



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES SOPORTADOS DE
NiW PARA HIDRODESULFURACIÓN”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

CARLOS GUSTAVO GUTIÉRREZ JUÁREZ



MÉXICO, D.F.

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: Prof. Pedro Roquero Tejeda
VOCAL: Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
SECRETARIO: Prof. Néstor Noé López Castillo
1° SUPLENTE: Prof. José Gabriel Téllez Romero
2° SUPLENTE: Prof. Juan Arturo Mendoza Nieto

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en I. Rodrigo Arturo Ortega Domínguez

SUSTENTANTE:

Carlos Gustavo Gutiérrez Juárez

ÍNDICE

NOMENCLATURA	1
RESUMEN	3
1. INTRODUCCIÓN	5
2. ANTECEDENTES.....	10
2.1 Hidrotratamiento	10
2.1.1 Características generales de procesos de hidrotratamiento	11
2.2 Hidrodesulfuración	12
2.2.1 Proceso convencional de HDS	13
2.2.2 Reactividad de los compuestos de azufre	14
2.2.3 Mecanismos de hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT	16
2.3 Catalizadores de HDS.....	17
2.3.1 Estructura de la fase sulfurada (MoS_2 y WS_2) del catalizador no promovido	19
2.3.2 Estructura de la fase activa en el catalizador promovido	21
2.3.3 Precursores de la fase activa: Heteropoliácidos.....	23
2.3.4 Soportes para catalizadores de HDS	26
3. OBJETIVOS.....	29
3.1 Objetivo general	29
3.2 Objetivos particulares	29
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
4.1 Síntesis de soportes y catalizadores	31
4.1.1 Síntesis de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	31
4.1.2 Síntesis de SBA-15	31
4.1.3 Soportes de SBA-15 modificados con Ti y Zr	32
4.1.4 Síntesis de catalizadores	33
4.2 Técnicas de caracterización	34
4.2.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)	34
4.2.2 Fisisorción de nitrógeno	34
4.2.3 Reducción a temperatura programada (TPR).....	39
4.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	40
4.2.5 Difracción de rayos X de polvos (DRX) y de ángulos bajos (DRX a. b.)	41
4.2.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	45

4.3 Evaluación de la actividad catalítica	46
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
5.1 Soportes	49
5.1.1 Composición por análisis químico (EDX)	49
5.1.2 Fisorción de N ₂	49
5.1.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos	53
5.1.4 Difracción de rayos X de polvos	55
5.1.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	56
5.2 Catalizadores	56
5.2.1 Composición por análisis químico (EDX)	56
5.2.2 Fisorción de N ₂	57
5.2.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos	60
5.2.4 Difracción de rayos X de polvos	61
5.2.5 Reducción a temperatura programada.....	62
5.2.6 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.....	65
5.2.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	67
5.3 Actividad catalítica	71
5.3.1 Reacción simultánea de HDS de DBT y 4,6-DMDBT	71
5.3.2 Determinación de constantes de rapidez de reacción de la HDS	73
5.3.3 Selectividad.....	73
6. CONCLUSIONES.....	79
7. ANEXOS	82
ANEXO A.....	82
ANEXO B.....	83
ANEXO C.....	86
ANEXO D	87
ANEXO E.....	89
8. BIBLIOGRAFÍA	92

NOMENCLATURA

A	Grado de reducción
Δ	Espesor de la pared (Å)
γ -Al ₂ O ₃	Soporte de gamma-alúmina
a _o	Parámetro de la celda (Å)
Å	Ångström (unidad de longitud, 1 Å = 10 ⁻¹⁰ m)
A _μ	Área de microporos (m ² /g)
API	Siglas en inglés de Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
d ₁₀₀	Distancia interplanar del plano (1 0 0) (Å)
Dp _{ads}	Diámetro de poro de adsorción (Å)
Dp _{des}	Diámetro de poro de desorción (Å)
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Diciclohexilo
DMDCH	Dimetildiciclohexilo
DMBF	Dimetilbifenilo
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DRS	Siglas en inglés de espectroscopía de reflectancia difusa (Difuse reflectance spectroscopy)
DRX	Difracción de rayos X
DRX a. b.	Difracción de rayos X de ángulos bajos
DSD	Ruta de desulfuración directa en la reacción de HDS
EDX	Siglas en inglés de Espectroscopía de Energía Dispersiva (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
E _g	Energía de borde de absorción (eV)
EPA	Siglas en inglés de Agencia para la Protección del Medio Ambiente (Environmental Protection Agency)
HDS	Hidrodesulfuración
HDM	Hidrodesmetalación
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDT	Hidrotratamiento
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
HID	Ruta de hidrogenación en la reacción de HDS
HPA	Heteropoliácido
HPW	Heteropoliácido fosfotúngstico, H ₃ PW ₁₂ O ₄₀
HRTEM	Siglas en inglés de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (High resolution transmission electron microscopy)

IUPAC	Siglas en inglés de Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
JCPDS	Siglas en inglés de Junta del Comité de Estándares para la Difracción de Polvos (Joint Committee for Powder Diffraction Standards)
ICDD	Siglas en inglés de Centro Internacional de Datos de Difracción (International Centre of Diffraction Data)
K	Constante de rapidez de reacción [$L/g_{cat} s$]
MCHT	Metilciclohexiltolueno
MCM-41	Siglas para el Material Mobil No. 41 (Mobil Crystalline Material No. 41)
NiW/ γ -Al ₂ O ₃	Catalizador de níquel-tungsteno soportado en γ -Al ₂ O ₃
NiW/SBA-15	Catalizador de níquel-tungsteno soportado en SBA-15
NiW/Ti-SBA-15	Catalizador de níquel-tungsteno soportado en Ti-SBA-15
NiW/Zr-SBA-15	Catalizador de níquel-tungsteno soportado en Zr-SBA-15
NO _x	Óxidos de nitrógeno
PEMEX	Siglas de Petróleos Mexicanos
PM ₁₀	Partículas con un diámetro inferior a 10 μm
ppm	Partes por millón
S _{BET}	Área superficial específica calculada por el método BET (m^2/g)
SBA-15	Siglas en inglés del material Santa Bárbara Amorfo No. 15
SCFI	Siglas de Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SEM	Siglas en inglés de microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
SEMARNAT	Siglas de Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER	Siglas de Secretaría de Energía
SKM	Siglas de Schuster, Kubelka y Munk
SMT	Sulfuros de Metales de Transición
SNR	Siglas de Sistema Nacional de Refinación
TEOS	Siglas en inglés de ortosilicato de tetraetilo
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
THDMDT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
Ti-SBA-15	Soporte de SBA-15 modificado con titanio
TPR	Siglas en inglés de reducción a temperatura programada (Temperature Programmed Reduction)
V _p	Volumen de poros (cm^3/g)
V _{μ}	Volumen de microporos (cm^3/g)
Zr-SBA-15	Soporte de SBA-15 modificado con zirconio

RESUMEN

El presente proyecto se enfocó a la preparación y evaluación de nuevos catalizadores de NiW preparados a partir de ácido fosfotúngstico, y soportados en materiales tipo SBA-15, modificados con Ti y Zr, como una alternativa para el reemplazo del catalizador convencional CoMo/ γ -Al₂O₃. Se preparó también un catalizador de referencia NiW/ γ -Al₂O₃.

Los soportes tipo SBA-15 y los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de fisorción de N₂, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos, espectroscopía de reflectancia difusa en UV-Vis y reducción a temperatura programada. Posteriormente, la actividad catalítica de los catalizadores de W promovidos con Ni, fue evaluada en la reacción simultánea de HDS de las moléculas azufradas DBT y 4,6-DMDBT.

Se encontró que el catalizador de NiW/Ti-SBA-15 fue el más activo para la eliminación de 4,6-DMDBT y el de NiW/Zr-SBA-15 para desulfurar a DBT.

1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

El uso de combustibles fósiles tiene un número potencial de efectos indeseables: altos niveles de contaminantes en el aire urbano, lluvia ácida que daña bosques, lagos y cultivos, y cambio en el clima global. La exposición a altos niveles de partículas en el aire, causa cientos de miles de muertes prematuras y millones de casos de problemas respiratorios [1]. Éstas son señales de problemas medioambientales, causados por la liberación de contaminantes que normalmente están de forma natural presentes en la estructura de los combustibles, como el azufre y el nitrógeno. Actualmente, la quema de petróleo es responsable de aproximadamente el 30% de las emisiones de dióxido de carbono en el aire. Las emisiones más grandes son causadas por la combustión del carbón. La necesidad de quemar combustibles fósiles para la producción de energía, se debe a que resulta ser más barato que otras alternativas que existen en la actualidad [2].

Los contaminantes se clasifican en primarios y secundarios, como se muestra en la tabla 1.1. Los primeros son los que proceden directamente de la fuente de emisión, y los secundarios se producen como consecuencia de las transformaciones químicas y físicas que sufren los contaminantes primarios en el seno de la atmósfera distinguiéndose sobre todo, la contaminación fotoquímica y la acidificación del medio [3].

Tabla 1.1. Clasificación de los principales contaminantes atmosféricos químicos.

Contaminante	Formación	Estado físico	Fuentes
Partículas en suspensión: PM ₁₀ , Humos negros.	Primaria y secundaria	Sólido, líquido	Vehículos Procesos industriales Humo del tabaco
Dióxido de azufre (SO ₂)	Primaria	Gas	Procesos industriales Vehículos
Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	Primaria y secundaria	Gas	Vehículos Estufas y cocinas de gas
Monóxido de carbono (CO)	Primaria	Gas	Vehículos Combustiones en interiores
Compuestos orgánicos volátiles (COVs)	Primaria, secundaria	Gas	Vehículos, industria Combustiones en interiores
Ozono (O ₃)	Secundaria	Gas	Vehículos (secundario a foto-oxidación de NO _x y COVs)
Lluvia ácida (SO _x , NO _x)	Secundaria	Líquido	Vehículos, industria

El caso de la remoción de los compuestos de azufre es especialmente relevante, el contenido de este elemento en el petróleo y los combustibles que de él emanan está relacionado con la emisión de óxidos de azufre al ambiente, causantes de problemas de contaminación del aire, alteraciones al genoma humano, cáncer, etc. [4]. La tendencia al futuro es que las normas ambientales cada vez sean más estrictas y enfocadas a la producción de combustibles de ultra bajo contenido de azufre, e incluso, libres de éste. Los niveles de azufre en el petróleo crudo oscilan entre 1000 ppm y 3000 ppm [5].

Las diferentes fracciones de petróleo, gas natural, gasolina, diesel y turbosina contienen compuestos azufrados con distinta naturaleza química, desde mercaptanos alifáticos (fracciones menos pesadas) hasta dibenzotiofénicos alquilsustituidos y naftobenzotiofénicos (fracciones más pesadas). Los crudos mexicanos contienen una elevada cantidad de azufre, que se encuentra entre el 1 % y 3.4 % en peso, dependiendo del tipo de crudo (ligero-pesado). El crudo pesado (Maya) es el que se extrae en mayor cantidad de los yacimientos mexicanos en la actualidad. Esto resalta la importancia de quitarle mayor cantidad de azufre para llevarlo a los límites permitidos por las regulaciones ambientales, lo que vuelve al tema de HDS una prioridad en la investigación nacional [5].

En la actualidad, las normas relacionadas con la protección del medio ambiente están siendo cada vez más estrictas [6]. La SEMARNAT establece los límites denominados Normas Ambientales para el aire. La norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, decreta las especificaciones y parámetros que se deben de cumplir para la producción, venta y distribución de combustibles fósiles tales como, gasolina y diesel, con contenidos bajos de azufre, donde la cantidad de ppm en peso de éste para cada combustible se planeó que disminuyera con los años. En la figura 1.1 se muestran los valores máximos permitidos de azufre en combustibles [7].

Es necesario el uso de combustibles más limpios que cumplan con los límites permisibles de emisiones a la atmósfera y que además sean alternativas económicamente viables para enfrentar esta problemática [8].



Figura 1.1. Cantidad de azufre permitida (ppm) en combustibles fósiles según la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 (ZM=Zona metropolitana, ZF=Zona fronteriza, RP= Resto del país) [9].

Una de las problemáticas actuales en México es la necesidad de instalaciones para la refinación que procesen el crudo pesado. Al cierre de noviembre de 2014, el índice de utilización del SNR (figura 1.2) de PEMEX cayó a 65 por ciento, debido a que estas plantas procesan petróleo ligero, cuando en el país la mayor parte del crudo que se produce es pesado. La baja capacidad de refinación de México, se enfrenta al 90 por ciento de Estados Unidos y 89 por ciento de Canadá en la región de Norteamérica [10].



Figura 1.2. Capacidad máxima de refinación del SNR de PEMEX.

El proceso de HDS proporciona una solución al problema y cumple las expectativas para eliminar azufre con uso de hidrógeno y catalizador. Para mejorar la efectividad de eliminación de compuestos azufrados, existen varias opciones que van desde manipulaciones operacionales como modificación de parámetros del reactor, aumento de presión de hidrógeno, división del proceso en varias etapas o diseño de catalizadores más efectivos y selectivos en las condiciones convencionales de HDS.

Debido a lo anterior, en este trabajo se prepararon catalizadores de NiW para HDS soportados en materiales mesoporosos, a partir de un heteropoliácido de tungsteno como precursor de la fase activa, el cual presenta ventajas comparado con el precursor de W convencional, que es una sal amoniacal de tungsteno y que al ser calcinada libera amoníaco, un gas que es dañino para la salud.

Los soportes mesoestructurados de sílice (como el SBA-15) son nuevos materiales que llaman la atención por la facilidad con que se pueden modificar sus propiedades fisicoquímicas y texturales. Además de que en ellos se pueden incorporar heteroátomos, como el Ti, Zr, Al, P, etc., los cuales proporcionan a estos materiales propiedades ácidas y básicas dependiendo de la naturaleza y método de incorporación.

2. Antecedentes

2. ANTECEDENTES

2.1 Hidrotratamiento

El proceso de HDT es el nombre genérico para un conjunto de reacciones de hidrogenación al cual se someten las diferentes fracciones del petróleo, mismas que se realizan en la industria de la refinación, con el fin de saturar hidrocarburos insaturados y para eliminar heteroátomos indeseados como: azufre, hidrodesulfuración (HDS); nitrógeno, hidrodesnitrógenación (HDN); oxígeno, hidrodesoxigenación (HDO); y metales, hidrodesmetalación (HDM). El hidrotratamiento es un proceso de pretratamiento clave de los destilados para otros procesos de refinación como la reformación catalítica, empleada en la producción de gasolinas, debido a que los procesos de refinación utilizan catalizadores costosos que pueden ser envenenados muy fácilmente por los átomos que se desea eliminar mediante el HDT. Otra razón de peso son los problemas asociados a la contaminación ambiental por la combustión de compuestos con azufre y nitrógeno, pues la reacción de combustión de éstos produce SO_x y NO_x , respectivamente.

En la tabla 2.1 se describen las características de algunos petróleos crudos de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas tales como los grados API (relacionado con la densidad) y el contenido de azufre y nitrógeno [8]. Los grados API dan una idea de las características para la destilación del petróleo, que determinará que tanto se puede obtener de productos útiles como la gasolina, queroseno, etc. Si el número de grados API es pequeño, como en el caso del crudo venezolano, los productos que se pueden obtener por un volumen definido son menores en comparación con el petróleo malayo (Tapis Blen), que tiene el grado API más alto entre los petróleos mostrados.

Se puede observar que el petróleo mexicano (crudo Maya) se encuentra entre los crudos más pesados (22 grados API) y que tiene mayor porcentaje de compuestos con S (3.4 % en peso) y N (0.32 % en peso). Este hecho se ve reflejado en el precio que alcanza la mezcla mexicana de petróleo en la bolsa, que siempre se cotiza a un valor menor que el petróleo Brent. La necesidad de incrementar el valor de nuestros recursos naturales es una motivación importante para la búsqueda de alternativas dirigidas al mayor

aprovechamiento de los mismos, por lo que se deben desarrollar metodologías más eficientes para agregarle valor a los crudos con los que se cuenta en nuestro país.

Tabla 2.1. Propiedades de algunos petróleos crudos que se comercializan actualmente.

Petróleo crudo	Grados API	Gravedad específica	Azufre (% en peso)	Nitrógeno (% en peso)
Árabe ligero	33.8	0.8560	1.80	0.07
Árabe medio	30.4	0.8740	2.60	0.09
Árabe pesado	28.0	0.8871	2.80	0.15
Athabasca (Canadá)	8.0	1.0143	4.80	0.40
Brent (Mar del norte)	38.3	0.8333	0.37	0.10
Boscan (Venezuela)	10.2	0.9986	5.30	0.65
Ekofisk (Noruega)	37.7	0.8363	0.25	0.10
Henan (China)	16.4	0.9567	0.32	0.74
Kuwait	31.4	0.8686	2.50	0.21
Maya (México)	22.2	0.9206	3.40	0.32
Tapis Blen (Malasia)	45.9	0.7976	0.03	0.00
West Texas	39.6	0.8270	0.34	0.08

2.1.1 Características generales de procesos de hidrotratamiento

HDA: es un proceso mediante el cual se hidrogenan los aromáticos de una corriente de hidrocarburos que pueden ser desde ligeros hasta compuestos muy pesados como residuales del petróleo [11]. En el caso de la desaromatización de gasóleo ligero primario es conveniente para aspectos de contaminación ambiental.

HDN: Eliminación de compuestos orgánicos nitrogenados (aminas, amidas, nitrilos) y heterocíclicos con nitrógeno.

HDO: Eliminación de compuestos orgánicos que contienen oxígeno como fenoles, alcoholes, peróxidos, cetonas, aldehídos y compuestos heterocíclicos.

HDM: Eliminación de pequeñas cantidades de metales pesados diversos como Fe, Cu, Ni, Cr, V y Co, además de metales alcalinos y alcalinotérreos como Ca, Mg, K, Na, entre otros.

En la figura 2.1 se muestra un esquema general de una refinería. El crudo pasa primero por un sistema de desalado y después se destila a presión atmosférica para obtener diferentes corrientes caracterizadas por distintos intervalos de punto de ebullición, dependiendo de éstos, serán las características del hidrot ratamiento requerido. Las fracciones que tienen un mayor punto de ebullición y los residuos no volátiles son las que presentan mayor cantidad de moléculas con heteroátomos difíciles de remover.

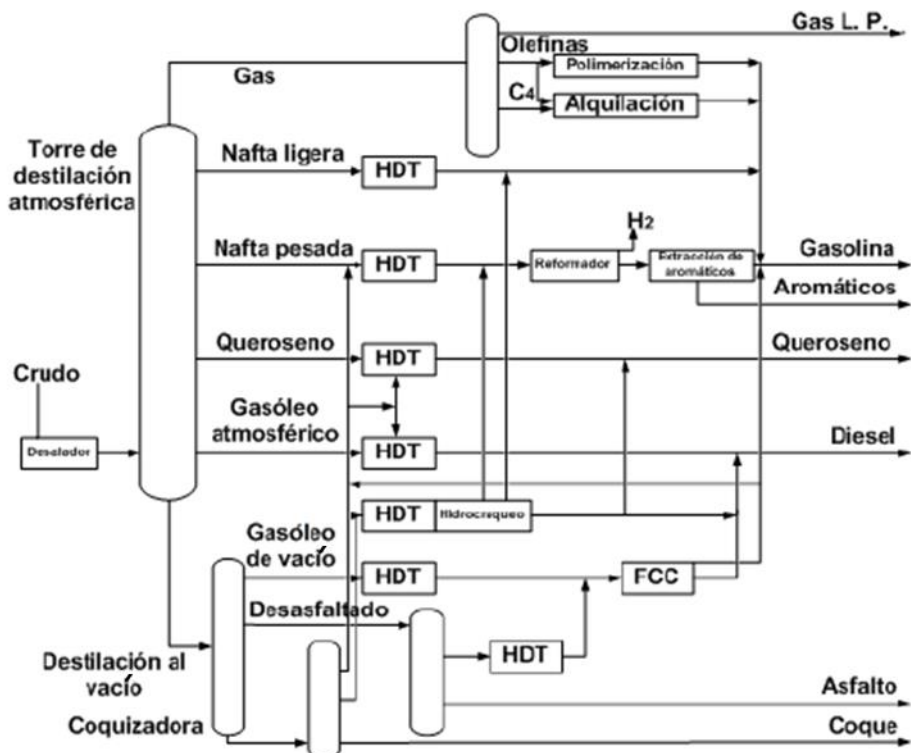


Figura 2.1. Esquema general de proceso de una refinería.

2.2 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso destinado a eliminar el azufre (impureza contaminante) que se encuentra en las fracciones del petróleo y que se instala antes de los procesos cuyos catalizadores pueden ser afectados por el azufre, como el reformado. Este azufre se encuentra en la estructura de diferentes compuestos químicos, y de no ser eliminado de los combustibles al momento de combustión corroería el motor y contaminaría el ambiente.

El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes),

de la selectividad y actividad del catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H_2S que se genera debe ser continuamente removido debido a que es un inhibidor de las reacciones de HDS.

El proceso se realiza en un reactor catalítico de lecho empacado en el que se alimenta una mezcla de hidrocarburos que se pone en contacto con hidrógeno recirculado y fresco donde se lleva a cabo la reacción de hidrodesulfuración, formando sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos desulfurados.

2.2.1 Proceso convencional de HDS

La reacción de HDS es una reacción altamente exotérmica y termodinámicamente no se encuentra limitada. Sin embargo, la reacción está limitada a bajas presiones de hidrógeno. Con el tiempo, el catalizador que se usa se desactiva y es necesario elevar la temperatura de reacción, lo que garantiza una conversión constante.

El esquema de este proceso se presenta en la figura 2.2. La alimentación de gasóleo se mezcla con una corriente de hidrógeno y es precalentada en un horno y con el flujo de salida del reactor. La carga y el gas rico en hidrógeno se introducen por la parte superior del reactor que contiene catalizadores con óxidos de cobalto o níquel y molibdeno o tungsteno soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$. Los compuestos de azufre, como son los mercaptanos, sulfuros y tiofenos, reaccionan con el hidrógeno para formar H_2S (sulfuro de hidrógeno) y compuestos desulfurados [12].

El efluente del reactor es enfriado y enviado a un separador de fases. El gas rico en hidrógeno se separa del hidrocarburo, se recircula, comprime y mezcla con hidrógeno fresco para reponer el hidrógeno consumido durante la reacción.

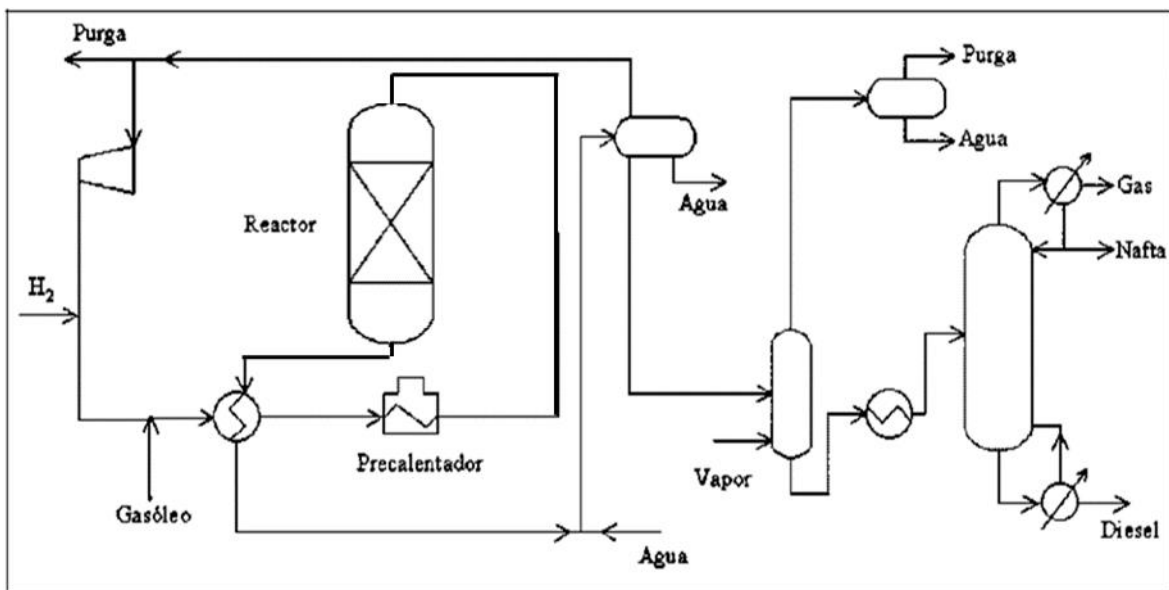


Figura 2.2. Diagrama de flujo de proceso general de HDS.

La HDS convencional de diesel se realiza a presión y temperatura elevadas (por ejemplo, para un catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la reacción se lleva a cabo a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y 71 atm [4]), en condiciones de exceso de hidrógeno y con la presencia de un catalizador heterogéneo.

La reacción de hidrodesulfuración da lugar a la formación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y al compuesto orgánico desulfurado (R), bajo el esquema general de la figura 2.3:

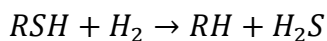


Figura 2.3. Esquema general de reacción de HDS.

2.2.2 Reactividad de los compuestos de azufre

La reactividad de los compuestos azufrados está directamente relacionada con el número de anillos y la posición de sustituyentes presentes en la molécula a desulfurar. Por ejemplo, la molécula de 4,6-DMDBT presenta dos sustituyentes metilo en las posiciones 4 y 6, haciendo más difícil la remoción del átomo de azufre debido al impedimento estérico que presentan.

En la figura 2.4, se muestran diferentes compuestos azufrados ordenados de acuerdo a su punto de ebullición y dificultad para remover el átomo de azufre de su estructura. Los mercaptanos, sulfuros y disulfuros son los compuestos más fáciles de desulfurar, mientras que los compuestos aromáticos son los de menor reactividad. Ello se rige porque al aumentar la densidad relativa no tan sólo se incrementa el contenido de hidrocarburos azufrados, sino también la dificultad para eliminarlos debido a la mayor complejidad de su estructura molecular.

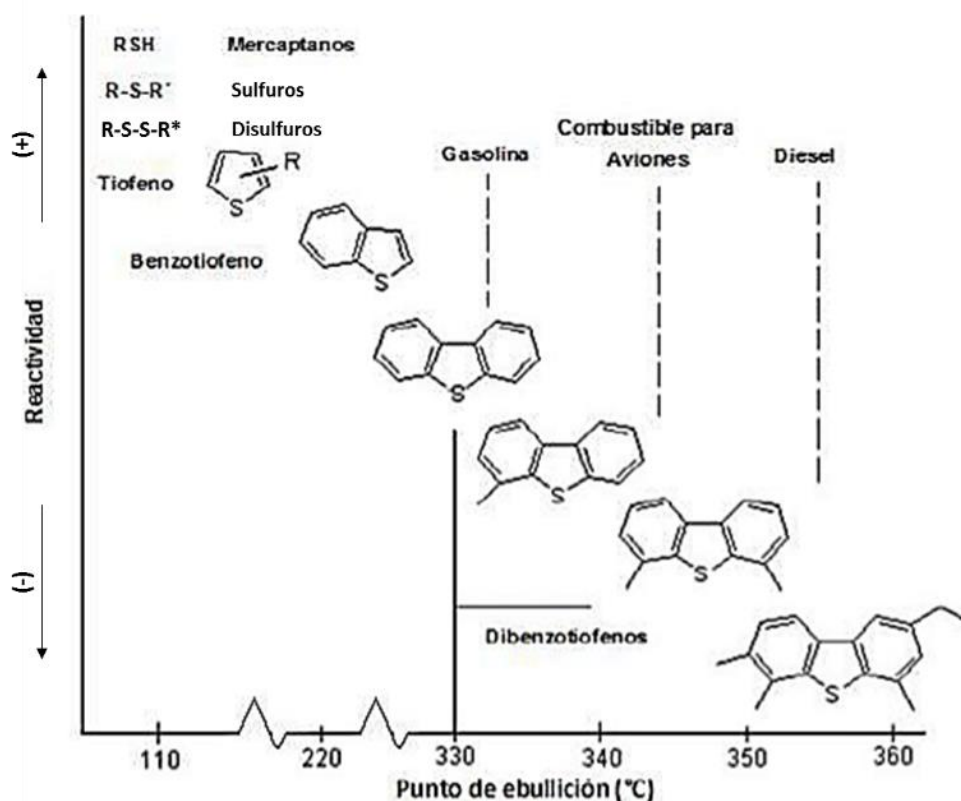


Figura 2.4. Reactividad de compuestos de azufre.

Dentro de los compuestos que presentan una mayor complejidad molecular se encuentran los compuestos heterocíclicos aromáticos. Un compuesto aromático es aquel que cumple con la regla de Hückel ($\pi=4n+2$, donde $n=1, 2, 3\dots$); los compuestos aromáticos son generalmente ciclos planos con átomos de carbono con hibridación sp^2 . Los compuestos heterocíclicos aromáticos se diferencian de los compuestos aromáticos porque contienen un átomo diferente al átomo de carbono formando parte de la estructura cíclica [13].

En diversos estudios se ha observado que bajo condiciones de HDS profunda (más de 95% de conversión), la mayoría de las moléculas difíciles de desulfurar, inclusive el 4-metildibenzotiofeno, han sido removidas y el remanente que predomina es el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Es por lo anterior que el 4,6-DMDBT resulta ser una molécula modelo apropiada para realizar estudios de nuevos catalizadores para HDS ultra profunda [14].

2.2.3 Mecanismos de hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT

Se sabe que la reacción de HDS ocurre por medio de dos rutas principales; desulfuración directa (DSD) donde se obtienen los compuestos desulfurados aromáticos (sin hidrogenación de los anillos bencénicos) y desulfuración después de la previa hidrogenación de uno de los anillos aromáticos de la molécula azufrada (ruta HID) [15]. Los compuestos no refractarios (figura 2.5 y 2.6) se transforman principalmente vía la ruta DSD, cuando los compuestos refractarios prefieren la hidrodesulfuración vía la ruta HID. Por lo tanto, para preparar un buen catalizador de HDS profunda de diesel es necesario aumentar su funcionalidad hidrogenante. Se ha observado que la habilidad hidrogenante de diferentes catalizadores depende fuertemente de la fase activa (Mo/W), el promotor (Ni/Co) y el soporte catalítico utilizado. La funcionalidad hidrogenante puede ser modificada por la interacción fase activa-soporte del catalizador, que en su turno depende de las características del soporte utilizado (su naturaleza química, propiedades texturales, capacidad del soporte para dispersar las fases activas, presencia de sitios ácidos y/o básicos de diferentes tipos y fuerzas, etc.).

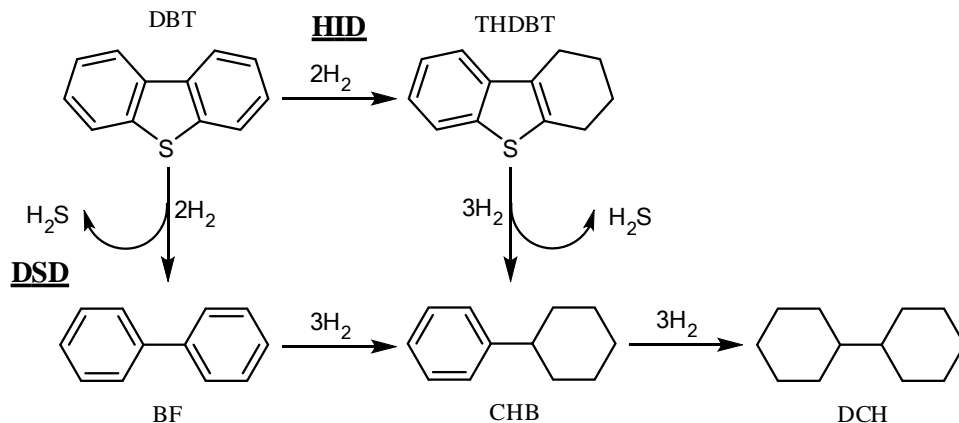


Figura 2.5. Esquema general de HDS para el DBT

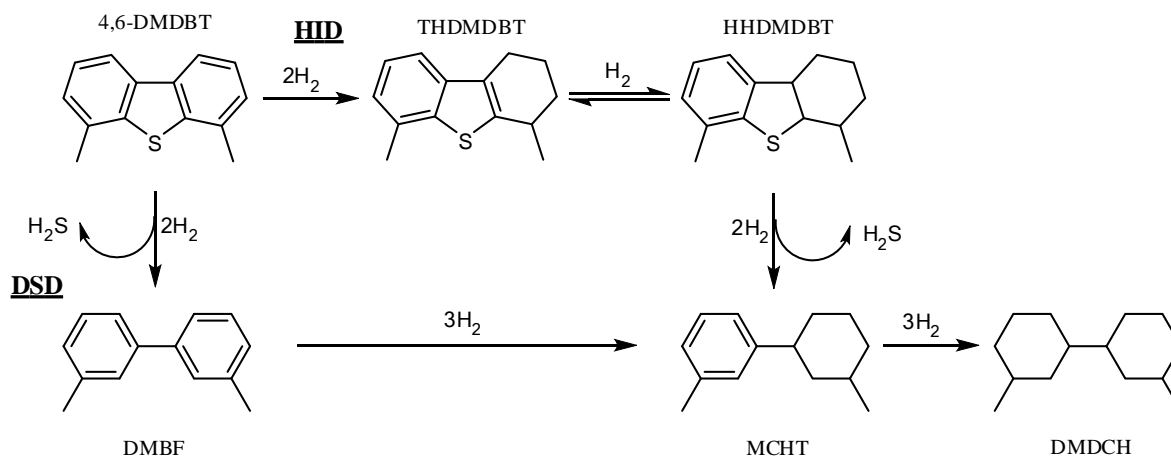


Figura 2.6. Esquema general de HDS para el 4,6-DMDBT.

2.3 Catalizadores de HDS

Los catalizadores usados en HDS están compuestos por una fase activa, un promotor y un soporte, en ocasiones se incluyen aditivos como P o B. Las fases activas son metales de transición en estado de oxidación cero o en forma de sulfuros, carburos o nitruros. El soporte es el material donde se deposita la fase activa y el promotor. Un buen soporte debe poseer ciertas características (área superficial alta, resistencia mecánica, acidez, etc.) que ayuden a incrementar la rapidez de reacción y la conversión. Los soportes usados hasta la fecha son: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , MgO , Nb_2O_5 , carbón, zeolitas, nanotubos de carbono, etc [16].

Las fases activas que más se han empleado en HDS son sulfuros de metales de transición (SMT). Entre ellos se presentan diferencias debidas a factores como posición en la tabla periódica. Así, los metales de los periodos 5 y 6 son los más activos. Las tendencias en la actividad de distintos metales de transición para la conversión del DBT se puede observar en la figura 2.7. Por la forma de esta curva de distribución periódica, a esta gráfica se le conoce como curva de volcán. Los máximos se presentan en las familias 8 y 9 de la tabla periódica y principalmente los periodos 5 y 6 [17].

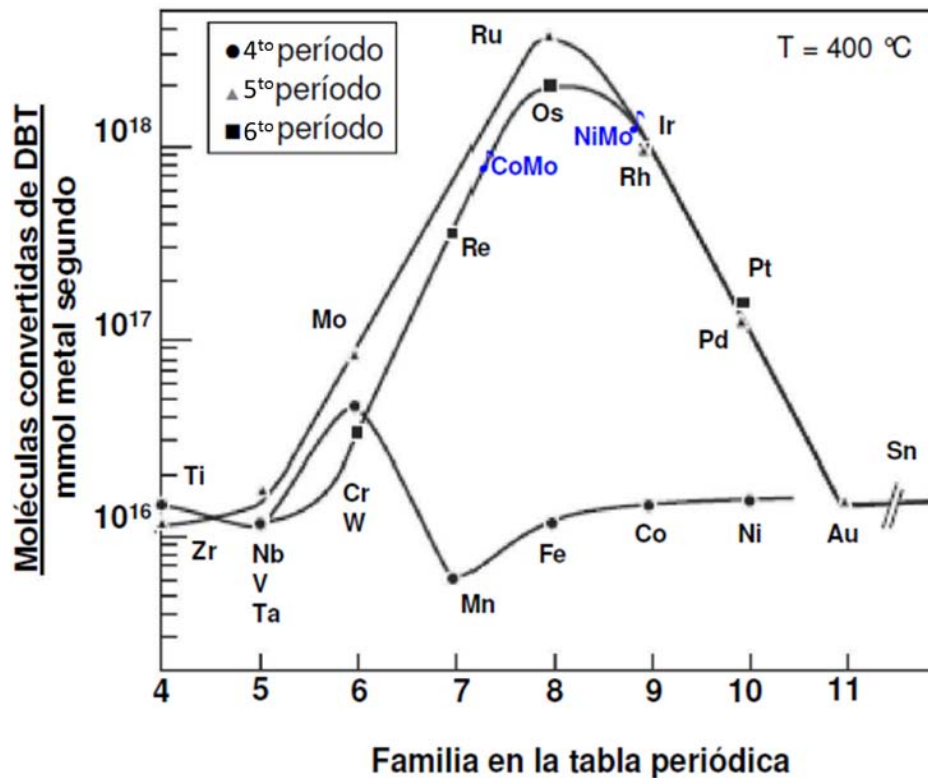


Figura 2.7. Curva de volcán para la conversión de DBT por sulfuros de metales de transición (SMT).

Una tendencia lineal entre los sulfuros se obtiene con el porcentaje de carácter *d* en los orbitales del metal y está relacionada con la capacidad de participación de estos orbitales en la formación de enlaces con los electrones en orbitales *p* del azufre del DBT. De acuerdo con el principio de Sabatier, es posible ordenar los SMT por la energía de interacción entre el átomo de azufre y el metal en la fase activa. Este principio establece que para que una reacción catalítica sea favorable, las interacciones entre la fase activa y los adsorbatos deben ser la justa como para que se efectúe la reacción, pero no tan fuerte como para que la adsorción domine al proceso. Los metales más activos son los que presentan una energía óptima y se encuentran a la mitad en el intervalo desde defecto y exceso de interacción [18, 19].

El sulfuro más activo en conversión del DBT es RuS₂ (figura 2.7). Éste metal es costoso y potencial contaminante del medio ambiente, lo que implicaría cuestionar su eficiencia en costos en el proceso empleándolo como catalizador. Los sulfuros que le siguen también son caros. Ello llevó a buscar combinaciones que propiciaran la conversión elevada

con catalizadores de bajo costo. Las combinaciones entre los metales que convierten al DBT con mucha eficiencia se encontraron las de fases activas de MoS_2 y WS_2 y promotores de NiS y CoS (catalizadores NiMo y CoMo , figura 2.7). La eliminación de azufre con estas combinaciones es muy comparable con la que se obtiene usando sulfuros de rutenio u osmio, pero con menor costo y sin riesgos de toxicidad.

2.3.1 Estructura de la fase sulfurada (MoS_2 y WS_2) del catalizador no promovido

La estructura de la fase de WS_2 (MoS_2) consiste en varias capas de S-W-S donde el W se encuentra en el centro de un prisma trigonal formada por 6 átomos de azufre. Las capas de WS_2 están unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals y los cristales crecen en capas en la dirección $[001]$ (figura 2.8).

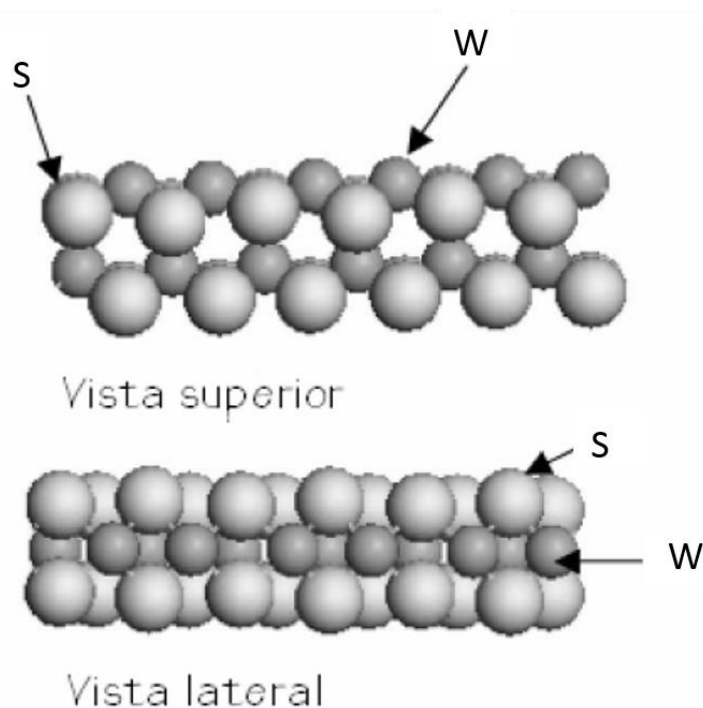


Figura 2.8. Modelo de la estructura de WS_2 .

La morfología de las partículas de WS_2 juega un papel importante en cuanto a su actividad y selectividad. Se ha propuesto que hay dos tipos de sitios activos en los catalizadores con base en MoS_2 . Para catalizadores no promovidos, Daage y Chianelli (1994) [19] propusieron un modelo estructural conocido como modelo "rim-edge" (borde-orilla)

donde la partícula de catalizador puede describirse como un conjunto de hexágonos apilados (figura 2.9).

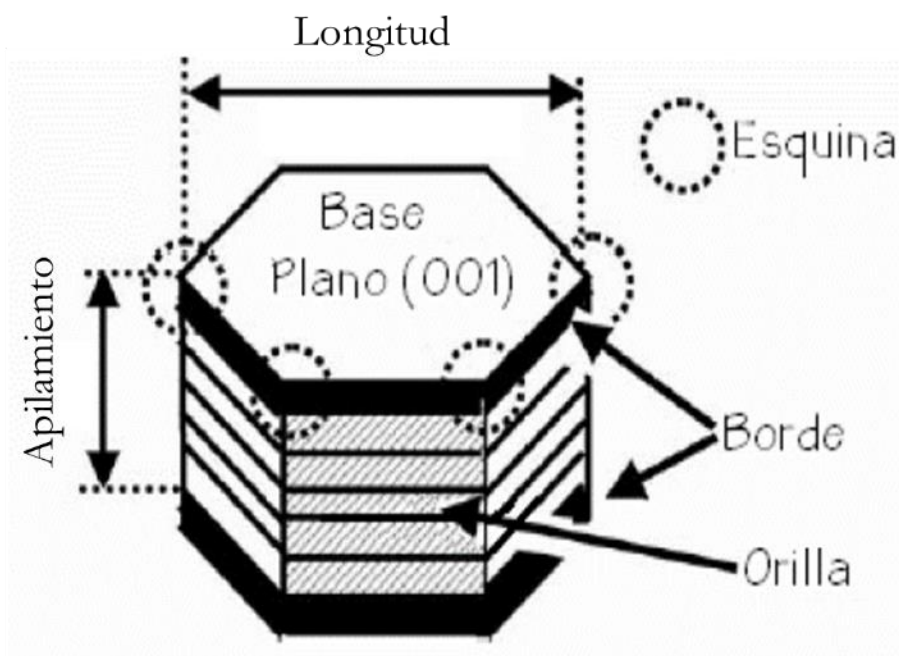


Figura 2.9. Modelo de "rim-edge" de una partícula de MoS₂.

Este modelo postula que hay distintos tipos de sitios. Los sitios en la base se consideran inertes, la DSD se lleva a cabo tanto en los sitios borde como en los sitios orilla y la HID sólo en los sitios borde. Estos resultados indican que la morfología de los *clusters* de MoS₂, en particular la relación apilamiento/longitud afectan el desempeño catalítico, independientemente de la presencia de un promotor. Además, se deben considerar dos aspectos: las interacciones electrónicas entre el soporte y el MoS₂ y el impedimento estérico (que pueden tener algunos sitios activos y que dificulta su interacción con las moléculas reactantes) son causas adicionales de los efectos de la morfología del cristal en el desempeño catalítico [19].

Por otro lado Shimada [20], obtuvieron evidencia de la relación entre la morfología y la orientación de los cristales de MoS₂ en la superficie del soporte convencional (γ -Al₂O₃) con la actividad y selectividad en la reacción de HDS.

En la figura 2.10, se muestra un esquema que ejemplifica los sitios activos y no activos catalíticamente dependiendo de la morfología de la fase activa. En esta figura se observa que los sitios de la base superior se encuentran catalíticamente inactivos. También se nota que las partículas apiladas, presentan sitios activos en la parte de abajo, que tienen problemas estéricos en la adsorción de los compuestos azufrados.

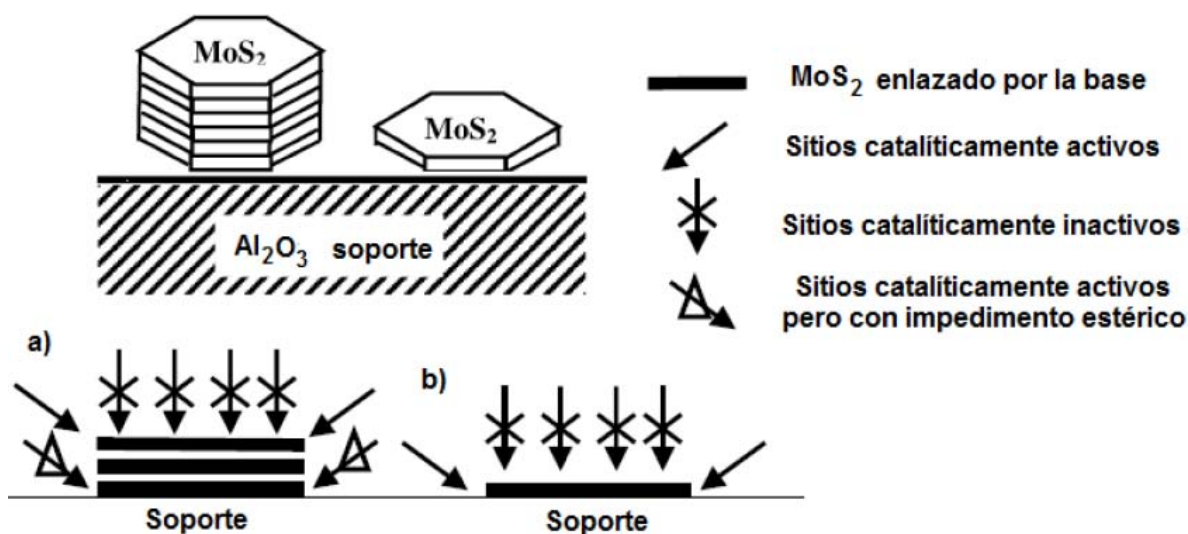


Figura 2.10. Morfología y orientación de los cristales de MoS₂ soportados en γ -Al₂O₃.
a) Cristales de varias capas enlazados por la base b) Cristales de una capa enlazados por la base [20].

2.3.2 Estructura de la fase activa en el catalizador promovido

Aunque la estructura en capas de la fase de WS₂ (MoS₂) es generalmente aceptada, la función del promotor (Co o Ni) es la principal interrogante. Desde hace más de 40 años se han propuesto diversos modelos que intentan describir el papel que tiene el promotor dentro del sistema catalítico. La acumulación de evidencia experimental en donde se observan ciertas regularidades en la hidrogenólisis del enlace C-S en los catalizadores de HDS favoreció la aparición del primer modelo (1960) que pretendía explicar la estructura del componente activo [21, 22]. Schuit y Gates propusieron el llamado “*modelo de la monocapa*” (figura 2.11), el cual plantea que las especies de Mo en su estado oxidado forman una monocapa en la superficie de la alúmina y que está “recubierta” por una capa de O²⁻. En la activación del catalizador, los O²⁻ de dicha capa son reemplazados por iones S²⁻.

El Co (o Ni) se encuentra en coordinación tetraédrica en la superficie de la alúmina reemplazando a los iones de Al^{3+} y su efecto promotor se atribuye a que aumenta la estabilidad de la monocapa de especies de Mo.

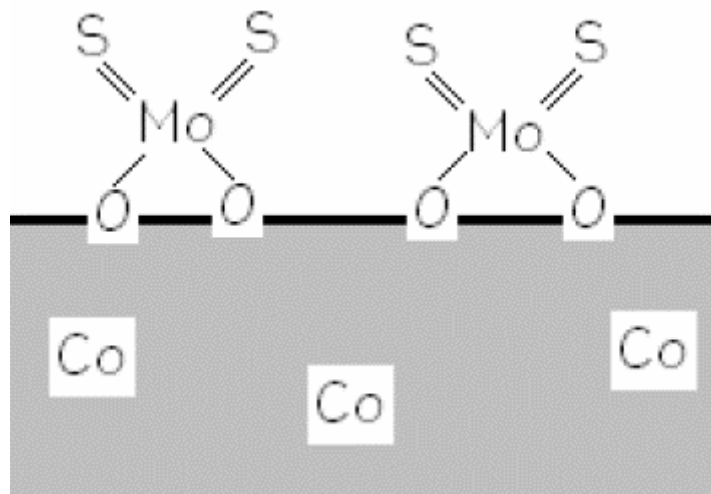


Figura 2.11. Representación esquemática del modelo de la monocapa [22].

En la actualidad, el modelo más aceptado es el llamado “modelo CoMoS”, en el cual los átomos de Co se encuentran en los bordes de los cristales de MoS_2 (figura 2.12). Este modelo fue propuesto inicialmente por Ratnasamy y col. [23], pero Topsøe y col. [24] fueron los primeros en encontrar evidencia experimental (basándose en estudios de IR de NO adsorbido) para respaldarlo. El modelo se refiere a la entidad Co-Mo-S como una familia de estructuras con estequiometría variable. Los átomos de Co presentan distintas propiedades debido a efectos geométricos, interacciones Co-Co o cambios en la coordinación del S entre otros.

Este modelo también plantea que hay dos tipos de sitios (tipo I y tipo II), relacionando la actividad intrínseca del catalizador con algunas propiedades del soporte. Los sitios “CoMoS I” se encuentran en cristales de MoS_2 de una sola capa, y presentan una interacción fuerte con el soporte mediante puentes de oxígeno. Se sugiere que esta interacción hace que el enlace Mo-S se polarice y se vuelva más fuerte, por lo que la tendencia a formar las vacancias necesarias para llevar a cabo la reacción disminuye.

Por otro lado, los sitios más activos, “CoMoS II” se obtienen cuando hay una interacción más débil con el soporte y hay formación de varias capas [25].

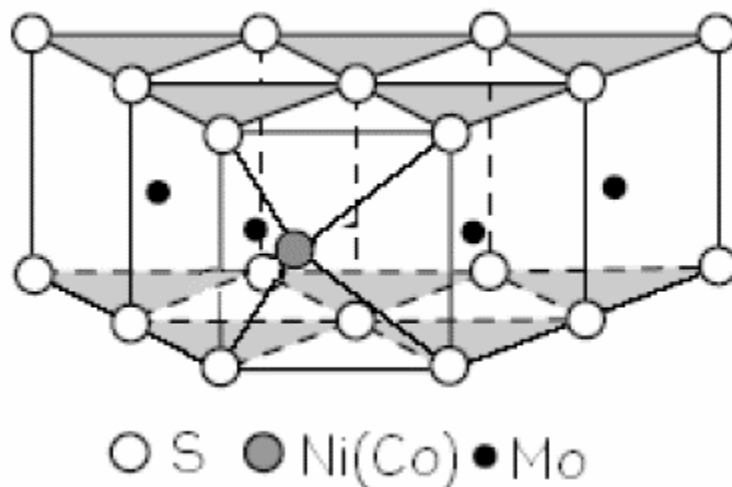


Figura 2.12. Estructura del componente activo del catalizador de HDS según el modelo de “CoMoS” [25].

2.3.3 Precursores de la fase activa: Heteropoliácidos

La naturaleza de los precursores de la fase activa puede tener un efecto en el desempeño catalítico. Por ejemplo, la presencia de los contraiones de las sales precursoras tradicionales (NH_4^+ y NO_3^-) puede hacer que disminuyan las interacciones de los sulfuros de Mo (o W) con el promotor [26].

En investigaciones recientes se ha propuesto el uso de nuevos precursores de la fase activa para catalizadores de HDS, y éstos son del tipo heteropoliácidos (HPA) con estructura de Keggin, los cuales combinan la presencia de P y Mo (W) en una sola entidad para evitar los efectos negativos de la presencia de contraiones en la solución de impregnación.

Los heteropoliácidos con estructura de Keggin son empleados como oxidantes multielectrónicos o ácidos fuertes que presentan una fuerza ácida mayor a los ácidos utilizados convencionalmente [27]. Los compuestos con estructura de Keggin se representan típicamente por la fórmula $\text{H}_{8-x}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$, donde X es el heteroátomo, x es su estado de oxidación y M se denomina poliátomo, siendo la estructura entre corchetes el

heteropolianión (unidad básica de los heteropoliácidos). En el caso del ácido fosfotúngstico, el P^{5+} y el W^{6+} son el heteroátomo y el poliátomo, respectivamente.

La unidad de Keggin está compuesta por un tetraedro de XO_4 rodeado por 12 octaedros de MO_6 distribuidos en cuatro trímeros. Cada octaedro MO_6 comparte dos bordes con dos octaedros del mismo trímero y se conecta por medio de dos esquinas con octaedros de otros trímeros [28, 29]. Se pueden identificar cuatro tipos de átomos de oxígeno en la unidad de Keggin; 4 oxígenos del tetraedro central (O_a), 12 oxígenos puente entre átomos de M que no comparten un oxígeno central (O_b), 12 oxígenos puente entre átomos de M que no comparten un oxígeno central (O_c) y 12 oxígenos asociados con un solo átomo de M (O_d).

Se sabe que las estructuras de los aniones de Keggin presentan simetría T_d y C_{3v} para los isómeros α y β (figura 2.13), respectivamente [30]. En el isómero α , todos los centros metálicos son equivalentes y el heteroátomo central se encuentra en un ambiente tetraédrico creado por los cuatro oxígenos O_a . El isómero β se relaciona estructuralmente con el α por medio de una rotación formal de unos de los trímeros en 60° sobre su eje C_3 , dando como resultado una simetría C_{3v} [31].

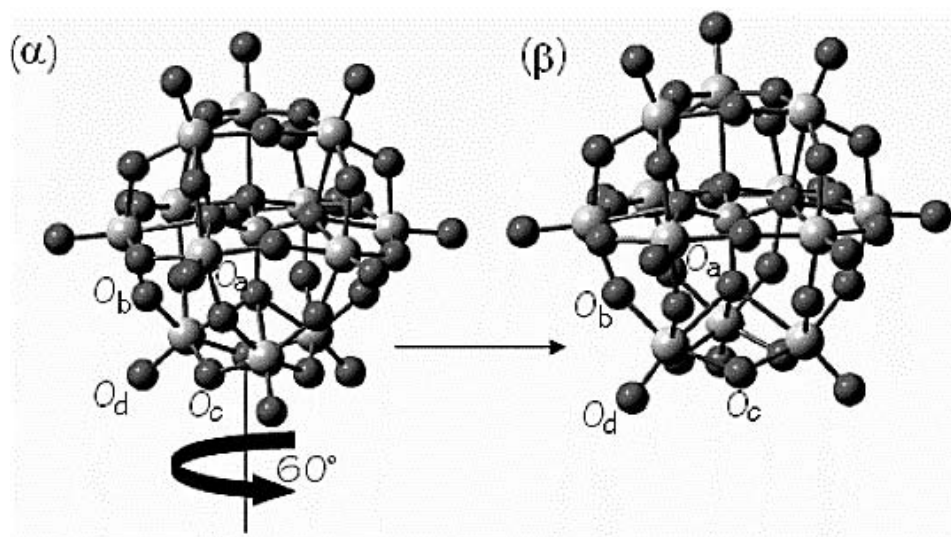


Figura 2.13. Geometría de los isómeros α y β de los aniones de Keggin.

La estructura secundaria del HPA en estado sólido está formada por la coordinación de heteropolianiones con protones, otros cationes y/o moléculas de agua de hidratación.

Una estructura estable contiene 6 moléculas de agua de hidratación por unidad de Keggin. Cada oxígeno terminal se encuentra unido a un hidrógeno del H_5O_2^+ , que actúa a modo de puente (figura 2.14).

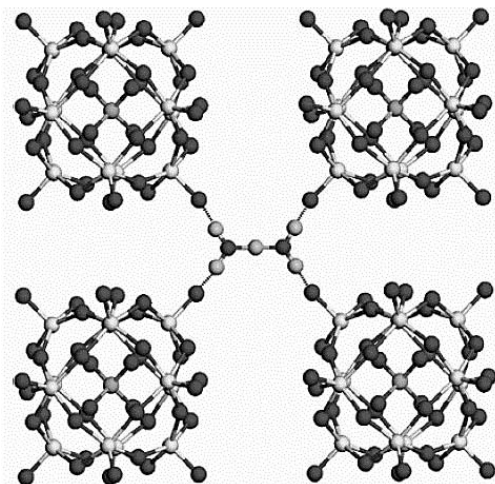


Figura 2.14. Unidades de Keggin unidas mediante un puente de H_5O_2^+ en la estructura secundaria hidratada.

En su estado anhidro, los oxígenos terminales de los iones de Keggin están asociados con protones (figura 2.15). Estequiométricamente, cada protón se encuentra compartido con 4 oxígenos terminales que pertenecen a 4 aniones distintos, al igual que en el caso del HPA hidratado [32].

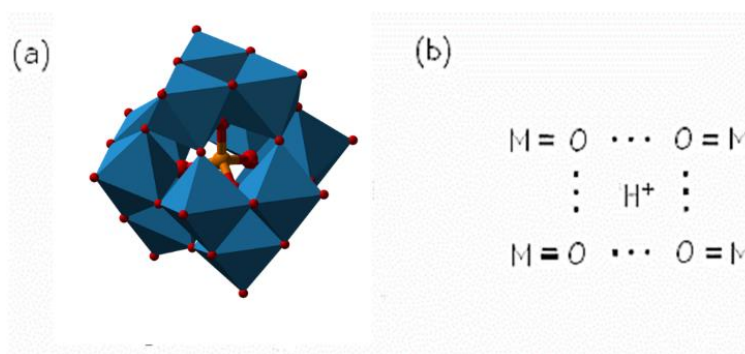


Figura 2.15. Estructura del $\text{H}_3\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ (a) y estructura esquemática de los sitios ocupados por H^+ en el HPA deshidratado (b)

Los heteropoliácidos son estables a temperaturas inferiores a la temperatura de su descomposición, la cual es 465 °C para el $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y 365 °C para el $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ y altamente solubles en medios polares. Los HPA puros tienen pobres características texturales (área específica entre 1-10 m^2/g y volumen de poros $< 0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$). Para superar estas limitaciones, los HPA se han intentado inmovilizar en soportes sólidos de alta área específica como sílice, sílice-alúmina, carbones y materiales mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15 con resultados que dependen fundamentalmente de las características texturales y superficiales del soporte [33]. La estabilidad del HPA sobre el soporte es determinante para evitar la hidrólisis y la solubilización de la fase activa hacia el medio de reacción cuando el mismo tiene carácter polar.

2.3.4 Soportes para catalizadores de HDS

Existe gran cantidad de materiales que pueden ser utilizados como soportes catalíticos y que son usados en muchos procesos. Estudios sobre nuevos catalizadores han revelado información valiosa acerca de las interacciones con el soporte y su influencia sobre la estructura y actividad/selectividad de las fases activas [34]. Además, el tipo de soporte utilizado puede tener una importante influencia sobre las propiedades catalíticas tales como envejecimiento, desactivación y regeneración, así como formación de coque en catalizadores agotados. Principalmente se utilizan materiales mesoporosos, que cumplan con ciertas características como área superficial y resistencia mecánica altas.

2.3.4.1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La gamma alúmina es el soporte mayormente utilizado en catalizadores de hidrotratamiento, debido a que presenta prácticamente todas las características necesarias de un buen soporte, que sea un material poroso, que provee de una gran área superficial al catalizador para maximizar la dispersión de los componentes activos, además de que proporciona fuerza mecánica al catalizador.

Es muy estable, contiene sitios ácidos y básicos, puede ser fácilmente manipulado en diversas formas y es relativamente económico.

2.3.4.2 SBA-15

Los soportes mesoestructurados de SiO_2 como lo son los materiales SBA-15 y MCM-41, presentan una nueva alternativa en cuanto a soportes mesoporosos para la preparación de catalizadores activos para la reacción de HDS.

En 1998, Zhao, et al. [35] utilizaron copolímeros de tres bloques de óxidos de polietileno y polipropileno para sintetizar una familia de estructuras de sílice mesoporosa ordenada, llamadas SBA (Santa Bárbara Amorfo). A esta familia pertenece el soporte SBA-15 (un material mesoporoso con arreglo hexagonal de poros cilíndricos).

3. Objetivos

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar catalizadores de NiW, soportados sobre materiales mesoporosos de la familia SBA-15, y evaluar su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración profunda de DBT y 4,6-DMDBT.

3.2 Objetivos particulares

- Preparar el soporte mesoporoso SBA-15.
- Modificar el soporte SBA-15 con Ti y Zr por el método de injertado químico.
- Sintetizar catalizadores NiW por el método de co-impregnación por humedad incipiente, en el soporte SBA-15 puro y en los soportes modificados con Ti y Zr.
- Preparar un catalizador NiW sobre γ -Al₂O₃ como referencia.
- Caracterizar los diferentes catalizadores, mediante:
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - Fisorción de nitrógeno
 - Reducción a temperatura programada (TPR)
 - Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)
 - Difracción de rayos X (DRX)
 - Difracción de rayos X de ángulos bajos de soportes (DRX a. b.)
 - Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)
- Evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción simultánea de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.
- Comparar el desempeño de los catalizadores soportados en SBA-15 puro y modificado con Ti y Zr, con el catalizador de referencia soportado en γ -Al₂O₃.

4. Desarrollo experimental

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis de soportes y catalizadores

En el presente trabajo se prepararon catalizadores de W promovidos por Ni soportados en diferentes materiales: SBA-15, Ti-SBA-15, Zr-SBA-15 y γ - Al_2O_3 .

4.1.1 Síntesis de γ - Al_2O_3

La preparación de este soporte se llevó a cabo de la siguiente forma:

- Se pesaron 2 g de boehmita (Marca: SASOL), y se calcinaron a 700 °C en atmósfera de aire durante 4 h; a dicha temperatura se asegura la transformación completa de la alúmina a su fase cristalina gamma, como se muestra en la figura 4.1.

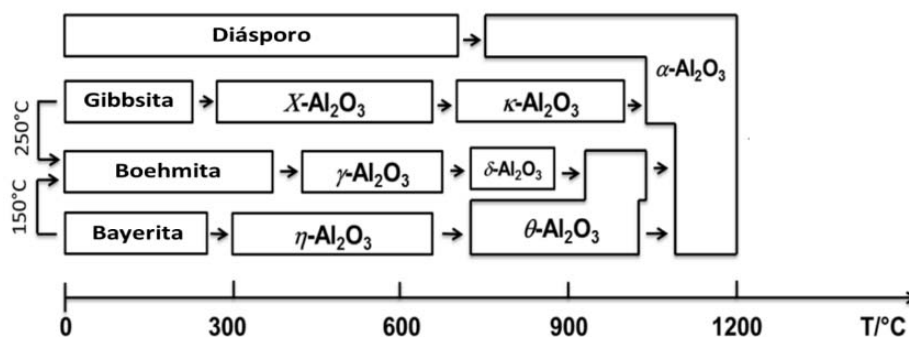


Figura 4.1. Temperaturas de transformación de boehmita, gibbsita, bayerita y diásporo en diferentes fases cristalinas de Al_2O_3 [36].

4.1.2 Síntesis de SBA-15

El soporte SBA-15 se sintetiza utilizando surfactantes oligoméricos no iónicos y copolímeros de bloque. En la figura 4.2, se muestra un esquema general de síntesis para el SBA-15.

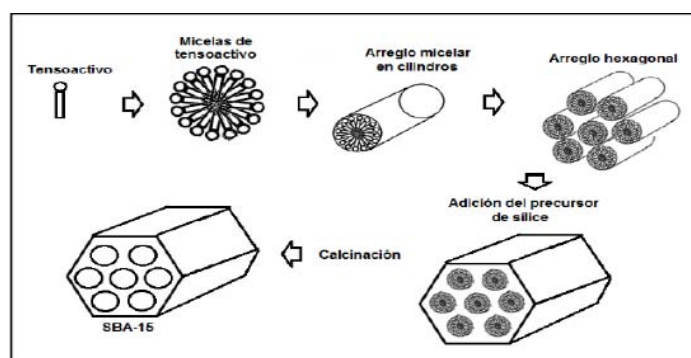


Figura 4.2. Esquema general para la síntesis de SBA-15 [37].

El primer paso involucra la formación de micelas de tensoactivo. Posteriormente, micelas esféricas se transforman a micelas cilíndricas. Estos cilindros se agrupan formando el arreglo hexagonal característico del material mesoporoso de sílice SBA-15. Generalmente como precursor de sílice se utiliza el ortosilicato de tetraetilo (TEOS). Éste se agrega a la estructura hexagonal formada por micelas de tensoactivo. Finalmente, se lleva a cabo la etapa de calcinación para eliminar el tensoactivo y conservar la estructura hexagonal de los poros.

El proceso se llevó a cabo en el laboratorio mediante los siguientes pasos:

- Se pesaron 4 g de Pluronic P123 (Aldrich), que es un tensoactivo co-polimérico y se disolvieron en 30 mL de agua destilada.
- Se preparó una disolución 2 M de ácido clorhídrico (JT Baker), la cual fue agregada a la disolución de Pluronic P123 en agua.
- Posteriormente en un autoclave la mezcla anterior se llevó a 35 °C de temperatura, fueron agregados 8.5 g de TEOS (Aldrich), con agitación constante. Una vez agregado el TEOS, la temperatura se mantuvo 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.
- Finalmente, el sólido obtenido, fue filtrado al vacío, secado (100 °C por 8 h) y calcinado a 550 °C durante 6 h.

4.1.3 Soportes de SBA-15 modificados con Ti y Zr

El soporte mesoporoso SBA-15, fue modificado mediante el injertado químico de Ti y Zr en forma de sus óxidos metálicos correspondientes TiO_2 y ZrO_2 .

Para modificar el soporte SBA-15 vía injertado químico se prepararon dos disoluciones por separado de Zr ($i\text{-PrO}$)₄ y Ti ($i\text{-PrO}$)₄ (98% Aldrich) en etanol.

El procedimiento para el injertado químico se describe a continuación [38]:

- A 200 mL de etanol anhidro se agregó isopropóxido de Ti y Zr según el soporte modificado que se preparó.

- A cada disolución se le agregó 1 g de soporte y se mantuvo con agitación constante durante 3 h.
- Los productos finales se filtraron al vacío y se dejaron secar a temperatura ambiente por un día.
- Se calcinaron a 550 °C durante 5 h.

4.1.4 Síntesis de catalizadores

La incorporación de la fase activa y del promotor en los soportes se realizó por el método de co-impregnación por humedad incipiente. Se prepararon cuatro catalizadores cuya composición química fue de 3% en peso de NiO, 19.3 % en peso de WO₃ y el resto es del soporte.

Los precursores utilizados fueron:

- Para níquel: Nitrato níqueloso Ni(NO₃)₂•6 H₂O (JT Baker), PM = 290.822 g/mol
- Para tungsteno: Ácido fosfotúngstico H₃PW₁₂O₄₀ (Aldrich, 90.05%), PM = 2880.05 g/mol.

A partir de estos compuestos se obtienen los óxidos de los metales correspondientes, por lo que mediante la estequiometría se determina la cantidad necesaria de los precursores para obtener la composición nominal de cada catalizador. Las cantidades necesarias de nitrato níqueloso y ácido fosfotúngstico fueron 0.1503 g y 0.2855 g, respectivamente. En el anexo A se detalla cómo se obtuvieron estas cantidades.

Para el procedimiento de impregnación, se determinó experimentalmente el volumen de impregnación de cada soporte (tabla 4.1).

Tabla 4.1. Volumen de impregnación determinado para cada soporte.

Soporte	Vol. impregnación (mL/g)
γ-Al₂O₃	0.8
SBA-15	2.8
Ti-SBA-15	2.0
Zr-SBA-15	2.0

Se impregnó cada soporte con la solución acuosa, tratando de cubrir de forma uniforme el soporte. Los catalizadores se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente fueron calcinados a 500 °C por 4 horas para obtener los óxidos correspondientes de Ni y W.

4.2 Técnicas de caracterización

4.2.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)

Esta variación de la microscopía electrónica permite obtener información sobre la morfología del material y realizar su análisis químico, los resultados pueden obtenerse como mapa de distribución de diferentes elementos químicos o como un perfil lineal de concentraciones.

En esta técnica un haz electrónico se enfoca en una prueba fina y posteriormente se barre sobre un área rectangular pequeña. La interacción del haz con la muestra crea varias señales que pueden ser detectadas y asignadas a una fuente específica (electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc.). Estas señales son usadas para modular la brillantez de un tubo de rayos catódicos que es barrido en sincronía con el haz de electrones y se forma una imagen sobre la pantalla, la cual es altamente amplificada y usada como un vistazo a la imagen de la microscopía tradicional pero con mayor profundidad de campo.

Las muestras fueron analizadas en un microscopio de barrido marca JEOL 5900 LV, y el análisis químico con un equipo de microanálisis Oxford Instruments ISIS EDX de rayos X.

4.2.2 Fisisorción de nitrógeno

La técnica de fisisorción de N₂ es la más usada en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poro de catalizadores. Los datos obtenidos a partir de esta técnica son fiables sólo si se cumplen ciertas condiciones. Para establecer estas condiciones es necesario identificar los diferentes mecanismos de adsorción así como su dependencia con la porosidad y otros factores.

La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser del tipo de London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 kJ/mol. El nitrógeno es uno de los gases más utilizados.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar en una isoterma de adsorción.

Las isotermas se obtienen mediante un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce una histéresis. Esas isotermas, informan directamente del volumen adsorbido a una presión, y permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

Se distinguen seis tipos de isotermas, que corresponden a seis clases de sólidos diferentes. La clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y está relacionada con la porosidad del mismo.

Para determinar isotermas de adsorción a 77 K se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto. Para determinar el volumen muerto normalmente se utiliza helio.

Existen seis tipos de isotermas de adsorción según la IUPAC [39] (figura 4.3):

- ✚ Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), aumenta rápidamente a baja presión ($P/P_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza una saturación. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones.

- ✚ Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos.
- ✚ Tipo III: es convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.
- ✚ Tipo IV: a bajas presiones se comporta como la isoterma del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos.
- ✚ Tipo V: del mismo modo de las isothermas del Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.
- ✚ Tipo VI: Es la isoterma escalonada, es la menos común de todas las isothermas. Se le asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato.

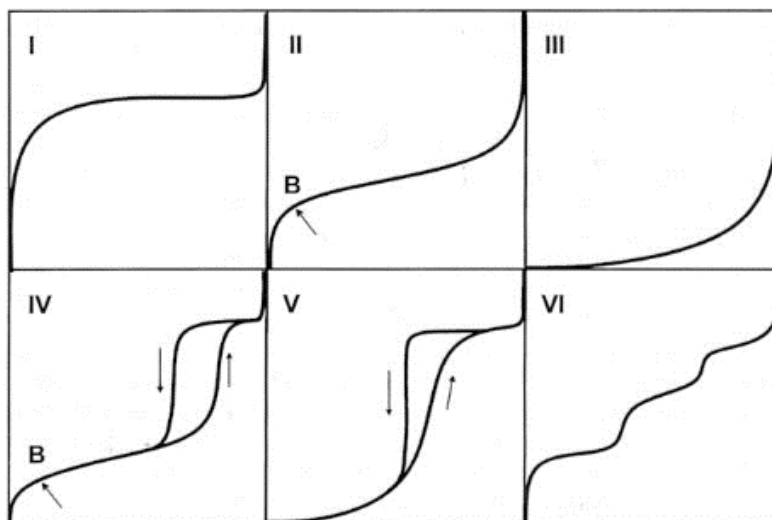


Figura 4.3. Tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC [40].

Al igual que las isothermas, los ciclos de histéresis (figura 4.4) se clasifican por la IUPAC dependiendo de su forma en:

- ❖ H1: Característica de poros en forma cilíndrica y esférica abiertos por ambos lados, de tamaño y forma uniforme.
- ❖ H2: Característica de sólidos con poros en forma cilíndrica y cuello estrechos; de tamaño y forma no uniforme.
- ❖ H3: Característica de materiales con poros en forma de rendija, de tamaño y forma no uniforme.
- ❖ H4: Característica de materiales con forma de rendija, de tamaño y forma uniforme.

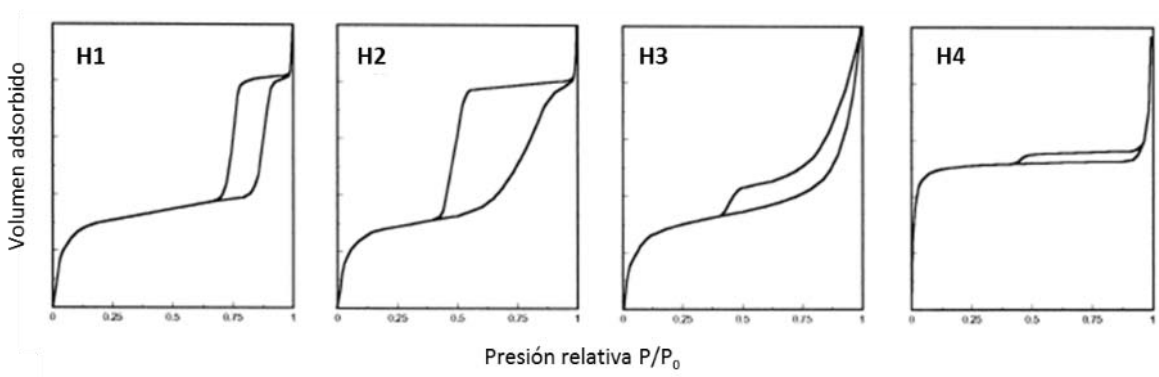


Figura 4.4. Clasificación de ciclos de histéresis según la IUPAC [41].

Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido desgasificándolo de los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura. Para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poro, el vacío mínimo debe ser de 10^{-4} Torr.

La clasificación de los poros según su diámetro (establecida por la IUPAC) es:

- ✓ Microporos: inferiores a 20 Å.
- ✓ Mesoporos: de 20 a 500 Å
- ✓ Macroporos: mayores de 500 Å.

Brunauer, Emmet y Teller utilizaron el concepto de Langmuir para cada una de las multicapas adsorbidas para encontrar una relación entre el volumen del gas adsorbido físicamente y la presión relativa. La ecuación de BET, ec. (1), en su forma lineal se deriva de un tratamiento matemático [42]. En el anexo B se muestra el desarrollo matemático, basado en un modelo de multicapas.

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

P/P_0 = Presión relativa

V_{ads} = Cantidad de N_2 adsorbido en el adsorbente

V_m = Volumen de la monocapa

C = Constante de BET

P_0 = Presión de saturación del gas

Para calcular el área superficial se hace una regresión lineal ($y = mx + b$), donde:

$$x = \frac{P}{P_0} \quad y = \frac{x}{V_{ads}(1-x)} \quad (2)$$

El valor de la presión relativa y de V_{ads} se sustituye en y , entonces m y de b se obtienen de la regresión lineal, y es posible calcular C y V_m a partir de las siguientes ecuaciones:

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \quad b = \frac{1}{V_m C} \quad (3)$$

A partir de la ec. (3) se despejan C y V_m :

$$C = 1 + \frac{m}{b} \quad V_m = \frac{1}{b+m} \quad (4)$$

Para obtener el área superficial, se utiliza la ec. (5):

$$S_{BET} \left(\frac{m^2}{g} \right) = \frac{V_m \left(\frac{cm^3 STP}{g} \right) N_A \left(\frac{moléculas}{mol} \right) \alpha_{N_2} \left(\frac{m^2}{molécula} \right)}{22400 \left(\frac{cm^3 STP}{mol} \right)} \quad (5)$$

$$S_{BET} = 4.3537 V_m \quad (6)$$

α_{N_2} = área ocupada por una molécula adsorbida en la superficie, para N_2 es 16.2×10^{-20} $m^2/molécula$.

N_A = Número de Avogadro (6.022×10^{23})

Por tanto, al utilizar N₂ como adsorbato se puede usar la ec. (6) para calcular el área superficial específica (S_{BET}), en función del volumen de la monocapa, V_m.

Para la medición de las propiedades texturales de soportes y catalizadores en este trabajo, se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras fueron desgasificadas en vacío (5 μm de Hg) a 270 °C por 4 h.

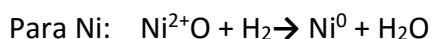
4.2.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

El método de reducción a temperatura programada pertenece a los métodos térmicos y tiene su fundamento en la medida de los consumos de hidrógeno (como agente reductor) asociado con la reducción de las especies oxidadas presentes en las muestras, cuando estas son sometidas a un régimen de calentamiento en condiciones de temperatura programada. Para la reducción se utiliza una mezcla de hidrógeno-gas inerte como agente reductor, y la medida de los consumos de hidrógeno se realiza mediante un detector de conductividad térmica, mientras se tiene un aumento lineal de temperatura, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.

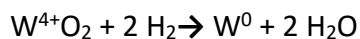
En el termograma se observan diferentes picos de reducción, los cuales son asociados a reducción de diferentes especies oxidadas. Durante el experimento se monitorea la composición de la mezcla de gas que pasa por la muestra, con el fin de determinar el consumo de hidrógeno durante el análisis. El área bajo la curva del termograma, está asociada al consumo de hidrógeno durante la reducción de las especies oxidadas. El parámetro α es útil para determinar el grado de reducción de las especies oxidadas durante el experimento. Se realizó TPR a los catalizadores para determinar la reducibilidad de las especies soportadas de NiO y WO₃. El estudio se realizó en el equipo de fisisorción Autochem II 2920 de Micromeritics.

A partir de los termogramas obtenidos, es posible determinar la temperatura en la que se lleva a cabo la reducción de las especies oxidadas (WO₃ y NiO) presentes en el catalizador sintetizado.

Las reacciones de reducción que se llevaron a cabo para cada óxido fueron:



Para W: $W^{6+}O_3 + H_2 \rightarrow W^{4+}O_2 + H_2O$



4.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Cuando un sólido no homogéneo recibe un haz de luz, parte de la radiación es reflejada en varias direcciones por la superficie del sólido (radiación especular), dando como resultado que el ángulo de distribución es independiente del ángulo de incidencia.

Debido a que los materiales sintetizados son sólidos opacos, el modelo que se usa en DRS es el modelo de SKM (Schuster, Kubelka y Munk). El fenómeno de la reflexión se lleva a cabo en una capa de espesor infinito (R_∞), dando lugar a la siguiente expresión:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (7)$$

Donde:

$F(R_\infty)$ = Es la función de SKM.

R_∞ = Es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente.

s = Coeficiente de dispersión.

k = Es el coeficiente de absorción molar del analito c y se calcula: $k = 2.302 \epsilon c$

ϵ = absortividad molar.

c = concentración molar del analito.

Con la técnica de DRS es posible determinar la energía de borde de absorción (E_g); la cual está relacionada con la dispersión de las especies de óxido de tungsteno presentes en el catalizador. En la estructura de bandas, las energías de borde de absorción E_g y el coeficiente de absorción α_{abs} directo de un semiconductor están relacionados por [43]:

$$\alpha_{abs} h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Donde:

α_{abs} = Coeficiente de absorción

h = Constante de Planck (4.135732×10^{-15} eV·s)

ν = Frecuencia en s^{-1}

C_1 = Constante proporcional

E_g = Energía de borde

En esta ecuación, el coeficiente de absorción molar del analito es igual al doble del coeficiente de absorción, es decir $k = 2\alpha$ con lo que se puede reescribir la ecuación anterior de la siguiente manera [43]:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (9)$$

Donde C_2 = Constante proporcional

Para obtener la energía de borde se puede graficar $[F(R_\infty)h\nu]^2$ en función de la energía en eV. La energía se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$E(eV) = h \frac{c}{\lambda} = h\nu \quad (10)$$

Donde:

h = Constante de Planck [4.135732×10^{-15} eV·s]

c = Velocidad de la luz en el vacío [3×10^8 m/s]

λ = Longitud de onda de la radiación en m

ν = Frecuencia de onda en s^{-1}

La técnica de DRS fue utilizada para conocer la aglomeración y la coordinación de W dentro del catalizador. Los espectros de DRS se obtuvieron en un intervalo de 200 nm a 800 nm, por medio de un espectrofotómetro Cary 100 marca Varian, equipado con un detector de reflectancia difusa.

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

Cuando un haz de rayos X es dirigido a una muestra sólida interacciona con ella y es reflejado formando un ángulo θ .

La forma en que los rayos X son reflejados da información estructural sobre la muestra. Según el ángulo de incidencia del rayo, la difracción de rayos X permite determinar

el ordenamiento de los poros (DRX de ángulos bajos) en los materiales o identificar las fases cristalinas presentes (DRX de polvos).

W. L. Bragg trató la difracción de rayos X con cristales como se muestra en la figura 4.5, en la que se observa como una porción del haz es reflejada por la capa de átomos de la superficie y la que atraviesa es reflejada en las capas inferiores del material [44].

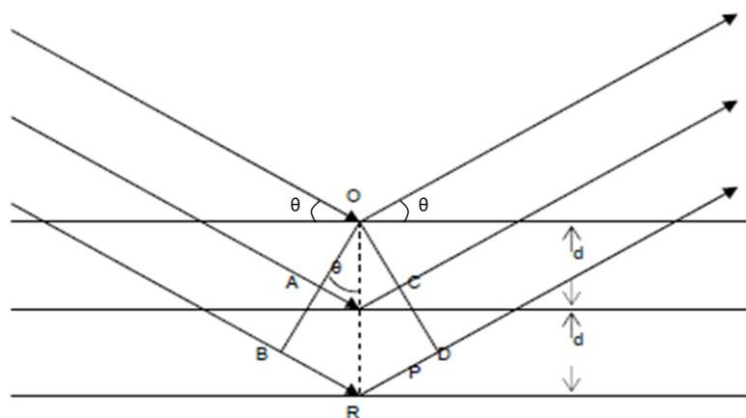


Figura 4.5. Representación de la ley de Bragg.

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas. La ley de Bragg se expresa como:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (11)$$

Donde:

θ = el ángulo entre el plano y el haz incidente.

n = es un número entero (generalmente 1)

d = distancia interplanar de la red cristalina

λ = longitud de onda del haz de rayos X

En un cristal hay varios planos que proporcionan señales en el difractograma. Las señales en el difractograma están relacionadas con distancias entre los planos cristalográficos. Los planos en los cristales están representados por los índices de Miller

(figura 4.6, donde h, k y l son los recíprocos de las intersecciones de los planos en un cristal con ejes x, y y z).

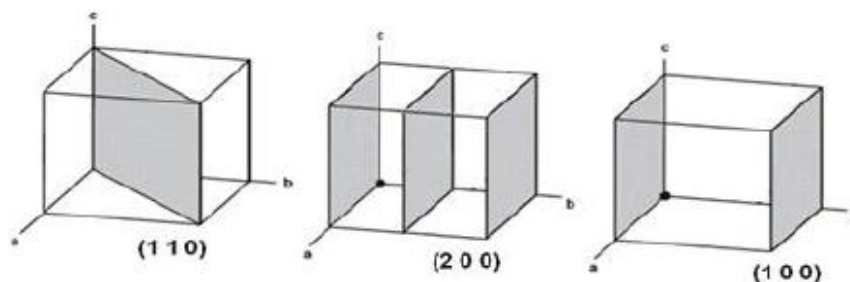


Figura 4.6. Planos mostrando los índices de Miller h, k, l.

El ángulo de barrido es una de las diferencias entre la técnica de DRX de polvos y de ángulos bajos, siendo de 0.5° a 10° en 2θ para DRX a.b. y de 3° a 80° en 2θ para DRX de polvos.

Cada compuesto tiene su patrón de difracción característico. Existe un registro de difractogramas que pertenece a JCPDS e ICDD, los datos experimentales se comparan con dicho patrón (distancia entre los planos e intensidad relativa). Si un patrón experimental concuerda con un patrón conocido en la base de datos, se identifica la fase cristalina existente.

La técnica de DRX de a.b., permite caracterizar la periodicidad de la estructura porosa en los materiales mesoporosos ordenados, por ejemplo, en materiales de tipo SBA-15, y determinar las distancias entre los planos. Estos datos en combinación con los resultados obtenidos de la fisorción de N_2 , permiten calcular el espesor de la pared (δ) de los soportes mesoporosos ordenados.

En la figura 4.7 se muestra la distancia interplanar, el parámetro de celda y el espesor de la pared del material tipo SBA-15.

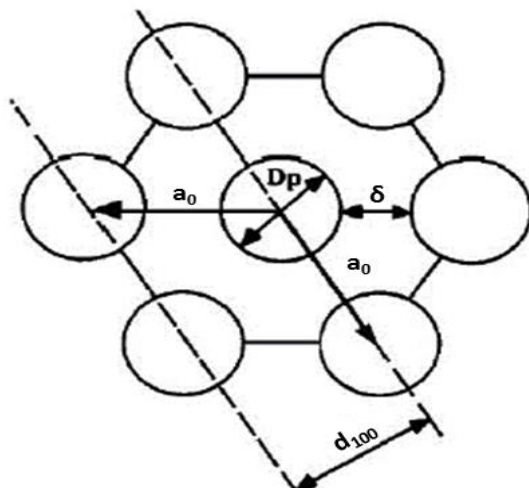


Figura 4.7. Espesor de la pared en un arreglo hexagonal de poros de SBA-15.

Para obtener el valor de la distancia interplanar se utiliza la siguiente ecuación de Bragg en forma:

$$d_{100} = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{sen}\theta} \quad (12)$$

Para obtener el valor del parámetro de celda a_0 :

$$a_0 = d_{100} \frac{2}{\sqrt{3}} \quad (13)$$

Y finalmente, el espesor de poro se obtiene al restar a a_0 el valor del diámetro de poro (D_p) obtenido de la fisisorción de N_2 :

$$\delta = a_0 - D_p \quad (14)$$

El equipo empleado para el análisis de DRX fue un SIEMENS D 500, a 35 kV y 30 mA. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° en la escala de 2θ , con una velocidad de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$. La prueba de DRX de a.b. fue realizada en un difractómetro BRUCKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA. Ambas técnicas con una longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ de los rayos X.

4.2.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una herramienta que permite conocer el arreglo de la estructura atómica de los materiales; como maneja imágenes a escalas nanométricas hace factible que las fases cristalinas se aprecien [45].

Los lentes de los microscopios electrónicos emplean radiación electromagnética de longitud de onda corta. Las ondas electromagnéticas son radiadas por una fuente y se propagan hasta que chocan con algún objeto; cuando esto ocurre, una serie de ondas son emitidas de la superficie del objeto dando lugar al fenómeno conocido como difracción.

Los microscopios electrónicos están compuestos por diferentes sistemas [46]:

- Sistema de iluminación: consiste en un cañón de electrones y el lente del condensador que proporciona y controla la radiación.
- Sistema de manipulación de la muestra: lo conforma la plataforma de la muestra, el porta-muestras y en algunos casos un hardware que permite orientar a la muestra.
- Sistema de imagen: está compuesto por los objetivos, las lentes intermedias y la lente del proyector; se encarga de enfocar y aumentar el tamaño de la muestra.
- Sistema de vacío: impide que las moléculas de aire interfieran con el flujo de electrones.

Los microscopios electrónicos se dividen en dos tipos: TEM (por sus siglas en inglés “transmission electron microscope”), el cual proyecta electrones a través de una capa delgada de muestra produciendo una imagen bidimensional, el brillo de la imagen es proporcional al número de electrones que fueron transmitidos a través de la muestra; el otro de tipo es SEM (“scanning electron microscope”), en este método los electrones escanean la superficie de la muestra, son reflejados y detectados por un sensor produciendo imágenes que parecen en tres dimensiones como se aprecia en la figura 4.8 [45].

Como su nombre lo indica HRTEM “high resolution transmission electron microscope” son microscopios que se basan en el mismo principio de TEM, la diferencia es que tienen mayor resolución.

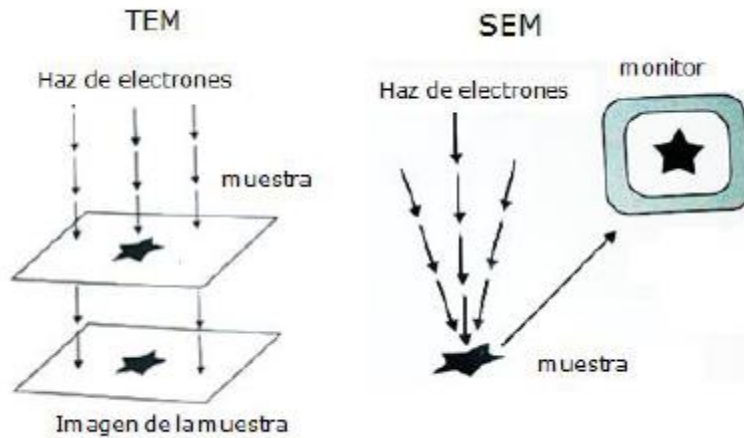


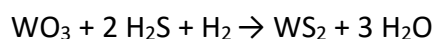
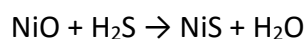
Figura 4.8. Diferencia entre microscopía tipo TEM y SEM.

La técnica de HRTEM fue utilizada para observar la estructura del soporte y en el catalizador sulfurado, el apilamiento y la longitud de los sulfuros de WS_2 . Los materiales sulfurados se analizaron por HRTEM con un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 a 200 kV con una resolución de punto a punto de 1.9 Å. Se tomaron varias micrografías para obtener una distribución estadística representativa de los sulfuros evaluados.

4.3 Evaluación de la actividad catalítica

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en este trabajo, se requirió en primera instancia de la activación de los mismos en un reactor de vidrio en forma de "U". Este paso consta de tres etapas: en la primera se hizo pasar un flujo de N_2 al catalizador dentro del reactor, en la segunda se hizo pasar por un flujo de 15% H_2S/H_2 durante 4 h a 400 °C y finalmente una etapa de enfriamiento con flujo de N_2 hasta llegar a temperatura ambiente.

Las reacciones de reducción-sulfuración en la activación fueron:



Una vez activados los catalizadores, éstos fueron probados en la reacción simultánea de HDS del DBT y 4,6-DMDBT en un reactor batch cargado con H_2 a 1100 psi a 300 °C durante 8 h.

Para dar seguimiento a los reactivos y productos de la reacción de HDS, se tomaron muestras cada hora, las cuales posteriormente fueron analizadas mediante un cromatógrafo de gases.

El cromatógrafo de gases utilizado fue un Aligent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 (50 m de largo x 0.32 mm de diámetro y 0.52 μm de espesor), con un detector FID.

5. Resultados y discusión

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de soportes y catalizadores y su evaluación catalítica, así como el respectivo análisis y discusión de cada prueba realizada.

5.1 Soportes

5.1.1 Composición por análisis químico (EDX)

Esta técnica fue utilizada para conocer las composiciones de los soportes modificados con Ti y Zr. Es decir, que cantidad de los óxidos de Ti y Zr fue injertada en el soporte SBA-15 puro.

Tabla 5.1. Composición química de los soportes modificados

Soportes	% en peso de MO ₂	Átomos de M/ nm ²
Ti-SBA-15	15.14	2.14
Zr-SBA-15	22.66	2.17

Como se observa en la tabla 5.1 (donde M es el metal Ti o Zr según sea el caso), el óxido de zirconio fue el que se injertó en mayor cantidad al soporte SBA-15.

La cantidad de átomos metálicos por nanómetro cuadrado (M/nm²), se calculó con base en un gramo de soporte, a partir del número de Avogadro, la cantidad de sustancia del metal, y el área específica (calculada por el método de fisisorción de nitrógeno). En ambos casos se obtuvieron valores similares de aproximadamente 2 átomos metálicos por nm².

5.1.2 Fisisorción de N₂

5.1.2.1 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción obtenidas para los soportes γ -Al₂O₃, SBA-15 y los soportes modificados Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 se muestran en la figura 5.1.

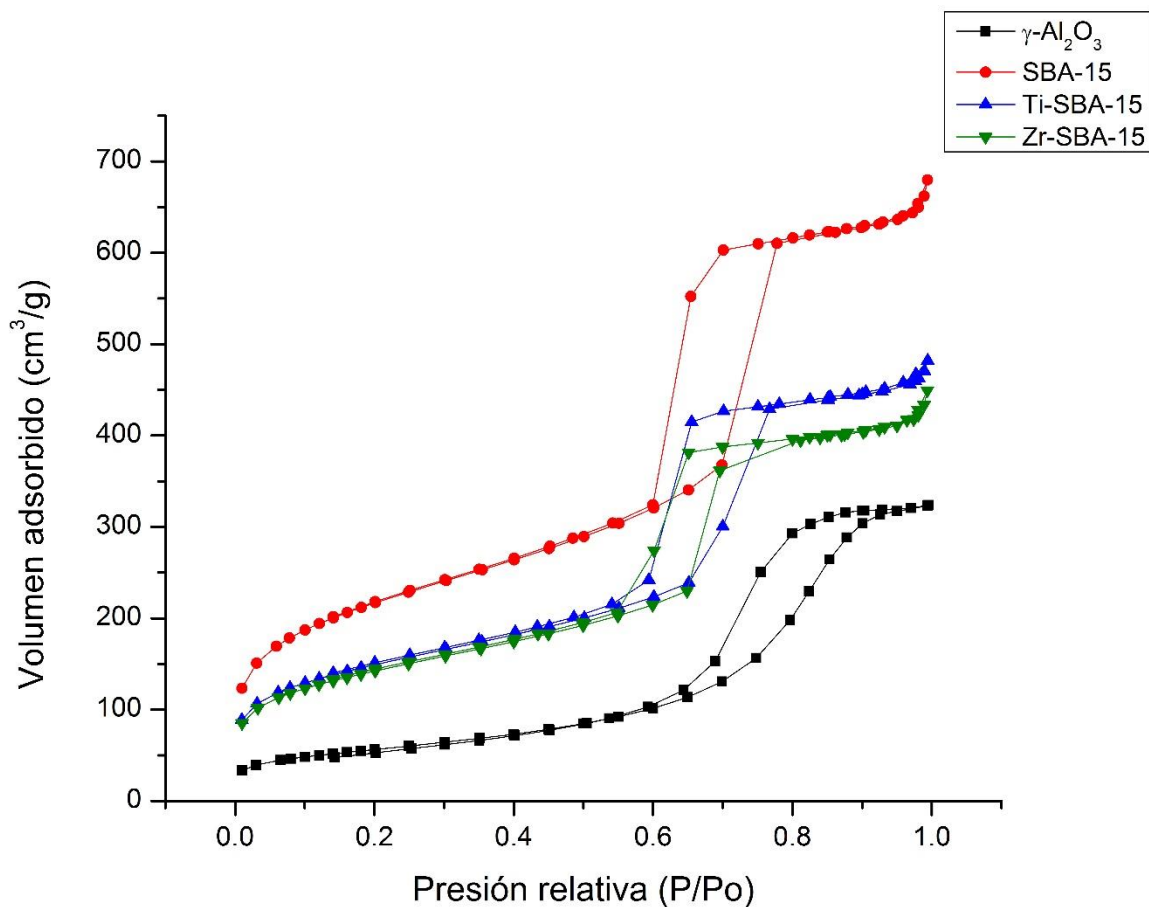


Figura 5.1. Isotermas de adsorción de N₂ de los soportes.

Como se observa en la figura 5.1, las isotermas de adsorción de los diferentes soportes, corresponden a isotermas del tipo IV (según la IUPAC), por lo que se infiere que son materiales mesoporosos. Los soportes de SBA-15 presentan una histéresis del tipo H1, que corresponde a materiales cuyos poros son uniformes y cilíndricos [47]. El soporte de γ -Al₂O₃ presenta una histéresis del tipo H2, correspondiente a poros cilíndricos no uniformes o poros con forma de tintero.

El material que menos volumen adsorbió de N₂ fue el soporte de γ -Al₂O₃, lo que indica que debe tener una área superficial mucho menor que los materiales de SBA-15.

Los soportes SBA-15 injertados con Ti y Zr, presentaron una disminución considerable del volumen adsorbido de N₂ en comparación con el precursor (debido a la presencia de TiO₂ y ZrO₂), y tuvieron isotermas muy parecidas.

La distribución de tamaño de poro para soportes se muestra en la figura 5.2. Es de notar que el material de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el que tiene un tamaño de poro de adsorción mayor (108 Å). Le sigue el material SBA-15 con un tamaño de poro de 79 Å. El tamaño de poro para los soportes injertados con Ti y Zr es menor, 71 Å y 64 Å, respectivamente, debido a la introducción de dichos metales al soporte.

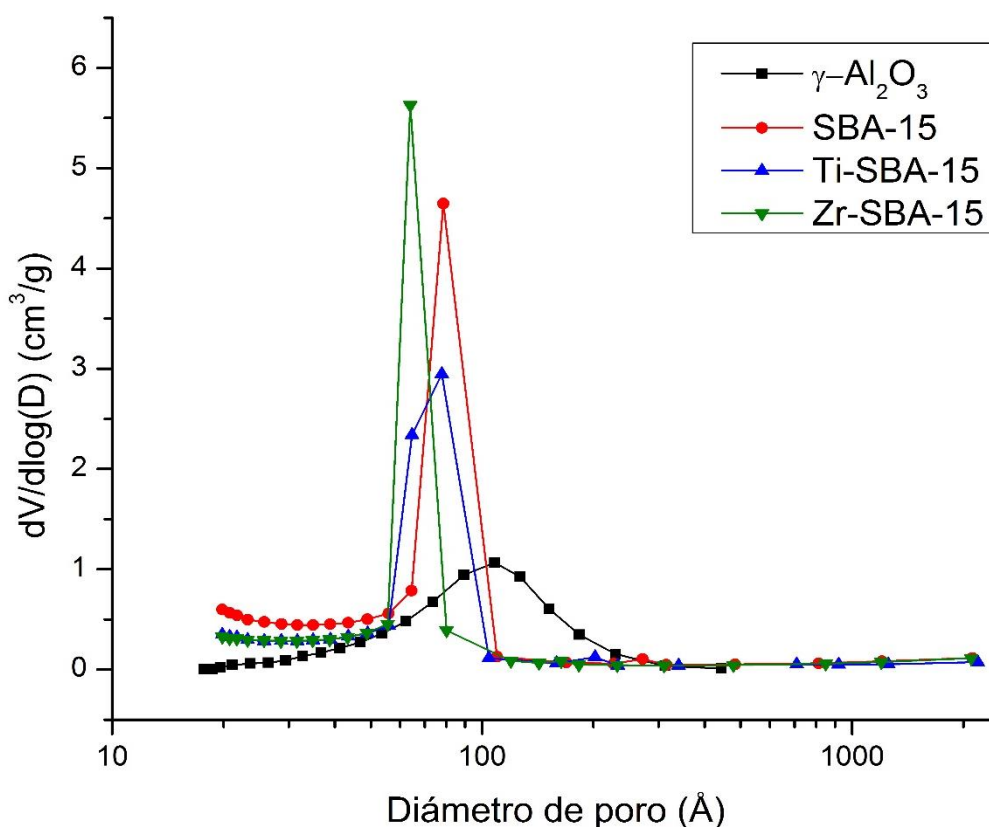


Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro de adsorción de soportes.

El tamaño de poro de desorción para los soportes SBA-15, Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 es prácticamente el mismo, de 57 Å, 56 Å y 57 Å, respectivamente, figura 5.3. Al igual que en las distribuciones de tamaño de poro de adsorción, el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el que presentó un tamaño de poro mayor que fue de 71 Å.

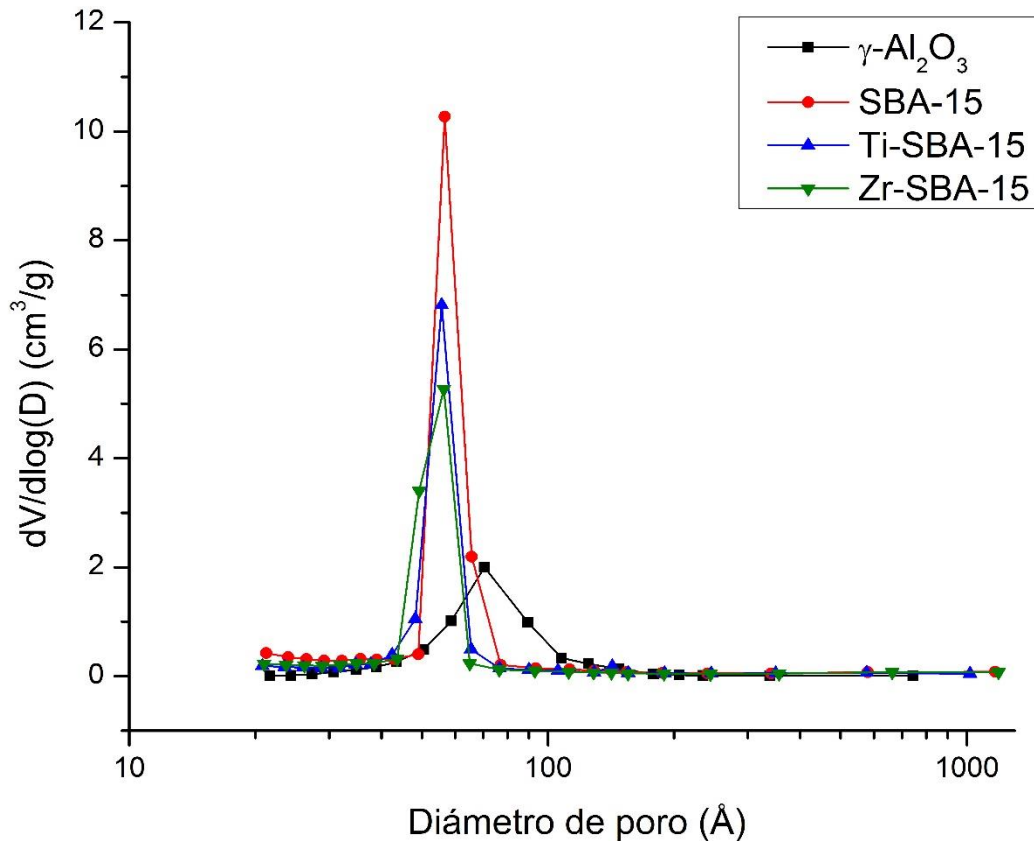


Figura 5.3. Distribución de tamaño de poro de desorción de soportes.

Todos los materiales estudiados son mesoporosos, según la clasificación de la IUPAC, donde el tamaño de poro se encuentra en el intervalo de 20 Å a 500 Å.

Se puede notar que en todos los casos el tamaño de poro obtenido usando isothermas de adsorción, fue mayor que el obtenido a partir de isothermas de desorción. Esto indica que a lo largo de los poros de los soportes se presenta una irregularidad, es decir, los poros tienen diferente diámetro en la entrada (boca de poros) y en el cuerpo.

La técnica de fisisorción de N₂, además de proveer información acerca de las isothermas de adsorción y de las distribuciones de tamaño de poro de adsorción y desorción, permite obtener otras propiedades texturales como son: el área superficial específica (S_{BET}), el volumen de poros (V_p), el área y el volumen de microporos (A_μ y V_μ). En la tabla 5.2 se presentan los valores de estas propiedades para los soportes sintetizados.

Tabla 5.2. Propiedades texturales de soportes.

Material\Propiedades	S_{BET} (m^2/g)	A_{μ} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	$D_{p_{ad}}$ (Å)	$D_{p_{des}}$ (Å)
γ-Al_2O_3	202	19.1	0.50	0.007	108	71
SBA-15	779	123.1	1.00	0.048	79	57
Ti-SBA-15	534	94.8	0.71	0.039	71	56
Zr-SBA-15	510	83.8	0.65	0.034	64	57

El SBA-15 es el soporte que tuvo el área superficial mayor con un valor de $779 m^2/g$. Los soportes de Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 presentaron áreas superficiales menores que el soporte SBA-15 puro, alrededor de $500 m^2/g$, porque al incluir los óxidos de Ti y Zr dentro de la estructura del SBA-15, parte de la superficie está ocupada por estos óxidos no porosos y como consecuencia, el área superficial del soporte puro disminuye considerablemente y en función de la cantidad que se logró injertar de TiO_2 o ZrO_2 . La disminución del área superficial en los soportes modificados con Ti y Zr, fue de 31% y 34% respectivamente, esto representa una disminución que puede ser debida a que aumentó la densidad del soporte.

5.1.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos

Esta técnica sirve para determinar y comprobar el arreglo hexagonal de poros de los soportes SBA-15 puro y los modificados con Ti y Zr.

El patrón de difracción del material SBA-15 mostrado en la figura 5.4 presenta tres señales correspondientes a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), característicos de un arreglo hexagonal de poros ($p6mm$) de SBA-15. De igual forma, los soportes Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 presentan estas tres señales, lo que indica que la estructura hexagonal del SBA-15 no se vio afectada y no cambia después de injertar los metales de Ti y Zr.

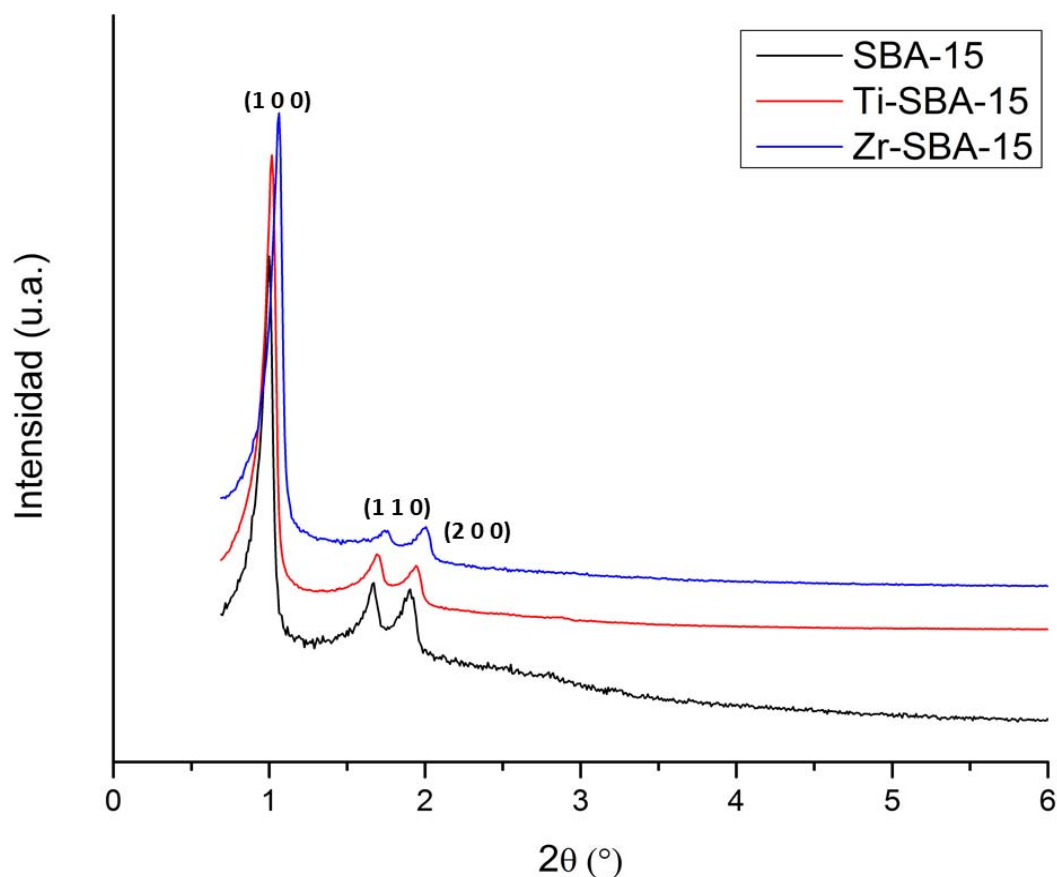


Figura 5.4. Difractogramas de rayos X de ángulos bajos de soportes.

Además de comprobar el arreglo hexagonal de los soportes, se calculó el espesor de la pared de poro en cada soporte. En la tabla 5.3 se reportan los valores correspondientes a la distancia interplanar d_{100} del plano (1 0 0), parámetro de celda (a_0), diámetro de poro (D_p) y espesor de pared (δ). La d_{100} , se calculó con la ecuación de Bragg (ecuación 13), el parámetro a_0 y el espesor de pared δ , se calcularon de acuerdo a las ecuaciones 14 y 15 en la sección de desarrollo experimental. El valor de D_p que se utilizó es aquel que se obtuvo mediante el método de fisisorción de nitrógeno, utilizando los datos de adsorción.

Tabla 5.3. Espesor de pared para los diferentes soportes sintetizados.

Soporte	2θ (°)	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	D_p (Å)	δ (Å)
SBA-15	0.999	88.32	102	79	23
Ti-SBA-15	1.017	87.02	100	71	29
Zr-SBA-15	1.063	83.00	96	64	32

Los parámetros estructurales, d_{100} , a_0 y D_p disminuyeron con la introducción de Ti y Zr en la estructura del soporte puro de SBA-15, por el contrario el espesor de pared aumentó en los soportes modificados por injerto químico y fue mayor para el soporte Zr-SBA-15.

5.1.4 Difracción de rayos X de polvos

La técnica de difracción de rayos X de polvos se utilizó para identificar especies de TiO_2 o ZrO_2 . En los difractogramas se observa para SBA-15, Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 (figura 5.5), una banda ancha centrada en 24° en 2θ que es característica de la SiO_2 amorfa. Los soportes modificados con Ti y Zr no presentan señales de TiO_2 o ZrO_2 aglomerados en la SBA-15 pura.

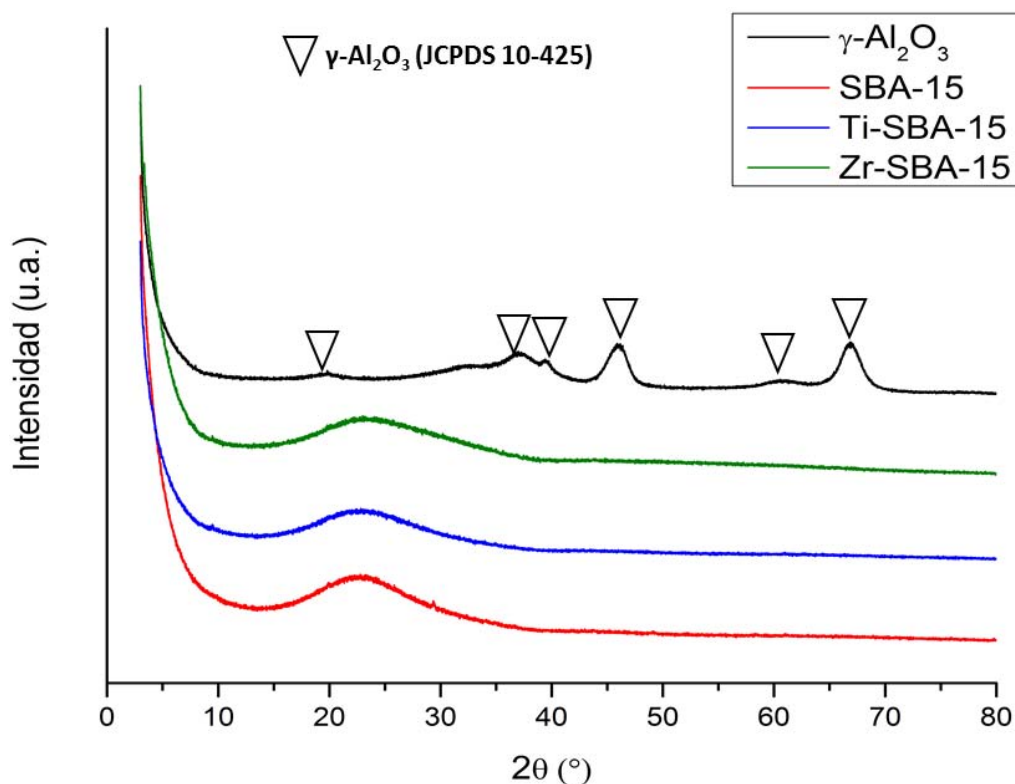


Figura 5.5. Difractogramas de rayos X de polvos de soportes.

Por otra parte el difractorgrama del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presenta señales en 19° , 37° , 39° , 46° , 60° y 67° en 2θ , características para este material (tarjeta de identificación JCPDS 10-425). El soporte fue sintetizado correctamente, es decir, que la boehmita se transformó en la fase gamma de la alúmina.

5.1.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

La técnica de DRS UV-Vis se realizó con el objetivo de comprobar la existencia y la coordinación de las especies TiO_2 y ZrO_2 presentes en los soportes SBA-15 modificados. En la figura 5.6 se observan las señales obtenidas para los soportes. Los materiales puros presentan espectros correspondientes a SBA-15 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el soporte modificado con Zr se observa una banda débil entre 250 nm - 350 nm correspondiente a la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$. El soporte modificado con Ti presenta un espectro más intenso, con una banda entre 220 nm - 360 nm correspondiente a una transferencia de carga ligante ion-metal $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Estos resultados indican que tanto el Zr como el Ti se incorporaron a la estructura del soporte puro en forma de especies aisladas en coordinación octaédrica o tetraédrica [48].

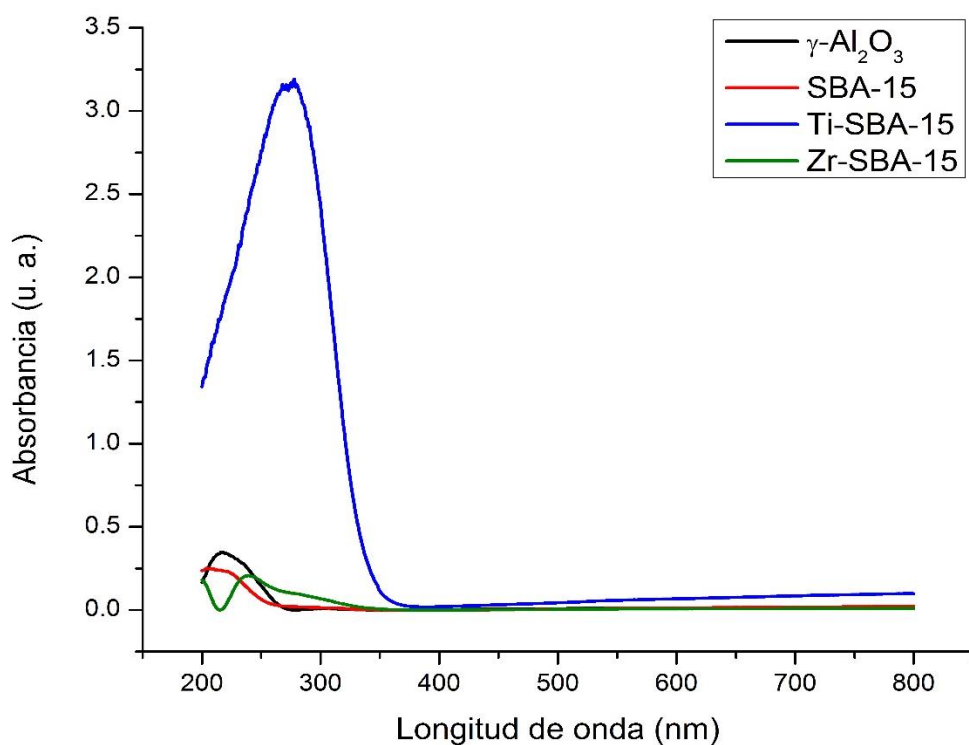


Figura 5.6. Espectros de reflectancia difusa de soportes.

5.2 Catalizadores

5.2.1 Composición por análisis químico (EDX)

En los catalizadores ésta técnica fue utilizada para conocer y comprobar que las composiciones experimentales son cercanas a las teóricas (composición nominal que fue de

3 % en peso de NiO y 19.3 % en peso de WO₃). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Composición química (% en peso) de los catalizadores obtenida por SEM-EDX.

Catalizador	% NiO	% WO ₃	% TiO ₂	% ZrO ₂
NiW/ γ -Al ₂ O ₃	3.5	19.1	----	-----
NiW/SBA-15	2.9	21.0	----	-----
NiW/Ti-SBA-15	3.1	22.7	11.5	-----
NiW/Zr-SBA-15	3.2	22.1	----	16.1

El catalizador soportado en γ -Al₂O₃ tuvo una composición cercana a la nominal. Mientras que los catalizadores soportados en SBA-15 pura y modificada con Ti y Zr presentaron valores ligeramente mayores de % en peso de óxido de W.

5.2.2 Fisisorción de N₂

En la figura 5.7 se muestran las isothermas de adsorción y desorción para los catalizadores de NiW. Todas las isothermas son de tipo IV, características de materiales mesoporosos y tienen ciclos de histéresis tipo H1 para catalizadores soportados en SBA-15 y tipo H2 para el catalizador en γ -Al₂O₃.

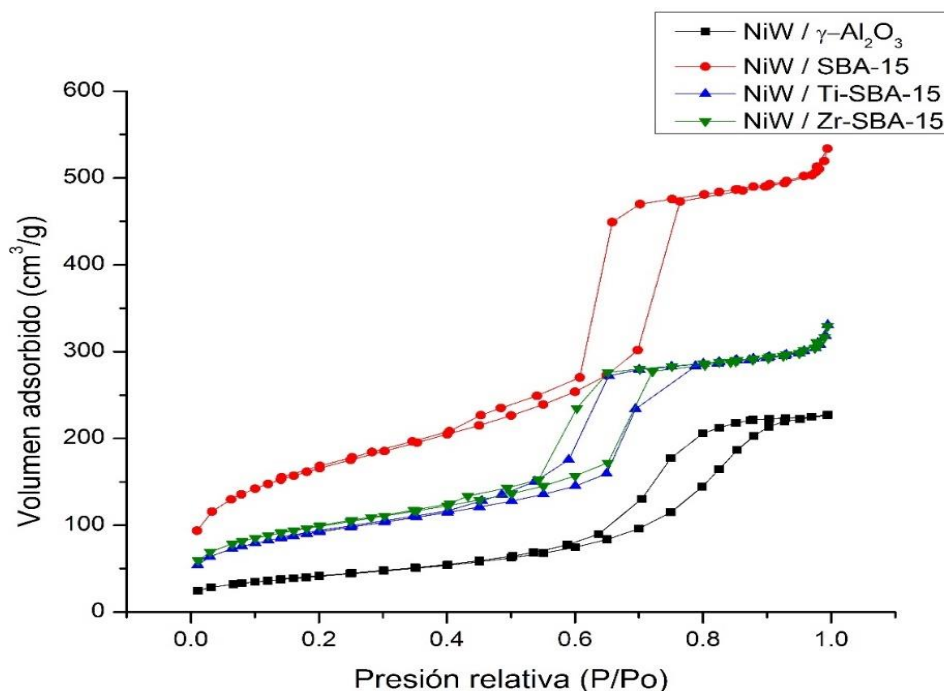


Figura 5.7. Isothermas de adsorción de N₂ de los catalizadores.

En ambas figuras, 5.1 y 5.7, se observa que tanto soportes como catalizadores, conservan la misma forma de la isoterma, ya que la introducción de la fase activa y promotor no modificó su estructura mesoporosa, ni la forma cilíndrica de sus poros.

Al comparar las figuras 5.2 y 5.8 se puede observar una disminución en el tamaño de poro de los catalizadores con respecto a los soportes, debido a la incorporación de la fase activa y promotor en el catalizador.

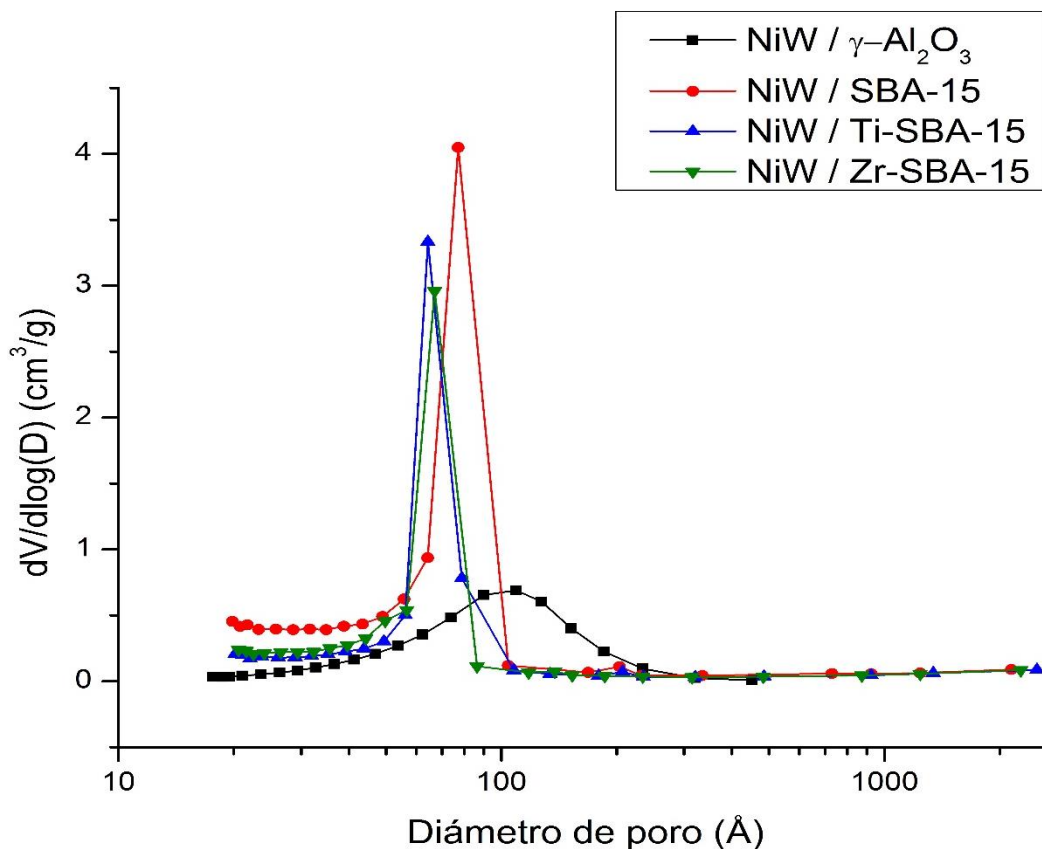


Figura 5.8. Distribución de tamaño de poro de adsorción de catalizadores preparados.

En la figura 5.9 se observan las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores. Los catalizadores soportados en SBA-15 puro y modificados presentaron una distribución bimodal. El catalizador $\text{NiW}/\text{SBA-15}$ presentó dos máximos en 35 Å y 57 Å, el material injertado con Ti en 34 Å y 54 Å, y el injertado con Zr en 31 Å y 48 Å. Esto sucede cuando los óxidos de Ni y W se depositan en la boca del poro, y como consecuencia la entrada del poro tiene un diámetro menor que el interior del poro.

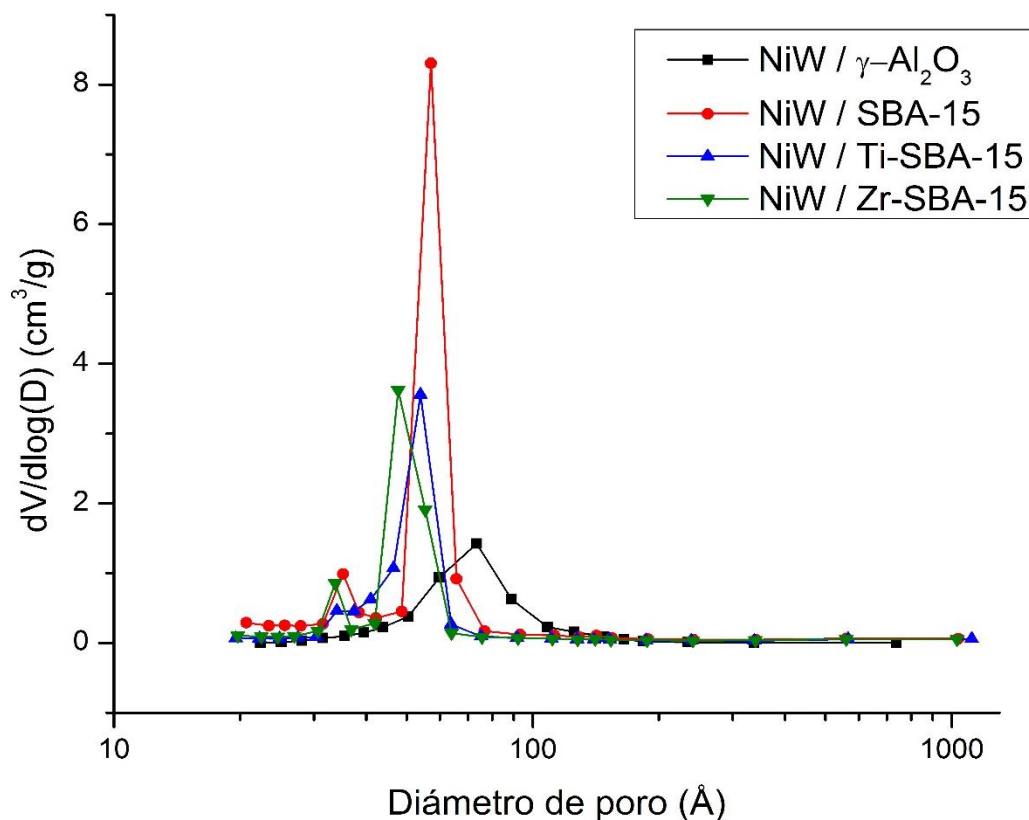


Figura 5.9. Distribución de tamaño de poro de desorción de catalizadores.

Las áreas superficiales de catalizadores (tabla 5.5), disminuyeron entre 23%-37% en comparación con los soportes correspondientes. El catalizador soportado en Ti-SBA-15 tiene la reducción mayor con respecto al área del soporte. Esto indica que algunos poros de los catalizadores se taparon con la introducción de los óxidos metálicos.

Tabla 5.5. Propiedades texturales de los catalizadores.

Material\Propiedades	S_{BET} (m^2/g)	A_{μ} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	D_{pad} (Å)	D_{des} (Å)
NiW/γ-Al₂O₃	149	4.2	0.35	0.000	90	73
NiW/SBA-15	597	77.2	0.78	0.029	77	57, 35
NiW/Ti-SBA-15	332	42.2	0.47	0.016	64	54, 34
NiW/Zr-SBA-15	354	52.2	0.47	0.021	67	48, 31

Los resultados de las propiedades texturales obtenidos, muestran que los materiales cumplen los requisitos texturales para utilizarlos en una reacción catalítica de HDS, con área superficial alta, con un tamaño de poro suficientemente grande para que pasen las moléculas de los reactivos.

5.2.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos

Como se observa en la figura 5.10, los patrones de difracción de rayos X de a.b. característicos de la SBA-15, correspondientes a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) están presentes en los catalizadores. Esto significa que la estructura hexagonal de la SBA-15 no se vio afectada por la inclusión de la fase activa y promotor dentro del soporte. Igual que en el análisis de DRX a. b. en los soportes, se puede calcular el espesor de la pared de los catalizadores soportados en SBA-15 (tabla 5.6).

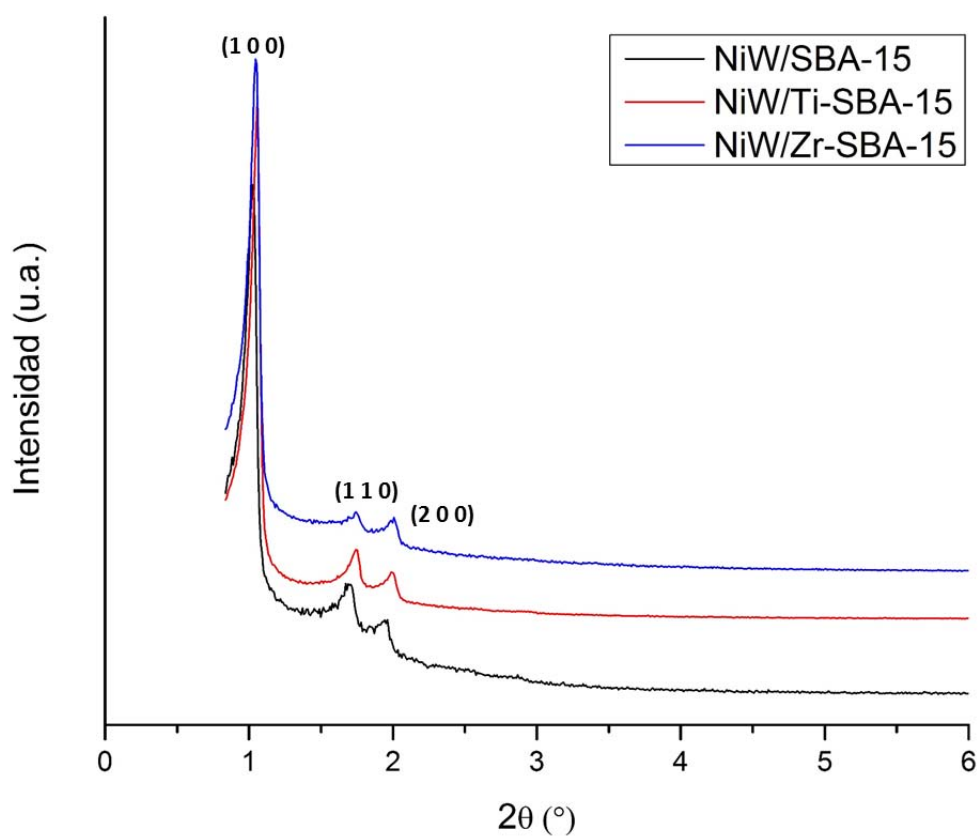


Figura 5.10. Difractogramas de rayos X de ángulos bajos de catalizadores.

Tabla 5.6. Espesor de la pared de los catalizadores en SBA-15

Soporte	2θ (°)	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	D_p (Å)	δ (Å)
NiW/SBA-15	1.026	86.00	99	77	22
NiW/Ti-SBA-15	1.054	83.71	97	64	33
NiW/Zr-SBA-15	1.045	84.43	97	67	30

Los espesores de pared de los catalizadores NiW soportados en SBA-15 pura y modificada con Ti y Zr no cambiaron mucho con respecto a los valores que presentaron los soportes correspondientes.

5.2.4 Difracción de rayos X de polvos

En la figura 5.11 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores. El catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ presentó las mismas difracciones en los mismos ángulos que el soporte correspondiente, y no tuvo alguna otra señal; de igual manera los catalizadores NiW/SBA-15, NiW/Ti-SBA-15 y NiW/Zr-SBA-15 presentaron una banda ancha centrada en 24° en 2θ que es característica de la sílice amorfa y no presentó alguna otra señal de difracción.

Con esto se infiere que todos los catalizadores fueron preparados de forma homogénea y que la fase activa y el promotor se encuentran dispersos en la superficie del soporte. Es decir, que el método de impregnación incipiente utilizado dio los resultados esperados y se llevó a cabo de forma exitosa. Ésto se confirma con el hecho de que no hay cristales aglomerados de los óxidos de NiO y de WO₃, con un tamaño mayor a 50 Å.

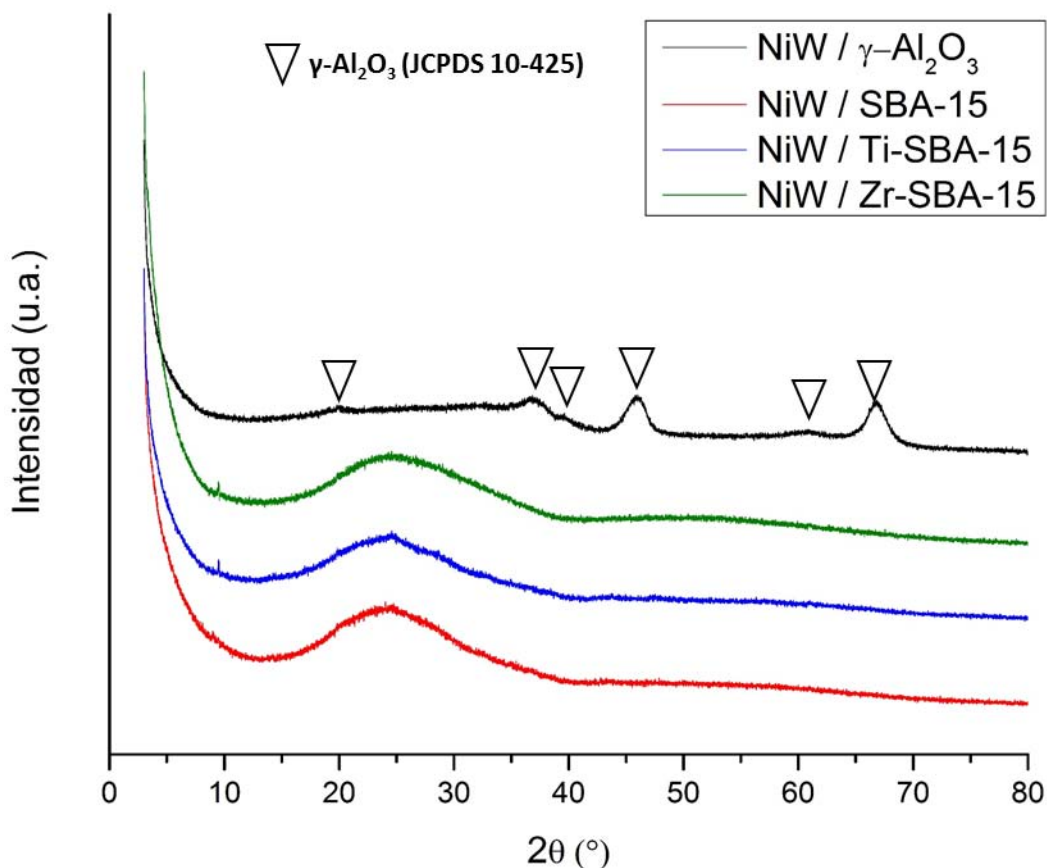


Figura 5.11. Difractogramas de rayos X de polvos de catalizadores.

5.2.5 Reducción a temperatura programada

Esta técnica fue de utilidad para conocer el grado de reducibilidad de las especies oxidadas (WO_3 y NiO), y las temperaturas a las cuales ocurre su reducción con H_2 .

Los termogramas de reducción de los catalizadores de NiW se muestran en la figura 5.12, donde la temperatura se aumenta desde temperatura ambiente a 1000°C y se muestra una señal que está relacionada con el consumo de hidrógeno de la muestra analizada. Además de forma comparativa se incluyó el termograma de los soportes junto a su respectivo catalizador, ya que el soporte, también puede tener un consumo de hidrógeno, aunque en cantidad muy pequeña, es decir es capaz de reducirse.

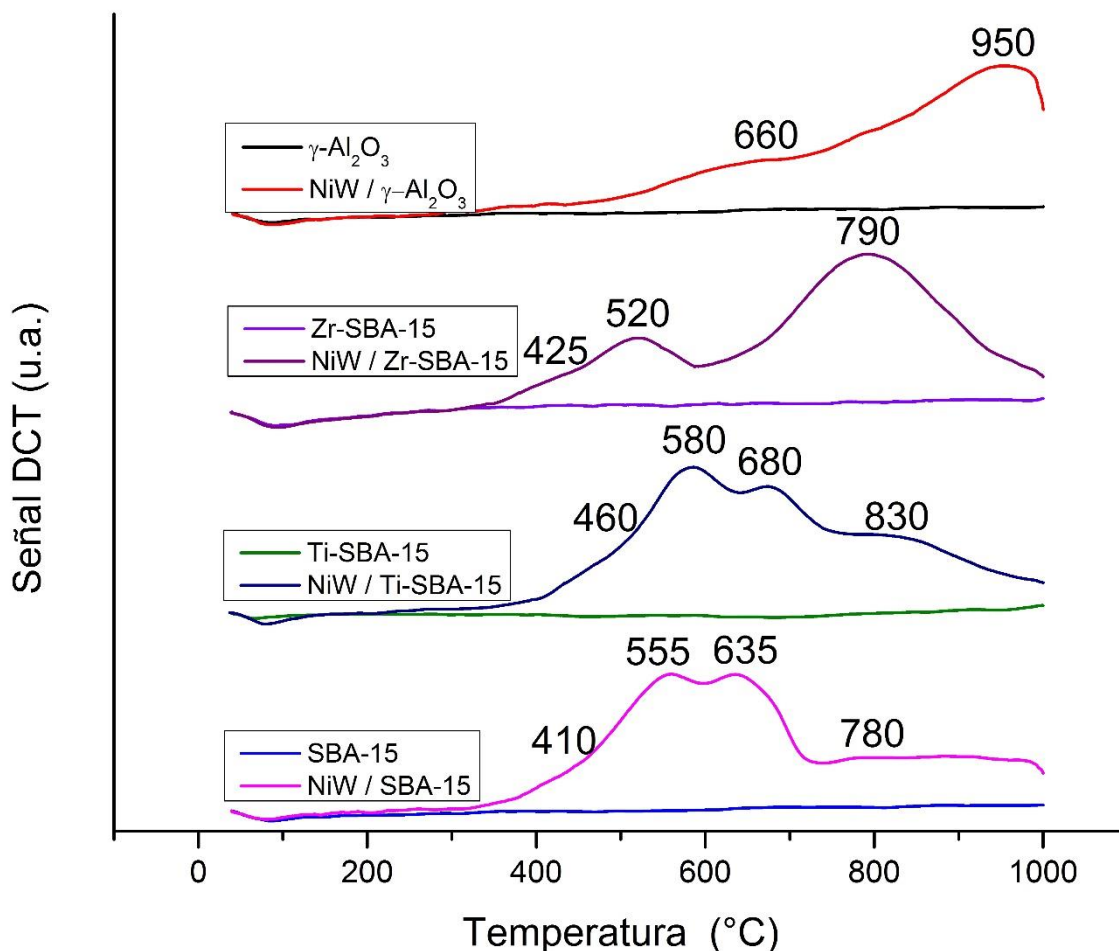


Figura 5.12. Perfiles de reducción de catalizadores con su respectivo soporte.

La reducción de las especies de WO_3 se lleva a cabo en tres etapas principales, como se muestra en la figura 5.13:

540 °C	$WO_3 \rightarrow WO_{3-x}, (0 < x < 1)^*$
750 °C	$WO_{3-x}, (0 < x < 1) \rightarrow WO_2$
mayor a 900 °C	$WO_2 \rightarrow W^0$

Figura 5.13. Temperatura de reducción de las especies de óxido de tungsteno soportadas en $\alpha-Al_2O_3$ (*corresponde a una variedad de sub-óxidos) [49].

Las especies de WO_3 soportadas que se encuentran en coordinación octaédrica (más activa en HDS), se reducen a temperaturas en el intervalo de 300 °C-600 °C, así como se ve en los termogramas de la figura 5.12, sobre todo para los catalizadores soportados en SBA-15 y

modificada con Ti y Zr. Las especies en coordinación tetraédrica poseen fuertes interacciones con el soporte, son más difíciles de reducir requiriendo de temperaturas mayores de 600 °C. Esto se puede observar en el caso del catalizador NiW/ γ -Al₂O₃, donde la reducción de las especies soportadas se da en el intervalo de 600 °C – 1000 °C principalmente. El consumo de hidrógeno es muy bajo a temperaturas inferiores.

Los catalizadores soportados en SBA-15 pura y modificada con Ti y Zr presentan dos picos de reducción, el primero es entre 400 °C y 600 °C, y el otro entre 600 °C y 750 °C. También hay un consumo de H₂ entre 750 °C y 1000 °C.

Se calculó el consumo de hidrógeno de la reducción de los catalizadores (tabla 5.7). Este análisis se realizó en dos intervalos de temperatura de consumo de hidrógeno de 200 °C a 600 °C, y de 600 °C a 1000 °C, y los datos están normalizados para un gramo de catalizador. También se obtuvo el grado de reducción (α) de las especies soportadas. El consumo teórico de H₂ se calculó con la carga metálica de cada catalizador y se detalla en el anexo C.

Tabla 5.7. Consumo de hidrógeno experimental y teórico de cada catalizador sintetizado.

Catalizador	Consumo H ₂ 200 °C- 600 °C (mL)	Consumo H ₂ 600 °C- 1000 °C (mL)	Consumo Experimental H ₂ (mL)	Consumo Téorico H ₂ (mL)	α
NiW/ γ -Al ₂ O ₃	5.04	58.39	63.43	65.92	0.9623
NiW/SBA-15	25.60	39.55	65.15	69.67	0.9336
NiW/Ti-SBA-15	21.49	47.66	69.15	75.39	0.9171
NiW/Zr-SBA-15	15.03	56.40	71.43	73.75	0.9672

El consumo de hidrógeno en el intervalo de (200 – 600) °C es mayor para los catalizadores soportados en SBA-15 pura y modificada con Ti y Zr comparado con el consumo de H₂ del catalizador NiW/ γ -Al₂O₃, lo que indica que en estos catalizadores hay más especies de W en coordinación octaédrica fáciles de reducir n los catalizadores soportados en SBA-15. El catalizador NiW/Zr-SBA-15 presenta el grado de reducción total mayor (0.9672) que los demás catalizadores. El catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ tuvo un grado de reducción similar (0.9623), pero con mayor reducción en el segundo intervalo de temperatura, correspondiente a la reducción de especies tetraédricas de WO₃.

5.2.6 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores sintetizados se muestran en la figura 5.14. Es de notar que la intensidad de las bandas de absorción es mucho mayor a la de sus respectivos soportes, debido a que la absorción de la radiación se da principalmente en las especies metálicas de la fase activa.

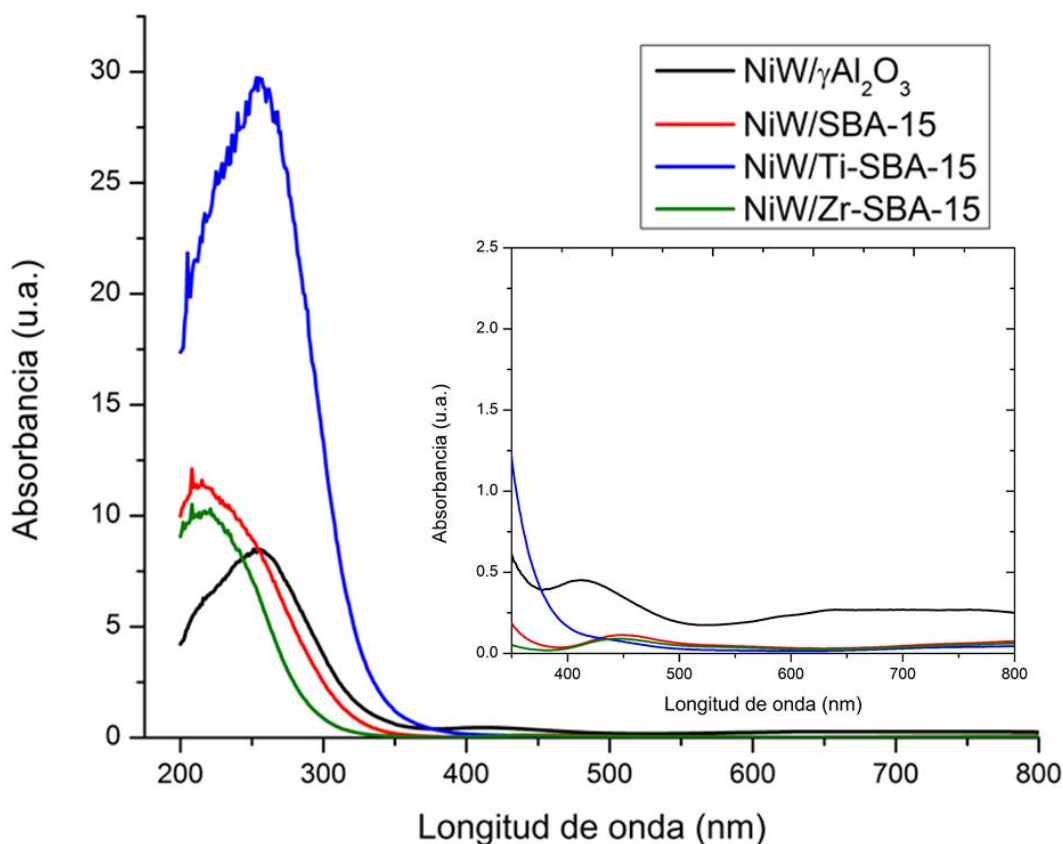


Figura 5.14. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores sintetizados.

La espectroscopía de reflectancia difusa es útil para conocer el grado de dispersión de las especies soportadas, mediante el conocimiento de la energía de borde de absorción (E_g).

La energía de borde (E_g) es la energía necesaria para que un electrón pase de un orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*, orbital ocupado de más alta energía, también conocido como banda de valencia) a un orbital LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, orbital desocupado de más baja energía, también conocido como banda de conducción), la diferencia de energía entre HOMO y LUMO es a lo que se le conoce como

energía de banda prohibida o energía de borde. La energía E_g es menor según el tipo de material, siguiendo el orden de mayor a menor energía para: aislantes, semiconductores y conductores.

La energía de borde es útil para conocer el grado de dispersión de las especies metálicas de WO_3 gracias a que son semiconductoras, mientras mayor sea la energía de borde mayor es la dispersión de las especies de WO_3 sobre la superficie del soporte.

Las bandas de absorción que se observan en la figura 5.14 para todos los catalizadores en la región de 200 nm a 360 nm corresponde a la transferencia de carga ligante-metal $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$. La posición exacta de la banda depende de la coordinación y estado de agregación de las especies de W. Especies aisladas de W en coordinación tetraédrica muestran una banda alrededor de 250 nm. Especies poliméricas de W en coordinación octaédrica se observan en la región entre 260 y 300 nm. Especies de W octaédricas aglomeradas se muestran entre 300 nm y 330 nm. Finalmente, una mezcla de especies de W, es decir, octaédricas y tetraédricas se muestran en 220 nm. Por otra parte, una banda muy débil en 440 nm (gráfica pequeña en la figura 5.14) corresponde a las transiciones d-d de iones de Ni^{2+} coordinados octaédricamente, como aquellos que se encuentran en la fase Ni-W-O, precursores de la fase Ni-W-S [50].

A partir de estas bandas de absorción se obtuvieron los valores de la energía de borde de absorción de especies oxidadas de W^{6+} para cada catalizador. Los valores se calcularon según el método mostrado en el anexo D y se muestran en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Energías de borde de absorción (E_g) de los catalizadores sintetizados

Catalizador	E_g (eV)
NiW/γ-Al_2O_3	3.99
NiW/SBA-15	4.13
NiW/Ti-SBA-15	3.97*
NiW/Zr-SBA-15	4.40

*La señal de Ti^{4+} interfiere con la de W^{6+} por lo que no es posible saber si la energía de borde de absorción es del soporte o del catalizador.

El catalizador NiW/Zr-SBA-15 es el que tiene la mayor energía de borde, y ya que la composición de especies metálicas de cada catalizador es semejante, entonces es este catalizador el que tiene mayor dispersión de las especies de WO_3 sobre el soporte, seguido del catalizador NiW/SBA-15.

5.2.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Esta técnica es útil para el estudio de los catalizadores sulfurados, ya que proporciona información acerca de la morfología de fase activa en la superficie del soporte (longitud y apilamiento de los cristales de WS_2) y su distribución sobre el soporte.

Las figuras 5.15, 5.16, 5.17 y 5.18 muestran las micrografías de los catalizadores NiW/ γ - Al_2O_3 , NiW/SBA-15, NiW/Ti-SBA-15 y NiW/Zr-SBA-15, respectivamente. En estas micrografías se pueden observar las partículas de la fase activa WS_2 como líneas negras bien definidas y en algunos casos se encuentran dos o más juntas, se encuentran señaladas con una flecha blanca en las imágenes.

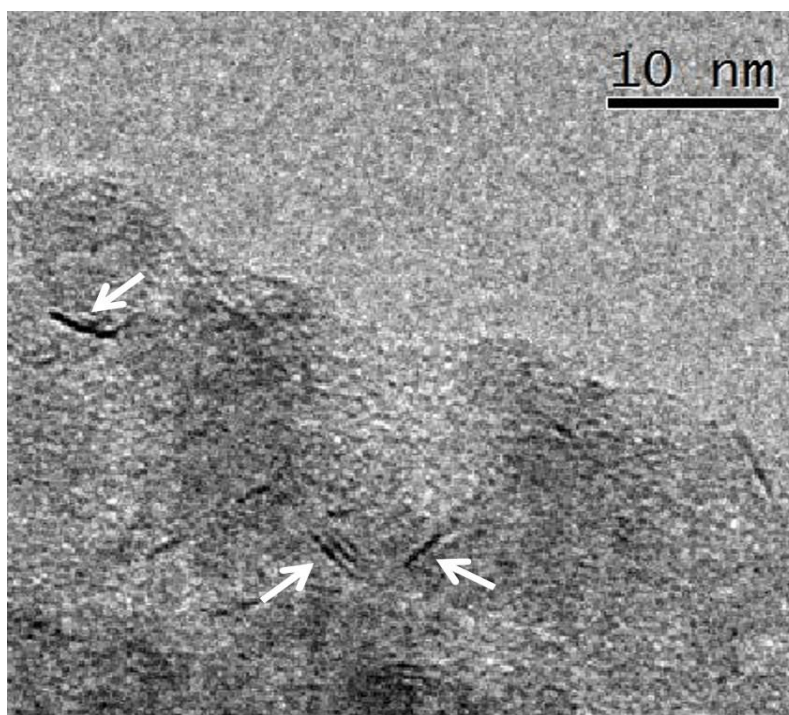


Figura 5.15. Micrografía del catalizador sulfurado NiW/ γ - Al_2O_3 .

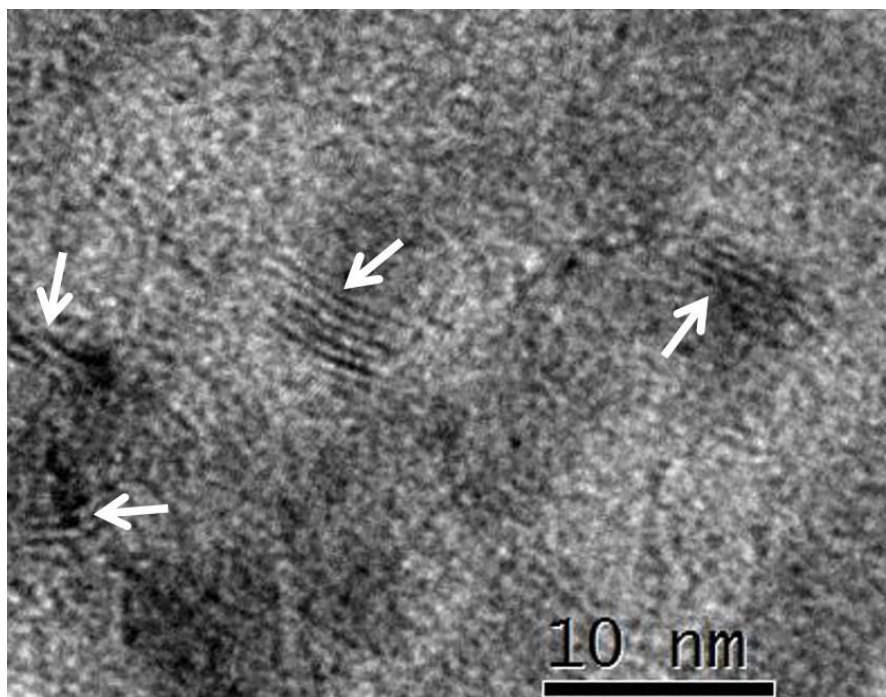


Figura 5.16. Micrografía del catalizador sulfurado NiW/SBA-15.

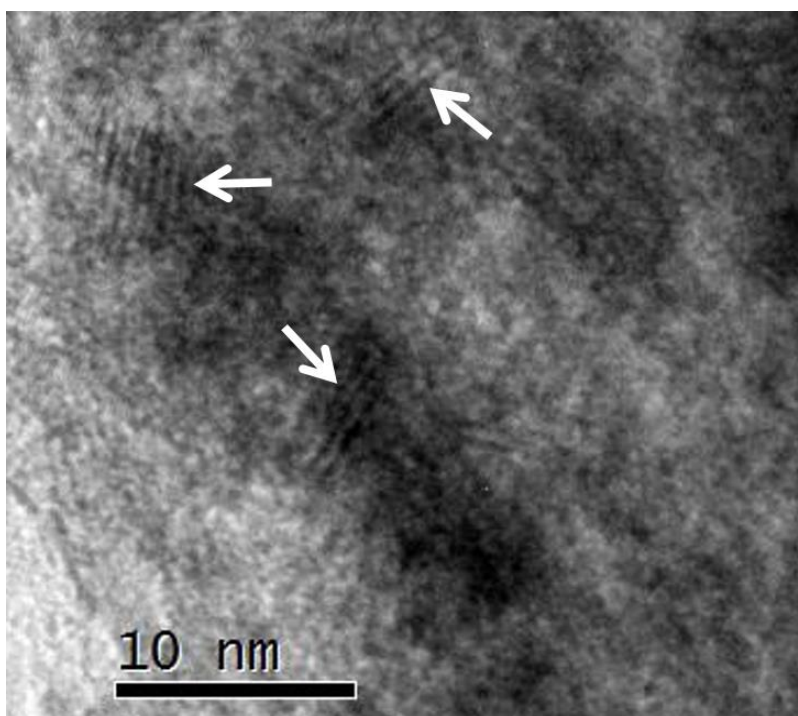


Figura 5.17. Micrografía del catalizador sulfurado NiW/Ti-SBA-15.

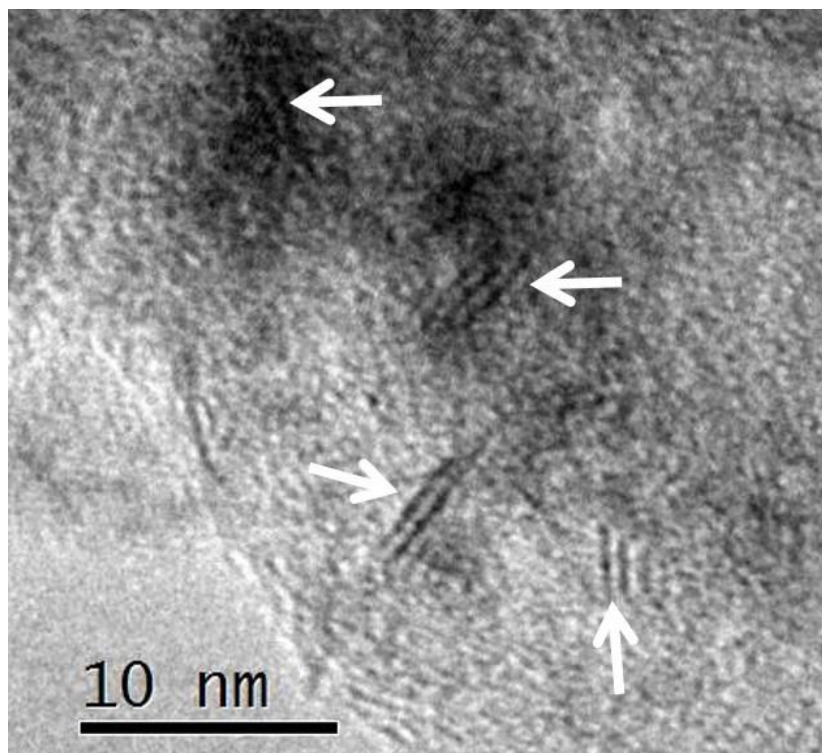


Figura 5.18. Micrografía del catalizador sulfurado NiW/Zr-SBA-15.

Como se observa en las micrografías, el catalizador que tuvo sulfuros de W menos apilados es el catalizador de NiW/ γ -Al₂O₃ y que además se encontraron desordenados entre ellos. Por otra parte, los catalizadores NiW/SBA-15, NiW/Ti-SBA-15 y NiW/Zr-SBA-15 tuvieron sulfuros de W más apilados y con un mayor ordenamiento, es decir, no están distribuidos de forma aleatoria sobre el soporte.

Se hizo un análisis cuantitativo de los cristales de WS₂, en su longitud y su apilamiento, por catalizador, así como una comparación de los resultados obtenidos (figura 5.19 y 5.20). Para este análisis fueron medidas características de longitud y apilamiento de cristales de WS₂ por cada catalizador.

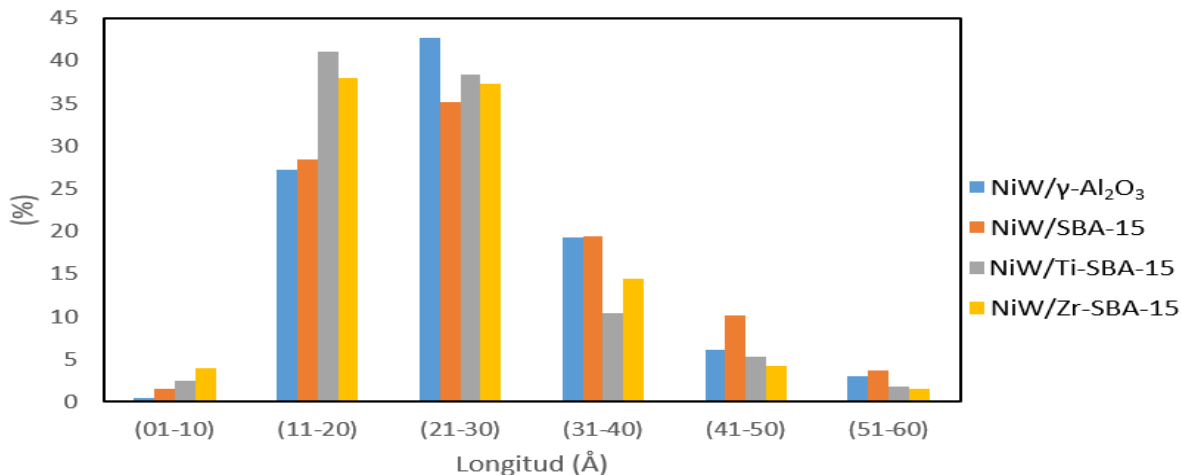


Figura 5.19. Distribución de longitudes (%) de los cristales de WS₂ de cada catalizador

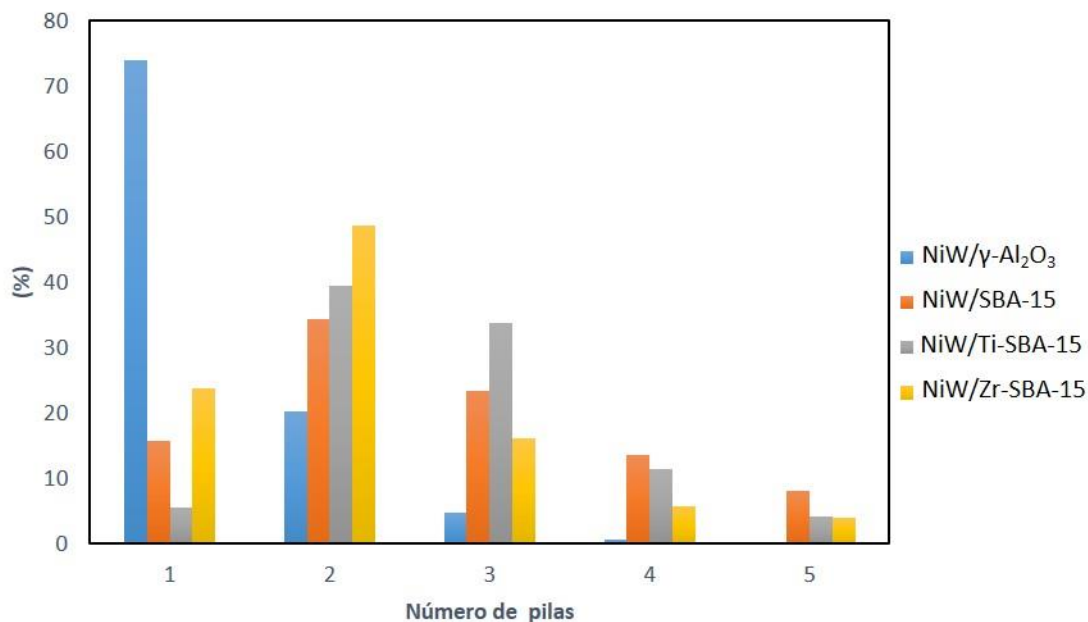


Figura 5.20. Distribución de apilamiento (%) de los cristales de WS₂ de cada catalizador

De acuerdo a las figuras anteriores algunos de los cristales de WS₂ tuvieron longitudes de hasta 60 Å, pero la mayoría tuvo una longitud de entre 10 Å y 30 Å, siendo en mayor proporción para el catalizador de NiW/γ-Al₂O₃ en el intervalo de 21 Å - 30 Å. Los catalizadores soportados en SBA-15 puro y modificado con Ti y Zr, tuvieron un apilamiento principalmente entre dos y tres pilas de cristales. El catalizador NiW/γ-Al₂O₃ tuvo un porcentaje de más de 70 % de sulfuros de W con una sola pila.

En la tabla 5.9 se muestran la longitud y apilamiento promedios de sulfuros en cada catalizador. Los catalizadores preparados en soportes γ -Al₂O₃ y SBA-15 puro, presentaron una mayor longitud promedio, mientras que los catalizadores preparados en SBA-15 modificada con Ti y Zr son los que tuvieron valores mayores de apilamiento promedio de sulfuros.

Tabla 5.9. Longitud y número de pilas promedio de los cristales de WS₂ de los catalizadores sulfurados.

Catalizador sulfurado	Longitud promedio (Å)	Número de pilas promedio
NiW/ γ -Al ₂ O ₃	27.2	1.3
NiW/SBA-15	27.9	2.8
NiW/Ti-SBA-15	23.8	2.9
NiW/Zr-SBA-15	24.1	2.2

Estos resultados muestran que la adición de los metales Ti y Zr, tuvo un efecto en los catalizadores, en la longitud y apilamiento de la fase activa de WS₂ y, por lo tanto, debe tener un efecto en el desempeño de estos catalizadores en la reacción de HDS.

5.3 Actividad catalítica

5.3.1 Reacción simultánea de HDS de DBT y 4,6-DMDBT

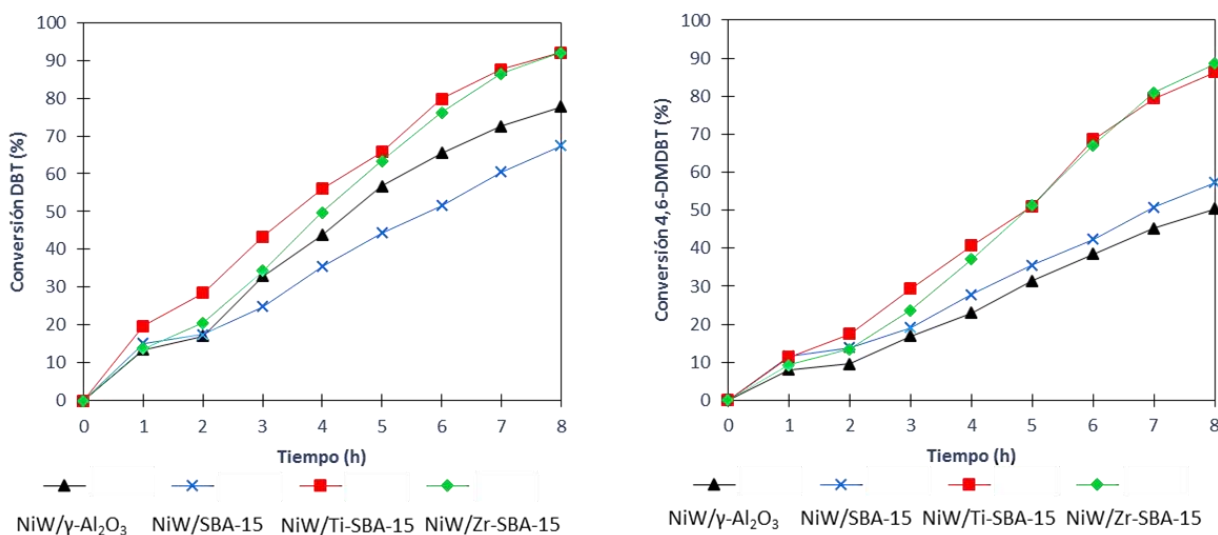
La evaluación de la actividad catalítica, se realizó mediante la reacción simultánea de HDS de DBT y 4,6-DMDBT. En la tabla 5.10 se muestran los resultados obtenidos de cada reacción.

Tabla 5.10. Conversiones de los reactivos para cada reacción

Tiempo (h)		1	2	3	4	5	6	7	8
Catalizadores/ Reactivos		Conversión (%)							
NiW/ γ -Al ₂ O ₃	DBT	13	17	33	44	57	65	72	78
	4,6-DMDBT	8	10	17	23	31	38	45	50
NiW/ SBA-15	DBT	15	17	25	35	44	52	61	68
	4,6-DMDBT	12	14	19	28	36	42	51	57
NiW/ Ti-SBA-15	DBT	20	28	43	56	66	80	88	92
	4,6-DMDBT	11	17	29	41	51	69	79	86
NiW/ Zr-SBA-15	DBT	14	21	34	50	63	76	87	92
	4,6-DMDBT	9	13	24	37	51	67	81	89

La conversión de DBT en todas las reacciones fue mayor que la del 4,6-DMDBT, debido al impedimento estérico que tiene el 4,6-DMDBT, el cual es ejercido por los grupos metilos en posiciones 4 y 6 de este compuesto.

Es notorio que la adición de Ti y Zr al soporte SBA-15 tiene un efecto positivo en el desempeño del catalizador en la reacción de HDS. En las figura 5.21 se muestran las gráficas de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, en donde se observa de forma más clara como cambió la conversión para ambos reactivos con respecto al tiempo.



Figuras 5.21. Conversión de DBT y de 4,6-DMDBT respectivamente para los diferentes catalizadores.

El catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ presenta una mayor conversión de DBT que el catalizador NiW/SBA-15, pero los catalizadores modificados NiW/Ti-SBA-15 y NiW/Zr-SBA-15 son mejores para el tratamiento del DBT. El efecto que tiene la incorporación de Ti y Zr en la SBA-15 es benefactor porque se obtienen catalizadores con mayor conversión de esta molécula.

Por otra, parte los catalizadores NiW/Ti-SBA-15 y NiW/Zr-SBA-15 son muy superiores a los catalizadores NiW/SBA-15 y NiW/ γ -Al₂O₃ en el tratamiento del 4,6-DMDBT. La alta conversión de 4,6-DMDBT con los catalizadores soportados en Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15, se atribuye a un mayor apilamiento de la fase activa de WS₂ que se observa en los resultados de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Para ambas moléculas modelo utilizadas, los catalizadores modificados con Ti y Zr alcanzan conversiones altas (hasta el 92% para el DBT y de 86 %- 89 % para el 4,6-DMDBT).

5.3.2 Determinación de constantes de rapidez de reacción de la HDS

Un parámetro de suma importancia cuando se habla de reacciones químicas y de cinética de las mismas, es la constante cinética de la reacción, característica y única para cada reacción y catalizador. Es útil para conocer la rapidez con la que se lleva a cabo una reacción y poder diseñar reactores con la información cinética que se obtiene de estas pruebas. En la tabla 5.11 se muestran los valores calculados de los coeficientes cinéticos para cada catalizador y reactivo (anexo E).

Tabla 5.11. Constantes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden para cada catalizador y reactivo

Catalizador	Coeficiente cinético de reacción [L/ s g _{cat}] x10 ⁶	
	DBT	4,6-DMDBT
NiW/ γ -Al ₂ O ₃	13.2	5.5
NiW/SBA-15	8.1	6.0
NiW/ Ti-SBA-15	16.2	11.3
NiW/ Zr-SBA-15	16.1	11.6

En la tabla se observa que los catalizadores modificados con Ti y Zr son más activos para el DBT, seguidos del catalizador NiW/ γ -Al₂O₃. En el caso del 4,6-DMDBT, la actividad de los catalizadores modificados es prácticamente el doble de la que presentan los catalizadores sobre SBA-15 y γ -Al₂O₃.

5.3.3 Selectividad

La HDS se puede llevar a cabo por dos diferentes rutas de reacción, la HID que es la desulfuración posterior a hidrogenación y la DSD que es la desulfuración directa. En las figuras 5.22 y 5.23 se muestran esquemáticamente las rutas de DSD e HID que pueden ocurrir en la reacción de cada molécula (de acuerdo los mecanismos presentados en las figuras 2.5 y 2.6).

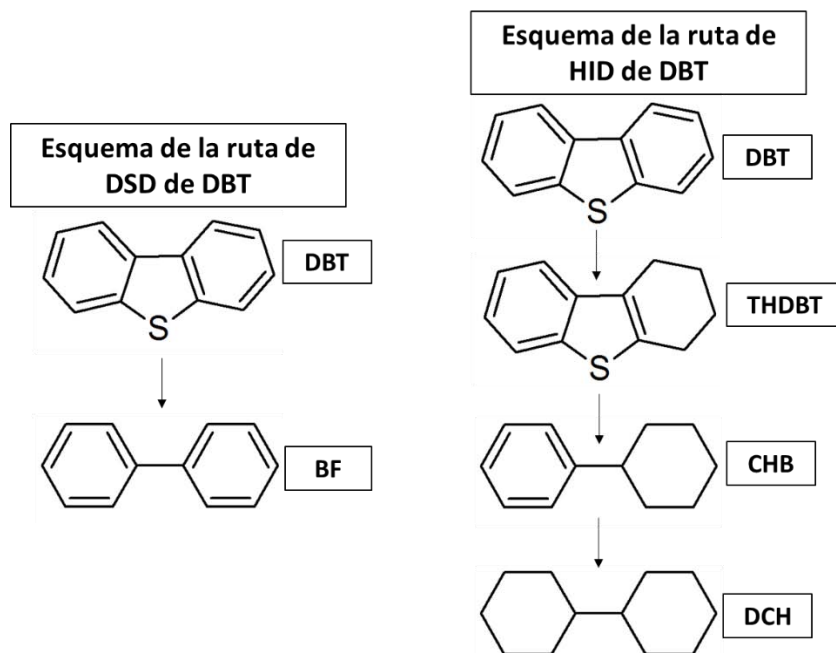


Figura 5.22. Esquema de las rutas de DSD e HID para el DBT.

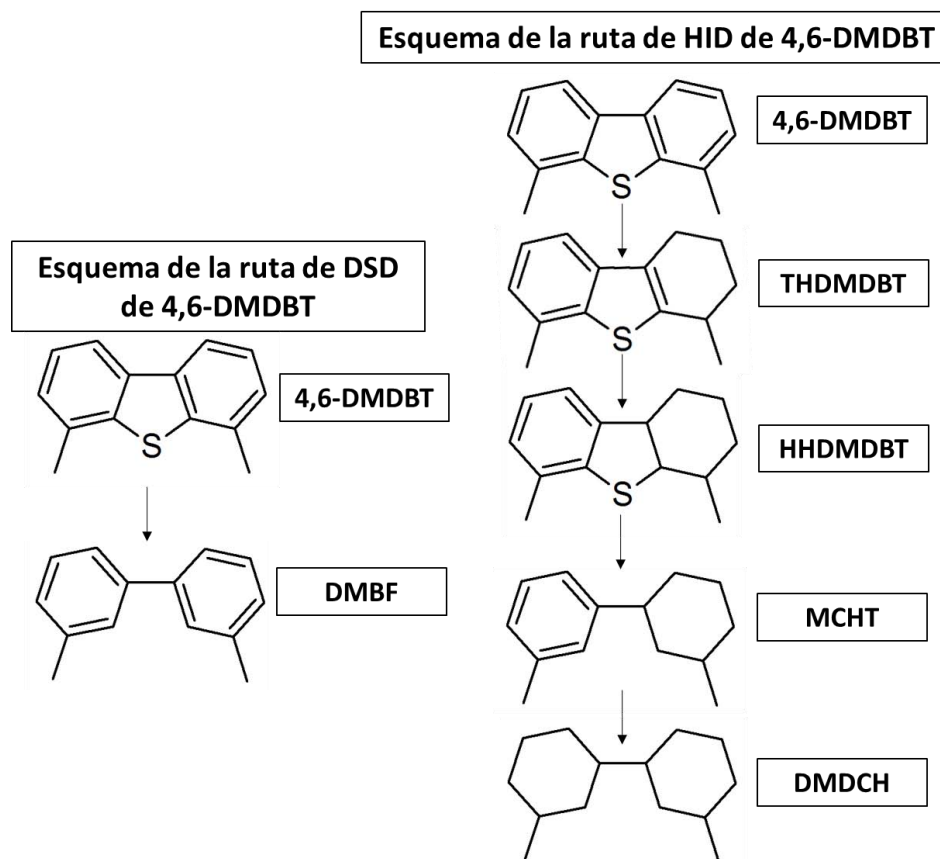


Figura 5.23. Esquema de las rutas de DSD e HID para el 4,6-DMDBT.

La principal característica de ambas rutas de reacción es la eliminación del átomo de azufre presente en las moléculas reactivas de DBT y 4,6-DMDBT. Como ya se mencionó anteriormente en el caso de la ruta de la HID primero ocurre la hidrogenación de un anillo aromático, seguido por la desulfuración de la molécula pre-hidrogenada.

Los primeros compuestos sin azufre de las dos rutas para ambos compuestos son: en el caso de DBT, para DSD es el bifenilo (BF) y para HID es el ciclohexilbenceno (CHB). En el caso de 4,6-DMDBT, para DSD es dimetilbifenilo (DMBF) y para HID es metilciclohexiltolueno (MCHT). La relación de los productos anteriores indica mediante cual ruta se llevan a cabo preferentemente las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

La relación de productos en cada reacción para cada catalizador, se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Relación de productos} = \frac{\text{compuesto desulfurado de la ruta de HID (\%)}}{\text{compuesto desulfurado de la ruta de DSD (\%)}} \quad (16)$$

Los valores fueron calculados al 50% de conversión de DBT y de 4,6-DMDBT, respectivamente, para cada par de compuestos. En la tabla 5.12 se muestran los valores obtenidos.

Tabla 5.12. Relación de productos al 50% de conversión de DBT y 4,6-DMDBT.

Catalizador	CHB/BF	MCHT/DMBF
NiW/γ-Al₂O₃	0.38	7.0
NiW/SBA-15	1.26	5.8
NiW/Ti-SBA-15	1.04	6.4
NiW/Zr-SBA-15	1.27	5.6

El catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ fue el único en eliminar el compuesto DBT preferentemente por la ruta de DSD. Para los demás catalizadores la reacción de HDS de DBT se llevó a cabo por las dos rutas DSD y HID. No así con la molécula de 4,6-DMDBT, la cual mostró una preferencia clara por la ruta de HID, donde es necesario primero pre-hidrogenar la molécula para posteriormente eliminar el átomo de azufre. Este comportamiento ya fue observado en la bibliografía y fue atribuido al impedimento estérico que presentan los grupos metilo en este compuesto refractario.

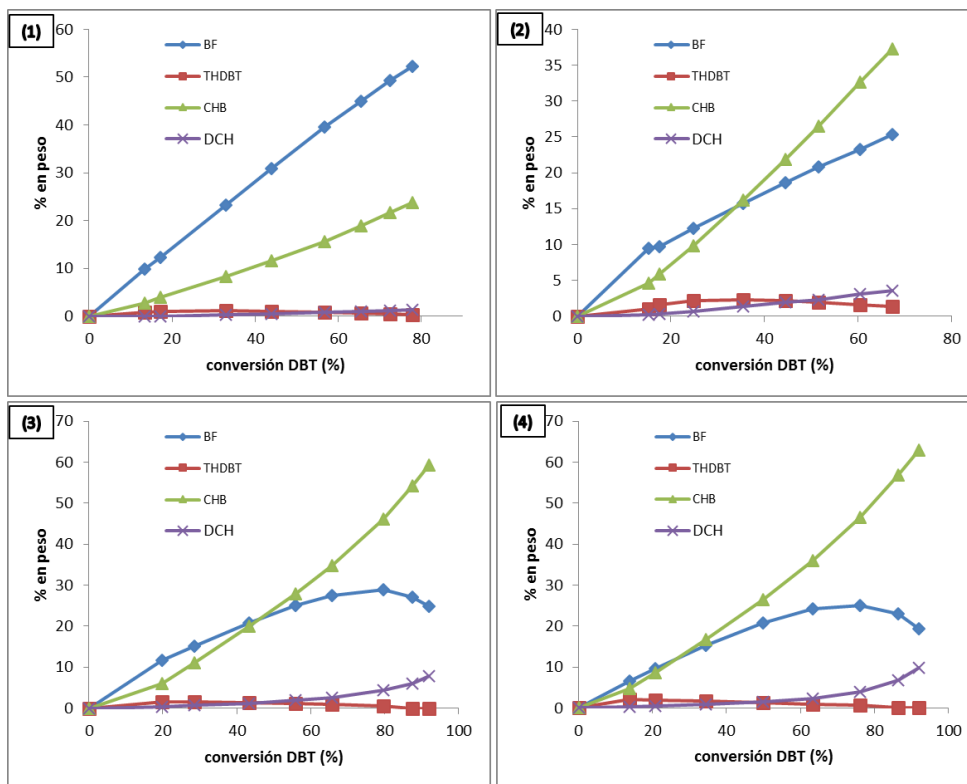


Figura 5.24. Formación de productos en la HDS de DBT. (1) NiW/γ-Al₂O₃, (2) NiW/SBA-15, (3) NiW/Ti-SBA-15, (4) NiW/Zr-SBA-15.

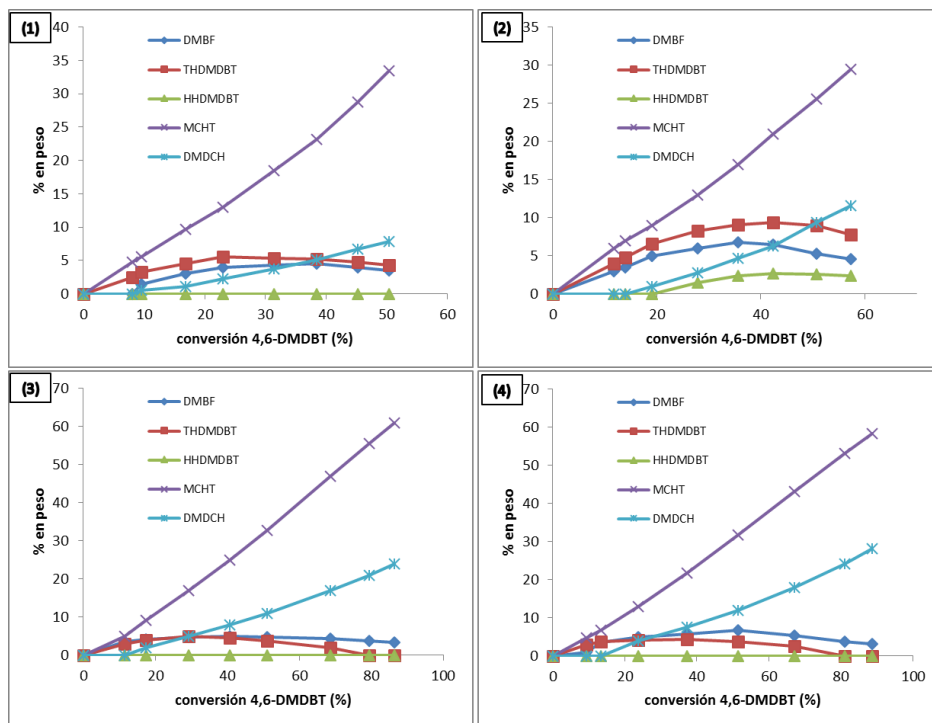


Figura 5.25. Formación de productos en la HDS de 4,6-DMDBT. (1) NiW/γ-Al₂O₃, (2) NiW/SBA-15, (3) NiW/Ti-SBA-15, (4) NiW/Zr-SBA-15.

Las figuras 5.24 y 5.25 muestran la composición de productos que fueron obtenidos en HDS de DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente. En la figura 5.24 se observa que las reacciones de HDS de DBT a conversiones mayores de 40% se llevan a cabo principalmente por la ruta de HID, con excepción del catalizador NiW/ γ -Al₂O₃, el cual resulta en la formación un alto porcentaje en peso de BF.

Con respecto a la HDS de 4,6-DMDBT (figura 5.25), la ruta principal para todos los catalizadores y conversiones obtenidas fue la HID, dando MCHT como el producto principal.

6. Conclusiones

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudiaron catalizadores de NiW soportados en materiales SBA-15 (SBA-15, Ti-SBA-15, Zr-SBA-15) y se realizó la comparación de las características de estos catalizadores y su comportamiento catalítico con el análogo convencional (NiW/ γ -Al₂O₃).

Los soportes de γ -Al₂O₃ y SBA-15 fueron sintetizados de manera satisfactoria. Los soportes modificados con los óxidos de Ti y Zr presentaron una disminución en el área superficial y volumen de poros, lo que fue atribuido a que las especies de Ti y Zr se depositaron en los poros de los soportes.

El análisis EDX sirvió para corroborar que la composición de catalizadores preparados fue cercana a la composición nominal. Se confirmó que el uso de heteropoliácidos como precursores de la fase activa es conveniente, debido a que no da lugar a la formación de compuestos indeseables, como es el caso de las sales amoniacales. Además de que brindó información sobre la composición de soportes Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 donde se encontró que el contenido de óxidos injertados fue 15.14 % en peso y 22.66 % en peso, respectivamente.

Mediante DRX a. b. se comprobó que el soporte SBA-15 presentó las señales características de un arreglo hexagonal de poros. Los soportes y catalizadores modificados con Ti y Zr mantuvieron estas señales en DRX a.b., lo que indica que la inclusión de WO₃ y NiO en el soporte no modificó el arreglo de éste. Por medio de difracción de rayos X de polvos se observó solamente una banda ancha centrada en 24° en 2 θ que presentan todos los materiales amorfos de SiO₂, y las señales características de la γ -Al₂O₃. Los catalizadores sintetizados no presentaron una señal diferente a la de los soportes, por lo que se sabe que no hubo formación de cristales grandes de óxidos de W y Ni depositados.

Mediante TPR, se obtuvo un perfil de temperaturas en las se lleva a cabo la reducción de catalizadores. También se calculó el consumo de hidrógeno de cada catalizador, lo que fue utilizado para obtener el grado de reducción (α). Los catalizadores con mayor consumo de H₂ en el intervalo de (200-600) °C y más fáciles de reducir fueron los modificados con Ti y Zr.

La espectroscopía de reflectancia difusa (DRS UV-Vis) fue utilizada para calcular la energía de borde de absorción (E_g), cuyo valor sirve para caracterizar el grado de dispersión de la fase activa, siendo el catalizador NiW/Zr-SBA-15 el que presentó mayor dispersión de la fase activa.

La caracterización por HRTEM mostró que el catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ presentó un menor apilamiento promedio de cristales de WS₂ (1.3 pilas) contrario de los demás catalizadores. Mediante esta técnica se mostró que la introducción de Ti y Zr en el soporte puro SBA-15 cambió la morfología de la fase de WS₂. Todos los catalizadores soportados en SBA-15 tuvieron un apilamiento promedio de 2 a 3 pilas de la fase activa, pero los catalizadores modificados NiW/Ti-SBA-15 y NiW/Zr-SBA-15 presentaron longitudes promedio menores que los catalizadores sin Ti y Zr. Esto indica que la introducción de dichos óxidos metálicos de Ti y Zr tuvo un efecto benéfico al mejorar la dispersión de la fase activa y el desempeño catalítico de estos catalizadores en la reacción de HDS de compuestos refractarios.

Finalmente, la evaluación de la actividad catalítica mostró, que los catalizadores más activos son los soportados en SBA-15 modificada con TiO₂ y ZrO₂, ya que resultaron en una conversión muy alta, siendo mayor la de DBT con NiW/Ti-SBA-15 y la de 4,6-DMDBT con NiW/Zr-SBA-15. La ruta de reacción mediante la cual se llevan a cabo las reacciones preferentemente es la de HID, sobre todo para el 4,6-DMDBT.

7. Anexos

7. ANEXOS

ANEXO A

Cálculos para la impregnación incipiente de Ni y W sobre los diferentes soportes

Para hacer los cálculos correspondientes de las cantidades que hay que usar de los precursores de la fase activa, que en este caso son el ácido fosfotúngstico y nitrato níqueloso, es necesario conocer la composición nominal de cada catalizador. Para todos los catalizadores fue de 19.3% en peso de WO_3 y 3% en peso de NiO y, por lo tanto, el soporte constituye el 77.7% de la totalidad del catalizador.

Los cálculos realizados se hicieron con base en 1 g de soporte.

Peso molecular de Ni $(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ PM=290.822 g/mol

Peso molecular de $H_3PW_{12}O_{40}$ PM= 2880.05 g/mol

Para obtener los gramos necesarios de NiO y de WO_3 se calcularon las cantidades de en gramos a partir de que el 77.7% es 1 g de soporte.

$$\frac{\text{Totalidad del catalizador}}{1} = \frac{1 \text{ g}}{0.777}$$

$$\text{Totalidad del catalizador } 1.287 \text{ g}$$

$$g \text{ NiO} = 1.287 \text{ g} (0.03) = 0.03861 \text{ g}$$

$$g \text{ WO}_3 = 1.287 \text{ g} (0.193) = 0.2464 \text{ g}$$

Después se calculó la cantidad necesaria de los precursores a partir de la estequiometría y la pureza (en el caso del ácido fosfotúngstico).

$$0.03861 \text{ g}_{NiO} \left(\frac{1 \text{ mol}_{NiO}}{74.6928 \text{ g}_{NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}_{Ni(NO_3)_2}}{1 \text{ mol}_{NiO}} \right) \left(\frac{290.822 \text{ g}_{Ni(NO_3)_2}}{1 \text{ mol}_{Ni(NO_3)_2}} \right) = 0.1503 \text{ g}_{Ni(NO_3)_2}$$

$$0.2484 \text{ g}_{WO_3} \left(\frac{1 \text{ mol}_{WO_3}}{231.84 \text{ g}_{WO_3}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}_{HPW}}{12 \text{ mol}_{WO_3}} \right) \left(\frac{2880.05 \text{ g}_{HPW}}{1 \text{ mol}_{aPW}} \right) \left(\frac{1}{0.9005} \right) = 0.2855 \text{ g}_{HPW}$$

Estas cantidades se aplican a todos los catalizadores, dado que la cantidad impregnada es independiente de cada soporte. Pero para preparar una solución de

impregnación es necesario conocer el volumen de poro (mL/g) de cada soporte (tabla 7.1), para así conocer el volumen de impregnación (mL).

Tabla 7.1 Volumen de poro de soportes

Soporte	Volumen de poro (mL/g)
γ -Al ₂ O ₃	0.8
SBA-15	2.8
Ti-SBA-15	2.0
Zr-SBA-15	2.0

Dado que la cantidad de soporte fue 1 g, el volumen de impregnación tuvo el mismo valor numérico que el volumen de poro.

ANEXO B

Tratamiento matemático de la ecuación de BET

Se plantean las ecuaciones de rapidez de adsorción y desorción de un gas de acuerdo con el modelo de adsorción de Langmuir.

$$r_{ads} = K_{ads}P(1 - \theta)$$

$$r_{des} = K_{des}\theta$$

Donde:

P= presión

θ = fracción de superficie cubierta por el gas

1- θ = fracción disponible en el sólido

Al equilibrio $r_{ads} = r_{des}$

$$K_{ads}P(1 - \theta) = K_{des}\theta \quad \text{Ecuación I}$$

Donde:

$$K_{ads} = A_{ads}e^{-\frac{E_{ads}}{RT}}$$

$$K_{des} = A_{des}e^{-\frac{E_{des}}{RT}}$$

Sustituyendo K_{ads} y K_{des} en la ecuación I se tiene:

$$\left[A_{ads} e^{\frac{-E_{ads}}{RT}} \right] P(1 - \theta) = \left[A_{des} e^{\frac{-E_{ads}}{RT}} \right] \theta \quad \text{Ecuación II}$$

Siendo $E_1 = E_{des} - E_{ads}$, $A_{ads} = a_1$, $A_{des} = b_1$

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{\frac{-E_1}{RT}} \quad \text{Ecuación III}$$

Donde:

E_1 = calor de adsorción de la 1ª capa

a_1 y b_1 = constantes

Para cada una de las capas hay un equilibrio. Por ejemplo para la capa S_1 se sabe que puede ocurrir una disminución o un aumento de área debido a cuatro fenómenos físicos:

- 1) Condensación en la superficie
- 2) Evaporación de la 1ª capa
- 3) Condensación en la 1ª capa
- 4) Evaporación de la 2ª capa

El área que se gana es igual al área que se pierde, de acuerdo con los cuatro factores anteriormente mencionados y haciendo uso de la ecuación III:

$$a_1 P S_0 + b_2 S_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} = a_2 P S_1 + b_1 S_1 e^{\frac{-E_1}{RT}}$$

Este esquema de equilibrio se repite para cada una de las capas. Generalizando esta ecuación tenemos que:

$$a_i P S_{i-1} = b_i S_i e^{\frac{-E_i}{RT}}$$

El área de un material está dada por: $A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i$

V_0 es el volumen adsorbido en un área de 1 cm^2 (solamente una capa). Así que para conocer la superficie cubierta por dos capas de moléculas adsorbidas. El valor de V_0 es característico de cada gas y de cómo se acomodan éstas. Por tanto, el volumen total adsorbido puede expresarse como:

$$V_{ads} = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i$$

En la ecuación IV, se relaciona al volumen correspondiente a una cantidad de gas de la monocapa (V_m) con el volumen total.

$$\frac{V_{ads}}{AV_0} = \frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad \text{Ecuación IV}$$

Se puede asumir que $E_2 = E_3 \dots = E_i = E_L$, donde E_L es el calor de licuefacción. Sin embargo, para E_1 no es posible extender esta igualdad debido a que el calor de licuefacción se encuentra relacionado con la interacción molécula-soporte, mientras que E_2, E_3 , etc. son calores de licuefacción relacionado a la interacción molécula-molécula. Por tanto, se puede simplificar esta expresión a:

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = g$$

Donde g es una constante. Expresando esto en términos de superficie tenemos:

$$S_1 = y S_0 \quad S_2 = x S_1 \quad S_3 = x S_2 = x^2 S_1$$

Generalizando para i capas:

$$S_i = x S_{i-1} = x^{i-1} S_1 = y x^{i-1} S_0 = c x^i S_0$$

Donde:

$$y = \left(\frac{a_1}{b_1}\right) P e^{\frac{-E_1}{RT}} \quad \text{Ecuación V}$$

$$x = \left(\frac{P}{g}\right) e^{\frac{-E_L}{RT}} \quad \text{Ecuación VI}$$

$$c = \frac{y}{x} \quad \text{Ecuación VII}$$

Sustituyendo en la ecuación IV se obtiene la ecuación VIII:

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{c S_0 \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{S_0 \{1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i\}} \quad \text{Ecuación VIII}$$

Después de un tratamiento matemático, la ecuación VIII puede expresarse como:

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad \text{Ecuación IX}$$

Si se tiene una superficie libre, entonces a la presión de saturación del gas (P_0), un infinito número de capas puede ser adsorbida para lograr que el $V_{ads} = \infty$, se debe cumplir la condición $P = P_0$. Por lo tanto, en la ecuación IX, x debe tomar el valor de 1. Sustituyendo estos valores en la ecuación IX y linealizando dicha expresión se obtiene la ecuación de la isoterma de BET, la cual se presenta en la ecuación X.

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{(C - 1) P}{Vm C P_0} + \frac{1}{Vm C}$$

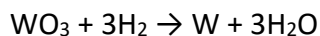
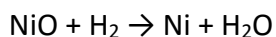
Ecuación X

ANEXO C

Consumo de hidrógeno teórico

Para realizar el cálculo de consumo de hidrógeno teórico, se toma en cuenta la composición experimental (obtenida en la técnica de microscopía electrónica de barrido) de los catalizadores. Como ejemplo se muestra cómo se calculó el consumo de H_2 para el catalizador de NiW/ γ - Al_2O_3 .

Para este catalizador, los resultados de composición para NiO y WO_3 fueron 3.5 % y 19,1 % respectivamente. Se deben tener en cuenta la estequiometría de las siguientes reacciones con el hidrógeno:



Para Ni:

$$0.035 g_{NiO} \left(\frac{1 \text{ mol}_{NiO}}{74.6928 \text{ g}_{NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}_{NiO}}{1 \text{ mol}_{H_2}} \right) \left(\frac{22414 \text{ mL}_{H_2}}{1 \text{ mol}_{H_2}} \right) = 10.5028 \text{ mL}_{H_2}$$

Para W:

$$0.191 \text{ g}_{\text{WO}_3} \left(\frac{1 \text{ mol}_{\text{WO}_3}}{231.77 \text{ g}_{\text{WO}_3}} \right) \left(\frac{3 \text{ mol}_{\text{WO}_3}}{1 \text{ mol}_{\text{H}_2}} \right) \left(\frac{22414 \text{ mL}_{\text{H}_2}}{1 \text{ mol}_{\text{H}_2}} \right) = 55.4136 \text{ mL}_{\text{H}_2}$$

Entonces el consumo total para el catalizador de NiW/ γ -Al₂O₃:

$$\begin{aligned} \text{Consumo total} &= \text{Consumo de NiO} + \text{Consumo de WO}_3 \\ &= 10.5028 \text{ mL}_{\text{H}_2} + 55.4136 \text{ mL}_{\text{H}_2} = 65.9164 \text{ mL}_{\text{H}_2} \end{aligned}$$

ANEXO D

Cálculo de la energía de borde (E_g)

Para calcular la energía de borde es necesario el uso de una gráfica que se construye a partir de los datos obtenidos en DRS UV-Vis.

Como ejemplo de cálculo se utilizan los datos obtenidos para NiW/Ti-SBA-15. En la figura 7.1 se muestra el espectro de DRS UV-Vis del catalizador NiW/Ti-SBA-15, a partir de los datos con los que se obtuvo está gráfica y de las ecuaciones a y b que se muestran a continuación. Se construyó una gráfica que relaciona la energía con los datos experimentales que se obtuvieron mediante DRS UV-Vis.

$$E = h * \nu \quad \text{Ecuación } a$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ecuación } b$$

Donde:

h = constante de Plank [4.1357×10^{-15} eV·s]

c = velocidad de la luz [3×10^{17} nm/s]

λ = longitud de onda [nm]

ν = frecuencia (s^{-1})

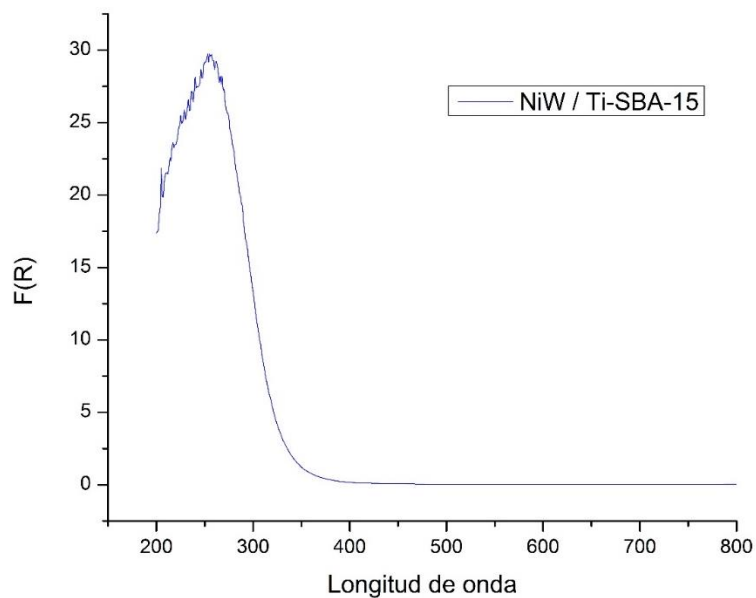


Figura 7.1. Espectro de DRS UV-Vis de NiW/Ti-SBA-15

En la figura 7.2 se trazó una línea tangente a los datos tratando de ocupar la mayor cantidad de puntos del espectro, al intersecar el eje x se obtuvo el valor de la energía de borde (E_g).

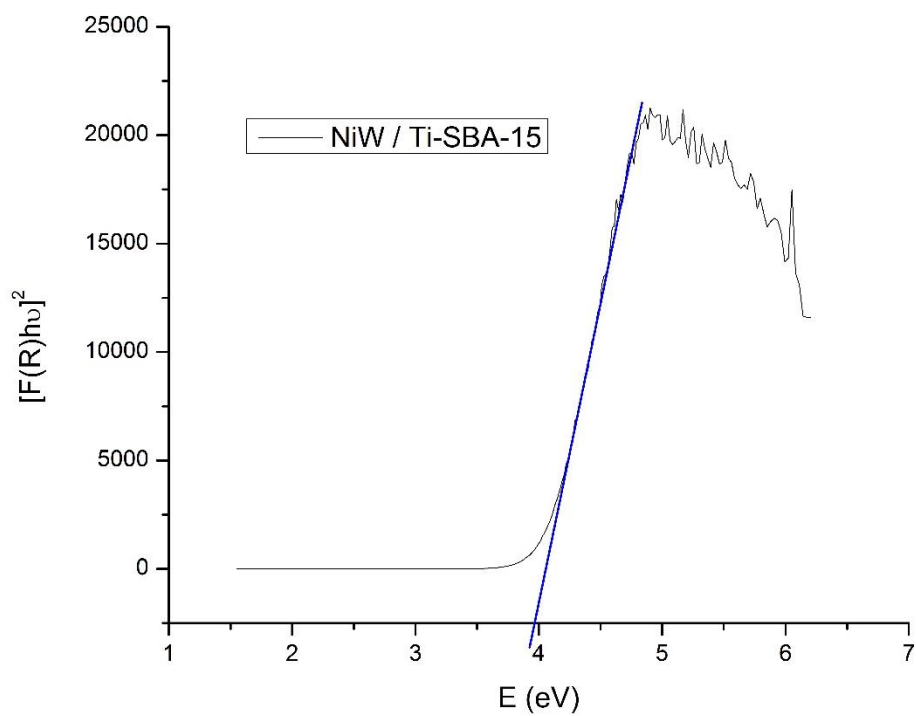


Figura 7.2. Gráfica que relaciona a energía con los datos obtenidos en DRS UV-Vis para NiW/Ti-SBA-15

Se puede observar que la línea cubre la mayor cantidad posible de datos del espectro, y el valor en el cual se interseca en el eje X para este catalizador es de aproximadamente de 3.97 eV, que es la energía de borde calculada. Todos los demás catalizadores tuvieron el mismo tratamiento para obtener la energía de borde.

ANEXO E

Cálculo de las constantes de velocidad

El cálculo de las constantes de rapidez de reacción fue llevado a cabo por el método de velocidades iniciales que se muestran en este anexo.

Se utilizó la forma integral de la ecuación de rapidez para una reacción de primer orden.

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = kt$$

Esta ecuación se puede expresar en términos de la conversión del DBT y del 4,6-DMDBT, sabiendo que $C_A = C_{A_0} (1-x)$.

$$-\ln(1-x) = kt$$

Como ejemplo se muestran los datos obtenidos para la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT con el catalizador NiW/Zr-SBA-15, para todos los catalizadores incluyendo éste, se calculó la constante de velocidad utilizando las primeras 5 h de reacción. En la figura 7.3 la pendiente es igual al valor del coeficiente de rapidez sin normalizar.

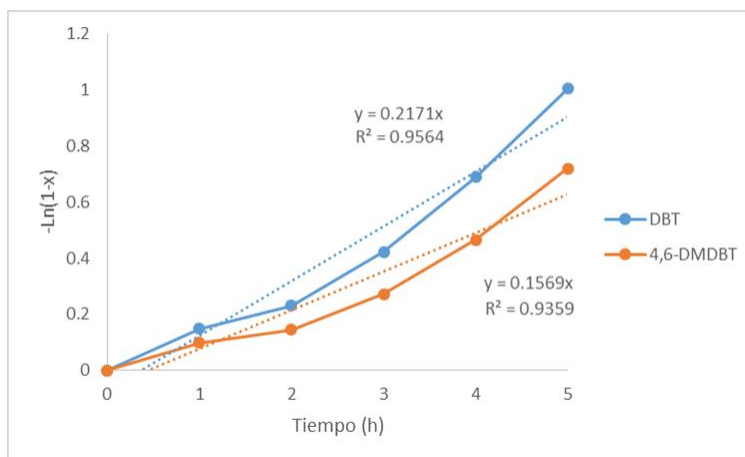


Figura 7.3. Gráfica para el cálculo de las constantes de rapidez para el catalizador NiW/Zr-SBA-15

Se calculó la constante de rapidez cuyas unidades son 1/h. Debido a que la reacción de HDS es heterogénea se consideran las condiciones de la reacción, donde fueron utilizados 40 mL de hexadecano y 0.15 g de catalizador, por lo que el factor de normalización es igual a 0.2667 L/g_{cat}.

Para el DBT, la constante de rapidez k_{DBT} sin normalizar es 0.2171 [1/h] y para 4,6-DMDBT la constante $k_{4,6\text{-DMDBT}}$ es 0.1569 [1/h]. Una vez normalizados los valores de las constantes de rapidez respectivamente para DBT y 4,6-DMDBT fueron de 0.058 [L/h g_{cat}] y 0.042 [L/h g_{cat}]. Estos valores se acostumbra reportarlos en L/s g_{cat}, por lo que haciendo la conversión el valor definitivo de constantes de rapidez con las unidades anteriormente mencionadas para DBT y 4,6-DMDBT es de 16.08×10^6 L/s g_{cat} y 11.62×10^6 L/s g_{cat}.

Este procedimiento se utilizó de igual manera con los resultados de conversión de cada reacción llevada a cabo en este trabajo.

8. Bibliografía

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Lvovsky. *Environment Department Papers*. Paper No. 78. Octubre 2000.
- [2] M. L McKinney and R. M. Schoch, *Environmental Science, Systems and Solutions*. Third edition, University of Tennessee, Knoxville, USA, 2003.
- [3] Ballester Ferran, *Rev Esp Salud Pública* (marzo-abril 2005); Vol.79; p. 159.
- [4] M. A. López. *Nanocatalizadores a base de sulfuros de metales de transición soportados sobre sílices mesoporosas para reacciones de HDS*. (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México (2014).
- [5] D. G. Valencia. *Síntesis, caracterización y evaluación de hidrodesulfuración profunda de catalizadores heterogéneos NiMo/SBA-15 modificados con ácido cítrico*. (Tesis doctoral). Universidad Nacional Autónoma de México (2012).
- [6] S. Shafiee, E. Topal. *Energy Policy*. Vol. 37 (2009), p. 181.
- [7] *Normas oficiales mexicanas*. SEMARNAT (www.semarnat.gob.mx). NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005 (<http://www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas/nom-fuentesfijas>).
- [8] J. G. Speight, B. Özüm. *Petroleum refining processes*. Editorial Marcel Dekker, 1a edición. Nueva York (2002).
- [9] *Estudio de evaluación socioeconómica del proyecto integral de calidad de combustibles: Reducción de azufre en gasolinas y diesel*. SEMARNAT, Instituto Nacional de Ecología y PEMEX Refinación. Junio 2006.
- (http://www.inecc.gob.mx/descargas/calaires/azufre_comb_est_costo_bene_2006.pdf).
- [10] S. Meana. *PEMEX “apaga” un tercio de su capacidad de refinación de crudo*. *Economía*. El Financiero. 18 de febrero del 2015. México.
- [11] O. A. Martínez. *Modernización del sistema de control de una planta piloto de hidrotratamiento de gasóleo ligero primario*. (Tesis de licenciatura). Facultad de Estudios Superiores Aragón. Universidad Nacional Autónoma de México (2013).
- [12] F. Vargas. *Optimización de una planta de hidrotratamiento de gasóleo ligero*, CAIP, (2001).
- [13] R. Salcedo. *Materiales avanzados*, Vol. 2, (2004).

- [14] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A*, Vol. 189 (1999) p. 205.
- [15] M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.*, Vol. 149 (1994) p. 414.
- [16] B. J. Bej, S. K. Maity, U. T. Turaga. *Energy & Fuels*, Vol. 18 (2004) p.1227.
- [17] T. A. Pecoraro, R. R Chianelli. *J.Catal.*, 67 (1981) p. 430.
- [18] H. Toulhoat, P. Raybaud, S. Kastelan, G. Kresse, J. Hafner. *Catal. Today*, Vol. 50 (1990) p. 629.
- [19] R. Oviedo-Roa, J. M. Martínez-Madagán, F. Illas. *J. Phys. Chem. B*, Vol 110. (2006) p. 7951.
- [20] H. Shimada, *Catal. Today*. Vol. 86 (2003) p. 17.
- [21] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massot, *Hydrotreating catalysis. Science and technology* 1ª edición. Springer-Verlag, 1996.
- [22] J. M. J. G. Lipsch, G. C. A. Schuit, *J. Catal.*, Vol. 15 (1969) p. 163.
- [23] P. Ratnasamy, S. Sivasanker, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, Vol. 22 (1980) p. 401.
- [24] N. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, Vol. 84 (1983) p. 386.
- [25] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, H. Topsøe, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) p. 2245.
- [26] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, J. R. Bernard, *Appl. Catal. A*, Vol. 217 (2001) p. 173.
- [27] A. M. V. Cavaleiro et al. *J. Mol. Catal. A. Chem.* Vol. 144 (1999), p. 461.
- [28] Y. R. Guo, Q. J. Pan, Y. D. Wei, Z. H. Li, *J. Catal.*, Vol. 154 (1995) p. 137.
- [29] S. H. Wang, S. A. Jansen, D. J. Singh, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 154 (1995) p. 137.
- [30] A. J. Bridgeman, G. Cavigliasso, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 107 (2003) p. 6613.
- [31] Y. R. Guo, Q. J. Pan, Y. D. Wei, Z. H. Li. X. Li., *J. Mol. Struct. (Theochem)* Vol. 606 (2004) p. 55.
- [32] I. V. Kozhenikov, *Chem. Rev.*, Vol. 98 (1998) p. 171.

- [33] V. Sazo, C. Lopez, M. Goldwasser, J. Feliu, P. Pérez. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. Julio/Septiembre, 2012.
- [34] M. Breysse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat, *Catal. Today*, Vol. 130 (2008) p. 3.
- [35] D. Zhao, Q. Hou, J Feng, B. F. Chmelka y G. D. Stucky. *J. Am. Chem Soc.* Vol. 120 (1998), p. 6024.
- [36] Petr Ptáček (2014). *Processes during Thermal Treatment, Strontium Aluminate - Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications*, Associate Prof. Petr Ptáček (Ed.), InTech. Disponible en World Web Wide: <http://www.intechopen.com/books/strontium-aluminate-cement-fundamentals-manufacturing-hydration-setting-behaviour-and-applications/processes-during-thermal-treatment>
- [37] V. Valtchev, S. Mintova, M. Tsapatsis. *Ordered porous solid. Recent Advances and prospects*. Elsevier, 1ª edición. Reino Unido, 2009.
- [38] L. Y. Lizama y T.E. Klimova. *J. Catal.*, Vol. 149, (1994), p. 414.
- [39] G. Q. Lu, X. S. Zhao. *Nanoporous Materials. Science and Engineering*. Imperial College Press, 1ª edición. Reino Unido, 2004.
- [40] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 62, (1940) p. 1723.
- [41] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Cat. Today*. Vol. 41 (1998) p. 207.
- [42] S. Braunauer. P. H. Emmet y E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 60 (1938), p. 309.
- [43] A. Escobedo, E. Sánchez, U. Pal., *Rev. Mex. Fis.*, Vol. 53 (2007) p. 18.
- [44] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5ta edición, editorial Mc. Graw Hill, España, 2001.
- [45] A. Ponce, *Gaceta CyT México*, Año 5 No. 54 (2012).

- [46] J. J. Bozzola, L. D. Rusell, *Electron Microscopy Principles and Techniques for Biologist*, 2ed Jones and Barlett Publishers. U.SA. (1999).
- [47] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemeniewska. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 57, (1985) No. 4, p. 603.
- [48] S. Y. Chan, J. F. Lee, S. Chang. *J. Catal.* Vol. 270 (2010) p. 196.
- [49] V. Logie, G. Maire, D. Michel y J. L. Vignest. *J. Catal.*, Vol. 188 (1999), p. 90.
- [50] R. S. Weber. *J. Catal.* Vol. 151 (1995) p. 470.