



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW
soportados en Ti-SBA-15 para hidrodesulfuración

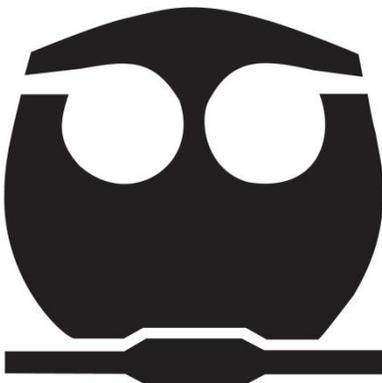
TESIS

Que para obtener el título de:

Ingeniero Químico

Presenta:

Alfredo Vizuet Montes de Oca



México, D. F.

Año 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

- PRESIDENTE:** Profesor Jesús Gracia Fadrique
VOCAL: Profesora Tatiana E. Klimova Berestneva
SECRETARIO: Profesor Néstor Noé López Castillo
1^{er}. SUPLENTE: Profesora Ma. Guadalupe Lemus Barajas
2^{do}. SUPLENTE: Profesor Hugo Ortíz Moreno

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de nanocatálisis (LNC), Edificio de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR:

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

SUPERVISOR TÉCNICO

Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto

SUSTENTANTE

Alfredo Vizueth Montes de Oca

“Pueden ser encontrados aspectos positivos hasta en las situaciones negativas y es posible utilizar todo eso como experiencia para el futuro, sea como piloto, sea como hombre.”

AYRTON SENNA

“Para ir realmente rápido tienes que frenar un segundo después de lo que te dice el miedo y acelerar un segundo antes de lo que te dicta la lógica.”

ALAIN PROST

“Success isn't owned, it's leased. And rent is every day.”

J.J. WATT

ÍNDICE

1. Introducción	- 13 -
2. Antecedentes	- 15 -
2.1 Hidrotratamiento	- 15 -
2.2 Hidrodesulfuración (HDS)	- 16 -
2.3 Reactividad de compuestos de azufre	- 17 -
2.4 Rutas de hidrodesulfuración	- 19 -
2.5 Catalizadores	- 20 -
2.6 Catalizadores para hidrodesulfuración	- 21 -
2.8 Fase activa y promotor	- 25 -
2.9 Catalizadores trimetálicos	- 27 -
3. Objetivo	- 32 -
4. Desarrollo experimental	- 33 -
4.1 Síntesis de soportes	- 34 -
4.1.1 Síntesis de SBA-15	- 34 -
4.1.2 Síntesis de Ti-SBA-15	- 34 -
4.2 Síntesis de catalizadores trimetálicos	- 35 -
4.2.1 Síntesis de los catalizadores NiMoW	- 35 -
4.2.2 Síntesis de los catalizadores CoMoW	- 36 -
4.3 Técnicas de caracterización	- 36 -
4.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	- 36 -
4.3.2 Fisisorción de N ₂	- 37 -
4.3.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX) y de ángulos bajos (DRX a. b.)	- 41 -
4.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	- 44 -
4.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR)	- 45 -
4.3.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	- 47 -
4.3.7 Evaluación de la actividad catalítica	- 47 -

5. Resultados y discusión	- 49 -
5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	- 49 -
5.2 Fisisorción de N ₂	- 50 -
5.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)	- 54 -
5.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX)	- 56 -
5.5 Reducción a temperatura programada (TPR)	- 58 -
5.6 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).....	- 63 -
5.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	- 65 -
5.8 Evaluación de la actividad catalítica	- 69 -
5.8.1 Reacción simultánea de HDS.....	- 69 -
5.8.2 Coeficientes de rapidez de reacción	- 71 -
5.8.3 Selectividad	- 72 -
6. Conclusiones	- 76 -
7. Bibliografía.....	- 78 -
8. Anexos	- 80 -
8.1 Cálculos para la preparación de catalizadores trimetálicos	- 80 -
8.2 Consumo teórico de hidrógeno	- 81 -
8.3 Cálculo de energía de borde	- 82 -
8.4 Cálculo de constantes de rapidez de reacción	- 83 -

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Figura	Página
Figura 2.1. Esquema general del proceso de hidrodesulfuración.	17
Figura 2.2. Reactividad de los compuestos de azufre en función de su temperatura de ebullición.	18
Figura 2.3. Esquema general de reacción de HDS del DBT.	20
Figura 2.4. Esquema general de reacción de HDS del 4,6-DMDBT.	20
Figura 2.5. Micrografías del material SBA-15.	22
Figura 2.6. Esquema general de formación del soporte SBA-15.	23
Figura 2.7. Esquema de injertado de un alcóxido metálico en la superficie de sílice.	24
Figura 2.8. Modelo Rim-Edge de la fase activa MoS ₂ .	25
Figura 2.9. Esquema de sitios activos para (A) DSD y (B) HID.	26
Figura 2.10. Esquema de un cristal de Ni-Mo-S.	27
Figura 2.11. Actividad esperada en HDS de los sistemas Co(Ni)MoWS en función de la energía de enlace metal-azufre (ΔE_{MS}).	29
Figura 2.12. Porcentajes de conversión de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores (a) NiMo, (b) NiMoW, (C) NiW y (d) NiMo-NiW.	30
Figura 2.13. Porcentajes de conversión de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores (a) NiMoW, (b) NiMoW (pH=1), (C) NiMoW (pH=9).	31
Figura 4.1. Diagrama de flujo de la metodología de trabajo.	33
Figura 4.2. Esquema de fisisorción e isoterma.	38

Figura 4.3. Tipos de isotermas de adsorción-desorción.	38
Figura 4.4. Tipos de histéresis.	39
Figura 4.5. Representación gráfica de los índices de Miller (h , k y l).	42
Figura 4.6. Difracción de rayos X producida por un cristal (ilustración de la ley de Bragg).	42
Figura 5.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de (a) soporte, catalizador (b) CoMoW y (c) NiMoW soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15.	51
Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro de adsorción de (a) soporte, catalizador (b) CoMoW y (c) NiMoW soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15.	52
Figura 5.3. Distribución de tamaño de poro de desorción de (a) soporte, catalizador (b) CoMoW y (c) NiMoW soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15.	53
Figura 5.4. Difractogramas de rayos X de ángulos bajos de (a) soporte, catalizador (b) CoMoW y (c) NiMoW soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15.	55
Figura 5.5. Difractogramas de rayos X de polvos de (a) soporte, catalizador (b) CoMoW y (c) NiMoW soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15.	57
Figura 5.6. Termogramas de reducción de muestras de referencia.	59
Figura 5.7. Termogramas de reducción de soportes y catalizadores trimetálicos.	61
Figura 5.8. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de (a) soporte, catalizador (b) CoMoW y (c) NiMoW soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15.	63
Figura 5.9. Micrografías de HRTEM para los catalizadores (A) NiMoW/SBA-15 y (B) NiMoW/Ti-SBA-15.	65
Figura 5.10. Micrografías de HRTEM para los catalizadores (A) CoMoW/SBA-15 y (B) CoMoW/Ti-SBA-15.	66
Figura 5.11. Estructura de sulfuro de molibdeno o tungsteno.	66

Figura 5.12. Distribución de longitud de sulfuros, para los catalizadores (a) NiMoW/SBA-15, (b) NiMoW/Ti-SBA-15, (c) CoMoW/SBA-15 y (d) CoMoW/Ti-SBA-15.	67
Figura 5.13. Distribución de apilamiento de sulfuros para los catalizadores (a) NiMoW/SBA-15, (b) NiMoW/Ti-SBA-15, (c) CoMoW/SBA-15 y (d) CoMoW/Ti-SBA-15.	68
Figura 8.1. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis con líneas tangentes.	83
Figura 8.2. Linealización de datos experimentales para una cinética de pseudo primer orden para el compuesto DBT en presencia del catalizador NiMoW/Ti-SBA-15.	84

Tabla	Página
Tabla 2.1. Características texturales del SBA-15.	24
Tabla 4.1. Composición nominal de catalizadores trimetálicos.	35
Tabla 5.1. Composición química de soportes y catalizadores.	49
Tabla 5.2. Características texturales de soportes y catalizadores.	54
Tabla 5.3. Espesor de pared de poros (δ) de soportes y catalizadores.	56
Tabla 5.4. Consumo de H ₂ y grado de reducción de los catalizadores trimetálicos.	62
Tabla 5.5 Energía de borde (E_g) para los catalizadores trimetálicos.	64
Tabla 5.6. Promedio de longitud y número de pilas de sulfuros.	69
Tabla 5.7 Conversión obtenida con los catalizadores Ni(Co)MoW en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.	70

Tabla 5.8. Constantes de rapidez de reacción para los catalizadores trimetálicos.	71
Tabla 5.9. Formación de productos al 50 % de conversión de DBT.	73
Tabla 5.10. Formación de productos al 50 % de conversión de 4,6-DMDBT.	74

NOMENCLATURA

- α – Grado de reducción de especies oxidadas
- δ – Espesor de pared [Å]
- a_0 – Parámetro de celda [Å]
- **AC** – Ácido cítrico
- **BF** – Bifenilo
- **CHB** – Ciclohexilbenceno
- **CoMoW/SBA-15** – Catalizador de Mo y W promovido por Co soportado en SBA-15
- **CoMoW/Ti-SBA-15** – Catalizador de Mo y W promovido por Co soportado en Ti-SBA-15
- 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
- **4,6-DMDBT** – 4,6-Dimetildibenzotiofeno
- **DMDCH** – Dimetildiciclohexilo
- **D MDF** – Dimetildifenilo
- **DRS** – Siglas en inglés de espectroscopía de reflectancia difusa (Diffuse Reflectance Spectroscopy)
- **DRX** – Difracción de rayos X de polvos
- **DRX a.b.** – Difracción de rayos X de ángulos bajos
- **DSD** – Desulfuración directa
- E_g – Energía de borde de absorción [eV]
- **HDS** – Hidrodesulfuración
- **HDT** – Hidrotratamiento

- **HHDMDBT** – Hexahidrodimetildibenzotiofeno
- **HID** – Hidrogenación
- **HMA** –Heptamolibdato de amonio
- **HRTEM** – Siglas en inglés de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
- **IUPAC** – Siglas de International Union of Pure and Applied Chemistry
- **k** – Coeficiente de rapidez de reacción [$L/g_{cat} s$]
- **MCHT** – Metilciclohexiltolueno
- **MTA** – Metatungstato de amonio
- **NiMoW/SBA-15** – Catalizador de Mo y W promovido por Ni soportado en SBA-15
- **NiMoW/Ti-SBA-15** – Catalizador de Mo y W promovido por Ni soportado en Ti-SBA-15
- **NTC** – Nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)
- **NTN** – Nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)
- **PST** – Partículas suspendidas totales
- **S_{BET}** – Área superficial BET [m^2/g]
- **S_μ** – Área de microporos [m^2/g]
- **SBA-15** – Soporte de sílice con estructura mesoporosa ordenada
- **SEM** – Siglas en inglés de microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
- **TEM** – Siglas en inglés de microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)
- **TEOS** - Tetraetilortosilicato
- **THDBT** – Tetrahidrodibenzotiofeno
- **THDMDBT** – Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
- **Ti-SBA-15** – Soporte de sílice SBA-15 modificado con titanio

- **TPR** – Siglas en inglés de reducción a temperatura programada (Temperature Programmed Reduction)
- **V_p** – Volumen de poro [cm³/g]
- **V_μ** – Volumen de microporos [cm³/g]

1. Introducción

En la actualidad, el petróleo se emplea como la fuente de energía más importante para el ser humano, ya que de éste se obtienen la mayoría de los combustibles que utilizamos como: gas, gasolina, diesel, turbosina, etc. Además provee varios productos derivados como: compuestos aromáticos, plásticos, fibras sintéticas, entre otros, que tienen usos totalmente diferentes [1].

Existen varios tipos de petróleo [2], que son clasificados de acuerdo a su densidad medida en °API; la cual determina la calidad de éste. En México, existen tres tipos de petróleo, que son clasificados por su grado API y el contenido de azufre en: Olmeca: superligero con densidad de 39.3 °API y 0.8 % en peso de azufre, Istmo: ligero con densidad de 33.6 °API y 1.3 % en peso de azufre, Maya: pesado con densidad de 22 °API y 3.3 % en peso de azufre.

De los tres tipos de petróleo antes mencionados, el petróleo Maya es el que se encuentra en mayor cantidad en el país, aunque para venta de crudo se hace una mezcla de los tres.

Existen problemas ambientales generados por el uso de los combustibles provenientes del petróleo; ya que en la combustión se generan contaminantes como: óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de carbono (CO_x) y partículas suspendidas totales (PST). Lo que ha llevado a los distintos gobiernos a establecer normas y procedimientos para reducir la emisión de estos contaminantes a la atmósfera. La eliminación del azufre de los combustibles, es una de las preocupaciones actuales, ya que después de la combustión se emiten partículas de SO_x que al mezclarse con la humedad de la atmósfera, provocan lluvia ácida, daños al ecosistema y a la salud de los seres humanos. El azufre también provoca corrosión en equipos y tuberías en las refinerías, deterioro de los motores y de los convertidores catalíticos de los automóviles.

En Estados Unidos a partir de 2006, se estableció el contenido máximo de azufre en gasolina de 30 ppm y en diésel de 15 ppm [3]; mientras que la Unión Europea

en 2009 estableció que el contenido máximo de azufre en combustibles es 10 ppm. En México, se publicó la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 que establece que el contenido máximo de azufre en gasolina es 30 ppm y 15 ppm en diésel [4].

En la actualidad existen distintos procesos para eliminar el azufre presente en los combustibles, algunos de estos son: adsorción, biodesulfuración, desulfuración oxidativa, desulfuración por líquidos iónicos e hidrodeshulfuración, el cual es el más utilizado en la actualidad. La hidrodeshulfuración (HDS) es un proceso destinado a eliminar el azufre que se encuentra en las fracciones del petróleo y que se instala antes de otros procesos catalíticos cuyos catalizadores pueden ser afectados por el azufre como el de reformación. Los procesos convencionales de hidrodeshulfuración constan básicamente de un sistema de reacción donde los compuestos orgánicos de azufre reaccionan con el hidrógeno para obtener compuestos orgánicos y sulfuro de hidrógeno. Posteriormente, se instala un sistema de separación para eliminar los compuestos ligeros como el H_2 , H_2S e hidrocarburos ligeros del diésel, y un sistema de recirculación. El sistema de reacción consta generalmente de reactores empacados de tres fases, que son llamados así porque se encuentran presentes la fase líquida (gasóleo), la fase gas (H_2 y H_2S) y la fase sólida (catalizador) dentro del reactor.

En el presente trabajo de investigación, se prepararon catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW soportados en materiales nanoestructurados SBA-15 y Ti-SBA-15, y se evaluó su comportamiento catalítico en la reacción de HDS; además el objetivo de este trabajo es verificar que al utilizar el material SBA-15 modificado con titanía permitirá obtener, catalizadores trimetálicos con una buena dispersión y alta actividad catalítica.

2. Antecedentes

2.1 Hidrotratamiento

Una refinería, tiene el objetivo de la producción eficiente y en altos rendimientos de productos de alto valor, a partir de la alimentación de petróleo crudo. Para lograr esto, se utilizan procesos físicos y químicos como destilación, extracción, reformación, hidrogenación, craqueo, etc. Los productos más importantes de la refinería son el gas licuado de petróleo, gasolina, turbosina, diesel, lubricantes y productos petroquímicos. Además, esta genera la energía y el hidrógeno utilizados en los procesos de refinación [5]. Los combustibles provenientes del petróleo contienen contaminantes como S, N, partículas, olefinas e hidrocarburos aromáticos, los cuales son tratados mediante procesos de hidrotratamiento. El hidrotratamiento (HDT) es la serie de procesos que utilizan hidrógeno gaseoso (H_2), presión y altas temperaturas, así como catalizadores para la remoción de compuestos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados. Los procesos de hidrotratamiento son los procesos catalíticos más utilizados en la industria petroquímica y en la refinación del petróleo [6].

A continuación se enlistan los diferentes tipos de hidrotratamiento según la reacción que se lleva a cabo:

- Hidrodearomatización (HDA): la hidrogenación de compuestos aromáticos por medio de la saturación de anillos bencénicos.
- Hidrodesnitrógenación (HDN): eliminación del nitrógeno de compuestos como piridinas, pirroles, etc. Uno de los productos obtenidos de esta reacción es el amoníaco.
- Hidrodesulfuración (HDS): eliminación catalítica de azufre de compuestos como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofeno y sus derivados sustituidos. El producto de esta reacción es el sulfuro de hidrógeno.

- Hidrodesoxigenación (HDO): en este proceso se elimina oxígeno de aceites o de compuestos aromáticos, dando lugar a la formación de agua.
- Hidrodesmetalización (HDM): eliminación de metales como vanadio, hierro, plomo y níquel. Estos metales quedan depositados en el catalizador.
- Hidrogenación (HID): en este proceso, los compuestos aromáticos se convierten en compuestos cíclicos saturados y las olefinas en hidrocarburos saturados.
- Hidrocraqueo (HC): en este proceso, se rompen enlaces entre átomos de carbono de compuestos aromáticos y alifáticos de alta masa molecular, dando lugar a hidrocarburos de menor masa molecular.

Uno de los principales objetivos del hidrotratamiento es el producir combustibles de mayor calidad, con el fin de que cuando sean utilizados éstos tengan un mejor rendimiento y produzcan un menor daño al medio ambiente. Debido a que recientemente se extrae en mayor cantidad el crudo que contiene mayor número de contaminantes, además de las regulaciones ambientales más estrictas, ha sido necesario la modificación y mejora de los procesos convencionales de hidrotratamiento.

2.2 Hidrodesulfuración (HDS)

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) ha sido utilizado para la refinación del petróleo, con el fin de eliminar la mayor cantidad de azufre presente en las alimentaciones para la reformación de naftas. Esto con el fin de minimizar la emisión de óxidos de azufre (SO_x) provenientes de la quema de combustibles, además de disminuir la corrosión de los equipos causado por el azufre [7].

El proceso de HDS se realiza típicamente entre 300-400 °C y 25-100 atm de presión de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, que generalmente está conformado por molibdeno (Mo) o tungsteno (W) como fase activa y níquel (Ni) o cobalto (Co) como promotor y soportado en γ -alúmina. La reacción de HDS de compuestos azufrados da lugar a la formación de sulfuro de

hidrógeno (H_2S) y al compuesto orgánico desulfurado correspondiente. El proceso de hidrodesulfuración consiste en mezclar la corriente con compuestos ricos en azufre y una corriente de H_2 , para posteriormente precalentarlas y enviarlas a un reactor de flujo continuo, en donde reaccionan para separar el azufre contenido en la corriente principal. Después del efluente del reactor se remueve la fracción ligera utilizando un separador de alta presión; la fracción ligera está compuesta por H_2 y H_2S . El H_2S es recuperado en un absorbedor y el H_2 es recirculado a la corriente que se precalienta. Después el efluente se envía a un separador de baja presión, donde se recuperan los hidrocarburos ligeros, finalmente el efluente es separado en una torre de destilación en diversas fracciones (Figura 2.1).

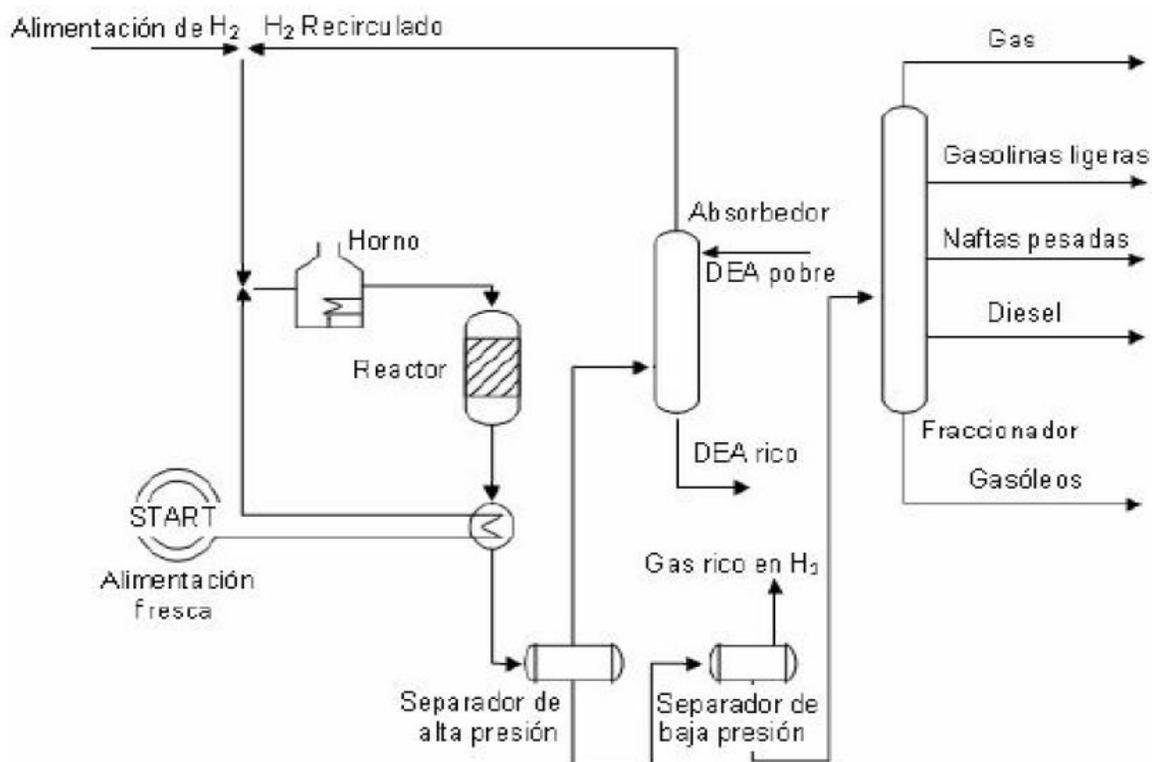


Figura 2.1. Esquema general del proceso de hidrodesulfuración [12].

2.3 Reactividad de compuestos de azufre

Las moléculas azufradas que tienen reactividad baja en el proceso de HDS, reciben el nombre de refractarias. La reactividad de los compuestos azufrados

está directamente relacionada con el número de anillos y con la posición y número de sustituyentes presentes en la molécula a desulfurar [8]. Por ejemplo, la molécula 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 presentan los grupos metilo.

Dependiendo de la fracción de petróleo que se desee refinar, se pueden encontrar distintos compuestos azufrados con diferente naturaleza química. Por ejemplo, en la gasolina, los principales compuestos azufrados son tiofenos y mercaptanos, que no presentan dificultad para ser desulfurados a través de la HDS convencional [9]. Por otro lado el diesel contiene compuestos refractarios como dibenzotiofenos y sus derivados alquil sustituidos, que son difíciles de desulfurar en la reacción de HDS, ya que los sitios activos del catalizador difícilmente interactúan con el átomo de azufre presente en la molécula.

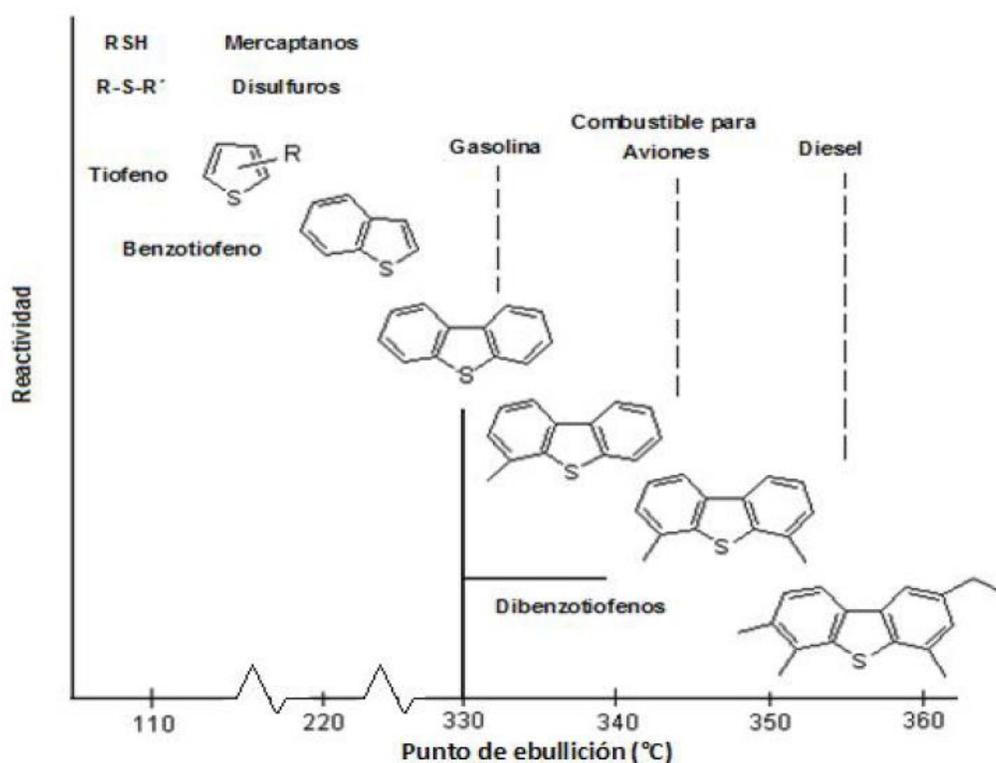


Figura 2.2. Reactividad de los compuestos de azufre en función de su temperatura de ebullición.

En la Figura 2.2, se muestran distintos compuestos azufrados, sus puntos de ebullición y la dificultad para remover el átomo de azufre de su estructura. Los disulfuros y mercaptanos son los compuestos más fáciles de desulfurar, mientras que los compuestos aromáticos presentan menor reactividad en el proceso de HDS.

2.4 Rutas de hidrodesulfuración

Existen dos rutas principales para la HDS de los compuestos de tipo dibenzotiofeno (DBT): la primera es desulfuración directa (DSD) y la segunda es hidrogenación (HID). En la primer ruta, el producto libre de azufre se obtiene en una etapa, mediante el rompimiento del enlace carbono-azufre. Mientras que la ruta de HID se lleva a cabo mediante varias etapas, primero se hidrogena uno de los anillos aromáticos, para posteriormente eliminar el átomo de azufre de la molécula refractaria. Los compuestos refractarios usualmente son desulfurados mediante la ruta de HID; mientras que los compuestos no refractarios prefieren la ruta de DSD [10].

Para el compuesto dibenzotiofeno (DBT), la ruta que predomina para su HDS es la DSD; esto ocurre debido a que este compuesto no presenta sustituyentes alquilo cerca del átomo de azufre, por lo tanto, el átomo de azufre se encuentra disponible para interactuar fácilmente con los sitios activos del catalizador, mientras que para la HDS del 4,6-dimetil-DBT (4,6-DMDBT), la ruta preferida es la HID, ya que los sustituyentes metilo presentes en los anillos bencénicos en las posiciones 4 y 6, provocan impedimento estérico, evitando la interacción entre el átomo de azufre y los sitios activos del catalizador. En las Figuras 2.3 y 2.4, se muestran los esquemas de reacción de los compuestos tipo DBT donde se muestran las rutas para la remoción del átomo de azufre (S).

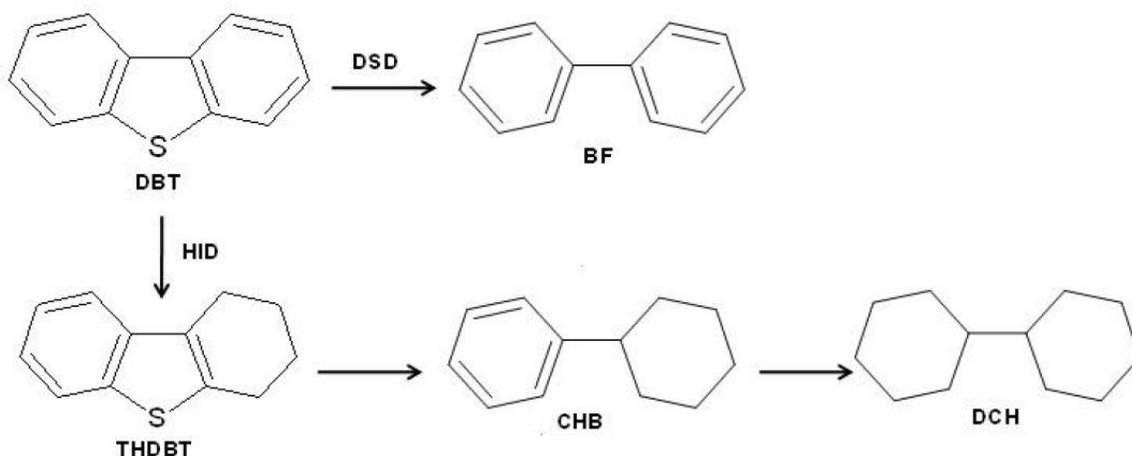


Figura 2.3. Esquema general de reacción de HDS del DBT.

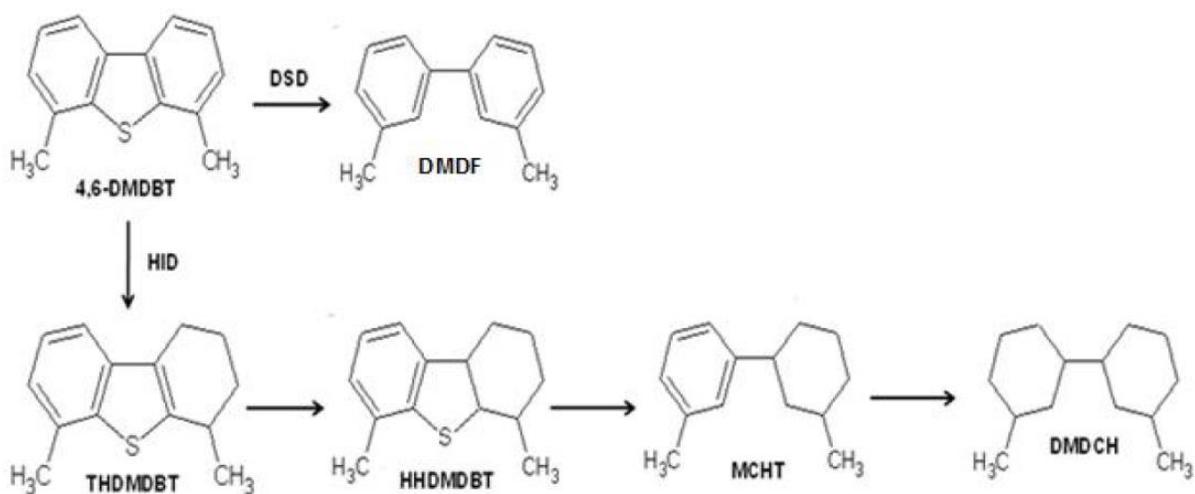


Figura 2.4. Esquema general de reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

2.5 Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que modifica la rapidez con la que se lleva a cabo una reacción química, sólo que éste no se modifica ni se consume durante la reacción. Sin embargo, debido a las condiciones de operación en la mayoría de los procesos de refinación del crudo, el catalizador puede resultar contaminado o desactivado, provocando una disminución en la actividad catalítica.

La catálisis consiste en un camino diferente para pasar de reactivos a productos en una reacción química que tendrá una energía de activación diferente, y generalmente este camino requiere de menor energía de activación con lo que permite disminuir el tiempo de reacción [11]. En la presencia de catalizadores sólidos, la reacción se lleva a cabo en tres etapas: la adsorción de uno o más de los reactivos, la reacción superficial y la desorción de los productos.

Los catalizadores sólidos están conformados principalmente por tres partes:

- **Soporte:** es un material generalmente poroso, en el que se deposita la fase activa, y ayuda a dispersarla y estabilizarla. Debe presentar buena resistencia mecánica, alta área superficial y alta porosidad para facilitar la adsorción de reactivos y desorción de productos.
- **Fase activa:** es la parte principal del catalizador. Es la responsable de la actividad catalítica, es decir, que es la parte encargada de modificar la energía de activación. Usualmente está compuesta por metales de transición y en el caso de la HDS los metales más utilizados son tungsteno (W) y molibdeno (Mo).
- **Promotor:** es una sustancia que por sí misma no presenta actividad catalítica, pero agregada en pequeñas cantidades ayuda a aumentar la actividad catalítica de la fase activa. Para la reacción de HDS se utilizan principalmente cobalto (Co) y níquel (Ni).

2.6 Catalizadores para hidrodesulfuración

Usualmente en el proceso de hidrodesulfuración se utilizan catalizadores heterogéneos, los cuales deben de soportar altas temperaturas y presiones. En la actualidad, los compuestos más utilizados en la fabricación de estos catalizadores son los sulfuros de molibdeno (MoS_2) o de tungsteno (WS_2), promovidos por cobalto (Co) o níquel (Ni) soportados en gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [12].

Estos catalizadores, presentan buen rendimiento en la eliminación de azufre en compuestos tiofénicos y dibenzotiofénicos; pero en cuanto a la eliminación de azufre en moléculas refractarias su actividad disminuye, por lo que es necesario desarrollar nuevos catalizadores de HDS que presenten mayor actividad catalítica que los catalizadores convencionales soportados en alúmina.

2.7 Soporte SBA-15

Existe una nueva alternativa en cuanto a soportes para la elaboración de catalizadores para la reacción de HDS, los cuales son soportes mesoestructurados de SiO_2 como los materiales Santa Barbara Amorphous (SBA) y Mobil Composition of Matter (MCM).

En 1998, D. Zhao y col. [13] desarrollaron diferentes materiales mesoporosos de sílice llamados SBA, utilizando copolímeros de tres bloques para su síntesis; en general estos materiales presentan las siguientes características texturales: área superficial entre $700\text{-}1000\text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat.}}$, diámetro de poro intermedio entre $10\text{-}100\text{ \AA}$ y alta estabilidad térmica. El soporte SBA-15 presenta una estructura hexagonal y un diámetro de poro superior a 3 nm .

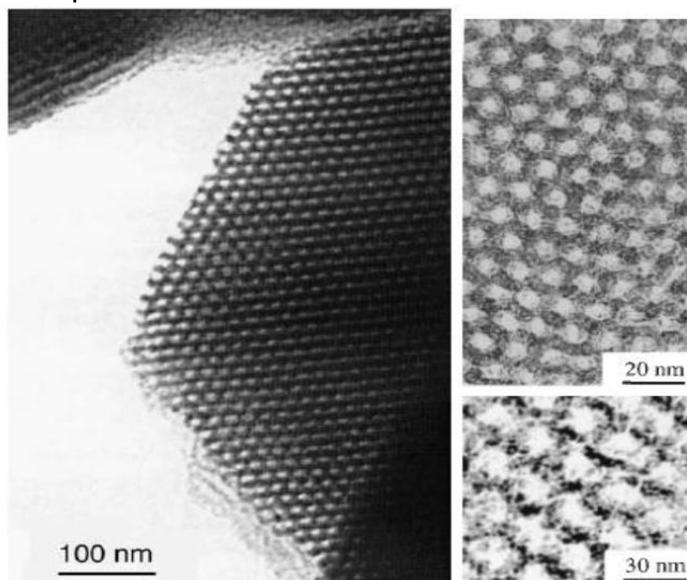


Figura 2.5. Micrografías del material SBA-15 [13].

En la Figura 2.5, se muestran micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) del material SBA-15, en la que se puede apreciar la estructura hexagonal de poros altamente ordenada.

Para la síntesis del soporte SBA-15 se utilizan tensoactivos no iónicos de copolímeros en medio ácido, y su preparación se lleva a cabo en distintas etapas, las cuales son: primero se forman micelas de tensoactivo, después estas micelas se enrollan y forman cilindros, posteriormente estos cilindros se aglomeran formando el arreglo hexagonal, en la siguiente etapa se deposita el precursor de sílice, el cual se adhiere a la estructura hexagonal (el precursor de sílice más utilizado es el tetraetilortosilicato TEOS). Finalmente, se lleva a cabo la etapa de calcinación en aire para eliminar el tensoactivo y conservar la estructura hexagonal. En la Figura 2.6, se muestra un esquema del proceso de síntesis del soporte SBA-15.

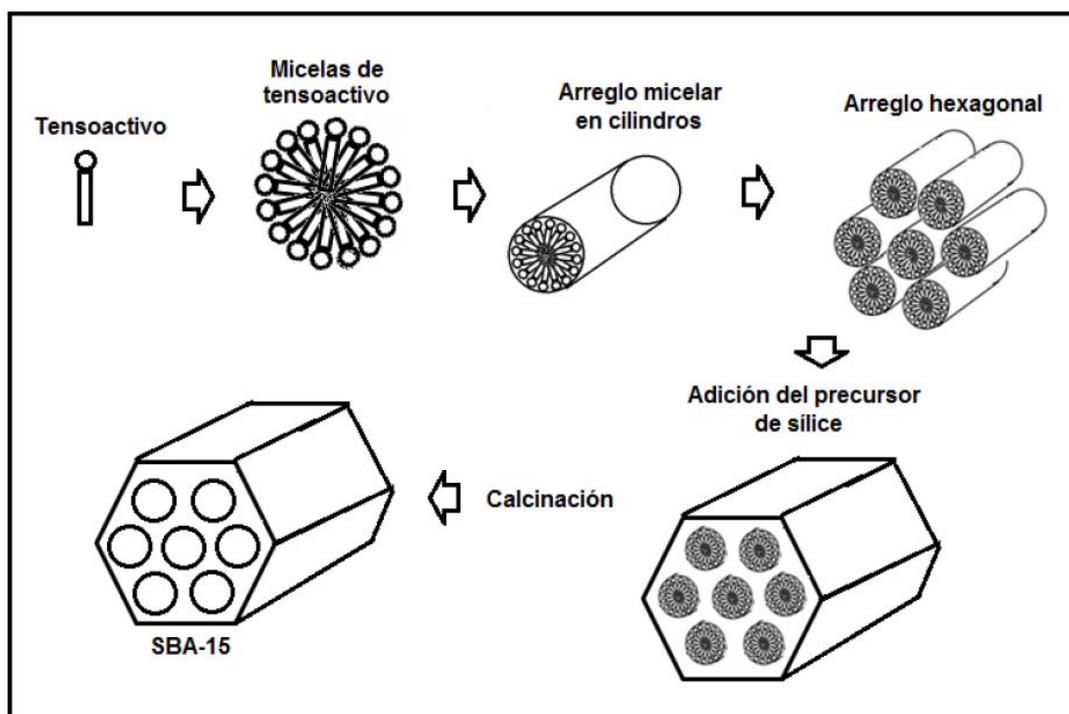


Figura 2.6. Esquema general de formación del soporte SBA-15 [14, 15].

En general, los materiales mesoporosos de tipo SBA, presentan buenas características texturales, por lo que tienen un gran potencial para ser utilizados

como soportes para la elaboración de catalizadores. En la Tabla 2.1, se muestran las características texturales promedio del SBA-15, en donde se puede observar que presenta área superficial alta por gramo de soporte (S_{BET}); también, presenta tamaño de poro entre 60 y 80 Å; por lo que es una buena alternativa para ser utilizado como soporte en los catalizadores para la reacción de HDS. Además, el espesor de pared es más grueso que en el material MCM-41. Esto hace al SBA-15 un material con resistencia mecánica muy buena.

Tabla 2.1. Características texturales del SBA-15 [13].

Área superficial (S_{BET}) [m^2/g]	700-850
Espesor de pared [Å]	31-64
Diámetro de poro [Å]	60-80

Se sabe que las características de los soportes mesoporosos, pueden ser modificados fácilmente. El soporte SBA-15 ha sido modificado mediante el injertado químico de metales como Al, Ti y Zr, y ha sido probado en reacciones de HDS, mejorando considerablemente la actividad catalítica, ya que esta modificación ayuda a dispersar la fase activa $Mo(W)S_2$ [16].

En la Figura 2.7 se muestra un esquema del proceso de injertado químico, el cual muestra que los óxidos de sílice permiten aprovechar la reactividad de los grupos OH ubicados en la superficie, para formar enlaces covalentes e incorporar diferentes metales.

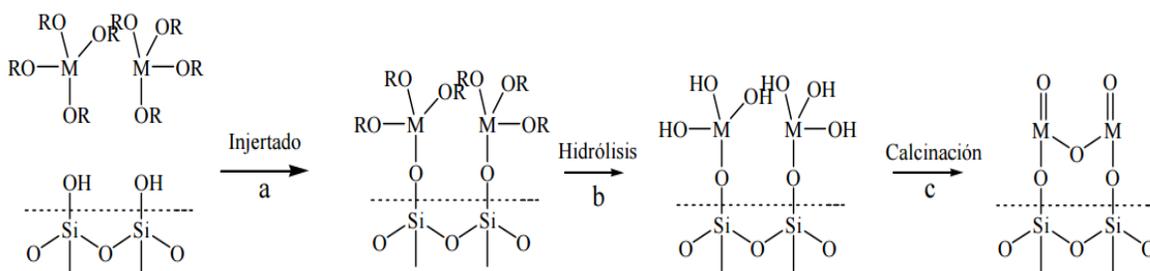


Figura 2.7. Esquema de injertado de un alcóxido metálico en la superficie de sílice.

En la Figura 2.7, el compuesto que se injerta reacciona primero con los grupos OH de la superficie, posteriormente se hidroliza, y mediante la calcinación en atmósfera de aire se logra obtener el óxido del metal enlazado a la superficie del sílice [17].

2.8 Fase activa y promotor

En la reacción de hidrodesulfuración, la fase activa está compuesta por sulfuros de algún metal de transición. Los metales nobles Ru, Os, Rh, Pt y Pd, son los que presentan una mayor actividad en las reacciones de HDS para eliminar el azufre presente en los compuestos refractarios. Sin embargo, el uso de estos metales en procesos de hidrodesulfuración es limitado, debido a su alto costo. Por lo anterior, a nivel industrial los metales más utilizados como fase activa son Mo y W, promovidos por Ni o Co.

Existen distintas teorías sobre la estructura de la fase activa, una de las más aceptadas es el modelo “Rim-Edge” (borde-orilla) propuesto por M. Daage y R. R. Chianelli en 1994 [18]. Este modelo propone la existencia de dos tipos de sitios activos en la fase cristalina (MoS_2): los sitios asociados con la superficie de las capas intermedias que forman el cristal como orilla (edge), y los sitios correspondientes a las capas superior e inferior como borde (rim). Además se propone que los planos basales no presentan actividad catalítica. En la Figura 2.8, se ejemplifica este modelo.

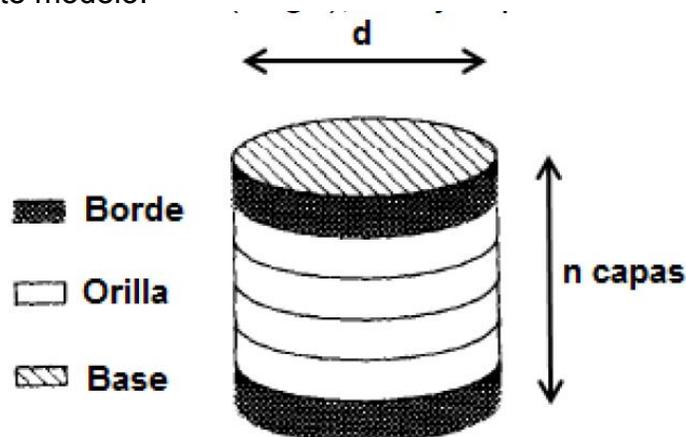


Figura 2.8. Modelo Rim-Edge de la fase activa MoS_2 [18].

En este modelo se supone que, la hidrogenólisis o desulfuración directa (DSD) se puede llevar a cabo en ambos sitios (borde y orilla), mientras que la hidrogenación (HID) solo se lleva a cabo en los sitios de los bordes.

Bataille y col. [19] señalaron que en los sitios donde se lleva a cabo la HID se requiere una vacancia asociada con un grupo SH y con un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de Mo, mientras que para la DSD se necesitan dos vacancias asociadas con un azufre aniónico. En la Figura 2.9, se muestra un esquema para la fase activa MoS_2 , donde se observan los sitios activos para las rutas de DSD y HID.

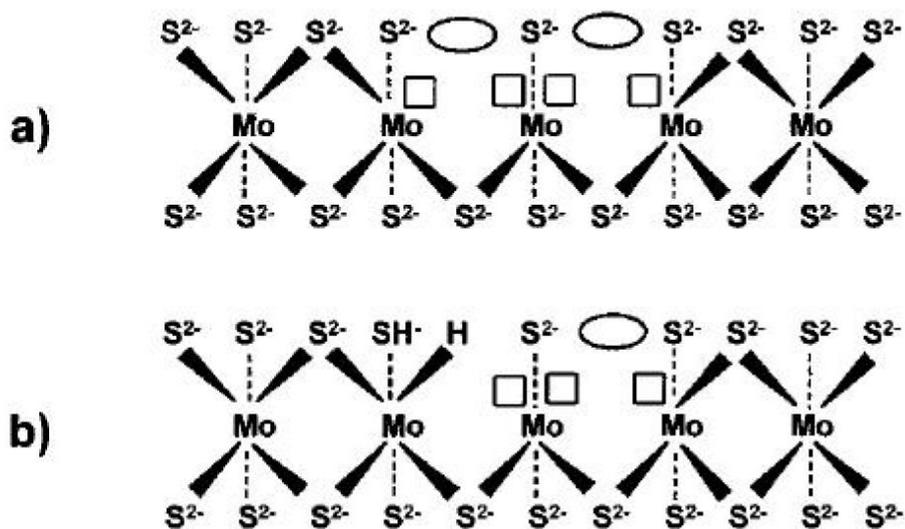


Figura 2.9. Esquema de sitios activos para (A) DSD y (B) HID.

Topsøe y col. [20] propusieron el modelo de la fase mixta, el cual relaciona el efecto de la cantidad del promotor (Co o Ni) en la estructura cristalina de la fase activa con el comportamiento catalítico. El modelo propone la formación de una fase mixta compuesta por Ni-Mo-S o Co-Mo-S.

En este modelo los sitios activos están formados por partículas de MoS_2 coordinadas con partículas del promotor (Co o Ni), en donde el promotor se encuentra unido a las esquinas de la superficie de los cristales de MoS_2 a través de un puente de azufre. En la Figura 2.10, se muestra un esquema de la fase Ni-Mo-S soportada en alúmina.

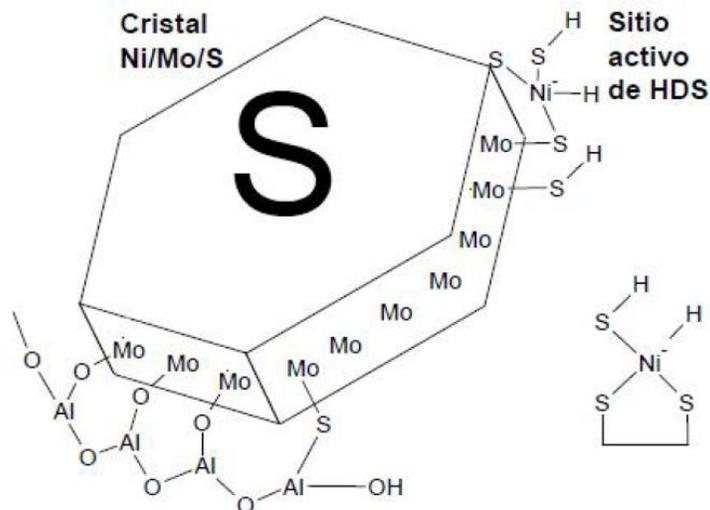


Figura 2.10. Esquema de un cristal de Ni-Mo-S.

Este modelo propone que existen dos tipos de sitios; los de borde, en donde se promueve la ruta de hidrogenación (HID) y los sitios de esquina, los cuales promueven la hidrogenólisis (DSD).

2.9 Catalizadores trimetálicos

Últimamente se ha optimizado el desarrollo de los catalizadores, implementando novedosos materiales mesoporosos como soportes que sustituyen al soporte convencional de gamma alumina, con el fin de mejorar el rendimiento en el proceso de HDS.

Recientemente, se ha desarrollado un nuevo catalizador para la producción de diesel con ultra bajo contenido de azufre; el cual ha sido nombrado “NEBULA” por sus siglas en inglés New Bulk Activity que presenta una mayor actividad catalítica en la reacción de HDS, incrementando su efectividad hasta tres veces comparada con los catalizadores soportados en gamma-alúmina [21].

El catalizador NEBULA está compuesto por un promotor de níquel (Ni) que ayuda a dispersar la fase activa; y tiene dos fases activas: una de sulfuro de molibdeno

(Mo) y otra de sulfuro de tungsteno (W). Sin embargo, este catalizador a diferencia de los demás es másico, es decir, que no contiene soporte y que es constituido únicamente por la fase activa [21].

El catalizador NEBULA presenta una alta actividad debido a la formación de una nueva fase activa trimetálica compuesta por Ni-Mo-W-S, la cual presenta mejor comportamiento que los catalizadores convencionales. Este catalizador se utiliza en la industria de refinación de petróleo y sus destilados. Sin embargo, tiene dos desventajas: 1) alto contenido de metales por lo que su costo es mayor al del catalizador convencional soportado y 2) presenta área superficial baja.

L. Lan y col. [22] crearon un catalizador de NiMoW, soportado en Al_2O_3 promovido con nanopartículas de Ni_2P , preparado mediante el método de co-impregnación, y evaluado en las reacciones de HDN y HDS; dando como resultado un catalizador con mayor actividad con respecto al catalizador NEBULA. Este resultado fue atribuido a que las nanopartículas promueven la formación de estructuras cristalinas en forma de prismas trigonales y no en capas como los sulfuros de molibdeno o tungsteno encontrados en los catalizadores convencionales de HDS.

S. Sigurdson y col. [23] también sintetizaron una serie de catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en gamma alúmina, para evaluar su actividad utilizaron un aceite ligero cuyo contenido de hidrocarburos es de 11 hasta 28 átomos de carbono, y con un punto de ebullición de 200 a 450 °C. Se encontró que al aumentar la concentración de fósforo, aumentan los sitios activos, siendo 1.6 % en peso la relación con los mejores resultados. En éste trabajo también se observó, que la presencia de fósforo en el catalizador ayuda a mejorar la dispersión de las especies Mo y W en la superficie.

Cálculos teóricos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT), predijeron el comportamiento catalítico de nuevos catalizadores de HDS, entre los que se destacan, los catalizadores trimetálicos compuestos por una fase activa de Mo-W promovidos por Co o Ni [6, 24]. En la Figura 2.11 se muestra la predicción de la actividad en HDS con respecto a la energía de enlace metal-azufre (ΔE_{MS}).

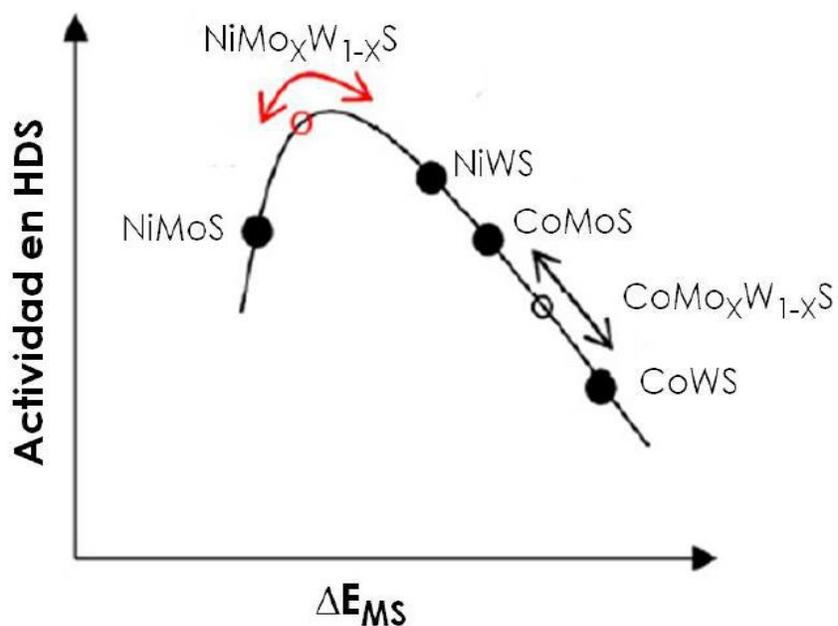


Figura 2.11. Actividad esperada en HDS de los sistemas Co(Ni)MoWS en función de la energía de enlace metal-azufre (ΔE_{MS}) [24].

En la Figura 2.11, se observa que el catalizador trimetálico compuesto por la fase activa Mo-W y promovido por Ni es el que debe de presentar mayor actividad en HDS; de igual forma se observa que, en general, los catalizadores promovidos por Ni, muestran actividad catalítica mayor que los catalizadores promovidos por Co.

En nuestro grupo de trabajo ya se han hecho investigaciones acerca de catalizadores trimetálicos soportados por ejemplo, J. A. Mendoza [25], realizó una comparación de catalizadores bimetálicos (NiMo y NiW), con catalizadores trimetálicos (NiMoW y una mezcla mecánica de NiMo-NiW) soportados sobre SBA-15, donde se evaluó la actividad de éstos en HDS de una mezcla de DBT y 4,6-DMDBT en un tiempo de reacción de 8 h, y se observó que el catalizador trimetálico NiMoW fue el más activo. El resultado anterior se encuentra en línea con los cálculos teóricos de la Figura 2.11, además de mostrar que es posible sintetizar un catalizador soportado con carácter trimetálico cuya actividad catalítica en HDS sea mayor que la obtenida con catalizadores bimetálicos NiMo y NiW como se muestra en la Figura 2.12.

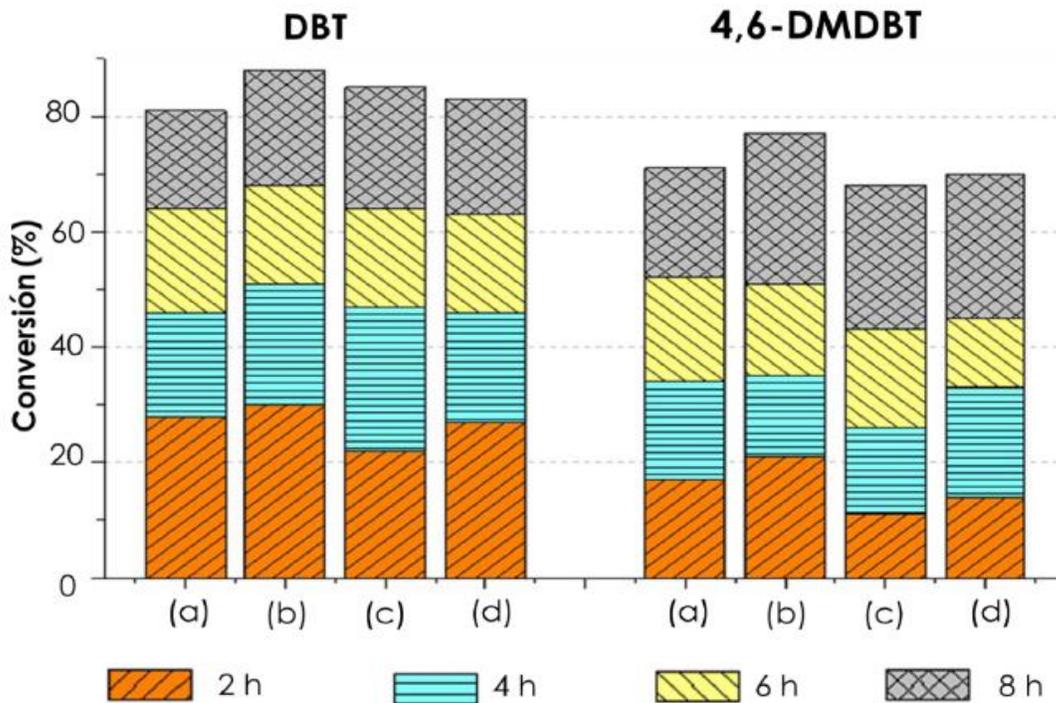


Figura 2.12. Porcentajes de conversión de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores (a) NiMo, (b) NiMoW, (C) NiW y (d) NiMo-NiW [25].

También J. A. Mendoza en este trabajo [25], analizó el efecto del soporte y del pH en la preparación del catalizador trimetálico NiMoW, utilizando dos soportes diferentes: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SBA-15 con la adición de ácido cítrico (AC) a pH=1 y pH=9, igualmente se evaluó la actividad de estos catalizadores trimetálicos en HDS de una mezcla de DBT y 4,6-DMDBT en un tiempo de reacción de 8 h. Se observó que los catalizadores soportados sobre SBA-15 presentaron una mayor dispersión de sulfuros de Mo y W en comparación con los soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ independientemente del pH de la disolución de impregnación. En cuanto a actividad los catalizadores soportados sobre SBA-15 tuvieron un mejor desempeño que los soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, siendo el catalizador NiMoW/SBA-15 preparado a pH=1 el más activo, como se muestra en la Figura 2.13.

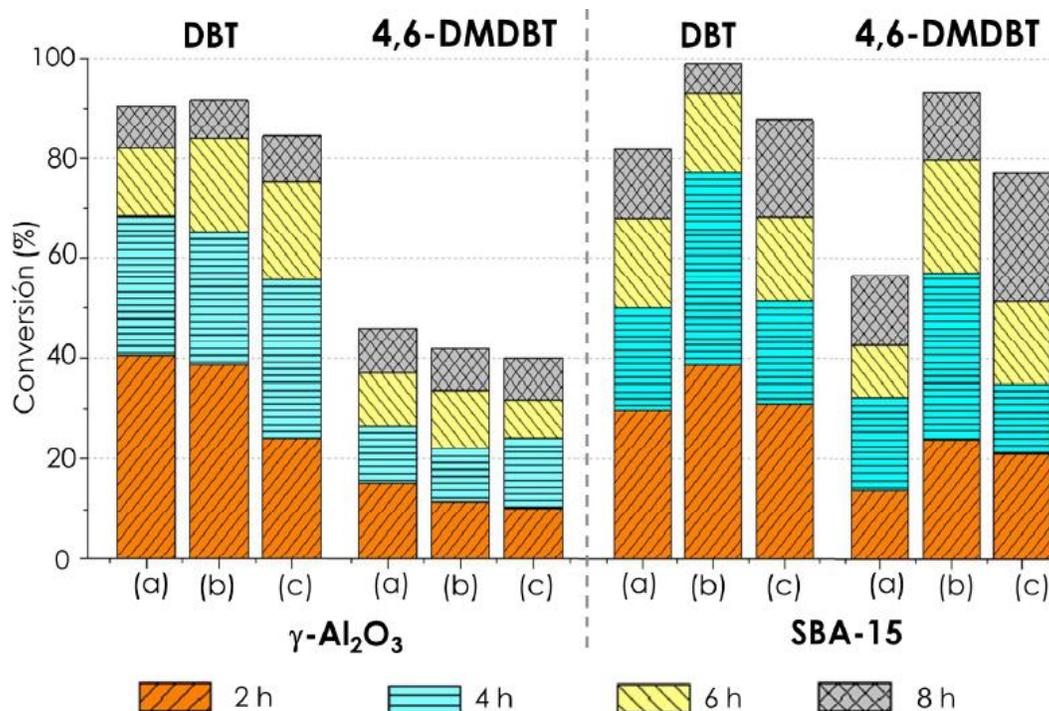


Figura 2.13. Porcentajes de conversión de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores (a) NiMoW, (b) NiMoW (pH=1), (C) NiMoW (pH=9) [25].

El interés para realizar este trabajo de investigación tiene por objetivo sintetizar nuevos catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW, soportados en material mesoporoso SBA-15 modificado con titanio (Ti-SBA-15); ya que en la actualidad la mayoría de los catalizadores que se utilizan en la industria son másicos o soportados sobre gamma alúmina. Estos catalizadores trimetálicos soportados podrían ser una alternativa económica y con mejor desempeño catalítico que los catalizadores convencionales.

3. Objetivo

Objetivo General

Sintetizar, caracterizar y evaluar el comportamiento catalítico de catalizadores trimetálicos Ni(Co)-MoW, preparados con ácido cítrico (AC) y soportados en material Ti-SBA-15, en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) profunda.

Metas

- Sintetizar el soporte mesoporoso de sílice SBA-15.
- Modificar el soporte SBA-15 vía injertado químico con titania (TiO₂).
- Preparar catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW.
- Caracterizar los soportes (SBA-15 y Ti-SBA-15) y los catalizadores trimetálicos Ni(Co)-MoW mediante las siguientes técnicas:
 - 1) Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - 2) Fisisorción de nitrógeno
 - 3) Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)
 - 4) Difracción de rayos X de polvos (DRX)
 - 5) Reducción a temperatura programada (TPR)
 - 6) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)
 - 7) Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)
- Determinar la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores trimetálicos en la reacción simultánea de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetil-DBT (4,6-DMDBT).
- Determinar el efecto del promotor y del soporte sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores trimetálicos Ni(Co)MoW en HDS.

4. Desarrollo experimental

En la Figura 4.1, se presenta el diagrama de flujo del procedimiento experimental empleado en este trabajo.

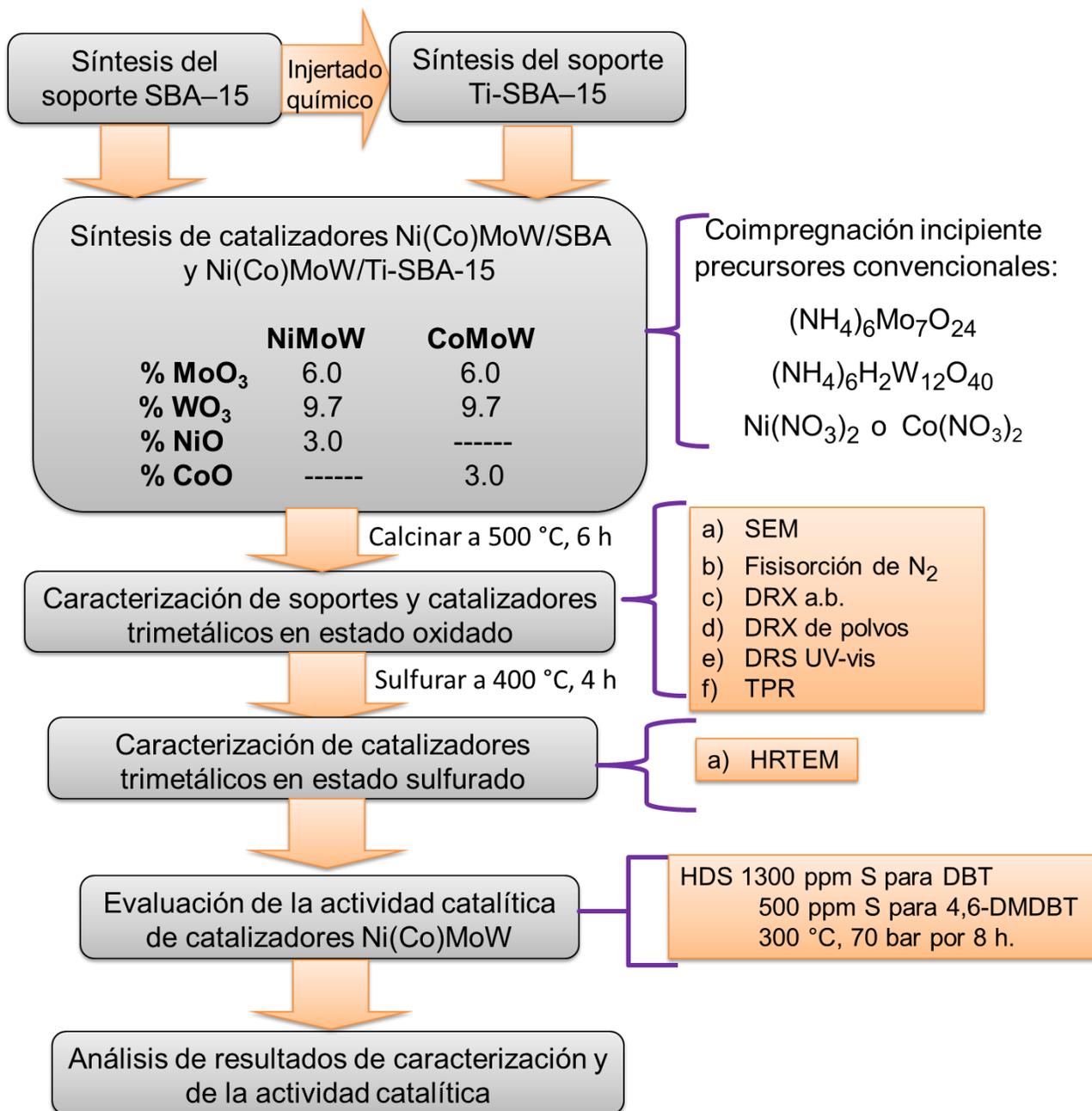


Figura 4.1. Diagrama de flujo de la metodología de trabajo.

4.1 Síntesis de soportes

A continuación se describe el procedimiento utilizado para la síntesis de los soportes tipo SBA-15 utilizados en este trabajo.

4.1.1 Síntesis de SBA-15

Para la síntesis del soporte mesoporoso SBA-15 se siguió la metodología establecida por Zhao y col. [13]. El procedimiento que se llevó a cabo fue: se pesaron 4.0 g de copolímero tribloque poli-etilenglicol poli-propilenglicol poli-etilenglicol (Pluronic P₁₂₃, EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Aldrich) y se disolvieron en 30 mL de agua desionizada durante 30 min. Se preparó una disolución 2 M de ácido clorhídrico (HCl, Baker), la cual fue agregada a la disolución de P₁₂₃ en agua. Posteriormente, en el reactor autoclave a 35 °C, fueron agregados 8.5 g de tetraetilortosilicato (TEOS, SiC₈H₂₀O₄, Aldrich), con agitación constante. Una vez agregado el TEOS, la temperatura se mantuvo constante a 35 °C durante 20 h. Transcurrido este tiempo se elevó la temperatura a 80 °C y se dejó reposar la mezcla durante 48 h sin agitación. Por último, el sólido obtenido, fue filtrado al vacío y calcinado en atmósfera de aire a 550 °C durante 6 h con rampa de calentamiento de 0.8 °C/min.

4.1.2 Síntesis de Ti-SBA-15

El procedimiento para el injertado químico del Ti⁴⁺ al SBA-15 fue: en 200 mL de etanol (EtOH, Analytyca) se agregaron 3.8 mL de isopropóxido de Ti (98 %, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Aldrich) y 2 g de soporte SBA-15 en agitación constante durante 3 h. El producto final se filtró al vacío y se dejó secar a temperatura ambiente por un día. Posteriormente se calcinó en atmósfera de aire a 550 °C durante 5 h con rampa de calentamiento de 1 °C/min.

4.2 Síntesis de catalizadores trimetálicos

En la Tabla 4.1, se muestra la composición nominal de los catalizadores trimetálicos sintetizados en los soportes tipo SBA-15 en porcentaje en peso.

Tabla 4.1. Composición nominal de catalizadores trimetálicos.

Catalizador	NiO (%)	CoO (%)	WO ₃ (%)	MoO ₃ (%)	Soporte (%)
NiMoW/SBA-15	3.0	-	9.7	6.0	81.3
NiMoW/Ti-SBA-15	3.0	-	9.7	6.0	81.3
CoMoW/SBA-15	-	3.0	9.7	6.0	81.3
CoMoW/Ti-SBA-15	-	3.0	9.7	6.0	81.3

4.2.1 Síntesis de los catalizadores NiMoW

Para la síntesis de los catalizadores trimetálicos NiMoW, se preparó una disolución acuosa a pH básico, agregando de manera simultánea los precursores: nitrato de níquel (NTN, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich), heptamolibdato de amonio (HMA, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Merck), metatungstato de amonio (MTA, (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·18H₂O, Fluka) y ácido cítrico (AC, C₆H₈O₇·H₂O, Aldrich). Para obtener el valor de pH básico en la disolución de impregnación se agregó la cantidad necesaria de hidróxido de amonio (NH₄OH, Aldrich) para alcanzar el valor de pH igual a 9. El ácido cítrico en este caso fue empleado para estabilizar la disolución de impregnación y evitar la precipitación del Ni(OH)₂ durante la preparación de los catalizadores.

Posteriormente, se realizó la coimpregnación de las sales precursoras en cada uno de los soportes, tomando de la disolución correspondiente, la cantidad de volumen necesaria para saturar los poros de los soportes: para SBA-15 se utilizaron 3.1 mL y para Ti-SBA-15 se utilizaron 2.3 mL. Finalmente, los catalizadores trimetálicos NiMoW, se dejaron secar a temperatura ambiente durante doce horas y después fueron calcinados en atmósfera de aire primero a

100 °C durante seis horas con rampa de calentamiento de 1 °C/min y después a 500 °C durante cuatro horas con rampa de calentamiento de 3 °C/min.

4.2.2 Síntesis de los catalizadores CoMoW

Para la síntesis de estos catalizadores trimetálicos CoMoW, se llevó a cabo un procedimiento similar al de los catalizadores promovidos con níquel, con la diferencia que se utilizó nitrato de cobalto (NTC, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), como sal precursora del promotor. Finalmente, también los catalizadores CoMoW soportados en SBA-15 y Ti-SBA-15, se dejaron secar a temperatura ambiente durante doce horas para después ser calcinados en atmósfera de aire primero a 100 °C durante seis horas con rampa de calentamiento de 1 °C/min y después a 500 °C durante cuatro horas con rampa de calentamiento de 3 °C/min.

4.3 Técnicas de caracterización

4.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Análisis realizado en la USAI, Facultad de Química, UNAM

Esta técnica se utiliza para realizar el análisis elemental de la superficie sólida, proporcionando información sobre la morfología y análisis químico del sólido. En este trabajo, se utilizó para determinar la composición química de los soportes.

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) consiste en un rastreo programado de la superficie del sólido, haciendo incidir en este un haz de electrones de energía elevada en un microscopio electrónico, como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales, incluyen electrones retrodispersados, secundarios Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. De estas señales las más utilizadas son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de

barrido de electrones y la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones [26].

Para el análisis elemental de una muestra, se utiliza la técnica espectroscopía de dispersión de rayos X, acoplada a un microscopio de barrido. Esta técnica se basa en la interacción entre la materia y la radiación electromagnética, posteriormente se analizan los rayos X emitidos por la muestra, y se determinan los compuestos que conforman a la muestra, ya que éstos rayos son característicos de la estructura atómica de cada elemento. El análisis de composición química del soporte híbrido Ti-SBA-15 y de los catalizadores trimetálicos Ni(Co)MoW, se realizaron en el microscopio de barrido marca JEOL 5900 LV equipado con el aditamento OXFORD ISIS para el análisis químico.

4.3.2 Fisisorción de N₂

Análisis realizado en el Laboratorio de Nanocatálisis, Facultad de Química, UNAM

Esta técnica de caracterización permite determinar las siguientes propiedades texturales de soportes y catalizadores: área superficial específica (S_{BET}), área de microporos (S_{μ}), volumen total de poros (V_p), volumen de microporos (V_{μ}), diámetro de poro de adsorción (D_{ads}) y de desorción (D_{des}); estas características son importantes debido a que la reacción química de estudio se lleva a cabo en la superficie del catalizador [27]. Para generar la fisisorción de N₂, las muestras primero se desgasificaron a 270 °C por 5 horas. Posteriormente, se llevó a cabo la adsorción del nitrógeno a una temperatura de -196 °C y a presiones menores a la presión atmosférica, en un intervalo de presión relativa (P/P_0) entre cero y uno. En esta etapa se genera la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno. En la Figura 4.2, se muestra un esquema general de la fisisorción de una muestra, así como la representación gráfica de la isoterma de adsorción-desorción que se obtiene.

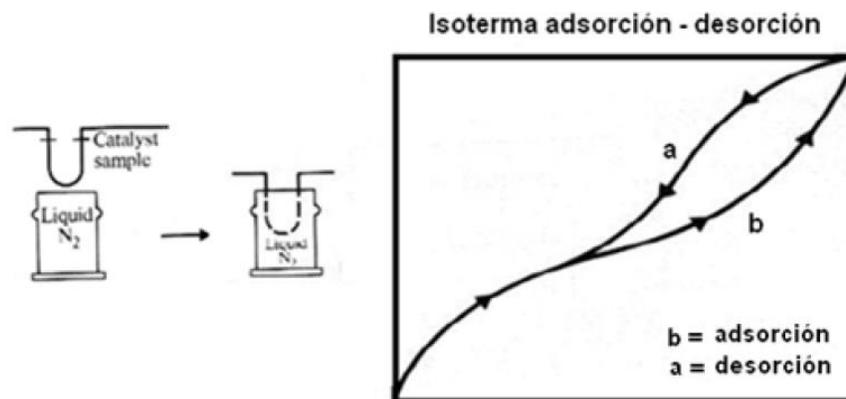


Figura 4.2. Esquema de fisisorción e isoterma [27].

La forma de la isoterma determina las características de los poros del material analizado. Según la clasificación de la IUPAC, existen seis diferentes tipos de isotermas relacionadas con el tamaño de poro del material, como se muestra en la Figura 4.3.

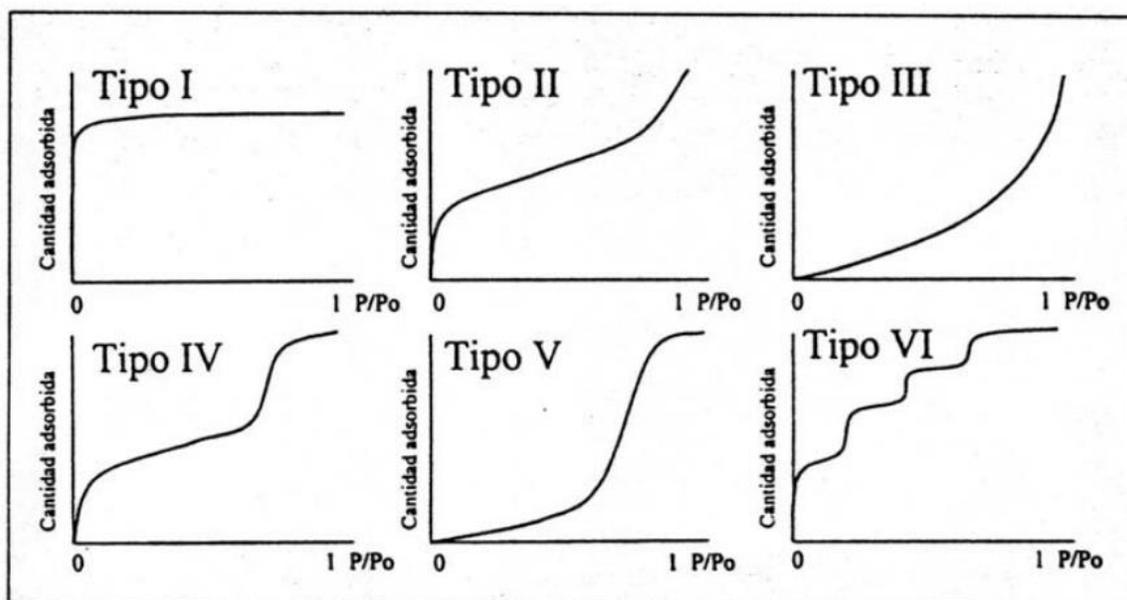


Figura 4.3. Tipos de isotermas de adsorción-desorción [27].

Los materiales mesoporosos, presentan un fenómeno llamado histéresis, el cual se encuentra relacionado con la forma que poseen los poros; por lo tanto, las curvas de adsorción-desorción tomarán una forma distinta, dependiendo de la forma en que se llenen y vacíen los poros. A continuación en la Figura 4.4, se muestran los diferentes tipos de histéresis.

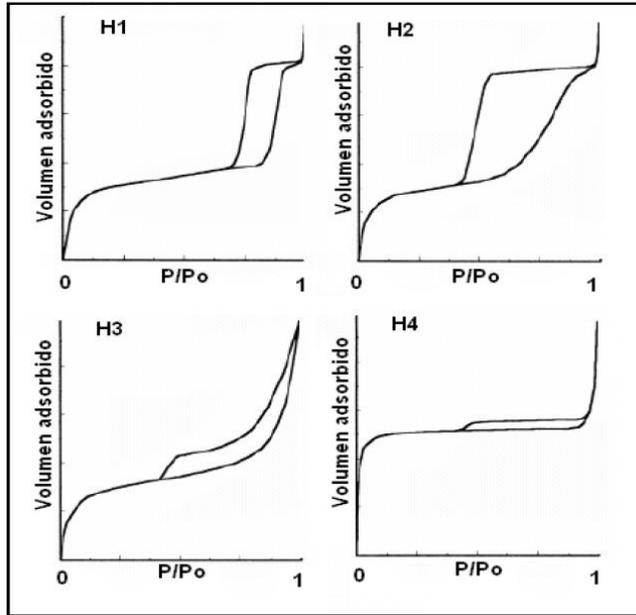


Figura 4.4. Tipos de histéresis.

De la figura 4.4, la histéresis H1 es la que presenta poros de tamaño uniforme, mientras que la H2 está relacionada con sólidos que presentan una distribución de poros con tamaño no uniforme. Mientras que los tipos de histéresis H3 y H4, muestran la presencia de poros en forma de rendijas, de manera uniforme y de manera no uniforme, respectivamente.

En el año de 1938 Brunauer-Emmett-Teller (BET) desarrollaron un modelo matemático, que se utiliza para calcular el área superficial de los materiales [28]. Su modelo considera que la adsorción se lleva a cabo en multicapas en la superficie, debido a esto, el calor de adsorción en todas las capas es igual al calor de condensación, menos en la primer capa, también consideraron que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

A continuación se muestra la ecuación del modelo de BET (ec.1):

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)}{CV_m} * \frac{P}{P_0} \quad (\text{ec. 1})$$

Dónde:

P= presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas.

P_0 = presión de saturación del gas.

V = volumen de gas adsorbido.

V_m = volumen de gas correspondiente a una monocapa.

C = constante de BET, la cual es la relación de K_1 entre K , dónde K_1 es la constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida y K es la constante de equilibrio de licuefacción.

A partir de datos experimentales, se obtienen valores como volumen adsorbido y presión de gas en equilibrio con capas adsorbidas que se pueden graficar; para determinar el valor de área específica de un sólido se utilizan los datos obtenidos en el intervalo de presiones relativas P/P° entre 0.05 y 0.3. A partir de la forma lineal de la ecuación de BET (ec. 1), se calcula la pendiente (m) y la ordenada al origen (b), que se utilizan para determinar el valor de V_m , expresado en la ec. 2.

$$V_m = \frac{1}{m + b} \quad (\text{ec. 2})$$

$$\text{Dónde:} \quad m = \frac{C-1}{V_m C} \quad (\text{ec. 3}) \quad b = \frac{1}{V_m C} \quad (\text{ec. 4})$$

Con el valor de V_m se calcula el valor de S_{BET} , a partir de la ec. 5.

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V} N_0 \alpha \quad (\text{ec. 5})$$

Dónde:

S_{BET} = área superficial (m^2/g).

V = volumen del gas a condiciones estándar de presión y temperatura (cm^3/g).

V_m = volumen de monocapa a condiciones estándar de presión y temperatura (cm^3/g).

N_0 = número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol).

α = superficie que ocupa una molécula de gas adsorbida (para una molécula de N_2 es de $1.6 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$).

Todas las mediciones se realizaron en el equipo ASAP 2020 de Micromeritics.

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

DRX Análisis realizado en la USAI, Facultad de Química, UNAM

DRX a. b. Análisis realizado en el Instituto de Física, UNAM

Esta técnica es útil para determinar la presencia de fases cristalinas de los óxidos metálicos de Ni, Co, Mo y W que se encuentran depositados en los distintos soportes. Con esta técnica se pueden detectar cristales con tamaño superior a 50 Å. La técnica de difracción de rayos X (DRX), es la manera más exacta para determinar las longitudes y ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido; y una variante de ésta técnica, DRX de polvos permite distinguir si un material es amorfo o cristalino. Los rayos X son dispersados en todas direcciones por cada átomo, debido a que cada cristal contiene un largo número de átomos organizados de manera regular y repetitiva. Las intensidades de los rayos dependen del tipo de átomos en el cristal y la localización de los mismos en la unidad fundamental repetitiva [29]. Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie, la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde nuevamente una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de difracción. Las señales en el difractograma están relacionadas con distancias entre distintos planos paralelos dentro del cristal. Los índices de Miller (h , k y l) mostrados en la Figura 4.5, definen la orientación y espacio interplanar de estos planos.

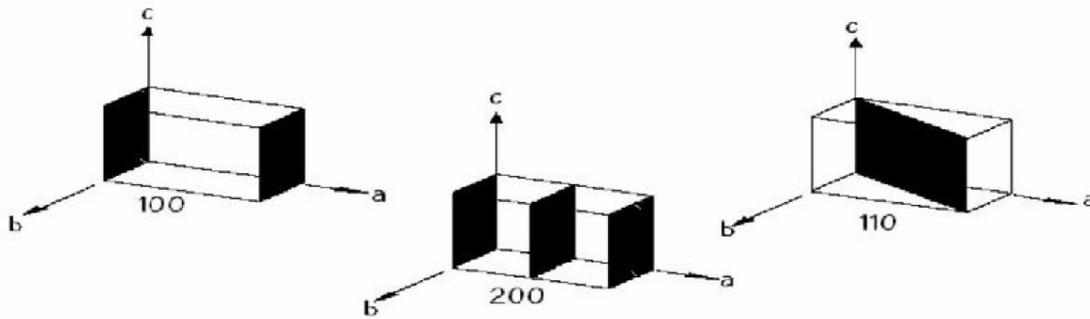


Figura 4.5. Representación gráfica de los índices de Miller (h , k y l).

Los requisitos para la difracción de rayos X son:

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

Para explicar los ángulos observados para los haces difractados por un cristal, W. L. Bragg propuso una explicación como se muestra en la Figura 4.6, en la que se puede observar que cuando un haz de radiación choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en posiciones marcadas como O, P y R.

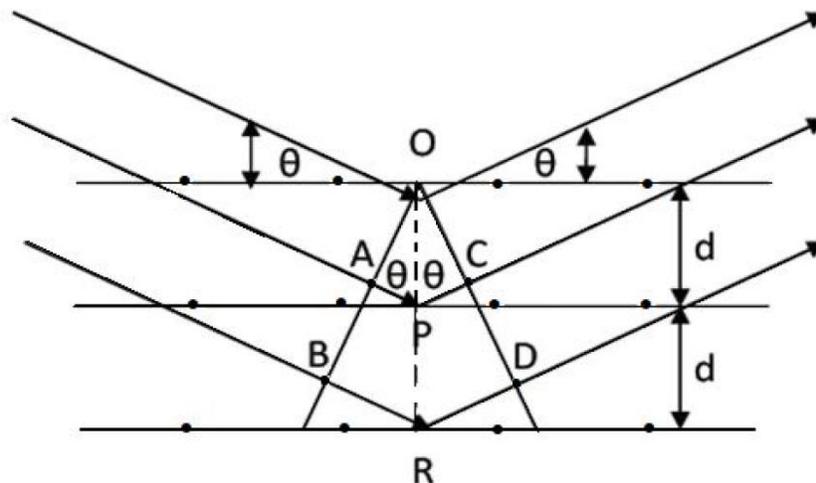


Figura 4.6. Difracción de rayos X producida por un cristal (ilustración de la ley de Bragg).

Si la distancia $AP + PC = n\lambda$, donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Además, $AP = PC = d \sin \theta$, donde d es la distancia interplanar del cristal. Así, la ecuación 6 es la condición para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ec. 6})$$

A la ecuación 6 se le conoce como ecuación de Bragg. Los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición de la ecuación 7.

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (\text{ec. 7})$$

La diferencia entre las técnicas DRX de polvos y DRX de ángulos bajos, es el ángulo de barrido, siendo de 3° a 80° para la primera y de 0.5° a 10° para la segunda técnica. Por lo anterior, la primera técnica sirve para determinar distancias entre planos de átomos en un cristal, mientras que la segunda permite caracterizar arreglos regulares de estructuras porosas.

Al combinar los resultados obtenidos por la técnica DRX de ángulos bajos, con los de fisisorción de N_2 , se puede calcular el espesor de pared de soportes y catalizadores trimetálicos. Para calcular el espesor de pared de éstos materiales (con arreglo hexagonal) se emplean las ecuaciones 8 y 9.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{ec. 8})$$

Dónde:

d_{100} = Distancia interplanar definida por los índices de Miller (Å).

a_0, c = Parámetros de celda (Å).

Para calcular el espesor de pared, se emplea el plano (1 0 0), cuyos índices de Miller correspondientes son: $h=1, k=0$ y $l=0$, sustituyendo estos valores en la

ecuación 8, se calcula el parámetro de celda a_0 ($a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$) y restando a esta el valor del diámetro de poro de adsorción (D_{ads}), se obtiene el espesor de pared como se muestra en la ecuación 9 [29].

$$\delta = a_0 - D_{ads} \quad (\text{ec. 9})$$

Dónde:

D_{ads} = Diámetro de poro de adsorción (Å).

δ = Espesor de la pared del poro (Å).

Para la técnica DRX se empleó el equipo SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. El barrido se ejecutó en un intervalo de 3° a 80° en la escala de 2θ , la velocidad con la que el haz incidió sobre las muestras fue de $1^\circ (2\theta)/\text{min}$. Y para DRX a. b. se utilizó un difractómetro BRUCKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA, en el intervalo de 0.5° a 10° en la escala 2θ . En ambas técnicas se utilizaron rayos X de una longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.

4.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Análisis realizado en el Laboratorio de Nanocatálisis, Facultad de Química, UNAM

El método de reflectancia difusa en el intervalo de UV-visible del espectro electromagnético, es útil para determinar la coordinación y dispersión de las especies metálicas presentes en la superficie del catalizador. La reflectancia difusa ocurre cuando un haz de radiación incide sobre una muestra de polvo; 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 sin la modificación de la radiación entrante [26]. Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos. El más utilizado de los modelos lo desarrollaron Kubelka y Munk. Fuller y Griffiths, demostraron que la intensidad de la reflectancia relativa para una potencia de $f(R'\infty)$ está dada por la ecuación 10.

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (\text{ec. 10})$$

Dónde:

R'_{∞} = Cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente.

K = Coeficiente de absorción molar del analito.

S = Coeficiente de dispersión.

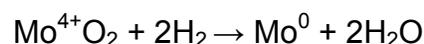
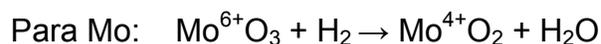
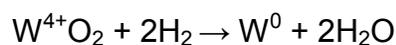
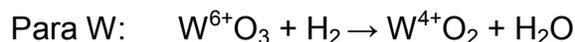
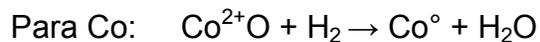
El uso de esta técnica, permite calcular la energía de borde de absorción (E_g) de los óxidos metálicos que fueron depositados sobre el soporte; además el valor de la energía de borde está directamente relacionado con la dispersión de los óxidos en la superficie del soporte. Para determinar la energía de borde, es necesario trazar una línea recta que se ajuste a la zona de baja energía de los espectros de reflectancia difusa ($[FR_{\infty} \cdot hv]^2$ vs hv), como se muestra en el anexo 8.3. El equipo utilizado para esta técnica fue un espectrofotómetro UV-Vis Cary 100, marca Varian, con aditamento Harrick Praying Mantis y como referencia se utilizó politetrafluoroetileno.

4.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Análisis realizado en el Laboratorio de Nanocatálisis, Facultad de Química, UNAM

Por las siglas en inglés Temperature Programmed Reduction (TPR), esta técnica es utilizada para la caracterización de sólidos mediante el registro del consumo de H_2 durante la reducción de especies metálicas al incrementar linealmente la temperatura. La reducción a temperatura programada (TPR), consiste en someter un catalizador a un aumento de temperatura lineal, de temperatura ambiente hasta 1000 °C, mientras que una mezcla de gases con propiedades reductoras (generalmente H_2 mezclado con Ar) fluye sobre la muestra, promoviendo así la reducción de las especies metálicas presentes en el catalizador.

Las reacciones de reducción que se llevan a cabo para cada óxido son:



Como resultado se obtienen unos gráficos llamados termogramas, los cuales indican la temperatura en la que se llevan a cabo las diferentes etapas de reducción de los metales oxidados presentes en el catalizador. Esta técnica, también permite determinar la cantidad de H_2 consumidos durante las reacciones de reducción, la cual indica la cantidad especies oxidadas que fueron reducidas en el material. El consumo teórico de H_2 para los catalizadores trimetálicos sintetizados es de 65.11 mL/g_{cat} (ver sección 8.2). El grado de reducción (α) se calcula a partir de la ecuación 11.

$$\alpha = \frac{\text{Consumo } \text{H}_2 \text{ exp. del catalizador} - \text{Consumo } \text{H}_2 \text{ exp. de soporte}}{\text{Consumo de } \text{H}_2 \text{ teórico}} \quad (\text{ec. 11})$$

El equipo utilizado para realizar el análisis de TPR 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 10 °C/min.

4.3.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Análisis realizado en la USAI, Facultad de Química, UNAM

Esta técnica proporciona información acerca de la estructura y morfología de los materiales sólidos, ya que permite visualizar estructuras más pequeñas que los microscopios ópticos. Con esta técnica es posible determinar el tamaño y apilamiento de los cristales de la fase activa presente en los catalizadores de HDS (WS_2 o MoS_2). Esta es una técnica mediante la cual un haz de electrones se transmite a través de una muestra, dicha interacción de los electrones forman una imagen. El microscopio electrónico consta de una fuente de emisión de electrones y un conjunto de lentes que permiten obtener las imágenes [26]. También existe la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), que es una variante de la técnica de TEM, la cual utiliza lentes que permiten obtener imágenes con mayor resolución. Para esta técnica se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración a 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å. Para realizar el análisis, los catalizadores fueron sulfurados y depositados en heptano (99 % de pureza, Aldrich) para evitar su oxidación.

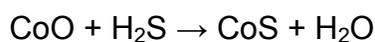
4.3.7 Evaluación de la actividad catalítica

Análisis realizado en el Laboratorio de Nanocatálisis, Facultad de Química, UNAM

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos en la reacción de HDS, los catalizadores fueron activados mediante el siguiente proceso:

Se depositaron 0.15 g de catalizador en un reactor de forma "U"; por el reactor se hizo pasar una corriente de N_2 hasta alcanzar una temperatura de 150 °C, con el fin de eliminar el oxígeno presente y así evitar la oxidación del catalizador; posteriormente, se hizo pasar una corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15 % en volumen de H_2S) durante 4 h a una temperatura de 400 °C. Terminada la etapa anterior se suministró N_2 hasta que la temperatura fuera igual a la del ambiente. Las

reacciones de sulfuración para CoO, NiO, MoO₃ y WO₃ que tienen lugar en esta etapa, se muestran a continuación:



} Promotor



} Fase activa

Para realizar la prueba de actividad catalítica, la reacción se llevó a cabo en un reactor "batch" marca Pair con agitación constante, presurizado con H₂ a 700 psi a una temperatura de 300 °C, durante 8 h; con una mezcla de DBT (1300 ppm de S) y 4,6-DMDBT (500 ppm de S) disueltos en n-hexadecano. Cada hora se tomaron muestras de la solución y fueron analizadas en un cromatógrafo de gases, con el objetivo de cuantificar los productos formados y el avance de la reacción.

Las muestras recolectadas cada hora fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Aligent 6890 con inyección automática y columna capilar HP-1, con un detector de ionización de flama (FID por sus siglas en inglés).

5. Resultados y discusión

En éste capítulo se muestran los resultados obtenidos a partir de las técnicas empleadas para caracterizar a los soportes y los catalizadores trimetálicos Ni(Co)MoW, además se muestra la discusión de resultados.

5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta prueba se realizó con la finalidad de determinar la composición química de los soportes y catalizadores sintetizados. En la Tabla 5.1, se muestran los resultados obtenidos del análisis químico de la composición de los catalizadores.

Tabla 5.1. Composición química de soportes y catalizadores.

Muestra	% NiO o CoO	% MoO₃	% WO₃	% SiO₂	% TiO₂
SBA-15	-	-	-	100	-
NiMoW/SBA-15	3.22	5.63	10.98	80.17	-
CoMoW/SBA-15	3.29	6.25	10.77	79.69	-
Ti-SBA-15	-	-	-	86.30	13.70
NiMoW/Ti-SBA-15	3.32	6.24	10.93	67.19	12.32
CoMoW/Ti-SBA-15	3.31	6.37	10.77	67.78	11.77

El resultado de SEM del soporte Ti-SBA-15, muestra que fue posible incorporar en la superficie del soporte de sílice 13.70% en peso de TiO₂.

La Tabla 5.1 muestra que todos los catalizadores presentan una composición en peso cercana a la composición nominal esperada de 3.0% de NiO o CoO, 6.0% de MoO₃ y 9.7% de WO₃ propuesto en el capítulo de desarrollo experimental; como se puede observar todos los datos obtenidos por esta técnica presentan una variación menor al 10%, que se atribuye al error experimental. Lo que indica que el

método de preparación de coimpregnación incipiente es útil para la preparación de catalizadores trimetálicos CoMoW y NiMoW.

Sólo para el compuesto WO_3 presenta un error de casi el 10%, y esto se debe a que este tiene el peso molecular más elevado con respecto al resto, por lo que cualquier error experimental, tienen una repercusión más alta que con el resto de los compuestos.

5.2 Fisisorción de N_2

Con esta técnica se determinaron las características texturales como: área superficial (S_{BET}), área de los microporos (S_{μ}), volumen total de poros (V_p), volumen de los microporos (V_{μ}), diámetro de poro de adsorción y desorción (D_{ads} y D_{des}) de los soportes SBA-15 y Ti-SBA-15, así como de los catalizadores trimetálicos.

En la Figura 5.1 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los soportes y catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW. Todas las isotermas son de tipo IV con histéresis tipo H1, relacionada con materiales mesoporosos con poros de tamaño y forma uniformes. También, se observa que el soporte SBA-15 es el material que presenta el mayor volumen de adsorción de N_2 (aprox. 700 cm^3/g STP). Al injertar Ti^{4+} en la superficie del SBA-15, se observa un decremento de aproximadamente 33 % en el volumen adsorbido en la muestra Ti-SBA-15 (Figura 5.1 B). Se aprecia que las isotermas de adsorción-desorción de los materiales con especies metálicas de Co, Ni, Mo y W presentan un descenso en el volumen de nitrógeno absorbido a lo largo del intervalo de presión relativa comparadas con las isotermas de los soportes. Lo anterior fue ocasionado por el depósito de los metales sobre el soporte. Sin embargo, la forma de las isotermas de adsorción-desorción se mantiene después de la incorporación de los metales en todos los casos. La mayor disminución en volumen adsorbido de nitrógeno se observó para los catalizadores NiMoW/Ti-SBA-15 y CoMoW/Ti-SBA-15, como se muestra en la Figura 5.1 B.

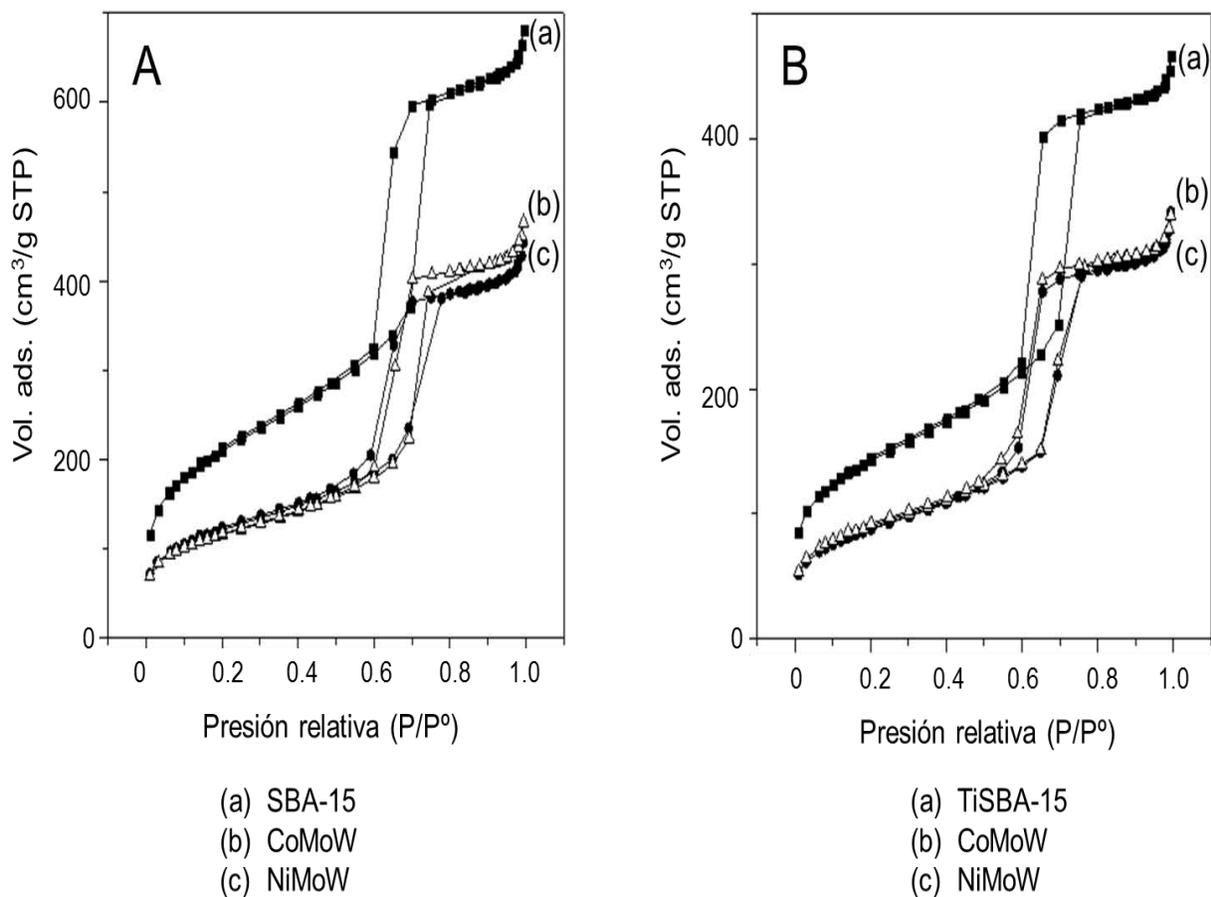


Figura 5.1 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de (a) soporte, catalizador (b) CoMoW y (c) NiMoW soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15.

En la Figura 5.2, se observa la distribución de diámetro de poros de adsorción para soportes y catalizadores. Todas las distribuciones son monomodales centradas en aproximadamente 78 Å, excepto para los catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW soportados en Ti-SBA-15 que presentaron el menor tamaño de poro de adsorción (64 Å), como se observa en la figura 5.2 B. La intensidad de las distribuciones del soporte Ti-SBA-15 y de los catalizadores es menor a la del soporte de partida SBA-15, debido a la presencia de óxidos metálicos en los mesoporos. La disminución del tamaño de poro en los catalizadores soportados en Ti-SBA-15, puede ser debido a la incorporación de los óxidos metálicos dentro de los poros, provocando un taponamiento de estos y, por tanto, una disminución en el tamaño de los poros.

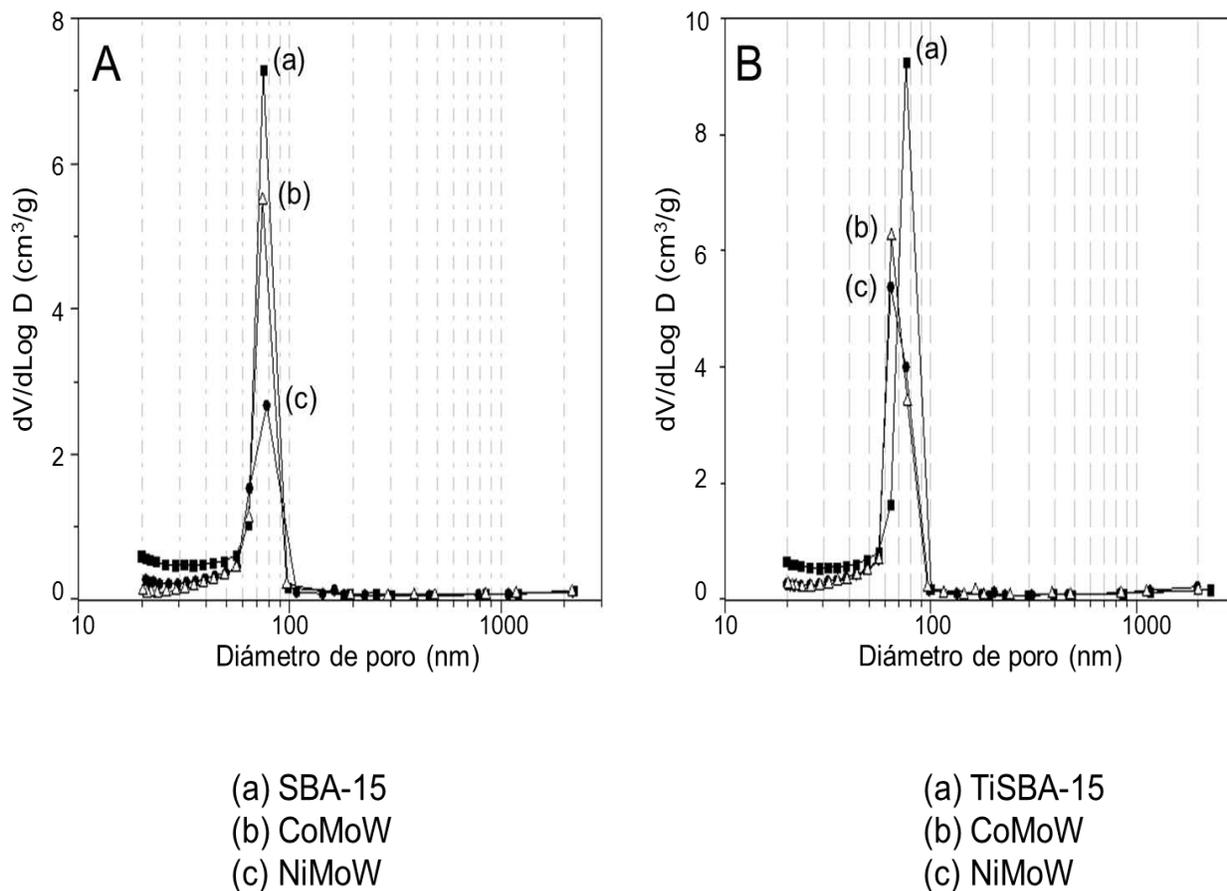


Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro de adsorción de (a) soporte, catalizador (b) CoMoW y (c) NiMoW soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15.

En la Figura 5.3 se observa la distribución de diámetro de poros de desorción para soportes y catalizadores. Al igual que en las distribuciones de adsorción, el tamaño de los poros tiene una distribución monomodal, pero en este caso las distribuciones se encuentran centradas aproximadamente en 60 Å. Este resultado indica que los poros presentes en materiales tipo SBA-15, tienen una pequeña variación a lo largo del poro, es decir, el D_{des} representa el diámetro a la entrada de los poros, mientras que el D_{ads} está asociado con el diámetro del cuerpo del poro.

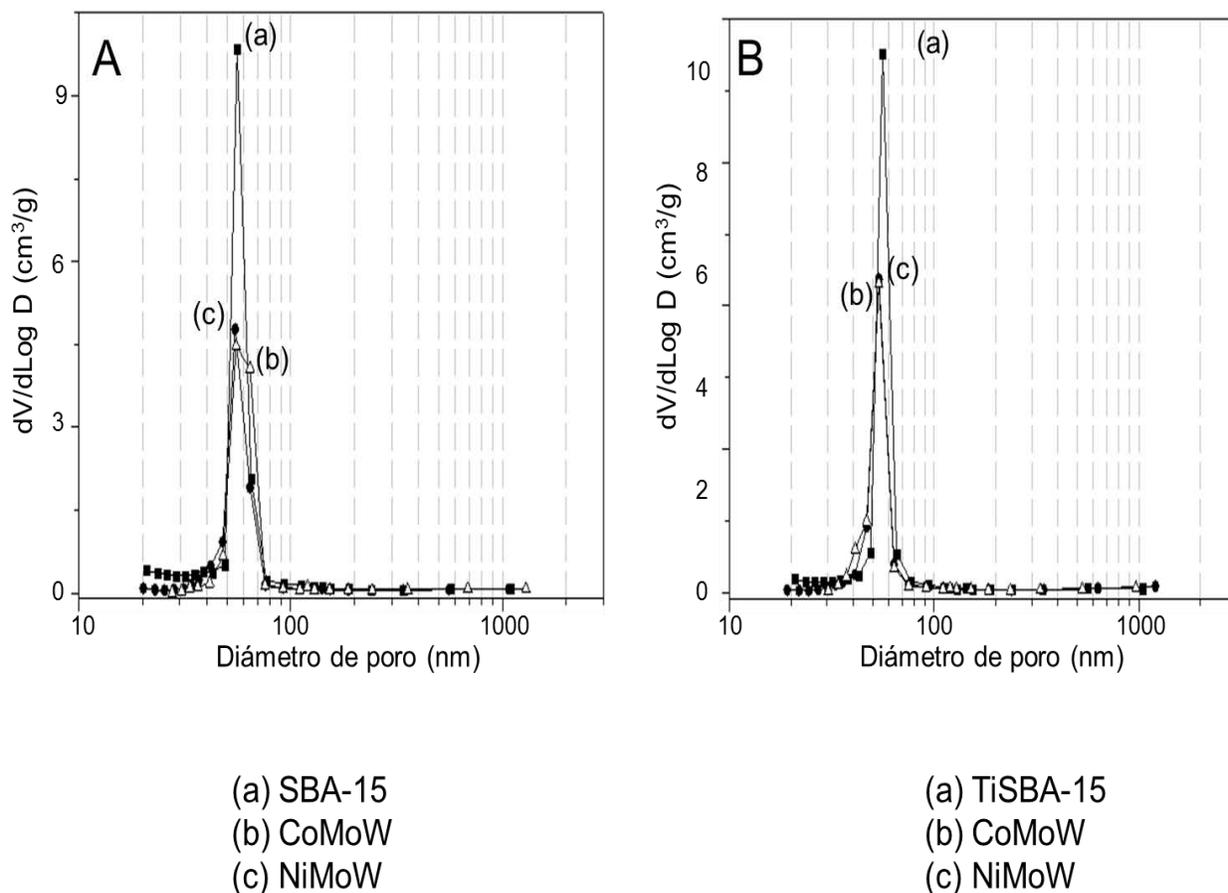


Figura 5.3. Distribución de tamaño de poro de desorción de (a) soporte, catalizador (b) CoMoW y (c) NiMoW soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15.

La Tabla 5.2, muestra los resultados de la caracterización textural. El soporte mesoporoso SBA-15 presenta 801 m² por cada gramo de muestra, además de presentar la particularidad de poseer microporos alojados en los mesoporos. También se observa que al injertar titanio o depositar los óxidos metálicos (MoO₃, WO₃, NiO y CoO) en el SBA-15, el área superficial, área de microporos, volumen de poros, volumen de microporos y diámetro de poros disminuyen, debido al aumento en la densidad de los materiales, ocasionado por la incorporación de las especies metálicas sobre la superficie del soporte de sílice.

Tabla 5.2. Características texturales de soportes y catalizadores.

Muestra	S_{BET} (m²/g)	S_μ (m²/g)	V_p (cm³/g)	V_μ (cm³/g)	D_{ads} (Å)	D_{des} (Å)
SBA-15	801	127	1.04	0.049	78	56
NiMoW/SBA-15	434	76	0.64	0.031	74	60
CoMoW/SBA-15	413	90	0.67	0.038	74	65
Ti-SBA-15	510	93	0.97	0.038	76	57
NiMoW/Ti-SBA-15	314	51	0.48	0.020	64	59
CoMoW/Ti-SBA-15	323	64	0.49	0.026	64	58

Tras el injertado de 13.7% de TiO₂ (SEM) sobre el SBA-15, hubo un decremento aproximado al 30% en los valores de S_{BET} y S_μ del soporte Ti-SBA-15 comparado con el área superficial de mesoporos y microporos obtenidas para el soporte SBA-15. Con respecto a los catalizadores trimetálicos, se observa que las características texturales de los catalizadores soportados en SBA-15 son mayores en al menos 27% en comparación a las obtenidas para los catalizadores preparados en Ti-SBA-15. Por otro lado, se observa que independientemente del soporte utilizado las características texturales de los catalizadores NiMoW y CoMoW preparados en el mismo soporte, son similares entre sí.

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

Los soportes (SBA-15 y Ti-SBA-15) y los catalizadores NiMoW y CoMoW fueron caracterizados con esta técnica para determinar el arreglo de los mesoporos presentes en estos. La Figura 5.4, muestra los difractogramas de rayos X de ángulos bajos obtenidos para los soportes y catalizadores. En la figura se observa para todas las muestras, tres reflexiones bien definidas correspondientes a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0); relacionados con el arreglo hexagonal de poros.

Este resultado indica que en la muestra TI-SBA-15, el injertado de titania sobre la superficie del soporte SBA-15 de partida, no afectó al arreglo hexagonal de poros.

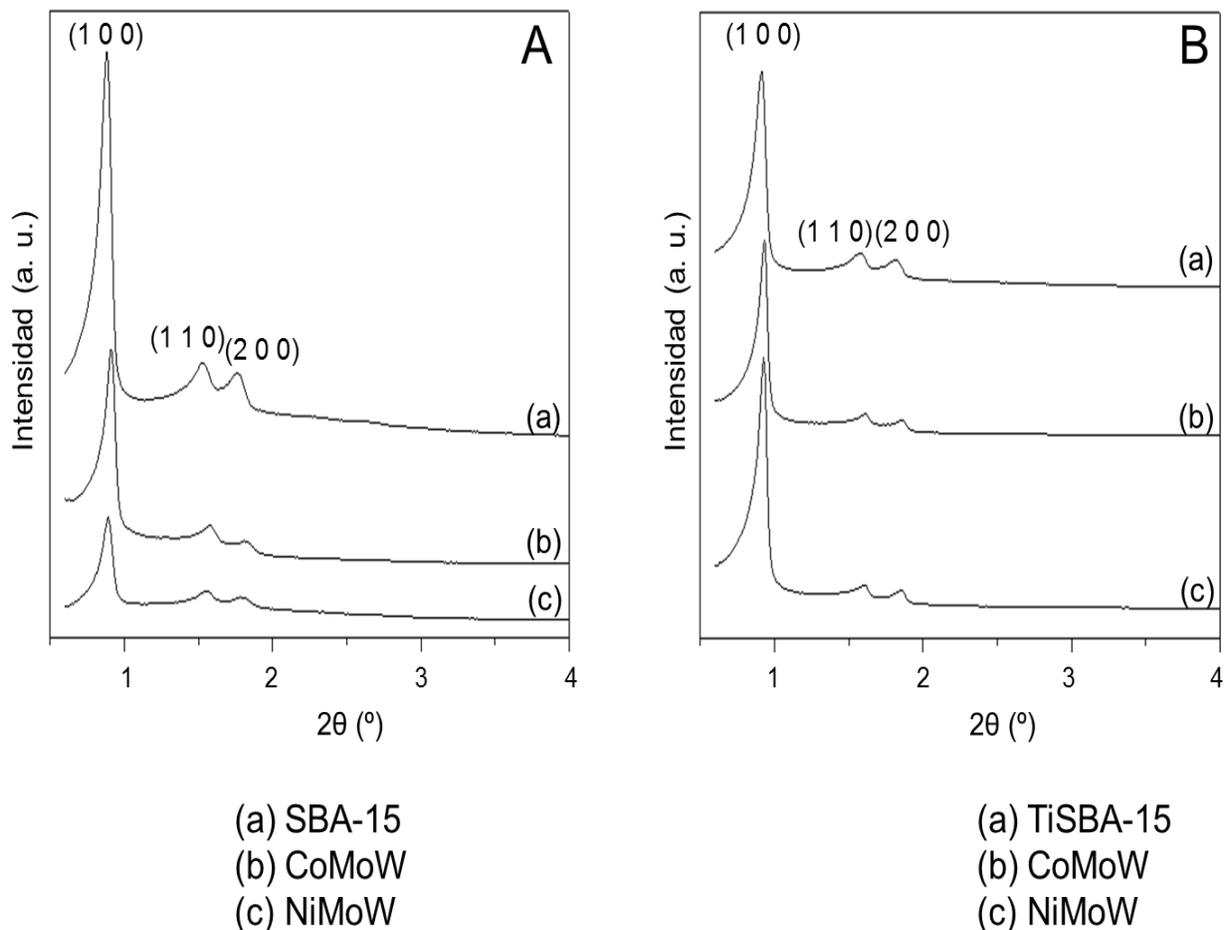


Figura 5.4. Difractogramas de rayos X de ángulos bajos de (a) soporte, catalizador (b) CoMoW y (c) NiMoW soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15.

También, se observa que todos los catalizadores trimetálicos independientemente del soporte empleado presentan las tres señales en los difractogramas, indicando que los cuatro catalizadores presentan arreglo hexagonal y que el depósito de los óxidos metálicos no afectó al arreglo de poros del soporte de partida. Mediante la combinación de resultados de las técnicas de fisorción de N_2 y DRX a.b., se determinó el espesor de pared de los materiales SBA-15 (δ). Para realizar este cálculo se utilizó el diámetro de poro de adsorción (D_{ads}) y el parámetro de celda

(a_0) de acuerdo con la ec. 9 de la sección 4.3.3. En la Tabla 5.3 se muestran los resultados.

Tabla 5.3. Espesor de pared de poros (δ) de soportes y catalizadores.

Muestra	2θ (°)	d (Å)	a_0 (Å)	D_p (Å)	δ (Å)
SBA-15	0.89	99	114	78	36
NiMoW/SBA-15	0.88	100	116	74	42
CoMoW/SBA-15	0.90	98	113	74	39
Ti-SBA-15	0.91	97	112	76	36
NiMoW/Ti-SBA-15	0.93	95	110	64	46
CoMoW/Ti-SBA-15	0.93	95	110	64	46

La Tabla 5.3, muestra el valor del parámetro de celda (a_0) que presenta el soporte SBA-15 es de 115 Å, mientras que su espesor de pared es de 37 Å. Después de depositar las especies oxidadas en el soporte, los valores de parámetro de celda disminuyen, al igual que los diámetros de adsorción, mientras que los valores de espesor de pared aumentan.

Lo anterior indica que las especies metálicas se están alojando en los poros del soporte, siendo los catalizadores soportados en Ti-SBA-15, los que presentan mayor cantidad de especies metálicas alojadas en los poros.

5.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Esta técnica fue utilizada para determinar si las especies metálicas de Ni, Co, Mo y W se encuentran dispersas sobre la superficie de los soportes SBA-15 y Ti-SBA-15. La Figura 5.5, muestra los difractogramas en el intervalo de 5 a 80°, para los soportes (SBA-15 y Ti-SBA-15) y los catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW soportados en materiales tipo SBA-15.

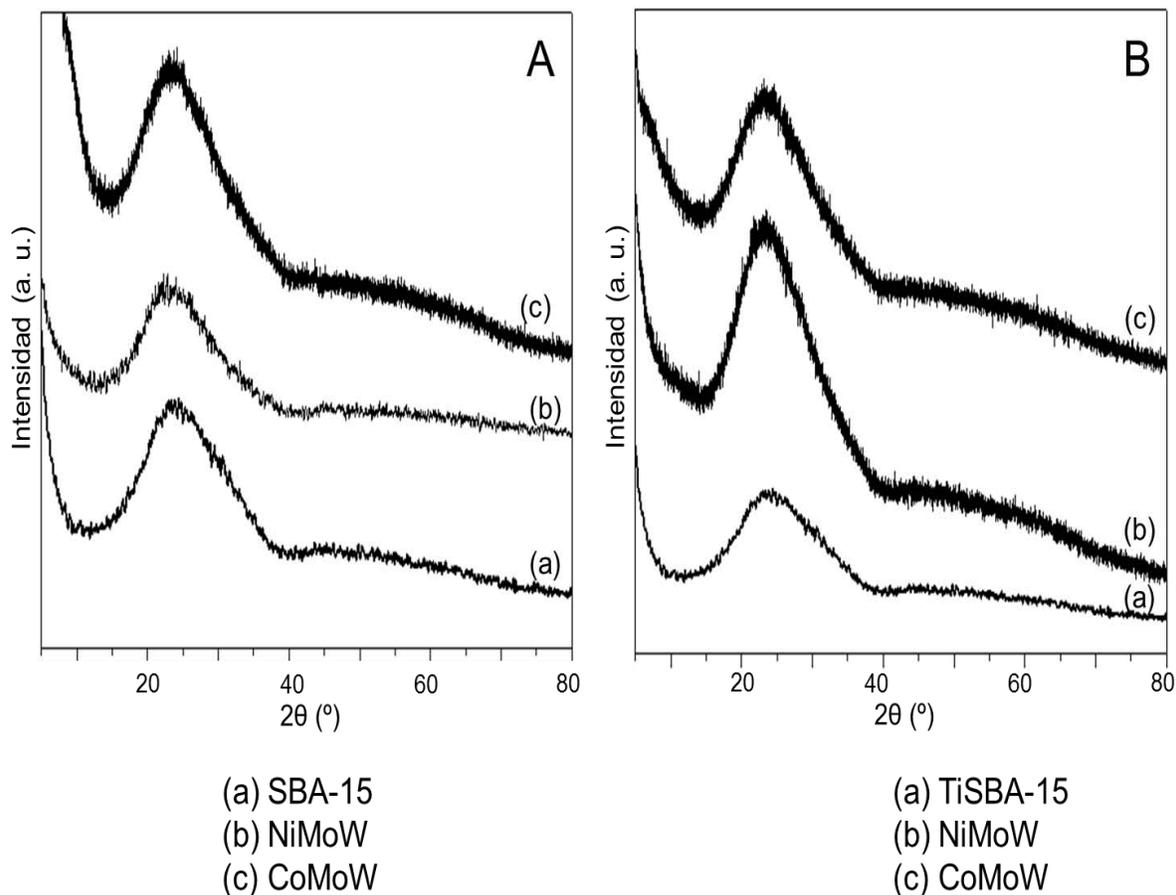


Figura 5.5. Difractogramas de rayos X de polvos de (a) soporte, catalizador (b) CoMoW y (c) NiMoW soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15.

Todos los patrones de DRX, muestran una señal ancha entre 10° y 40° en la escala 2θ , que se atribuye al sílice amorfo del soporte SBA-15. En el difractograma del soporte híbrido Ti-SBA-15 no se detectaron señales atribuibles a la presencia de la fase cristalina TiO_2 . El resultado anterior indica que el óxido de Ti incorporado se encuentra disperso sobre la superficie del SBA-15. Caso similar se observa para los catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW, en los que no se observaron reflexiones asociadas a las fases cristalinas de MoO_3 , WO_3 , NiO o CoO con tamaño superior a 50 \AA , independientemente del soporte empleado. Con base en los resultados de DRX, se puede establecer que el método de coimpregnación incipiente utilizado para la síntesis de los catalizadores trimetálicos, fue útil para dispersar las especies oxidadas, evitando así, la formación de aglomerados de estas especies oxidadas sobre la superficie de los soportes.

5.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Con ésta técnica se puede determinar el intervalo de temperatura, en el cual, las especies oxidadas de molibdeno, tungsteno, níquel y cobalto se reducen en presencia de hidrógeno. Cuando hay mayor interacción entre soporte-fase activa o mayor grado de aglomeración entre las partículas metálicas, la reducción de especies oxidadas ocurre a mayor temperatura. En cada termograma hay diferentes picos, los cuales indican una etapa de reducción, que se encuentran en un intervalo de temperatura entre 200 y 1000 °C. Para la asignación de las señales en los termogramas de reducción de los catalizadores trimetálicos, se sintetizaron muestras de referencia monometálicas (Ni/SBA-15, Co/SBA-15, Mo/SBA-15 y W/SBA-15) y bimetálica (MoW/SBA-15). Las Figuras 5.6 A y B, muestran que los termogramas de reducción de las muestras monometálicas de los promotores Ni/SBA-15 y Co/SBA-15, son completamente diferentes. Se observa que el NiO se reduce de Ni²⁺ a Ni⁰ alrededor de 426 °C mientras que la reducción de CoO análoga ocurre casi al doble de temperatura (830 °C). En la Figura 5.6, se muestra que el termograma de la muestra monometálica Mo/SBA-15, presenta tres señales de reducción en 528 °C, 632 °C y la última entre 650-900 °C. La primera señal de reducción se encuentra asociada con la primera etapa de reducción de Mo⁶⁺ en coordinación octaédrica a Mo⁴⁺ en interacción débil con el soporte. La segunda señal es asociada a la reducción de especies de MoO₃ en bulk. Finalmente, el consumo de H₂ entre 650-900 °C está relacionado con: 1) la segunda etapa de reducción de Mo⁴⁺ a Mo⁰ de las especies de Mo octaédricas y 2) la primera etapa de reducción de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ de las especies de Mo en coordinación tetraédrica con interacción fuerte con el soporte SBA-15. Por otra parte, el perfil de reducción del catalizador W/SBA-15, presenta dos señales de reducción. La primera etapa se lleva a cabo entre 600 y 750 °C de temperatura, con máximo en 727 °C. Esta señal corresponde a la primera etapa de reducción de W⁶⁺ octaédrico. En general, se observa que la reducción de las especies octaédricas de tungsteno toman lugar a temperatura significativamente más alta (727 °C), que la reducción de las especies de Mo⁶⁺ análogas (528 °C) de la

muestra Mo/SBA-15. Lo anterior, es debido a la mayor dificultad que presenta W^{6+} para ser reducido.

De acuerdo con la literatura la reducción de las especies de tungsteno procede a través de diferentes etapas: el WO_3 se reduce a WO_{3-x} ($0 < x < 1$), donde WO_{3-x} corresponde a una variedad de subóxidos ($W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$, $W_{24}O_{68}$, entre otros), posteriormente los subóxidos WO_{3-x} se reducen a WO_2 a temperaturas cercanas a $750\text{ }^\circ\text{C}$ y, la última etapa de reducción se debe principalmente a la reducción de W^{4+} a W^0 a temperaturas mayores de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Lo anterior aunado a la reducción de W^{6+} a W^{4+} en coordinación tetraédrica [30, 31].

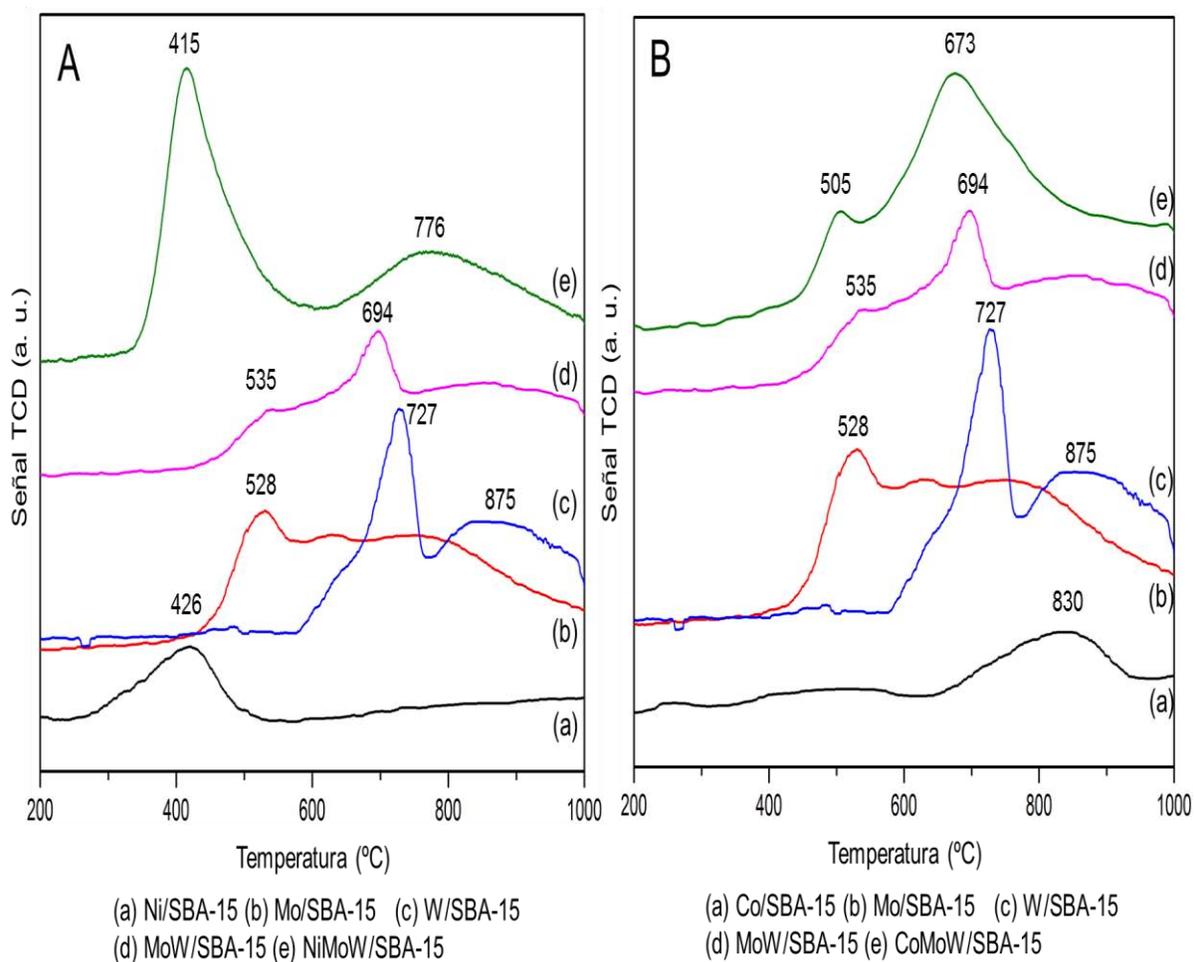


Figura 5.6. Termogramas de reducción de muestras de referencia.

La segunda etapa de reducción en el perfil de la muestra W/SBA-15, se lleva a cabo a temperatura alta, de 750 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Este consumo de H_2 , se encuentra

asociado con la reducción de W^{6+} a W^{4+} en coordinación tetraédrica [31]. Al comparar el termograma de la muestra de referencia bimetalica MoW/SBA-15 con las muestras monometalicas Mo/SBA-15 y W/SBA-15, se observa que la muestra bimetalica MoW/SBA-15 presenta en su termograma tres señales de reducción, que se encuentran asociadas a la suma de las señales individuales, observadas por separado en las muestras monometalicas. En la Figura 5.6, también se muestran los termogramas de reducción de los catalizadores trimetalicos sintetizados. Al adicionar un promotor (Ni o Co) en los catalizadores de NiMoW y CoMoW, se observa una disminución en la temperatura de reducción de las especies de Mo y W octaédricas soportadas en SBA-15, comparado con la muestra bimetalica MoW/SBA-15.

De acuerdo a la Figura 5.6A, el mayor efecto de promoción fue observado para el catalizador NiMoW/SBA-15 promovido por Ni; donde además de la disminución de la temperatura de reducción de las especies de Mo y W, se nota que a temperaturas menores a 600 °C se tiene la presencia de la reducción única de las especies metalicas, lo que indica que probablemente las especies metalicas se encuentran conformando una fase trimetalica NiMoW.

En la Figura 5.6B, se observa que para el caso del catalizador promovido por Co CoMoW/SBA-15, se tiene un decremento de 20-30 °C en la temperatura de reducción de las dos señales presentes en el termograma de reducción. Sin embargo, se observa que en este catalizador la reducción de las especies de Mo y W ocurre de manera independiente a 505 y 673 °C, respectivamente; indicando que en esta muestra no fue posible la formación de una fase trimetalica.

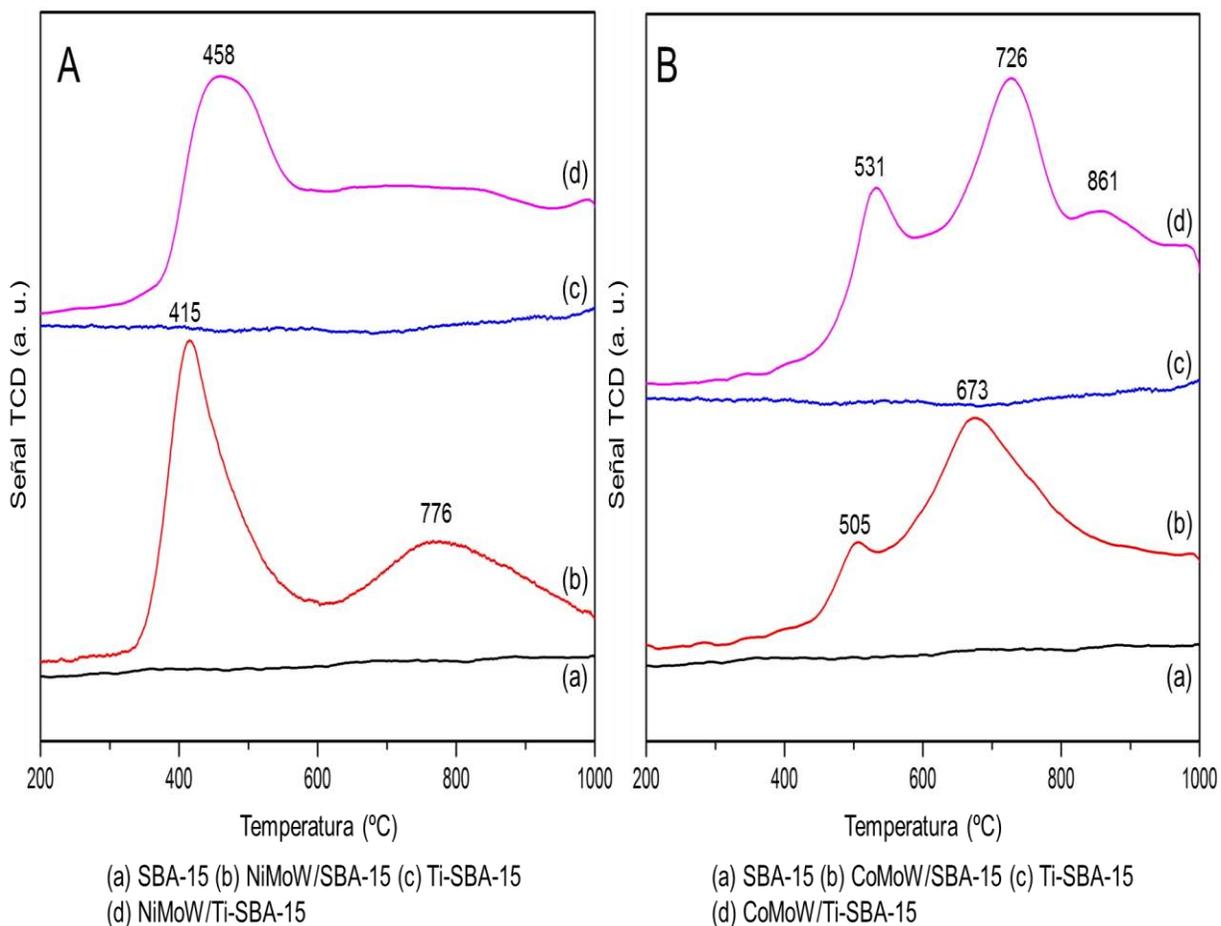


Figura 5.7. Termogramas de reducción de los soportes y catalizadores trimetálicos.

Finalmente, en la Figura 5.7, se observa que al injertar TiO_2 en el soporte SBA-15, la temperatura de reducción de los catalizadores NiMoW/Ti-SBA-15 y CoMoW-Ti-SBA-15 crece en comparación con la temperatura de reducción de los catalizadores trimetálicos análogos soportados en SBA-15. Esto puede ser debido a que las especies de Mo y W interactúan con mayor fuerza con el soporte Ti-SBA-15 que con el soporte de sílice puro, SBA-15. En general, en todos los termogramas de los catalizadores trimetálicos sintetizados en SBA-15 y Ti-SBA-15 (Figura 5.7), los picos de reducción a temperaturas bajas ($T < 650$ °C), indican la presencia de especies de Mo^{6+} y W^{6+} en coordinación octaédrica, que son fáciles de reducir debido a una interacción débil con el soporte. Mientras que las especies que se reducen a mayor temperatura ($T > 650$ °C) son Mo^{6+} y W^{6+} en coordinación tetraédrica, que se encuentran en interacción fuerte con el soporte.

La técnica de TPR también permite calcular el consumo de H₂ debido a la reducción de los catalizadores trimetálicos. Los resultados se presentan en la Tabla 5.4, en dos intervalos de temperatura, 200-600 °C y 600-1000 °C. Además se muestran los valores del parámetro de grado de reducción (α), que se calcularon a partir de la ec. 11, de la sección 4.3.5.

Tabla 5.4. Consumo de H₂ y grado de reducción de los catalizadores trimetálicos.

Catalizador	200-600 °C	600-1000 °C	Consumo	α
	Consumo de H ₂ (mL/g _{cat})	Consumo de H ₂ (mL/g _{cat})	total de H ₂ (mL/g _{cat})	
NiMoW/SBA-15	28.69	28.01	56.70	87
NiMoW/Ti-SBA-15	25.73	38.67	64.40	99
CoMoW/SBA-15	9.98	44.72	54.70	84
CoMoW/Ti-SBA-15	11.10	51.96	63.06	97

Como se puede observar en la tabla, los catalizadores presentan porcentajes de reducción altos, ya que todos superan el 80 % de reducción. Se observa que los catalizadores promovidos por Ni presentan valores mayores de α en comparación con los catalizadores promovidos por Co, independientemente del soporte utilizado. Este valor indica que la dispersión de las especies metálicas es mejor en los catalizadores NiMoW, mientras que en los catalizadores promovidos por cobalto que se reducen a temperaturas altas, la dispersión de las especies metálicas no es tan buena como la obtenida con Ni.

Los catalizadores soportados en Ti-SBA-15 presentan valores de reducción de casi 100%. Sin embargo, cabe recalcar que el catalizador NiMoW/Ti-SBA-15 presenta 2.3 veces mayor cantidad de especies octaédricas que el catalizador CoMoW/Ti-SBA-15. Esta observación es importante, debido a que las especies octaédricas que se reducen en el intervalo de 200 a 600 °C, son las que dan pie a la formación de las especies activas NiMoWS o CoMoWS durante la etapa de activación del catalizador, debido a lo anterior, se espera que los catalizadores

promovidos por Ni presenten mejor desempeño catalítico en las reacciones de HDS que los catalizadores análogos promovidos por Co.

5.6 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Con esta técnica se obtiene información acerca de la dispersión y coordinación de las especies metálicas que fueron depositadas en la superficie de los soportes SBA-15 y Ti-SBA-15. En la Figura 5.8, se muestran los espectros de reflectancia difusa obtenidos para el soporte Ti-SBA-15 y para los catalizadores trimetálicos Ni(Co)MoW.

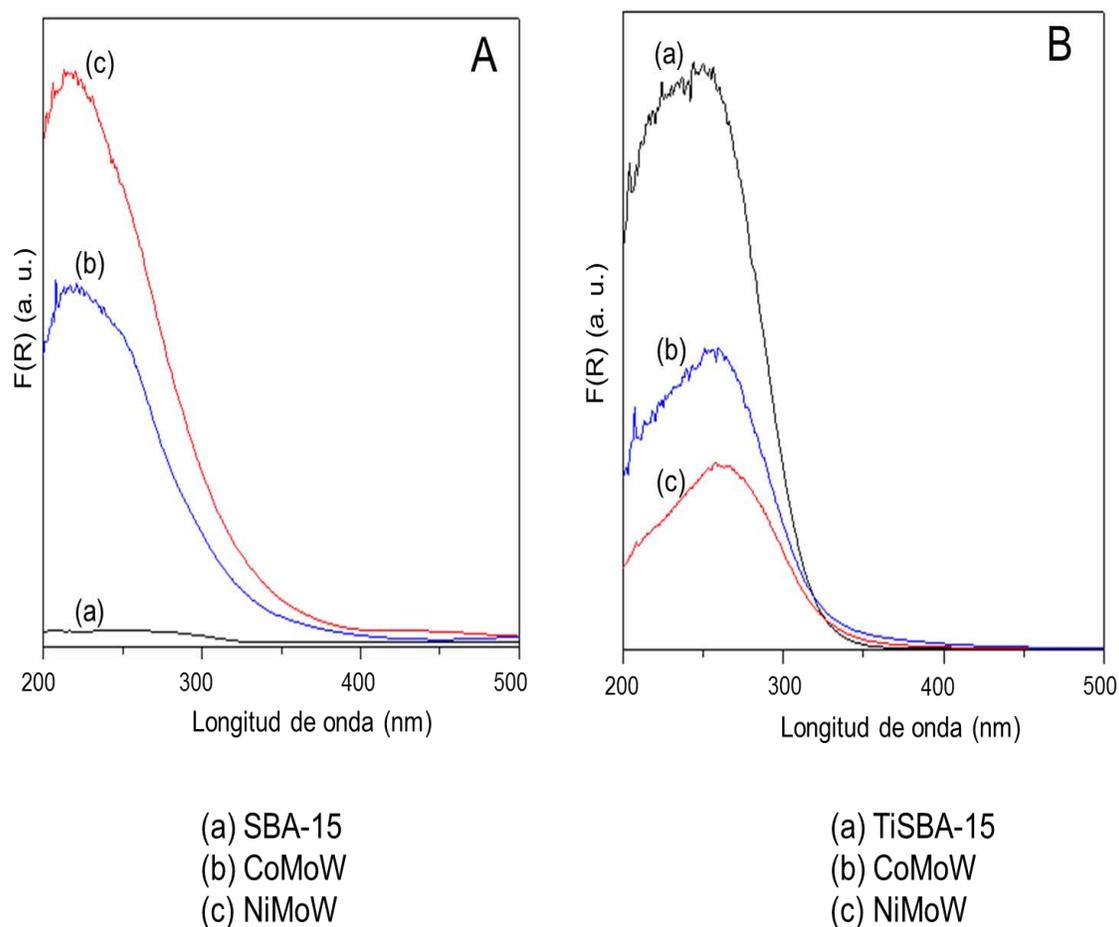


Figura 5.8. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de (a) soporte, catalizador (b) CoMoW y (c) NiMoW soportados en (A) SBA-15 y (B) Ti-SBA-15.

El soporte de sílice SBA-15, no registra señal en la región de UV-vis del espectro electromagnético, por otra parte el soporte injertado con titanio si presenta espectro de DRS. El soporte Ti-SBA-15 muestra una banda de absorción con el máximo ~240 nm, atribuida a la transferencia de carga del ligando O^{2-} al ion metálico Ti^{4+} aislado en configuración tetraédrica. Por otro lado, la señal presente en el espectro del soporte Ti-SBA-15 a 270 nm corresponde a la presencia de especies de titanio octaédrico aislado o parcialmente polimerizado (Ti-O-Ti).

Todos los catalizadores NiMoW y CoMoW soportados en materiales tipo SBA-15, presentan mezcla de especies de Mo^{6+} y W^{6+} , ambas en coordinación octaédrica y tetraédrica. Este resultado se encuentra en concordancia con lo observado en la técnica de TPR para los catalizadores trimetálicos. Con los valores de longitud de onda obtenidos del borde de absorción de los espectros de reflectancia difusa, se calculó el valor de energía de borde de absorción (E_g). La energía de borde fue calculada de acuerdo a lo que se muestra en la sección 8.3. En la Tabla 5.5, se muestran los valores de energía de borde para el soporte Ti-SBA-15 y los catalizadores trimetálicos Ni(Co)MoW. Conforme aumenta el valor de la energía de borde, mayor será la dispersión de las especies metálicas depositadas sobre la superficie del soporte.

Tabla 5.5 Energía de borde (E_g) para los catalizadores trimetálicos.

Muestra	λ (nm)	E_g (eV)
NiMoW/SBA-15	337	3.71
CoMoW/SBA-15	334	3.68
Ti-SBA-15	318	3.89
NiMoW/Ti-SBA-15	330	3.76
CoMoW/Ti-SBA-15	326	3.81

Se observa que el soporte Ti-SBA-15, presenta un valor alto de energía de borde, lo que indica que la especie metálica TiO_2 está dispersa sobre la superficie del soporte SBA-15. Este resultado se encuentra en línea con DRX de polvos, donde

no se observaron reflexiones asociadas a la aglomeración de partículas de TiO_2 sobre el soporte SBA-15. Para fines de comparación se puede mencionar que la titania anatasa tiene valor de E_g de 3.3 eV.

Por otro lado, al comparar los catalizadores soportados en SBA-15, se aprecia que los catalizadores soportados en el material con titania presentan valores de energía de borde mayores que los que están soportados en SBA-15, por lo que el Ti ayuda a dispersar mejor a las especies metálicas sobre la superficie del soporte.

5.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Esta técnica brinda información acerca de la morfología (longitud y apilamiento) de las especies sulfuradas NiMoWS o CoMoWS presentes en los catalizadores activados. En las Figuras 5.9 y 5.10, se muestran las micrografías de los catalizadores Ni(Co)MoW/SBA-15, Ni(Co)MoW/Ti-SBA-15 en estado sulfurado; en donde se aprecia que la fase activa se encuentra constituida por sulfuros de molibdeno y tungsteno.

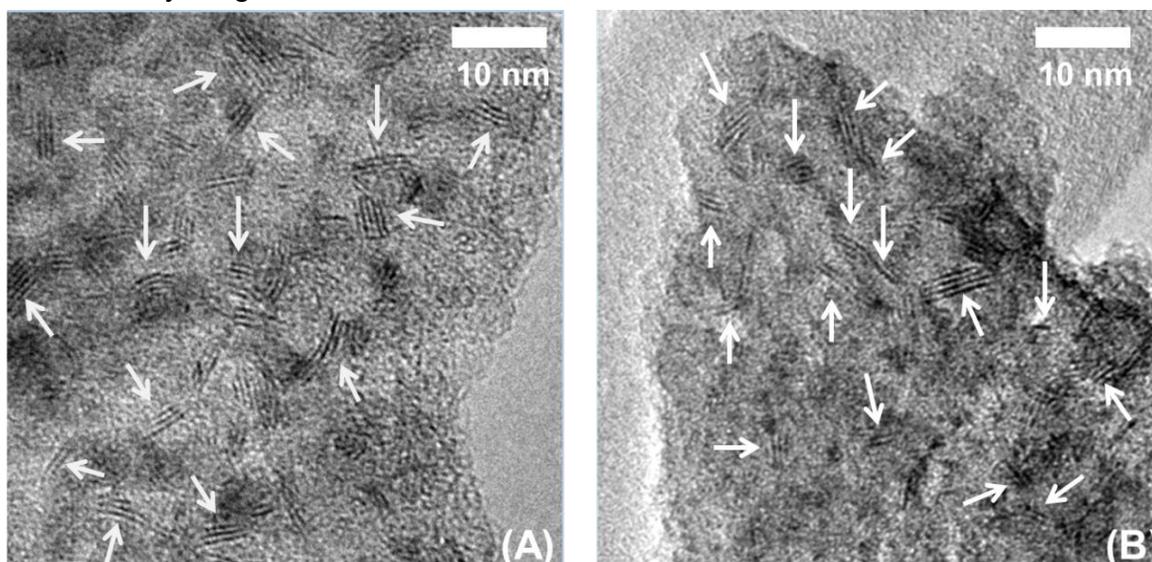


Figura 5.9. Micrografías de HRTEM para los catalizadores (A) NiMoW/SBA-15 y (B) NiMoW/Ti-SBA-15.

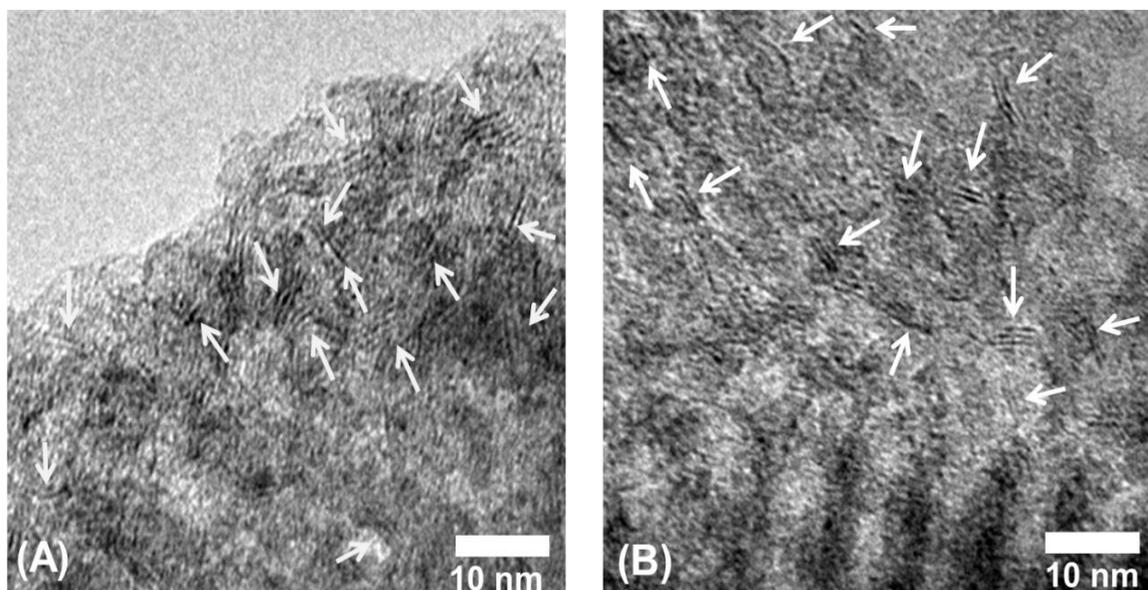


Figura 5.10. Micrografías de HRTEM para los catalizadores (A) CoMoW/SBA-15 y (B) CoMoW/Ti-SBA-15.

En la Figura 5.11, se muestra la representación esquemática de la estructura de los sulfuros metálicos que se encuentran señalados con flechas blancas en las micrografías de las Figuras 5.9 y 5.10.

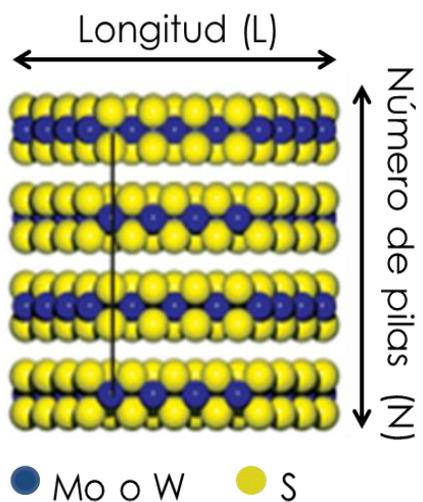


Figura 5.11. Estructura de sulfuro de molibdeno o tungsteno.

En todas las micrografías se observó que los sulfuros metálicos se encuentran conformados por franjas paralelas ubicadas aproximadamente a 6.1 Å de distancia una de otra. Con las micrografías obtenidas en esta prueba, se determinó el

apilamiento promedio y longitud promedio de los sulfuros de Mo y W. Para ello se analizaron aproximadamente 450 partículas sulfuradas y se construyeron distribuciones de tamaño y apilamiento para cada catalizador en estado sulfurado. Las distribuciones se muestran en las Figuras 5.12 y 5.13, para los catalizadores trimetálicos.

De acuerdo a la Figura 5.12, los catalizadores trimetálicos presentan principalmente especies sulfuradas con longitudes entre 26 Å y 65 Å. Se observa que los catalizadores promovidos por Co tienen mayor cantidad de sulfuros con longitudes entre 66 Å y 85 Å con respecto a los promovidos por Ni; y los catalizadores soportados en Ti-SBA-15 presentan menor cantidad de sulfuros con longitudes mayores a 85 Å, aunado al aumento de sulfuros con longitudes entre 26 Å y 65 Å.

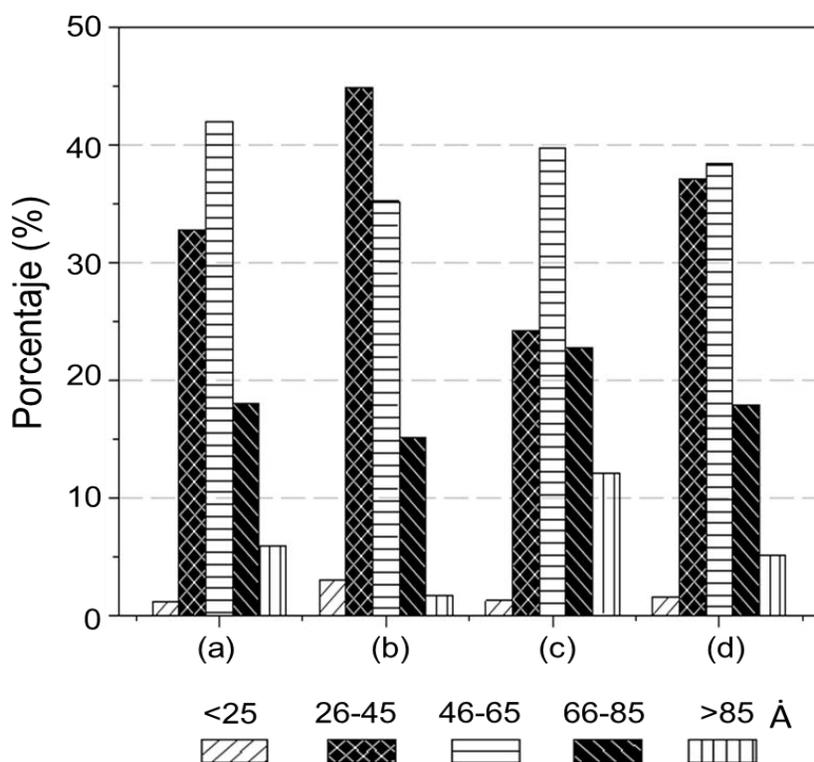


Figura 5.12. Distribución de longitud de sulfuros, para los catalizadores (a) NiMoW/SBA-15, (b) NiMoW/Ti-SBA-15, (c) CoMoW/SBA-15 y (d) CoMoW/Ti-SBA-15.

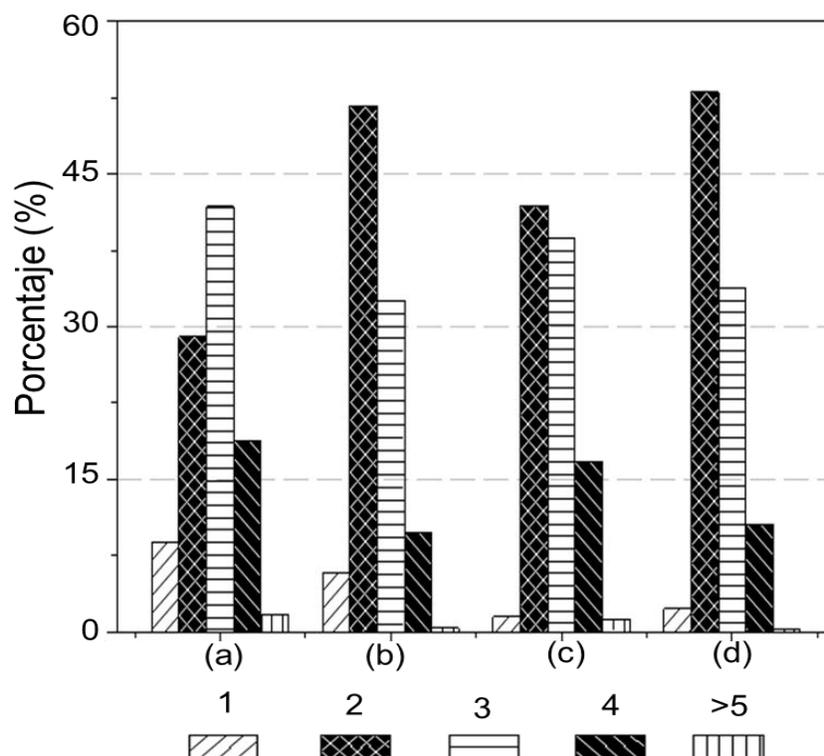


Figura 5.13. Distribución de apilamiento de sulfuros para los catalizadores (a) NiMoW/SBA-15, (b) NiMoW/Ti-SBA-15, (c) CoMoW/SBA-15 y (d) CoMoW/Ti-SBA-15.

Los catalizadores trimetálicos se encuentran constituidos predominantemente por sulfuros con 2 y 3 pilas, como se observa en la Figura 5.13. Los catalizadores promovidos por Ni presentan mayor cantidad de sulfuros con 1 y 4 pilas, con respecto a los catalizadores promovidos por Co. Los catalizadores soportados en Ti-SBA-15, presentan un decremento en el número de sulfuros de 1, 4 y 5 pilas, sin embargo, presentan mayor número de sulfuros con 2 y 3 pilas.

A partir de las distribuciones, se obtuvieron los valores promedio de apilamiento y longitud de los sulfuros de molibdeno o tungsteno, que se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Promedio de longitud y número de pilas de sulfuros.

Catalizador	Pilas promedio	Longitud promedio (Å)
NiMoW/SBA-15	2.79	52.1
CoMoW/SBA-15	2.75	60.4
NiMoW/Ti-SBA-15	2.47	48.4
CoMoW/Ti-SBA-15	2.54	52.9

En la Tabla 5.6 se observa, que el catalizador NiMoW/SBA-15 es el que presenta el mayor grado de apilamiento, con 2.79 pilas por sulfuro; mientras que el catalizador NiMoW/Ti-SBA-15, es el catalizador que presenta menor grado de apilamiento, con 2.47 pilas por sulfuro. Con respecto a la longitud, los sulfuros con mayor longitud promedio (60.4 Å) los presenta el catalizador CoMoW/SBA-15, mientras que el catalizador NiMoW/Ti-SBA-15 presenta los sulfuros con menor longitud promedio (48.4 Å) entre todos los catalizadores.

Cuando se utiliza el soporte Ti-SBA-15 en la síntesis de los catalizadores, los sulfuros tienden a dispersarse más con respecto a los sulfuros de los catalizadores preparados sobre el soporte que no fue modificado. En la tabla se observa que, los catalizadores NiMoW/Ti-SBA-15 y CoMoW/Ti-SBA-15, tienen los menores grados de apilamiento con valores de 2.47 y 2.54 pilas, respectivamente. También, la longitud de sulfuros en los catalizadores soportados en Ti-SBA-15, se redujo considerablemente a 48.4 Å y 52.9 Å, en comparación a la longitud promedio de los sulfuros en los catalizadores NiMoW/SBA-15 y CoMoW/SBA-15.

5.8 Evaluación de la actividad catalítica

5.8.1 Reacción simultánea de HDS

La actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos Ni(Co)MoW fue evaluada en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) simultánea de dibenzotiofeno (DBT) y

4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En la Tabla 5.7, se muestran los porcentajes de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, obtenidos con los catalizadores trimetálicos Ni(Co)MoW a 4 y 8 h de reacción.

Tabla 5.7 Conversión obtenida con los catalizadores Ni(Co)MoW en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

Catalizador	% DBT		% 4,6-DMDBT	
	4h	8h	4h	8h
NiMoW/SBA-15	51	88	35	77
NiMoW/Ti-SBA-15	72	99	59	97
CoMoW/SBA-15	44	81	30	63
CoMoW/Ti-SBA-15	51	86	36	68

En la tabla se observa que para todos los catalizadores, los valores mayores de conversión fueron obtenidos para la molécula DBT. Este resultado se encuentra en línea con lo observado en la Figura 2.2, donde el 4,6-DMDBT al ser un compuesto alquil-sustituido es menos reactivo en el proceso de HDS, que el compuesto no sustituido DBT.

Los catalizadores promovidos por níquel presentaron mejor desempeño catalítico que los catalizadores promovidos por cobalto para la remoción de ambos compuestos azufrados. También se observa que independientemente del promotor utilizado, al injertar titanio en el soporte SBA-15, aumenta la conversión de DBT y 4,6-DMDBT en la reacción de HDS.

Estos resultados, se pueden relacionar con las características de longitud y apilamiento promedio de la fase activa, mostrados en la Tabla 5.6. Como se observó el catalizador NiMoW/Ti-SBA-15 fue el más activo debido a que presentó los sulfuros más dispersos, es decir, de menor apilamiento longitud con respecto a los demás catalizadores; mientras que el catalizador menos activo fue el CoMoW/SBA-15, el cual presentó los sulfuros con el mayor valor de longitud y apilamiento entre los catalizadores sintetizados.

5.8.2 Coeficientes de rapidez de reacción

El coeficiente de rapidez de reacción (k) en la reacción de HDS de los compuestos DBT y 4,6-DMDBT, es un parámetro cinético importante, ya que representa un valor numérico que caracteriza la actividad catalítica y puede ser utilizado para comparar el desempeño catalítico de los catalizadores trimetálicos. Los coeficientes de rapidez de reacción a 300 °C fueron calculadas como de pseudo-primer orden como se muestra en la sección 8.4, debido a que durante la prueba de actividad catalítica, la concentración del hidrógeno en todo momento se encontraba en exceso entre 80 a 100 veces mayor que la concentración de los reactivos DBT y 4,6-DMDBT. Por lo anterior, la reacción de HDS se considera de orden 0 con respecto al hidrógeno y de orden 1 con respecto al compuesto azufrado; dando como resultado que el sistema de reacción sea considerado de pseudo-primer orden. A partir de los valores de conversión se determinaron las constantes de rapidez de pseudo primer orden (anexo 8.4), que serán empleadas como medida de la actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos. En la Tabla 5.8, se muestran los valores de las constantes de rapidez para cada catalizador.

Tabla 5.8. Coeficientes de rapidez de reacción para los catalizadores trimetálicos.

Catalizador	$k_{\text{DBT}} \times 10^5$ (L/g _{cat} *s)	$k_{4,6\text{-DMDBT}} \times 10^5$ (L/g _{cat} *s)
NiMoW/SBA-15	1.26	0.78
NiMoW/Ti-SBA-15	2.32	1.61
CoMoW/SBA-15	1.10	0.67
CoMoW/Ti-SBA-15	1.28	0.79

Como se puede observar en la Tabla 5.8, los catalizadores promovidos por níquel, presentan mayor actividad que los catalizadores análogos promovidos por cobalto, para remover ambos compuestos tipo DBT. Este resultado se encuentra en línea con los resultados de TPR, DRS y HRTEM, donde los catalizadores NiMoW

independientemente del soporte utilizado, presentan mayor proporción de especies octaédricas en estado oxidado, así como mayor dispersión de la fase activa en estado sulfurado, en comparación con los catalizadores CoMoW. En particular el catalizador de NiMoW/SBA-15 presenta 14.3% y 17.1% mayor porcentaje de actividad que el catalizador CoMoW/SBA-15, para la remoción de DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente. Finalmente, se observa que al adicionar titanio al soporte SBA-15, el mayor aumento en la actividad catalítica se presentó para el sistema trimetálico promovido por níquel, siendo el catalizador NiMoW/Ti-SBA-15 el que presenta los valores más altos para los coeficientes de rapidez de reacción para ambos compuestos azufrados. El resultado anterior, está en concordancia con los resultados de HRTEM, donde se observó que el catalizador trimetálico presenta la morfología (apilamiento y longitud) adecuada para la remoción simultánea de DBT y 4,6-DMDBT.

5.8.3 Selectividad

La reacción de hidrodesulfuración, se lleva a cabo mediante dos rutas principales, la desulfuración directa (DSD), y la hidrogenación (HID); de estas dos rutas se obtienen diferentes productos, como se mostró en las Figuras 2.3 y 2.4, para las moléculas azufradas DBT y 4,6-DMDBT. Para el caso del DBT, cuando se sigue la ruta de desulfuración directa (DSD), la reacción se da en un solo paso y el compuesto que se genera es bifenilo (BF), mientras que cuando se sigue la ruta de hidrogenación (HID), la reacción se da en tres pasos: primero se hidrogena un anillo aromático de la molécula y se forma el compuesto tetrahidrodibenzotiofeno (THBT), posteriormente se elimina el átomo de azufre, dando paso a la formación del ciclohexilbenceno (CHB), y finalmente se hidrogena el otro anillo aromático de la molécula, formándose el dicitclohexilo (DCH) (Figura 2.3).

De acuerdo a la Figura 2.4, para el compuesto 4,6-DMDBT, cuando se sigue la ruta de desulfuración directa (DSD), igualmente la reacción se da en un solo paso, y el compuesto que se forma es dimetildifenilo (DMDF); y cuando se sigue la ruta de hidrogenación (HID), la reacción se da en cuatro pasos: al principio se

hidrogena un anillo aromático de la molécula y se forma el compuesto tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMBT), se continua hidrogenando el anillo aromático y se forma hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT), después se elimina de la molécula el átomo de azufre y se da paso a la formación del compuesto metilciclohexiltolueno (MCHT), para finalmente hidrogenar el otro anillo aromático de la molécula formándose dimetildiciclohexilo (DMDCH).

La selectividad es un parámetro útil para realizar un comparativo entre el comportamiento catalítico de los catalizadores trimetálicos, ya que muestra la ruta de reacción que los catalizadores preferentemente utilizaron para eliminar el átomo de azufre de los compuestos tipo DBT. Para determinar la selectividad, se realizó una relación entre los primeros compuestos libres de azufre producidos en ambas rutas.

En las Tablas 5.9 y 5.10, se muestran para DBT y 4,6-DMDBT los porcentajes de formación de los productos obtenidos al 50% de conversión para cada una de las moléculas azufradas.

Tabla 5.9. Formación de productos al 50% de conversión de DBT.

Formación de Productos (%)					
Catalizadores	THDBT	CHB	DCH	BF	CHB/BF
NiMoW/SBA-15	3.79	50.12	4.14	41.95	1.19
NiMoW/Ti-SBA-15	2.53	49.69	2.53	45.25	1.10
CoMoW/SBA-15	1.21	26.92	0.36	71.51	0.38
CoMoW/Ti-SBA-15	0.94	25.65	0.00	73.41	0.35

En la Tabla 5.9 se observa, que los catalizadores promovidos por Ni favorecen la ruta de reacción de hidrogenación (HID), ya que estos catalizadores presentan la formación del compuesto CHB en mayor proporción que el BF que se obtiene a través de la ruta de DSD; mientras que los catalizadores promovidos por Co favorecen la ruta de reacción de desulfuración directa (DSD), debido a que estos catalizadores presentan porcentajes mayores de formación de BF en comparación

con CHB. Los catalizadores promovidos por Co presentan alta tendencia para hacer reaccionar al DBT por la ruta de DSD, debido a que presenta en su morfología sulfuros metálicos con bajo apilamiento (Tabla 5.6), que promueven prioritariamente la eliminación del átomo de azufre a través de la hidrogenólisis del enlace C-S.

Por otro lado, los resultados muestran que el soporte también afecta la selectividad, cuando se utiliza el soporte modificado con titanio (Ti-SBA-15), se observa que para los catalizadores CoMoW y NiMoW, la ruta de reacción de desulfuración directa (DSD) se favorece ligeramente, formándose mayor cantidad del compuesto BF en los catalizadores soportados en Ti-SBA-15 en comparación con los catalizadores análogos soportados en SBA-15. También los resultados del cociente CHB/BF de la Tabla 5.9, muestran que independientemente del soporte utilizado, los catalizadores promovidos por Ni presentan al menos 3 veces mayor capacidad para hidrogenar al DBT en comparación con los catalizadores promovidos por Co.

Tabla 5.10. Formación de productos al 50% de conversión de 4,6-DMDBT.

Formación de Productos (%)						
Catalizadores	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMDCH	DMDF	MCHT/DMDF
NiMoW/SBA-15	11.28	3.12	59.00	18.75	7.85	7.52
NiMoW/Ti-SBA-15	8.93	0.04	63.63	17.84	9.56	6.66
CoMoW/SBA-15	7.94	0.00	70.78	8.84	12.44	5.69
CoMoW/Ti-SBA-15	8.28	0.00	69.30	7.86	14.56	4.76

Para el caso del 4,6-DMDBT el comportamiento es diferente, ya que todos los catalizadores eliminan el átomo de azufre a través de la ruta de reacción de hidrogenación (HID). Lo anterior se afirma debido a que la formación de MCHT fue superior a la formación de DMDF; aunque los catalizadores promovidos por Co favorecen esta ruta en menor grado que los promovidos por Ni, al presentar los menores valores en el cociente MCHT/DMDF. Este resultado se encuentra en concordancia con lo reportado en la literatura [10], donde se sabe que el 4,6-

DMDBT es un compuesto que reacciona prioritariamente por la ruta de hidrogenación, debido a que la presencia de los grupos metilos en la posiciones 4 y 6 de la molécula, impiden que reaccione a través de la ruta de DSD. Además, en la ruta de HID ocurre la pre-hidrogenación de uno de los anillos aromáticos de la molécula, lo que permite que la estructura rígida de la molécula se modifique y el átomo de azufre quede al descubierto, para finalmente coordinarse con alguna vacancia de azufre presente en el catalizador sulfurado, ocurriendo así la formación del MCHT. En este caso, el soporte modificado con titania Ti-SBA-15, tuvo el mismo efecto observado para la molécula de DBT, ya que los catalizadores soportados en este favorecieron la ruta de reacción de desulfuración directa (DSD).

6. Conclusiones

Se cumplió con el objetivo general de sintetizar, caracterizar y evaluar el desempeño catalítico de nuevos catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW, preparados con ácido cítrico (AC) y soportados en el material SBA-15 modificado con titania, en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) profunda.

Los resultados de SEM, confirmaron que el método de coimpregnación utilizado para la síntesis de los catalizadores fue adecuado para preparar catalizadores trimetálicos con la carga nominal deseada (3.0 % de NiO o CoO, 6.0 % de MoO₃ y 9.7 % de WO₃).

Con los resultados de las técnicas de caracterización de fisisorción de N₂ y DRX a.b., se comprobó que los soportes mesoporosos SBA-15 y Ti-SBA-15 presentan arreglo hexagonal de poros cilíndricos, característicos de estos materiales; además la adición de los óxidos metálicos de Ni, Co, Mo y W no afectan las características primarias de los soportes SBA-15 y Ti-SBA-15 y el arreglo hexagonal de poros cilíndricos presente en el soporte de partida (DRX a.b.).

Las técnicas DRX de polvos y DRS de los catalizadores trimetálicos, indican que la coimpregnación incipiente, es un método adecuado para la preparación de catalizadores trimetálicos, ya que todas las especies metálicas fueron dispersadas adecuadamente sobre la superficie del soporte.

Medante las técnicas DRS y TPR, se observó que todos los catalizadores presentan mezcla de especies octaédricas y tetraédricas de Mo⁶⁺ y W⁶⁺; también se observó que en los perfiles de reducción, las especies octaédricas de molibdeno se reducen a menor temperatura que las especies análogas de tungsteno. Por otro lado se observó que al utilizar Ni como promotor favorece la formación de la fase mixta NiMoW, en contraste al utilizar Co no fue posible la formación de una fase mixta de CoMoW.

Con la técnica de HRTEM se identificaron los sulfuros metálicos presentes en los catalizadores, los cuales representan la fase activa en la que se puede llevar a cabo la reacción de HDS. Estos sulfuros fueron caracterizados por su longitud y apilamiento promedios, características que se relacionan con la actividad catalítica. El catalizador trimetálico NiMoW/Ti-SBA-15, fue el que presentó los sulfuros más dispersos; es decir, los cristales con menor longitud y apilamiento.

En el desempeño catalítico se observó que el uso de níquel como promotor es mejor que el uso de cobalto. La actividad catalítica de catalizadores NiMoW fue mayor para la remoción de DBT y 4,6-DMDBT que de los catalizadores promovidos por Co.

El injertado de titania también ayudó a incrementar significativamente la actividad catalítica (k) de los catalizadores trimetálicos, en el caso del catalizador NiMoW/Ti-SBA-15, la actividad catalítica es mayor en 85 % y 100 % para la remoción de DBT y 4,6-DMDBT, en comparación con el catalizador NiMoW/SBA-15.

El catalizador NiMoW/Ti-SBA-15 es el que presenta la mayor actividad catalítica (k) en HDS, entre todos los catalizadores trimetálicos sintetizados en este trabajo de investigación.

Se cumplió con el objetivo de sintetizar catalizadores con buena dispersión de la fase activa, y alta actividad catalítica; además como continuación del presente trabajo se podría proponer estudiar los sistemas catalíticos Ni(Co)MoW/Ti-SBA-15 preparados a pH=1.

7. Bibliografía

1. www.sener.gob.mx, Secretaría de Energía.
2. www.imp.mx, Instituto Mexicano del Petróleo.
3. C. Song, X. Ma. Appl. Catal. B: Env., Vol. 41, pp. 207-238, 2003.
4. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.
5. I. V. Babich, J. A. Mouljin. Fuel, Vol. 82, pp. 607, 2003.
6. A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana. Catal. Today, Vol.153, pp. 1-68, 2010
7. R. Shafi, G. J. Hutchings. Catal. Today, Vol. 59, pp. 423-442, 2000.
8. B.C. Gates, H. Topsøe. Polyhedron, Vol. 16, pp. 3213-3217, 1997.
9. C. Song. Catal. Today, Vol. 86, pp. 211-263, 2003.
10. X. Li, A. Wang, M. Egorova, R. Prins. J. Catal., Vol. 250, pp. 283-293, 2007.
11. E. Lecreany, K. Sakanashi, I. Mochida. Catal. Today, Vol. 39, pp. 13-20, 1997.
12. H. Topsøe, B. J. Clausen, F. E. Massoth. Hydrotreating catalysis. Science and technology. Ed. Springer-Verlag. Alemania. 1996.
13. D. Zhao, Q. Hou, J. Feng. B. F. Chmelka, y G. D. Stucky. Science, Vol. 279, pp. 548-552, 1998.
14. B. Viswanathan. Mesoporous solids, prospects and catalyst for chemical processes. Ed. Narosa. India. 2005.
15. Handbook of surfactants, Blackie academic & professional.
16. L. Y. Lizama, T. E. Klimova. J. Mater. Sci., Vol. 44, pp. 6617-6628, 2009.
17. D. Valencia. Efecto del promotor (Ni y Co) en catalizadores de HDS soportados en materiales nanoestructurados de SBA-15. Tesis de maestría. Facultad de Química, UNAM, 2009.
18. M. Daage, R. R. Chianelli. J. Catal., Vol. 149, pp. 414-427, 1994.
19. F. Bataille, J. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan. J. Catal., Vol. 191, pp. 409-422, 2000.
20. N. Topsøe, H. Topsøe, O. Sorensen, B. Clausen, R. Candia. Bull. Soc. Chim. Belg., Vol. 93, pp. 783, 1984.

21. M. C. Kerby, T. F. Degnan Jr., D. O. Marler, J. S. Beck. *Catal. Today*, Vol. 104, pp. 55-63, 2005.
22. L. Lan, S. Ge, K. Liu, Y. Hou, X. Bao. *J. Nat. Gas. Chem.*, Vol. 20, pp. 117-122, 2001.
23. S. Sigurdson, V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, J. Adyaje. *J. Mol. Catal. A. Chem.* Vol. 291, pp. 30-37, 2008.
24. C. Thomazeau, C. Geantet, M. Lacroix, M. Danot, V. Harlé, P. Raybaud. *Appl. Catal. A. Gen.*, Vol. 322, pp. 92, 2007.
25. J. A. Mendoza Nieto. Desarrollo de nuevos catalizadores bi- y trimetálicos NiMo(W) soportados en SBA-15 para HDS profunda. Tesis de doctorado. Facultad de Química, UNAM, 2015.
26. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de análisis instrumental*, Edit. Mc Graw Hill, España, 2001.
27. J. J. Carberry. *Chemical and catalytic reaction engineering*, Edit. Mc Graw Hill, ed. New York, 1976.
28. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 60, pp. 309-319, 1938.
29. H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean. *Instrumental methods of analysis*, Edit. Van Nostrand Company, Nueva York, 1984.
30. V. Logie, G. Maire, D. Michael, J. L. Vignes. *J. Catal.*, Vol. 188, pp. 90-101, 1999.
31. X.L. Yang, W. L. Dai, R. Gao, K. Fan. *J. Catal.*, Vol. 249, pp. 278-288, 2007.

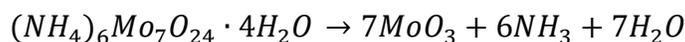
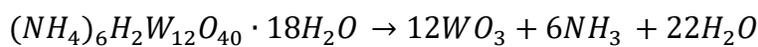
8. Anexos

8.1 Cálculos para la preparación de catalizadores trimetálicos

Para la síntesis de todos los catalizadores se utilizó un gramo del soporte correspondiente y se prepararon catalizadores con una composición nominal de 9.7% en peso de WO_3 , 6.0% en peso de MoO_3 y 3.0% en peso de NiO o CoO .

- **Cálculo para la fase activa**

Como precursores de la fase activa se utilizaron heptamolibdato de amonio (HMA) y metatungstato de amonio (MTA) como fuente de Mo y W. Estas sales se descomponen durante la etapa de calcinación del catalizador de acuerdo a las siguientes reacciones químicas:



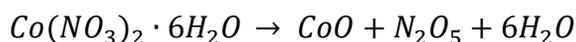
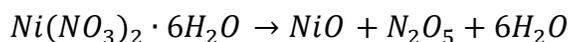
Siguiendo la estequiometría de las reacciones, se realizan los siguientes cálculos:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{0.0738 \text{ g } MoO_3}{1 \text{ g soporte}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol } MoO_3}{143.9 \text{ g } MoO_3} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol } MoO_3} \right) * \left(\frac{1235.9 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \\ & = 0.9050 \frac{\text{g HMA}}{\text{g soporte}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{0.1193 \text{ g } WO_3}{1 \text{ g soporte}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol } WO_3}{231.8 \text{ g } WO_3} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol } WO_3} \right) * \left(\frac{2956.1 \text{ g MTA}}{1 \text{ mol MTA}} \right) \\ & = 0.1268 \frac{\text{g MTA}}{\text{g soporte}} \end{aligned}$$

- **Cálculo para el promotor**

Como precursores de los promotores se utilizaron nitrato de níquel (NTN) como fuente de Ni, y nitrato de cobalto (NTC) como fuente de Co. Estas sales se descomponen durante la calcinación de acuerdo a las siguientes reacciones químicas:



Siguiendo la estequiometría de la reacción, se realizan los siguientes cálculos:

$$\left(\frac{0.0369 \text{ g NiO}}{1 \text{ g soporte}}\right) * \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}}\right) * \left(\frac{1 \text{ mol NTN}}{1 \text{ mol NiO}}\right) * \left(\frac{290.8 \text{ g NTN}}{1 \text{ mol NTN}}\right) = 0.1437 \frac{\text{g NTN}}{\text{g soporte}}$$

$$\left(\frac{0.0369 \text{ g CoO}}{1 \text{ g soporte}}\right) * \left(\frac{1 \text{ mol CoO}}{74.9 \text{ g CoO}}\right) * \left(\frac{1 \text{ mol NTC}}{1 \text{ mol CoO}}\right) * \left(\frac{291.0 \text{ g NTC}}{1 \text{ mol NTC}}\right) = 0.1434 \frac{\text{g NTC}}{\text{g soporte}}$$

8.2 Consumo teórico de hidrógeno

Para determinar el consumo experimental de H₂, se integró el área bajo la curva del termograma correspondiente para cada catalizador trimetálico. Este proceso se llevó a cabo con el programa AutoChem II, integrando en dos intervalos de temperatura: 200-600 °C y 600-1000 °C.

Considerando que todos los catalizadores tienen la misma composición en mol, se calcula la cantidad estequiométrica requerida para llevar a cabo la reducción de las especies metálicas en 1 g de catalizador.

$$4.184 \times 10^{-4} \frac{\text{mol WO}_3}{\text{g}_{cat}} * \left(\frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol WO}_3}\right) = 1.255 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2/\text{g}_{cat}$$

$$4.168 \times 10^{-4} \frac{\text{mol MoO}_3}{\text{g}_{cat}} * \left(\frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol MoO}_3}\right) = 1.250 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2/\text{g}_{cat}$$

$$4.016 \times 10^{-4} \frac{\text{mol NiO o CoO}}{g_{\text{cat}}} * \left(\frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol NiO}} \right) = 4.016 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2/g_{\text{cat}}$$

La cantidad total de H₂ que se requiere para reducir completamente las especies metálicas presentes es: 2.907 x 10⁻³ mol/g_{cat}.

El consumo teórico de H₂ en mililitros es:

$$2.907 \times \frac{10^{-3} \text{ mol}}{g_{\text{cat}}} * \left(\frac{22.4 \text{ L}}{1 \text{ mol H}_2} \right) * \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) = 65.11 \text{ mL H}_2/g_{\text{cat}}$$

8.3 Cálculo de energía de borde

La energía de borde de los catalizadores trimetálicos, se obtuvo a partir de los espectros de reflectancia difusa de UV-Vis mostrados en la Figura 5.8

En la Figura 8.1, a manera de ejemplo se muestran tres espectros de reflectancia difusa de UV-vis a los que se les trazó una línea tangente a la curva del espectro, y al intersecar el eje x se obtuvo el valor de longitud de onda (λ), a partir del cual se determinó el valor de energía de borde (E_g) en eV, mediante el uso de las ecuaciones 12 y 13.

$$E_g = h * v \quad \text{ec. 12} \qquad v = \frac{c}{\lambda} \quad \text{ec. 13}$$

Dónde:

h = constante de Plank (4.1357x10⁻¹⁵ eV s)

c = velocidad de la luz (3x10¹⁷ nm/s)

λ = longitud de onda (nm)

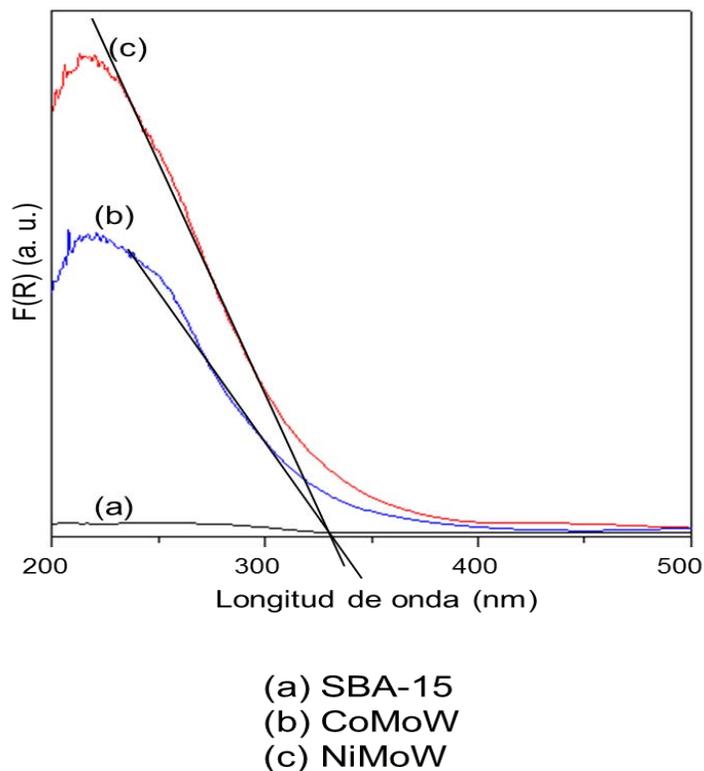


Figura 8.1. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis con líneas tangentes.

8.4 Cálculo de constantes de rapidez de reacción

Para realizar el cálculo de los coeficientes de reacción, se utilizó la forma integral de la ecuación de rapidez (ec. 14), de una reacción de primer orden.

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad \text{ec. 14}$$

Dónde:

C_A = Concentración del compuesto azufrado al tiempo t [mol/L].

C_{A0} = Concentración inicial del compuesto azufrado [mol/L].

Para poder utilizar los datos experimentales la ecuación anterior se expresa en función de la conversión (x), como se muestra en la ec. 15.

$$-\ln(1 - x) = kt \quad \text{ec. 15}$$

Para calcular el coeficiente de rapidez de reacción, se realiza un gráfico $-\ln(1-x)$ vs t para cada compuesto azufrado, como se muestra en la Figura 8.2 a manera de ejemplo. Posteriormente se trazó una línea recta sobre los datos experimentales y se calculó la pendiente, que corresponde al valor del coeficiente de rapidez de reacción en h^{-1} . Este valor fue normalizado con respecto al volumen de la mezcla de reacción (40 mL) y la cantidad de catalizador (0.15 g) utilizado, tomando el tiempo en s.

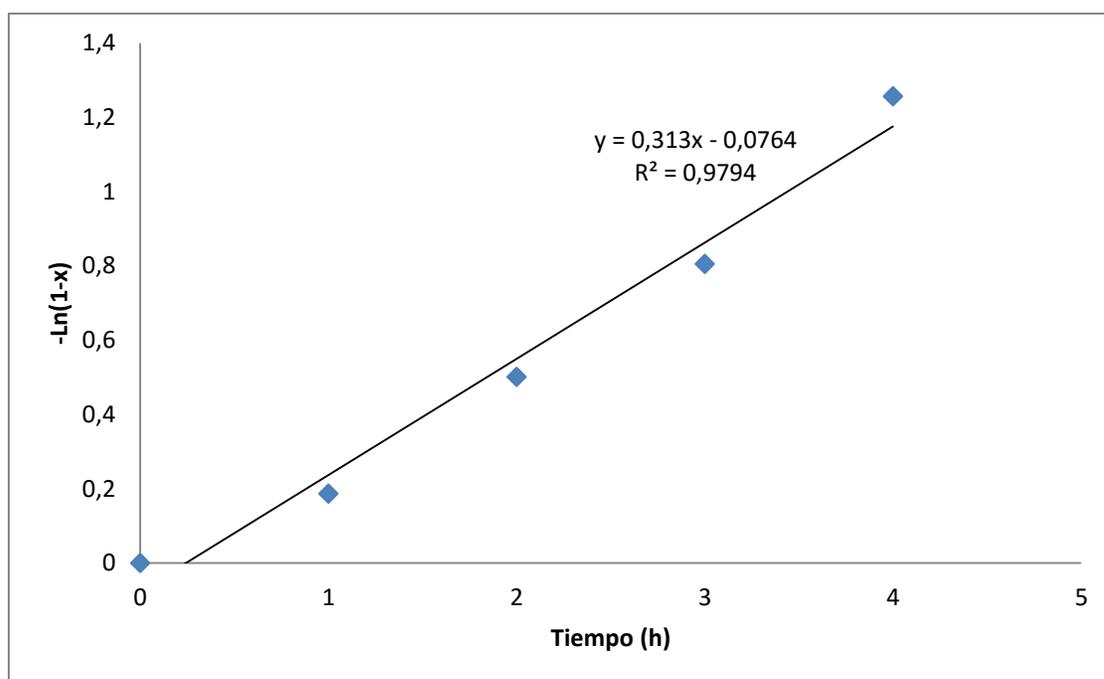


Figura 8.2. Linealización de datos experimentales para una cinética de pseudo primer orden para el compuesto DBT en presencia del catalizador NiMoW/Ti-SBA-15.