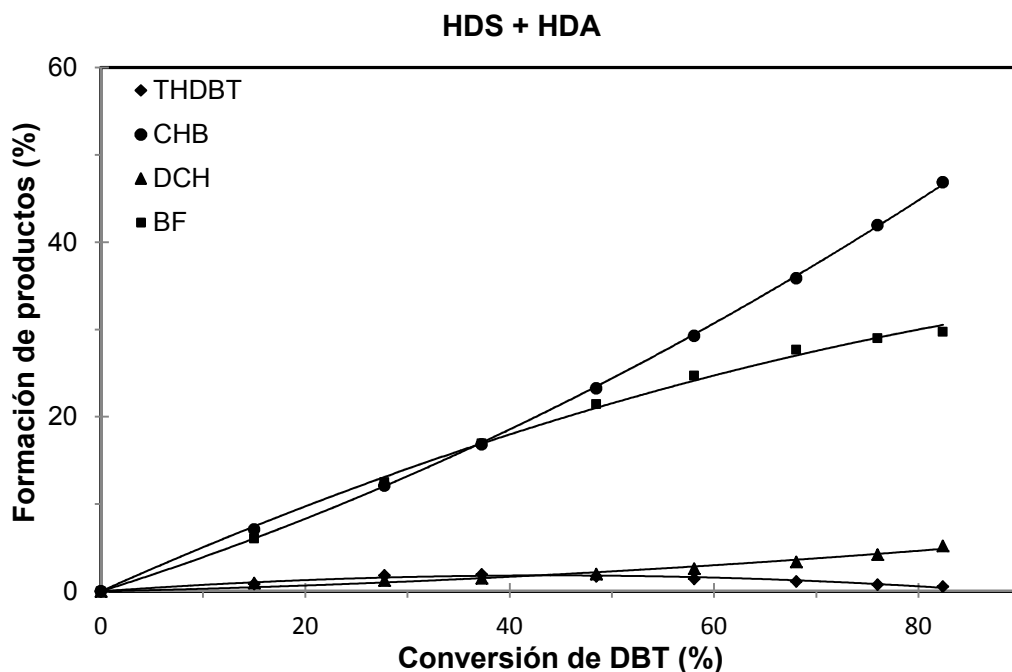
Para caracterizar la relación de productos de diferentes catalizadores preparados, fue necesario determinar las cantidades de productos obtenidos de DBT y 4,6-DMDBT en las reacciones de HDS y HDS+HDA. Estos porcentajes fueron determinados de las graficas correspondientes de formación de productos en función de la conversión de cada molécula. Para establecer un comparativo entre los catalizadores se decidió tomar los valores de porcentaje de formación de productos al 50 % de conversión del reactivo (DBT o 4,6-DMDBT).

Como ejemplo en las figuras 5.35 y 5.36, se muestran las curvas de formación de productos en las reacciones de HDS y HDS+HDA en función de la conversión de DBT, para el catalizador trimetálico NiMoW.



**Figura 5.35.** Distribución de productos formados en la reacción de HDS simultánea para DBT con catalizador NiMoW.





**Figura 5.36.** Distribución de productos formados en la reacción de HDS + HDA para DBT con catalizador NiMoW.

En ambos gráficos, se aprecia la formación de ciclohexilbenceno, el producto principal de la ruta de hidrogenación (HID) y la formación de bifenilo, el producto principal por la ruta de desulfuración directa (DSD).

En la figura 5.37 y 5.38, se muestra la gráfica correspondiente a la formación de productos del 4,6-DMDBT, en las reacciones de HDS en presencia y ausencia de naftaleno (HDS y HDS+HDA). En ambos gráficos, se aprecia la formación de metilciclohexiltolueno, el producto principal de la ruta de hidrogenación directa (HID) y la formación de dimetildifenilo, el producto principal por la ruta de desulfuración directa (DSD).

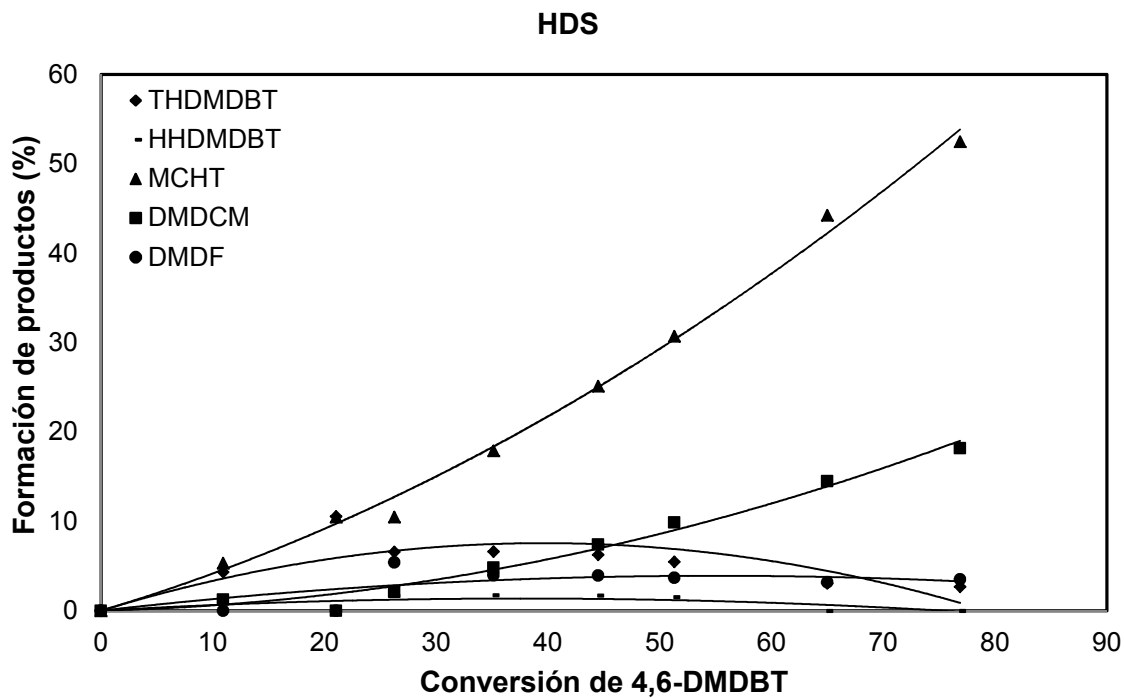


Figura 5.37. Distribución de productos formados en la reacción de HDS simultánea para 4,6-DMDBT con catalizador NiMoW.

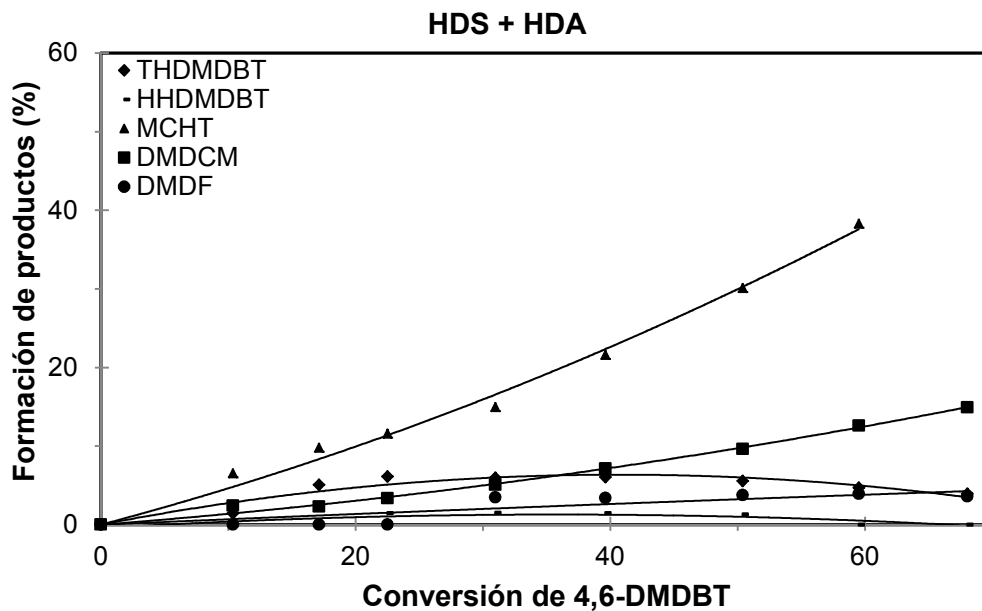


Figura 5.38. Distribución de productos formados en la reacción de HDS + HDA para 4,6-DMDBT con catalizado NiMoW.

En las tablas 5.11 y 5.12, se muestran los valores correspondientes a la formación de productos de DBT en la reacción de HDS simultánea y en la reacción de HDS+HDA. Estos productos fueron calculados al 50 % de conversión de DBT.

De la misma manera, para 4,6-DMDBT se muestran las tablas 5.13 y 5.14, los valores correspondientes a los productos formados en las reacciones de HDS y HDS+HDA.

**Tabla 5.11.** Formación de productos al 50 % de conversión de DBT en la reacción de HDS simultánea.

<b>HDS</b>				
<b>Formación de productos (%)</b>				
<b>Catalizador</b>	<b>THDBT</b>	<b>CHB</b>	<b>DCH</b>	<b>BF</b>
NiMo	2.8	27	2.2	18
NiMoW	1.7	25.8	2.0	20.5
NiW	2	25	3	20
NiMo-NiW	2	24	3	21

**Tabla 5.12.** Formación de productos al 50 % de conversión de DBT en la reacción de HDS + HDA.

<b>HDS + HDA</b>				
<b>Formación de productos (%)</b>				
<b>Catalizador</b>	<b>THDBT</b>	<b>CHB</b>	<b>DCH</b>	<b>BF</b>
NiMo	1.6	25	1.6	21.8
NiMoW	1.8	24	2.2	22
NiW	1.6	23.2	2.2	23
NiMo-NiW	1.5	22	1.5	25

**Tabla 5.13.** Formación de productos al 50 % de conversión de 4,6-DMDBT en la reacción de HDS simultánea.

<b>HDS</b>					
<b>Formación de productos (%)</b>					
<b>Catalizador</b>	<b>THDMDBT</b>	<b>HHDMDBT</b>	<b>MCHT</b>	<b>DMDCM</b>	<b>DMDF</b>
NiMo	7	2	28	10	3
NiMoW	5.8	1.6	30	8.8	3.8
NiW	7	2	29	7	5
NiMo-NiW	6	1.5	30.5	9	3

**Tabla 5.14.** Formación de productos al 50 % de conversión de 4,6-DMDBT en la reacción de HDS + HDA.

<b>HDS + HDA</b>					
<b>Formación de productos (%)</b>					
<b>Catalizador</b>	<b>THDMDBT</b>	<b>HHDMDBT</b>	<b>MCHT</b>	<b>DMDCM</b>	<b>DMDF</b>
NiMo	5.6	1.5	31.6	7.3	4.0
NiMoW	5.6	1.2	30	9.2	4.0
NiW	6.5	1.7	26	12	3.8
NiMo-NiW	6.8	1.7	28.9	8.6	4.0

### 5.8.5. Selectividad de Productos

Con los valores reportados en las tablas 5.11-5.14, se determinaron los valores correspondientes a la selectividad que presentó cada catalizador para las moléculas estudiadas: DBT y 4,6-DMDBT.

Para ello, se relacionó los productos desulfurados obtenidos mediante las dos rutas de reacción de HDS: hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD).

La selectividad [20] fue calculada mediante la ecuación 8:

$$\text{Selectividad} = \frac{\% \text{ producto formado por HID}}{\% \text{ producto formado por DSD}} = \frac{\text{CHB ó MCHT}}{\text{BF ó DMDF}} \quad (8)$$

A continuación la tabla 5.15, muestra los valores obtenidos de selectividad para las reacciones de HDS simultánea y HDS + HDA.

En ésta tabla, se aprecia que la presencia de naftaleno repercutió en una ligera disminución en el valor de la selectividad para ambos compuestos refractarios. Siendo el catalizador bimetálico NiMo el más afectado en la selectividad de ambas moléculas, por la presencia de naftaleno.

En particular, la selectividad obtenida con el catalizador trimetálico NiMoW en la reacción de HDS no se modificó por la presencia de naftaleno en la reacción de HDS+HDA. Además, la selectividad obtenida con el catalizador NiMo-NiW, resultó ser diferente para todos los casos, en comparación con la obtenida para el catalizador trimetálico NiMoW.

**Tabla 5.15.** Relación de productos en las reacciones de HDS simultánea y HDS + HDA al 50 % de conversión.

Catalizador	HDS simultánea		HDS+HDA	
	DBT	4,6-DMDBT	DBT	4,6-DMDBT
	CHB/BF	MCHT/DMDF	CHB/BF	MCHT/DMDF
NiMo	1.6	9.3	1.2	8.0
NiMoW	1.3	7.2	1.0	7.0
NiW	1.3	7.5	1.1	8.0
NiMo-NiW	1.2	10.0	1.3	7.5

En general, todas las relaciones de productos de las rutas HID/DSD en ambos compuestos resultaron ser igual o mayor a 1.0. Lo anterior indica que todos los catalizadores desulfuran a las moléculas tipo DBT preferentemente por la ruta de hidrogenación. En general, la relación más alta de productos hidrogenados en

comparación con los productos desulfurados directamente, se obtuvo para la molécula de 4,6-DMDBT, en donde se tienen relaciones de productos entre 7.0 y 10.

### 5.8.6 Coeficientes de rapidez de reacción (k's)

Las constantes de rapidez de reacción que se muestran en la tabla 5.16, fueron calculados suponiendo que la reacción de HDS simultánea y de HDS + HDA son de pseudo orden uno con respecto a la molécula de reactivo. Los coeficientes de rapidez están expresadas en unidades de (L / g<sub>Catalizador</sub>\*s). En la sección de anexos 8.4 se muestran el ejemplo de cómo se obtuvo el valor de las constantes reportadas en la tabla 5.16. Para obtener los valores de los coeficientes se ajustaron los datos experimentales obtenidos en las primeras 4 horas de reacción.

**Tabla 5.16.** Coeficientes de rapidez de reacción de pseudo primer orden

$$k \times 10^5 \left( \frac{\text{L}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right).$$

Catalizador	HDS		$k_{\text{HDS}}$ = $k_{\text{DBT}}$ + $k_{4,6\text{-DMDBT}}$	HDS + HDA			$k_{\text{HDS+HDA}}$ = $k_{\text{DBT}}$ + $k_{4,6\text{-DMDBT}}$
	DBT	4,6- DMDBT		DBT	4,6- DMDBT	Naftaleno	
NiMo	1.11	0.74	1.85	0.91	0.57	2.5	1.48
NiMoW	1.26	0.78	2.04	1.21	0.66	2.75	1.87
NiW	0.99	0.46	1.45	1.10	0.55	2.78	1.65
NiMo-NiW	1.04	0.71	1.75	0.76	0.56	1.81	1.32

Se puede apreciar que la presencia de naftaleno, ocasionó disminución en el valor del coeficiente de rapidez de reacción de HDS para todos los catalizadores, excepto para el catalizador bimetalico de NiW, en donde se observó que la presencia de naftaleno, no afecto el valor de la rapidez de reacción de HDS. Este resultado confirma lo observado en el gráfico 5.34, en donde se observó que el catalizador NiW no resultó afectado por la presencia del compuesto aromático.

El catalizador que presenta la mayor disminución en el valor del coeficiente de rapidez de reacción fue el catalizador bimetalico NiMo. El catalizador trimetalico NiMoW en presencia de naftaleno mostró un comportamiento intermedio entre NiMo y NiW. También en dicha tabla, se observa que éste catalizador resultó ser el más activo para las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT, ya que presenta los valores mas altos del coeficiente de rapidez de reacción para ambas moléculas. Sin embargo, en la reacción de HDS+HDA los coeficientes de rapidez del catalizador trimetalico fueron muy similares a los del catalizador NiW.

Estos resultados se encuentran en concordancia, con los obtenidos en la técnica HRTEM, en donde el catalizador trimetalico NiMoW, resultó ser el catalizador con la fase activa más dispersa, es decir, de menor longitud y apilamiento, por lo que resultó ser el más activo aun en presencia de naftaleno, exceptuando el caso del DBT en la reacción de HDS + HDA.

## 6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se sintetizaron tres catalizadores sobre el soporte nanoestructurado de sílice SBA-15: un trimetálico (NiMoW) y dos bimetálicos (NiMo y NiW). Además, como referencia se preparó la mezcla mecánica NiMo-NiW, a partir de los catalizadores bimetálicos.

El objetivo principal fue sintetizar y caracterizar los catalizadores con base en Mo/W, promovidos con Ni, así como, evaluar el efecto de la presencia de naftaleno (HDA) sobre la actividad catalítica de éstos en las reacciones de HDS profunda de los compuestos refractarios DBT y 4,6-DMDBT.

Con base en los resultados de caracterización por medio de las técnicas de fisiorción de N<sub>2</sub>, TEM y DRX a.b., se ratificó que se sintetizó el soporte mesoporoso de sílice SBA-15, que presentó arreglo hexagonal de poros cilíndricos, característico de este soporte.

El método de co-impregnación incipiente empleado para la síntesis de los catalizadores, resultó adecuado en todos los casos para dispersar las especies metálicas de Mo, W y Ni depositadas sobre el soporte SBA-15, sin alterar la estructura primaria del soporte. Lo anterior se confirmó con las técnicas de fisiorción de nitrógeno, DRX de polvos y DRS.

Mediante las técnicas de TPR y DRS, se observó que todos los catalizadores presentan mezcla de especies octaédricas y tetraédricas de Mo o W, según sea el caso. Los perfiles de reducción de los catalizadores muestran que especies octaédricas de molibdeno presentan picos de reducción a temperaturas menores, en comparación con las especies octaédricas de tungsteno.

Las especies oxidadas de Mo y W, presentes en el catalizador trimetálico NiMoW mostraron características diferentes de las observadas en el catalizador de referencia NiMo-NiW. Esto fue ratificado por TPR, DRS y HRTEM.



Por medio de la técnica de HRTEM, se caracterizaron los catalizadores en estado sulfurado. En las micrográficas obtenidas en HRTEM se observaron sulfuros de molibdeno o tungsteno ( $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$ ), dependiendo del catalizador analizado. A partir de las micrográficas se obtuvieron las distribuciones de apilamiento y tamaño de los cristales de  $\text{Mo(W)S}_2$ . En particular, el catalizador trimetálico NiMoW, resultó ser el catalizador con las especies mejor dispersas sobre el soporte SBA-15, es decir, con los sulfuros de menor longitud y apilamiento.

En concordancia con lo observado con la técnica de HRTEM, el catalizador trimetálico NiMoW resultó ser el más activo de la serie de catalizadores en la reacción de HDS simultánea, Mientras que en la reacción de HDS + HDA, el catalizador NiW fue el único que no presentó la afectación por la presencia del naftaleno.

La presencia de naftaleno en la reacción de HDS + HDA, repercute en la disminución de la conversión de DBT y 4,6-DMDBT para todos los catalizadores, excepto el NiW. El efecto más notable de presencia de naftaleno fue para el catalizador de NiMo. El comportamiento del catalizador trimetálico NiMoW en presencia de naftaleno fue intermedio entre NiMo y NiW. Las rutas de hidrodesulfuración (DSD y HID) no fueron afectadas severamente por el compuesto aromático.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Secretaría de energía, [www.sener.gob.mx](http://www.sener.gob.mx).
2. Instituto mexicano del petróleo, [www.imp.mx](http://www.imp.mx).
3. **C. Song, X. Ma.** 2003, Appl. Catal. B: Env., Vol. 41, pp. 207-238.
4. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.
5. **M. Soleimani, A. Bassi, A. Margaritis.** 2007, Biotech. Adv., Vol. 25, pp. 570-596.
6. **K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsoe.** 1999, Appl. Catal. A: General, Vol. 189, pp. 205-215.
7. **A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana.** 2010, Catal. Today, Vol. 153, pp. 1-68.
8. **M. Breyse, J. L. Portefaix, M. Vrinat.** 1991, Catal. Today, Vol. 10 pp. 489-505.
9. **R. Shafi, G. J. Hutchings.** 2000, Catal. Today, Vol. 59, pp. 423-442.
10. **H. Topsoe, B. Clausen, F. Massoth.** Hydrotreating catalysis science and technology. 1996.
11. **A. Soriano Zárate.** Efecto de la presencia de compuestos nitrogenados y aromáticos en el comportamiento de catalizadores de HDS profunda. Tesis de Maestría. UNAM. 2010.
12. **M. E. Leal Gutierrez.** Efecto de la incorporación de Al, Ti, Zr al soporte SBA-15 sobre el desempeño de catalizadores NiW en reacciones de HDS y HDA. Tesis de Licenciatura. UNAM. 2007.
13. **M. Egorova, R. Prins.** 2004, J. Catal., Vol. 224, pp. 278-287.
14. **H. Wang, R. Prins.** 2009, J. Catal., Vol. 264, pp. 31-43.

15. **B.C. Gates, H. Topsoe.** 1997, Polyhedron, Vol. 16, pp. 3213-3217.
16. **C. Song.** 2003, Catal. Today, Vol. 86, pp. 211-263.
17. **X. Li, A. Wang, M. Egorova, R. Prins.** 2007, J. Catal., Vol. 250, pp. 283-293.
18. **E. Lecreany, K. Sakanashi, I. Mochida.** 1997, Catal. Today, Vol. 39, pp. 13-20.
19. **O. Y. Gutierrez, G. A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova.** 2006, Catal. Today, Vol. 116, pp. 485-497.
20. **J.M. Smith** Ingeniería de la cinética química. Tercera edición. México : Continental, 1986.
21. **L. I. Peña, Hernandez.** Desarrollo de catalizadores de HDS profunda con base en CoMo soportados en SBA-15. Tesis de Maestría. UNAM. 2011.
22. **Ó. Pérez Alcántara.** Efecto de la temperatura de calcinación en el comportamiento de los catalizadores NiMo/SBA-15 en HDS profunda. Tesis de Licenciatura. UNAM. 2010.
23. **M. Daage, R. R. Chianelli.** 1999, J. Catal., Vol. 149, pp. 414-427.
24. **Topsoe N-Y, Topsoe H, Sorensen O, Clausen BS, Candia R.** 1984, Bull. Soc. Chim Belg., Vol. 93, p. 783.
25. **M. C. Kerby, T. F. Degnan Jr., D. O. Marler, J. S. Beck.** 2005, Catal. Today, Vol. 104, pp. 55-63.
26. **A. Olivas, D. H. Galván, G. Alonso, S. Fuentes.** 2009, Appl. Catal. A: General, Vol. 352, pp. 10-16.
27. **L. Wang, Y. Zhang, Y. Zhang, Z. Jiang, C. Li.** 2009, Chem. Eur. J., Vol. 15, pp. 12571-12575.

28. **L. Lan, S. Ge, K. Liu, Y. Hou, X. Bao.** 2011, J. Nat. Gas. Chem., Vol. 20, pp. 117-122.
29. **S. Sigurdson, V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, J. Adyaje.** 2008, J. Mol. Catal. A: Chem. Vol. 291, pp. 30-37.
30. **A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria.** 1997, J. Catal, Vol. 169, pp. 480-489.
31. **D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky.** 1998, J. Am. Chem. Soc., Vol. 120, págs. 6024-6036.
32. **K. S. W. Sing, D. H. Everett, R.H.W. Haul.** 1985, Pure & Appl. Chem., Vol. 57, p. 523.
33. **G. Leofanti, M. Pandovan, G. Tozzola, B. Venturelli.** 1998, Catal. Today, Vol. 41, pp. 207-219.
34. **S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller.** 1938, J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, pp. 309-319.
35. **D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman.** Principios de Análisis Instrumental, Mc Graw Hill. 2001.
36. **V. B. Felonov, V. N. Romannikov, A. Y. Derevyankin.** 1999, Micropor. and Mesopor. Mater., Vol. 28, pp. 57-72.
37. **D. Valencia, T. Klimova.** 2011, Catal. Today, Vol. 166, pp. 91-101.
38. **R. S. Weber** 1995, J. Catal. Vol. 151, pp. 470-474.

## 8. ANEXOS

### 8.1 Síntesis de soporte y catalizadores

En éste apartado se muestra los cálculos correspondientes para la síntesis del soporte (SBA-15), así como el cálculo de la fase activa de Mo y W correspondiente al catalizador NiMoW. El cálculo que se muestra a continuación fue el mismo para los otros catalizadores.

#### Síntesis de soporte SBA-15

Para la síntesis del SBA-15 se utilizaron 4 g de Pluronic, 120 mL de solución de HCl y 8.5 g de TEOS. La cantidad necesaria de HCl para para obtener 120 mL de solución 2 M, se muestran a continuación:

$$0.12\text{L} \left( \frac{2 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \right) * \left( \frac{36.45 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \right) * \left( \frac{1 \text{ mL HCl}}{0.985 \text{ g HCl}} \right) * \left( \frac{100 \text{ g de solución}}{37 \text{ g HCl}} \right)$$

$$= 24 \text{ mL de HCl concentrado en } 96 \text{ mL de H}_2\text{O}$$

#### Síntesis de catalizadores

Para la síntesis de los catalizadores se utilizó 1 g de soporte SBA-15 y 3 % del promotor NiO. Para conservar la relación molar de 2:1 (fase activa:promotor) se utilizaron diferentes porcentajes en peso de la fase activa correspondiente (ver tabla 4.2, capítulo 4).

A continuación a manera de ejemplo, se muestran los cálculos para el catalizador trimetálico NiMoW.

#### Cálculo del promotor Ni

Como precursor de NiO se utilizó el reactante nitrato de níquel (NTN), siguiendo la estequiometría de la siguiente reacción:



$$\left( \frac{0.03690 \text{ g NiO}}{1 \text{ g soporte}} \right) * \left( \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \right) * \left( \frac{1 \text{ mol NTN}}{1 \text{ mol de NiO}} \right) * \left( \frac{290.1 \text{ g NTN}}{1 \text{ mol NTN}} \right)$$

$$= 0.1433 \frac{\text{g NTN}}{\text{g soporte}}$$

### Cálculo de la fase activa MoO<sub>3</sub>

El precursor utilizado para la formación de MoO<sub>3</sub> fue el reactante hemptamolibdato de amonio (HMA), la reacción se muestra a continuación:

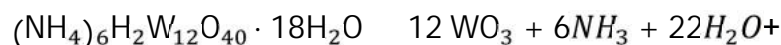


$$\left( \frac{0.0738 \text{ g MoO}_3}{1 \text{ g soporte}} \right) * \left( \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{144 \text{ g MoO}_3} \right) * \left( \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) * \left( \frac{1236 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right)$$

$$= 0.9050 \frac{\text{g HMA}}{\text{g soporte}}$$

### Cálculo de la fase activa WO<sub>3</sub>

El precursor utilizado para dar lugar a la formación de WO<sub>3</sub> fue el reactante metatungstato de amonio (MTA), siguiendo la estequiometria de la siguiente reacción:



$$\left( \frac{0.1193 \text{ g WO}_3}{1 \text{ g Soporte}} \right) * \left( \frac{1 \text{ mol WO}_3}{232 \text{ g WO}_3} \right) * \left( \frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol WO}_3} \right) * \left( \frac{2956 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol MTA}} \right)$$

$$= 0.1267 \frac{\text{g MTA}}{\text{g soporte}}$$

Una vez que se determinó la cantidad de precursores para 1 gramo de soporte, éstos fueron disueltos en agua e impregnados en el soporte. El volumen de impregnación determinado experimentalmente fue de 2.9 mL/g.

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

Esta técnica permite determinar el consumo experimental de  $H_2$ . Para ello se integró el área bajo la curva del termograma correspondiente a cada catalizador. La integración se realizó con el programa AutoChem II, integrando en dos intervalos de temperatura, de 200-600 °C y de 600-100°C.

Por otro lado, para calcular el grado de reducción se partió de lo siguiente:

Considerando que todos los catalizadores fueron sintetizados con un 3 % de NiO y que la composición en mol para M=Mo o W para todos los catalizadores es la misma, se calcula la cantidad estequiométrica requerida para llevar a cabo la reducción de estas especies metálicas:

$$8.336 \times 10^{-4} \text{ mol } MO_3 \left( \frac{3 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } MO_3} \right) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2$$

$$4.06 \times 10^{-4} \text{ mol } NiO \left( \frac{1 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } NiO} \right) = 4.06 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2$$

La cantidad total de  $H_2$  que se requiere para oxidar las especies presentes entonces será:

$$2.9 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2$$

Convirtiéndolo a mililitros de  $H_2$  a condiciones STP, se tiene:

$$2.9 \times 10^{-3} \text{ mol de } H_2 \left( \frac{22.4 \text{ L}}{1 \text{ mol de } H_2} \right) * \left( \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) = 65.11 \text{ mL } H_2$$

Entonces el consumo teórico de  $H_2$  será de 65.11 mL de  $H_2$ .

De ésta manera se repitió el procedimiento para todos los catalizadores y con los datos que proporciona el equipo se puede determinar el parámetro  $\alpha$  mediante la ecuación 6, reportado en la tabla 5.7.

### 8.3 Cálculo de energía de borde

La energía de borde ( $E_g$ ) que se muestra en la tabla 5.5 del capítulo 5, se obtuvo a partir de los espectros de reflectancia difusa de UV-Vis mostrados en la figura 5.25. De acuerdo al modelo descrito por Weber. A partir de los datos obtenidos de los espectros se elabora una grafica donde se relacione la energía de borde ( $E_g$ ) en función de  $[F(R)h\nu]^2$ , donde:

$C$  = velocidad de la luz =  $3 \times 10^8$  m/s

$h$  = Constante de planck =  $4.1357 \times 10^{-15}$  eV/s

= Longitud de onda (nm)

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E_g = h \nu \quad (\text{eV})$$



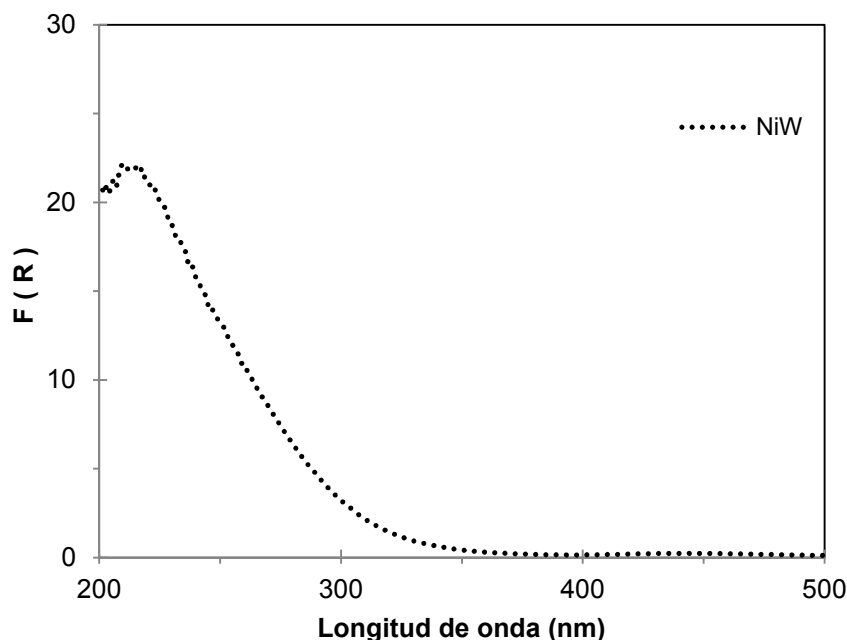


Figura 5.39. Ejemplo del cálculo de energía de borde ( $E_g$ ) para el catalizador NiW.

#### 8.4 Cálculo de constantes de rapidez de reacción

El cálculo de las constantes de rapidez de reacción se determinó mediante el método de velocidades iniciales. Los valores de conversión obtenidos de la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT así como de la reacción de HDS y HDA, fueron utilizados para elaborar la gráfica de  $-\ln(1-x)$  vs  $t$ , como la que se muestra a continuación como ejemplo para el catalizador NiMoW.

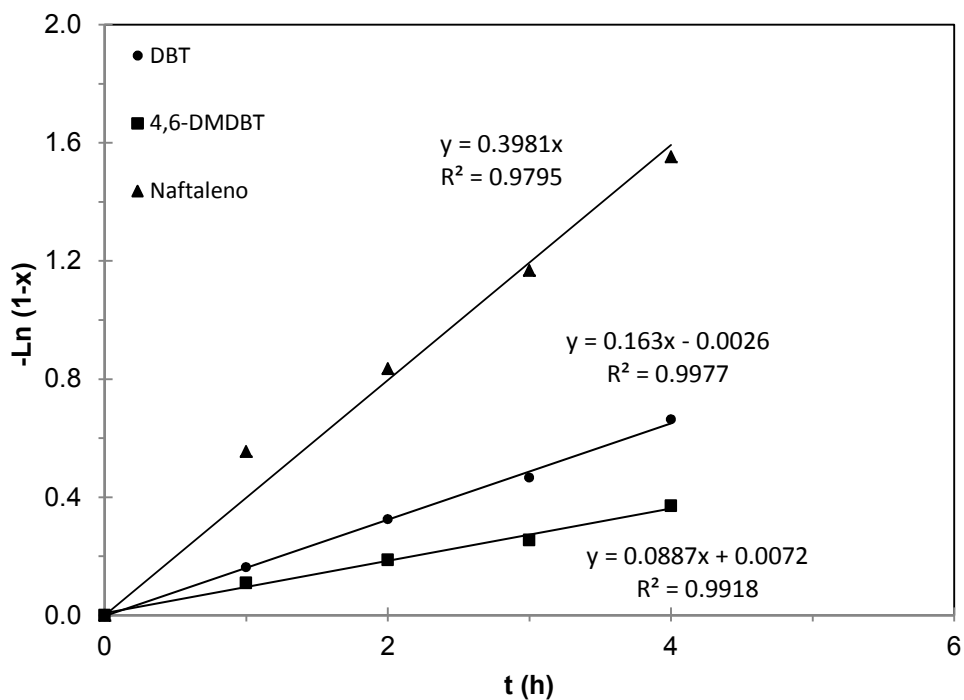
Posteriormente a la elaboración de la gráfica, se traza una línea recta sobre los datos experimentales y se calcula la pendiente, en éste caso, los valores de las constantes de rapidez corresponden a una cinética pseudo-primero orden. El valor que se obtuvo de la pendiente debe ser normalizado con el volumen (40 mL) y la cantidad de catalizador utilizado (0.15 g) para cada reacción.

$$\frac{0.04 \text{ L}}{0.15 \text{ g}_{\text{cat}}} = 0.2667 \frac{\text{L}}{\text{g}_{\text{cat}}}$$

$$k = m \left| \frac{1}{s} \right| * 0.2667 \left| \frac{L}{g_{cat}} \right|$$

Donde m = pendiente obtenida de la gráfica

Este procedimiento se realizó para cada molécula azufrada en cada una de las dos series de reacciones HDS y HDS+HDA.



**Figura 5.40.** Cinética de pseudo primer orden para la reacción de HDS + HDA en presencia del catalizador NiMoW.