

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**  
**División de Estudios de Posgrado e Investigación**  
**Maestría en Ciencias en Ingeniería Química**



**TESIS**

**EFECTO DE LA RELACIÓN ZR/SI EN CATALIZADORES NIMO / ZR-SBA15  
PREPARADOS POR MÉTODO CONVENCIONAL**

**Que para obtener el Grado de  
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

**Presenta  
QSCQ Lucero Imelda Ledesma Fosados  
G08070491**

**Director de Tesis  
DRA. REBECA SILVA RODRIGO**

**Co-Director de Tesis  
DR. ALFREDO GUEVARA LARA**



**SEP**  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MEXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tams., a **28 de Marzo de 2019**

OFICIO No.: U1.092/19  
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN  
DE TESIS

Q.S.C.Q. LUCERO IMELDA LEDESMA FOSADOS  
No. DE CONTROL G08070491  
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"EFECTO DE LA RELACIÓN Zr/Si EN CATALIZADORES NiMo/Zr-SBA15 PREPARADOS POR MÉTODO CONVENCIONAL"**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA.	REBECA SILVA RODRIGO
SECRETARIO:	DR.	ALFREDO GUEVARA LARA
VOCAL:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SUPLENTE:	DR.	SERGIO ROBLES ANDRADE
DIRECTORA DE TESIS :	DRA.	REBECA SILVA RODRIGO
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR.	ALFREDO GUEVARA LARA

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

Excelencia en Educación Tecnológica  
"Por mi patria y por mi bien"

**DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

c.c.p.- Archivo  
Minuta



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
TECNOLÓGICO NACIONAL  
DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

JAMB 'MIAQ 'mdcoa'



Av. 1ª de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, e-mail: dir01\_cdadero@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.cdadero.tecnm.mx

*A Dias.....*



## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría con número: 608374

A la Dra. Rebeca Silva Rodrigo por compartir su gran experiencia, por el apoyo y dedicación para llevar a cabo este proyecto.

Al Proyecto de investigación “Desarrollo de materiales catalíticos con aplicación en procesos de hidrodesulfuración” con clave 5993.16-P con financiamiento del TecNM.

Al Dr. Alfredo Guevara Lara de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por el apoyo prestado para este proyecto.

Al Dr. Benjamín Portales Martínez y Dra. Amelia Olivas por su colaboración con los análisis de Difracción de Rayos X.

Dr. Juan Navarrete Bolaños del Instituto Mexicano del Petróleo por los resultados de FTIR con adsorción de piridina.

Al Dr. José Luis Rivera Armenta por su colaboración con los análisis termo gravimétrico de los soportes, realizados en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica campus 3.

Al Dr. David Macías por su colaboración con la microscopia electrónica de barrido de los soportes y catalizadores, realizados en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica campus 3.

Al Dr. José Aarón Melo Banda y al Dr. Sergio Robles Andrade, por sus valiosos comentarios y observaciones en la elaboración de esta tesis.

A mis compañeros Mónica Fabiola Briones Baez, Armando Balboa Palomino y MCIQ Diego Alejandro García Ramos por su colaboración y apoyo técnico durante la elaboración de este trabajo.

---

Y en especial agradezco a mi familia y a mi esposo Josafat Zetina por todo el apoyo y paciencia durante este trayecto.

## Índice General

Índice General.....	I
Índice de Figuras.....	IV
Índice de Tablas.....	VII
Nomenclatura.....	VIII
Resumen.....	XIII
Abstract.....	XVI
Introducción.....	XIX
Planteamiento del problema.....	XXI
Justificación.....	XXII
Hipótesis.....	XXII
Objetivo general.....	XXII
Objetivos específicos.....	XXIII
CAPITULO 1 GENERALIDADES.....	- 1 -
1.1 La energía y el consumo.....	- 1 -
1.2 Componentes químicos del petróleo crudo.....	- 2 -
1.3 Hidrotratamiento (HDT).....	- 6 -
1.4 Hidrodesulfuración (HDS).....	- 10 -
1.4.1 Rutas del proceso de HDS.....	- 13 -
1.5 Catalizadores en Hidrodesulfuración.....	- 14 -
1.5.1 Catalizadores convencionales.....	- 14 -
1.5.2 Diseño de catalizador y mejora.....	- 14 -
1.5.3 Estructura de los catalizadores para hidrotratamiento.....	- 17 -
1.5.4 Mecanismos de reacción HDS.....	- 23 -
1.5.5 Promotores.....	- 24 -
1.5.6 Soporte.....	- 24 -
1.5.7 Desactivación.....	- 26 -
1.5.8 Avances en la mejora del soporte del catalizador de HDT.....	- 27 -
1.6 SBA15.....	- 29 -

1.6.1 Síntesis del SBA15.....	- 30 -
1.7 Zr-SBA15 como soporte para catalizadores en HDT .....	- 32 -
1.7.1 Métodos de síntesis del Zr-SBA15.....	- 32 -
1.8 EDTA como aditivo para catalizadores de HDT .....	- 35 -
1.8.1 Método de síntesis Catalizador-EDTA .....	- 37 -
 CAPITULO 2 ANTECEDENTES .....	 - 38 -
 CAPITULO 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	 - 40 -
3.1 Síntesis del soporte SBA15.....	- 41 -
3.2 Síntesis del soporte Zr-SBA15 .....	- 42 -
3.3 Impregnación de las fases activas NiMo en los soportes.....	- 45 -
3.4 Técnicas de caracterización .....	- 48 -
3.4.1 Análisis térmicos .....	- 48 -
3.4.1.1 Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA) .....	- 48 -
3.4.2 Propiedades estructurales .....	- 49 -
3.4.2.1 Difracción de Rayos X .....	- 49 -
3.4.3 Propiedades texturales y morfológicas.....	- 51 -
3.4.3.1 Fisisorción de nitrógeno .....	- 51 -
3.4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	- 52 -
3.4.4 Compósición química.....	- 52 -
3.4.4.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....	- 52 -
3.4.4.2 Acidez por FTIR con adsorción de piridina .....	- 53 -
 CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSION .....	 - 56 -
4.1 Análisis térmicos (DTA y TGA) .....	- 56 -
4.2 Difracción de rayos X (DRX) .....	- 58 -
4.3 Fisisorción de nitrógeno.....	- 61 -
4.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	- 71 -
4.5 Acidez por adsorción de piridina-FTIR .....	- 74 -
 CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES .....	 - 84 -

Anexo A.....	- 86 -
Anexo B.....	- 88 -
Anexo C.....	- 90 -
Referencias.....	- 92 -

## Índice de Figuras

Número	Descripción	Página
1.1	Consumo de energía primaria, de CO <sub>2</sub> y población mundial. ....	- 1 -
1.2	Consumo mundial de energía. ....	- 2 -
1.3	Ejemplos de parafinas lineales y ramificadas. ....	- 3 -
1.4	Ejemplos de olefinas. ....	- 4 -
1.5	Ejemplos de compuestos aromáticos. ....	- 4 -
1.6	Ejemplos de naftenos. ....	- 5 -
1.7	Esquema general de una unidad de hidrotatamiento en una refinería. ....	- 8 -
1.8	Reactividad de los compuestos de azufre en la hidrodeshulfuración. ....	- 12 -
1.9	Rutas de hidrodeshulfuración del DBT. ....	- 13 -
1.10	Conceptos del diseño del catalizador. ....	- 15 -
1.11	Representación esquemática del modelo de la monocapa. ....	- 18 -
1.12	Modelo de intercalación indicando las posiciones de los iones de Co. ....	- 19 -
1.13	Modelo de sinergia por contacto. ....	- 19 -
1.14	Diferentes fases presentes en el catalizador Co(Ni)-Mo-S. ....	- 20 -
1.15	Estructuras Co(Ni)-Mo-S I y II. ....	- 21 -
1.16	Diferencias entre sitios "rim" y sitios "edge" para partículas de MoS <sub>2</sub> apiladas y no apiladas. ....	- 22 -
1.17	Mecanismos de HDS del tiofeno por catalizador sulfuro metálico. ....	- 23 -
1.18	Esquema general del mecanismo de la preparación del SBA15. ....	- 31 -
1.19	Interacción de los grupos OH superficiales del SBA15 con el EDTA, donde los (a) representan los grupos hidroxilos superficiales del SBA15 y los (B) representan el ácido etilendiaminotetraacético, EDTA. ....	- 37 -
3.1	Metodología general de síntesis y caracterización. ....	- 40 -
3.2	Síntesis del soporte Santa Bárbara Amorfa (SBA15). ....	- 42 -
3.3	Síntesis del soporte Zr-SBA15. ....	- 44 -
3.4	Impregnación de Ni y Mo en los soportes de Zr-SBA15. ....	- 46 -
3.5	Técnicas analíticas para la caracterización de catalizadores. ....	- 48 -

4.1 Análisis termogravimétrico de los soportes SBA15, SZ02 y SZ04, respectivamente. b) Curva DTG, velocidad de la variación de la masa de los soportes SBA15, SZ02, y SZ04 .....	- 56 -
4.2 Difractograma a ángulo bajo del SBA15.....	- 58 -
4.3 Difractograma de los soportes SBA15, SZ02 y SZ04, a ángulo amplio .....	- 59 -
4.4 Difractogramas del soporte SZ02 impregnados con Ni, Mo y EDTA. ....	- 60 -
4.5 Difractogramas del soporte SZ04 impregnados con Ni, Mo y EDTA. ....	- 61 -
4.6 Isotermas de los soportes SBA15, SZ02 y SZ04.....	- 63 -
4.7 Distribución de poros de los soportes SBA15, SZ02 y SZ04.....	- 63 -
4.8 Isoterma de los catalizadores NiSZ02, MoSZ02 y NiMoSZ02.....	- 66 -
4.9 Distribución de poros de los catalizadores NiSZ02, MoSZ02 y NiMoSZ02. ....	- 66 -
4.10 Isotermas de los catalizadores NiSZ04, MoSZ04 y NiMoSZ04. ....	- 67 -
4.11 Distribución de poros de los catalizadores NiSZ04, MoSZ04 y NiMoSZ04. ....	- 67 -
4.12 Isotermas de los catalizadores NiSZ02E, MoSZ02E y NiMoSZ02E.....	- 69 -
4.13 Distribución de poros de los catalizadores NiSZ02E, MoSZ0E y NiMoSZ02E.....	- 70 -
4.14 Isoterma de los catalizadores MoSZ04E, NiSZ04E y NiMoSZ04E. ....	- 70 -
4.15 Distribución del tamaño de poro de los catalizadores NiSZ04E, MoSZ04E y NiMoSZ04E. ....	- 71 -
4.16 Espectro FTIR de los soportes SBA15, SZ02 y SZ04.....	- 72 -
4.17 FTIR del soporte SZ02 impregnado con Ni y Mo: a) Sin EDTA y b) Con EDTA .....	- 73 -
4.18 FTIR del soporte SZ04 impregnado con Ni y Mo: a) Sin EDTA Y B) Con EDTA.-	- 73 -
4.19 Espectros FTIR de adsorción de piridina para los soportes: SBA15, SZ02 y SZ04, a temperaturas desde 50°C a 400°C. ....	- 57 -
4.20 Imágenes de microscopía electrónica de barrido del SBA15 a: a) 4,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.....	- 78 -
4. 21 Microscopía electrónica de barrido del soporte SZ02: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.....	- 79 -
4.22 Microscopía electrónica de barrido del catalizador NiSZ02: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.....	- 79 -

4.23 Microscopía electrónica de barrido del catalizador NiSZ02E: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.....	- 80 -
4.24 Microscopía electrónica de barrido del catalizador MoSZ02 a: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.....	- 80 -
4.25 Microscopía electrónica de barrido del catalizador MoSZ02E: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.....	- 81 -
4.26 Microscopía electrónica de barrido del catalizador NiMoSZ02 a: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos. ....	- 81 -
4.27 Microscopía electrónica de barrido del catalizador MoSZ04: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.....	- 82 -
4.28 Microscopía electrónica de barrido del catalizador NiMoSZ04 a: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos .....	- 83 -
4.29 Microscopía electrónica de barrido del catalizador NiMoSZ04E a: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos. ....	- 83 -

## Índice de Tablas

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1	Estructura de compuestos de azufre en el petróleo.....	- 5 -
1.2	Reacciones Químicas en una unidad de hidrotratamiento.....	- 9 -
3.1	Soporte SBA15 .....	- 42 -
3.2	Soportes Zr-SBA15 .....	- 44 -
3.3	Catalizadores NiMo/Zr-SBA15 .....	- 47 -
3.4	Bandas infrarrojas de piridina para sólidos ácidos en la región que comprende entre 1400-1700 cm <sup>-1</sup> .....	- 55 -
4.1	Propiedades texturales de los soportes SBA15, SZ02, y SZ04. ....	- 62 -
4.2	Propiedades texturales de los catalizadores impregnados con níquel y molibdeno. .	- 64 -
4.3	Porcentaje de pérdida de área superficial de los soportes. ....	- 65 -
4.4	Propiedades texturales de los catalizadores impregnados con níquel y molibdeno. .	- 68 -
4.5	Porcentaje de pérdida de área superficial de los soportes. ....	- 68 -
4.6	Resumen de bandas características de los soportes impregnados y sin impregnar. ..	- 74 -
4.7	Cantidad de acidez en micromoles de piridina adsorbida por gramo de soporte para la acidez del tipo Brönsted y tipo Lewis para el SBA15.....	- 77 -
4.8	Cantidad de acidez en micromoles de piridina adsorbida por gramo de soporte para la acidez del tipo Brönsted y tipo Lewis para el soporte SZ02. ....	- 77 -
4.9	Cantidad de acidez en micromoles de piridina adsorbida por gramo de soporte para la acidez del tipo Brönsted y tipo Lewis para el soporte SZ04. ....	- 77 -

## Nomenclatura

Abreviatura	Descripción
SO <sub>2</sub>	Bióxido de azufre
NO <sub>x</sub>	Compuestos de óxidos de nitrógeno
ppm	Unidad de concentración, partes por millón
HDT	Proceso de Hidrotratamiento
HDA	Proceso de hidrodesaromatización
HDN	Proceso de hidrodesnitrogenación
HDM	Proceso de hidrodesmetalización
HDO	Proceso de hidrodesoxigenación
HDS	Proceso de hidrodesulfuración
SBA15	Soporte mesoporoso Santa Bárbara Amorfa
M41S	Material mesoporoso serie 41
API	Medida de densidad, American Petroleum Institute
Mbd	Miles de barriles diarios
Mo	Molibdeno
W	Wolframio
Co	Cobalto
Ni	Níquel
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
Si	Sílice
Zr	Circonio
ZrO <sub>2</sub>	Dióxido de circonio

pH	Potencial de Hidrógeno
BET	Brunauer-Emmet-Teller
IR	Espectroscopia infrarroja
IEA	Agencia de Energía Internacional
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
H <sub>2</sub>	Hidrogeno
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico
DDS	Desulfuración directa
C-S	Enlace Carbono-Azufre
BP	Bifenil
HYD	Hidrogenación
TH-DBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
DCH	diciclohexil
Nm	Longitud en nanometro
P	Fosforo
B	Boro
F	Fluor
Cl	Cloro
Pt	Platino
Pd	Paladio
Ru	Rutenio
MoS <sub>2</sub>	Sulfuro de molibdeno

WS <sub>2</sub>	Sulfuro de tungsteno
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina
Al	Aluminio
OH	Grupo hidroxilo
DBT	Dibenzotiofeno
BT	Benzotiofeno
NiO	Óxido de níquel
MoO <sub>3</sub>	Trióxido de molibdeno
CS <sub>2</sub>	Disulfuro de carbono
DMS	Sulfuro de dimetilo
DMDBT	Dimetildibenzotiofeno
Pb	Plomo
Hg	Mercurio
S	Azufre
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
Å	Unidad de medida Angstrom
cc/g	Unidades de mililitro por gramo
TMOS	Tetrametil ortosilicato
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TPOS	Tetrapropil ortosilicato
HCl	Ácido clorhídrico
PPO	Óxido de polipropileno
PEO	Óxido de polietileno

Al	Aluminio
Ti	Titanio
Sn	Estaño
ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	Cloruro de óxido de circonio (IV) octahidratado
SiO <sub>2</sub>	dióxido de silicio
NTA	Ácido nitrilotriacético
CyDTA	Ácido ciclohexanodiaminotetraacético
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
NH <sub>4</sub>	Ion amonio
XRD	Difracción de Rayos X
rpm	Revoluciones por minuto
TGA	Análisis termogravimétrico
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
N <sub>A</sub>	Número de Avogadro
DFT	Teoría fundional de la densidad
TPD	Desorción térmica programada
NMR	Resonancia magnética nuclear
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
λ	Longitud de onda
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Torr	Unidad de presión
DTG	Análisis térmico diferencial

°C	Grados celsius
SAXS	Dispersión de rayos X a ángulo bajo
WAXS	Dispersión de rayos X a ángulo amplio

## Resumen

En este trabajo se desarrolló una serie de catalizadores NiMo soportados en SBA15 modificado con Zr con relaciones molares de Zr/Si=0.02 y Zr/Si=0.04 e impregnados con EDTA, los cuales fueron sintetizados a través del método hidrotérmico.

En la Síntesis de los soportes Zr-SBA15 se utilizó una variación de la relación del % molar de Zr/Si (Zr/Si = 0.02, 0.04) mediante la incorporación del circonio por el método de inserción in situ. Para esta síntesis se empleó Pluronic P123 en HCl; como fuente de silicio el tetraetil ortosilicato y el propóxido de circonio como fuente de Zr, todo disuelto en solución y posterior a un tratamiento hidrotérmico se obtuvieron los soportes SZ02 y SZ04. La impregnación de las fases activas se desarrolló por el método de humedad incipiente de las soluciones de nitrato de níquel y molibdato de amonio con una relación molar Ni/(Ni+Mo)= 0.3, ajustado a un pH 7 con una solución amoniacal y como agente quelante el EDTA (en relación molar Ni: EDTA= 1:1). La concentración de los metales fueron 3% en peso de NiO y 12% en peso de MoO<sub>3</sub>.

La caracterización de los soportes sintetizados SBA15, SZ02, y SZ04, se realizó por fisisorción de nitrógeno, acidez por adsorción de piridina-FTIR, análisis termogravimétrico, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), Difracción de rayos X a ángulo amplio (WAXS) y ángulo bajo (SAXS), y microscopía electrónica de barrido (SEM). Y para la caracterización de los catalizadores se emplearon las técnicas de fisisorción de nitrógeno, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X a ángulo amplio (WAXS) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la fisisorción de nitrógeno se obtuvo un área específica de 925 m<sup>2</sup>/g ± 0.5% para el SBA15, 950 m<sup>2</sup>/g ± 0.5% para el SZ02 mostrando que no hay pérdida de área respecto al SBA15 y el soporte SZ04 mostró un área de 837 m<sup>2</sup>/g ± 0.5% de área con una pérdida de área de aproximadamente del 9.5% respecto al SBA15, reflejando una disminución debido a la inserción del circonio en el soporte SBA15. En los catalizadores hubo una gran disminución del área superficial variando entre el 30-65% de pérdida respecto a sus soportes SZ02 y SZ04; el volumen de poro también exhibe una disminución a causa de la impregnación de Ni y Mo; y en el diámetro de poro no se observan diferencias significativas

entre los soportes y catalizadores. En cuanto a los catalizadores con EDTA muestran área superficial, volumen y diámetro de poro similar a los catalizadores sin EDTA, lo que asegura que no hay cambio morfológico importante en los catalizadores. Para el SBA15, los soportes SZ02 y SZ04, así como los catalizadores NiMo con y sin EDTA, todos presentan isoterma del tipo IV, con una histéresis característica del tipo H1, propio de materiales mesoporosos ordenados y la distribución del tamaño de poro es del tipo bimodal atribuido a diferentes tipos de poros.

En acidez por adsorción de piridina se mostró un aumento de la acidez tipo Lewis ( $1445\text{ cm}^{-1}$ ) al aumentar la concentración del Zr, presentando una banda más alta el soporte SZ04; asimismo ambos soportes SZ02 y SZ04 tuvieron una disminución de los sitios ácidos del tipo Brønsted respecto al SBA15; sin embargo, la acidez superficial total que se refiere a la suma de los diferentes sitios ácidos, aumentó con la adición de circonio, a saber, el SZ04 mostró mayor acidez total que el soporte SZ02 y que el SBA15, esta acidez permite el incremento de la actividad de los catalizadores hacia las reacciones generales de HDT como la HDS y la HDA. Adicionalmente, los soportes modificados con circonio muestran acidez después de los  $300^{\circ}\text{C}$ , lo cual beneficia a los catalizadores ya que las reacciones de HDS se realizan a esta temperatura.

En el análisis termogravimétrico, se exhibe una pérdida de peso aguda y en un solo paso para el SBA15, SZ02 y SZ04 del 55%, 55% y 52% respectivamente a temperaturas entre  $278^{\circ}\text{C}$  y  $670^{\circ}\text{C}$ . En el DTG se obtuvieron temperaturas máximas de descomposición a  $343^{\circ}\text{C}$  y  $324^{\circ}\text{C}$  para el SZ02 y el SZ04, respectivamente y el SBA15 obtuvo una temperatura máxima de descomposición a los  $360^{\circ}\text{C}$ . Los resultados obtenidos en este análisis muestran que la temperatura de calcinación usada para obtener el soporte ( $550^{\circ}$ ) es adecuada ya que permite la formación de la estructura del soporte y no provoca daños.

En espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), para el SBA15 aparecen bandas a los  $1080\text{ cm}^{-1}$  y bandas débiles a  $800$  y  $960\text{ cm}^{-1}$ , dado a la tensión asimétrica y simétrica del Si-O-Si respectivamente, a los  $468\text{ cm}^{-1}$  por el balanceo del enlace Si-O-Si, a los  $2300\text{ cm}^{-1}$  por el grupo Si-H, y la banda obtenida entre  $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$  es característico de la tensión del O-H del agua absorbida y a  $1630\text{ cm}^{-1}$  por la flexión y vibración del agua. Estas mismas bandas también son observadas para los soportes, y los catalizadores NiMo

con y sin EDTA, a excepción que la banda a  $2300\text{ cm}^{-1}$  desaparece y la banda a  $960\text{ cm}^{-1}$  disminuye de intensidad para estos últimos materiales, que corresponde a la disminución del enlace Si-O-Si y Si-H, debido a la sustitución del Si por el Zr. Los resultados mencionados, son indicativo de que los soportes y catalizadores tienen estructura SBA15, ya que aparecen las señales características de los enlaces Si-O-Si, Si-H y Si-O-Zr, este último indica que el Zr se encuentra formando parte de la matriz de los soportes y catalizadores.

En difracción de rayos X a ángulo bajo, para el SBA15 se aprecia los tres picos característicos en la escala de  $2\theta$  que muestran los planos (100), (110) y (200) a los ángulos  $0.91^\circ$ ,  $1.58^\circ$  y  $1.83^\circ$  respectivamente, e indica una simetría bidimensional hexagonal, y estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría. En la difracción de rayos X a ángulo amplio, tanto como en los soportes SBA15, soportes SZ02, SZ04, y catalizadores NiMo con y sin EDTA, no muestran ninguna difracción solo muestran un solo pico característico entre  $15$  y  $35^\circ$  en la escala  $2\theta$ , que corresponde a las paredes de sílice amorfo, característico de materiales mesoporosos.

En microscopia electrónica de barrido el SBA15 y el SZ02 muestran una morfología similar a cilindros uniformes como fibras, esta misma morfología se observa en los catalizadores NiMo soportados en SZ02 con y sin EDTA, lo cual la adición parece no afectar de manera visible la morfología; sin embargo no ocurre lo mismo con los catalizadores NiMo impregnados en el soporte SZ04, ya que se aprecia que al añadir más concentración de Zr, los cilindros uniformes disminuyen de longitud.

Los catalizadores soportados con el 2% de Zr y el soporte en sí, no muestran cambios significativos teniendo una relación muy estrecha con el SBA15; sin embargo al aumentar la concentración del Zr al 4% muestra una mejora en propiedades texturales, acidez, y morfología.

## Abstract

In this work a series of NiMo catalysts supported on SBA15 modified with Zr with molar ratios of Zr / Si = 0.02 and Zr / Si = 0.04 and impregnated with EDTA, were synthesized through the hydrothermal method.

In the Synthesis of the Zr-SBA15 supports, a variation of the mole% ratio of Zr / Si (Zr / Si = 0.02, 0.04) was used by the incorporation of zirconium by the in situ insertion method. For this synthesis Pluronic P123 was used in HCl, as a source of silicon tetraethyl orthosilicate and zirconium propoxide were used as Zr source, all dissolved in solution and after a hydrothermal treatment the supports SZ02 and SZ04 were obtained. The impregnation of the active phases was developed by the incipient moisture method of the solutions of nickel nitrate and ammonium molybdate with a molar ratio Ni / (Ni + Mo) = 0.3, adjusted to a pH of 7 with an ammoniacal solution and as chelating agent EDTA (in molar ratio Ni: EDTA = 1: 1). The concentration of the metals was 3% by weight of NiO and 12% by weight of MoO<sub>3</sub>.

The characterization of the synthesized supports SBA15, SZ02, and SZ04, were carried out by nitrogen physisorption, surface acidity by adsorption of pyridine-FTIR, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy by Fourier transform (FTIR), X-ray diffraction at an angle wide (WAXS) and low angle (SAXS), and scanning electron microscopy (SEM). And for the characterization of the catalysts, the techniques of nitrogen physisorption, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), wide angle X-ray diffraction (WAXS) and scanning electron microscopy (SEM) were used.

In the physisorption of nitrogen a specific area of 925 m<sup>2</sup> / g ± 0.5% was obtained for the SBA15, 950 m<sup>2</sup> / g ± 0.5% for the SZ02 showing that there is no loss of surface area with respect to the SBA15 and the support SZ04 showed an area of 837 m<sup>2</sup> / g ± 0.5% with an area loss of approximately 9.5% with respect to SBA15, reflecting a decrease due to the insertion of zirconium in the SBA15 support. In the catalysts there was a great decrease of the surface area varying between 30-65% of loss with respect to its supports SZ02 and SZ04; the pore volume also exhibits a decrease due to the impregnation of Ni and Mo; and in the pore diameter no significant differences were observed between the supports and catalysts. For the catalysts with EDTA, they show surface area, volume and pore diameter similar to

the catalysts without EDTA. While for the SBA15, the supports SZ02 and SZ04, as well as the NiMo catalysts with and without EDTA, all present isotherms of type IV, with a characteristic hysteresis of type H1, typical of ordered mesoporous materials and the pore size distribution is of the bimodal type attributed to different types of pores.

In surface acidity by pyridine adsorption, an increase in Lewis-type acidity ( $1445\text{ cm}^{-1}$ ) was shown by increasing the concentration of Zr, with the SZ04 support having a higher band; also both supports SZ02 and SZ04 had a decrease in acid sites of the Brönsted type with respect to SBA15. However, the total surface acidity that refers to the sum of the different acid sites, improved than the addition of zirconium, namely, the SZ04 offers higher total acidity than the SZ02 support and that the SBA15, this acidity allows the the impulse of the activity of the catalysts towards the general reactions of HDT such as HDS and HDA. In addition, the zirconium-modified supports show the acidity after  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , which benefits the catalysts and the HDS reactions are carried out at this temperature.

In the thermogravimetric analysis, an acute and one-step weight loss is exhibited for SBA15, SZ02 and SZ04 of 55%, 55% and 52% respectively, at temperatures between  $278\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In the DTG maximum decomposition temperatures were obtained at  $343\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $324\text{ }^{\circ}\text{C}$  for the SZ02 and SZ04, respectively and the SBA15 obtained a maximum temperature of  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The results obtained in this analysis show that the calcination temperature used to obtain the support ( $550\text{ }^{\circ}$ ) is adequate since it allows the formation of the support structure and does not cause damage.

In Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis, for the SBA15 bands appear at  $1080\text{ cm}^{-1}$  and weak bands at  $800$  and  $960\text{ cm}^{-1}$ , given the asymmetric and symmetric tension of the Si-O-Si respectively, at  $468\text{ cm}^{-1}$  by the rolling of the Si-O-Si bond, at  $2300\text{ cm}^{-1}$  by the Si-H group, and the band obtained between  $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$  is characteristic of the OH tension of the water absorbed and the  $1630\text{ cm}^{-1}$  band by the bending and vibration of water. These same bands are also observed for the supports, and the NiMo catalysts with and without EDTA, except that the band at  $2300\text{ cm}^{-1}$  disappears and the band at  $960\text{ cm}^{-1}$  decreases in intensity for these latter materials which corresponds to the decrease of the bond Si-O-Si and Si-H, due to the substitution of Si by Zr. The mentioned results are indicative that the supports and catalysts have SBA15 structure, since the characteristic signals of the

Si-O-Si, Si-H and Si-O-Zr bonds appear, the latter indicates that the Zr is found forming part of the matrix of supports and catalysts.

In X-ray diffraction at low angle for the SBA15, the three characteristic peaks on the  $2\theta$  scale are shown, which show the planes (100), (110) and (200) at the angles  $0.91^\circ$ ,  $1.58^\circ$  and  $1.83^\circ$  respectively, and indicates a two-dimensional hexagonal symmetry, and hexagonal mesoporous structures of high symmetry. In X-ray diffraction at wide angle, as well as in SBA15 supports, supports SZ02, SZ04, and NiMo catalysts with and without EDTA, do not show any diffraction only show a single characteristic peak between  $15$  and  $35^\circ$  in the scale  $2\theta$ , which corresponds to the amorphous silica walls, characteristic of mesoporous materials.

By scanning electron microscopy, SBA15 and SZ02 show a similar morphology to uniform cylinders as fibers, this same morphology is observed in NiMo catalysts supported on SZ02 with and without EDTA, which addition does not seem to affect the visible morphology; however, the same does not occur with the NiMo catalysts impregnated on the SZ04 support, since it is observed that when adding more Zr concentration, the uniform cylinders decrease in length.

The catalysts supported with 2% Zr and the support itself do not show significant changes having a very close relationship with the SBA15; however, increasing the concentration of Zr to 4% shows an improvement in textural properties, surface acidity, and morphology.

## Introducción

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos en fase líquida, y a su vez, los hidrocarburos están formados por compuestos químicos de carbono, e hidrógeno, combinado de manera compleja con azufre, oxígeno, nitrógeno y metales pesados; además los hidrocarburos pueden estar en fase gaseosa, líquida o sólida. El petróleo crudo es refinado para elaborar diferentes productos, principalmente se obtienen productos como la gasolina, combustibles, y derivados como los plásticos, por lo que el petróleo es una fuente principal del movimiento de la economía a nivel global y como fuente de energía. Sin embargo, para obtener estos productos el hidrocarburo pasa por una serie de procesos de refinación, separando los materiales por sus puntos de ebullición. Dentro de la refinación se requiere eliminar compuestos principalmente como azufre, nitrógeno, y metales pesados, de las gasolinas. El objetivo de eliminar estos compuestos es porque éstos producen contaminación; el azufre se encuentra en la gasolina como en el diésel, y cuando algunos de estos son quemados, se emite como bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) o como partículas de sulfatos, y el nitrógeno en forma de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ); por otra parte el azufre se desea eliminar debido a que impide el uso de tecnologías, como por ejemplo es capaz de inactivar catalizadores o baja la eficiencia de éstos evitando las reacciones catalíticas de interés, que por lo regular es para la eliminación de otros componentes como el dióxido de carbono, metales pesados, etc. Es por eso que en México, la concentración del azufre en las gasolinas o productos del petróleo se regula mediante la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, que indica que las gasolinas deberán contener como máximo 15 ppm en peso de azufre total, aunque en países europeos definieron que deben contener concentraciones ultrabajas menor a 10 ppm en peso máximo.

Si los hidrocarburos sobrepasan por encima de los niveles de las normas, tienen que ser procesados en las plantas endulzadoras donde se elimina el azufre que puede estar asociado o no asociado; este proceso tiene que ser eficiente y económico, puesto que diariamente se trabajan con grandes cantidades de hidrocarburos; tan solo los indicadores de PEMEX (sector petrolero mexicano) indica que en el año 2015 se produjeron de hidrocarburos líquidos 2,267 miles de barriles diarios.

Dentro de los procesos de refinación más importante de los hidrocarburos se encuentra el hidrotreatmento (HDT), que consiste en adicionar hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, y saturar los compuestos aromáticos y remover compuestos como azufre, nitrógeno y metales pesados, presentes en los hidrocarburos, los cuales se les denomina como hidrodesaromatización (HDA), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesulfuración (HDS); dependiendo del heteroátomo que elimine el proceso.

El HDT se lleva a cabo principalmente en la industria por un tratamiento catalítico, por lo que la HDS también se lleva por tratamiento catalítico. En los años 70' los catalizadores comúnmente aplicados en hidrodesulfuración eran derivados de óxidos de cobalto y molibdeno soportados en alúmina, con un máximo de 10-20% de estos metales; aunque, para esos años también se utilizaba el níquel, wolframio, y platino soportados, que eran empleados en la reformación catalítica; posteriormente se produjeron catalizadores con otros metales de transición, como el fierro, y los ya antes mencionados, que tienen mejor efectividad frente a otros elementos; en cuanto a los soportes empleados, la alúmina ha sido la más explotada; sin embargo, también se han realizado estudios con circonia, dióxido de titanio, y para los años 90' se habían preparado materiales sintéticos mesoporosos, como el SBA15 y MCM-41.

La familia M41S (MCM-41, MCM-48 Y MCM-50) su diferencia reside en la estructura de cada uno de ellos, y en 1998 los científicos japoneses sintetizaron el SBA15 a partir de una fuente de silicio, que tiene forma hexagonal igual que el SBA-2, SBA-3, SBA-12, y con estructura cúbica en 2 y 3 dimensiones el SBA-1, SBA-6, y SBA-16. La diferencia de estos materiales mesoporosos sintéticos frente a otros soportes es su estructura altamente ordenada, por lo que esto permite que tengan más resistencia hidrotérmica, elevada superficie específica y alta actividad en la superficie, por lo que se tiene mayor control en el proceso de adsorción.

Y a pesar del desarrollo de nuevos catalizadores muy prometedores, se han encontrado resultados poco efectivos, estos no son efectivos en crudos pesados y residuos de destilación, además de ser susceptibles a la degradación térmica, química o mecánica, envenenamiento por adsorción fuerte sobre los sitios activos e incrustación de metales y carbón en concentraciones altas, y por lo general, la actividad de un catalizador disminuye con el

tiempo, y por lo tanto la vida del mismo suele ser una consideración económica muy importante.

En este proyecto se prepararon una serie de catalizadores NiMo soportados en SBA15 modificado con circonio, variando la relación de % molar de Zr/Si ( $Zr/Si = 0.02$  y  $0.04$ ) mediante la incorporación del circonio por el método de inserción in situ utilizando EDTA como agente quelante, con la finalidad de mejorar la estabilidad térmica, la acidez y la dispersión de las fases activas en los catalizadores, para la aplicación en procesos de hidrodesulfuración.

### **Planteamiento del problema**

El crudo mexicano se clasifica en cuatro tipos: el Maya, Altamira, Istmo y Olmeca, de estos cuatro, el crudo pesado corresponde al crudo Maya y Altamira, y que de acuerdo a PEMEX tienen una gravedad API de 21-22, y 15-16.5, respectivamente, y un porcentaje en peso de 3.4%, y 5.5-6% de azufre, también respectivamente. En comparación al Istmo, que es un crudo mediano y tiene una gravedad API de 32-33, con un porcentaje en peso de azufre de 1.8% y el crudo Olmeca, que es el crudo mexicano más ligero, que tiene una gravedad API de 38-39 y con un porcentaje en peso de azufre de 0.73-0.95%. Se observa que para hidrocarburos pesados el porcentaje de azufre está contenido en cantidades más elevadas, además también aumentan las cantidades de metales y asfaltenos, difíciles de refinar y con bajos rendimientos de destilados. Debido a la disminución de los crudos ligeros y medianos, México debe emplear los crudos pesados, que se encuentran en mayor abundancia en el territorio; tan solo y de acuerdo a las estadísticas de PEMEX, en el 2016 se produjeron 2,154 miles de barriles diarios (Mbd) de hidrocarburos líquidos, del cual 266 Mbd son de crudo superligero, 785 Mbd de crudo ligero y 1,103 Mbd de crudo pesado que representa el 51.2% de la producción total de hidrocarburos líquidos.

Debido a las normas ambientales, al costo elevado de la refinación del crudo pesado, y al requerimiento de calidad del crudo para evitar envenenamiento de otros catalizadores durante otros proceso, se requieren catalizadores más efectivos en crudos pesados y residuos de destilación, no susceptibles a la degradación térmica, química o mecánica, con una actividad

catalítica alta y tiempo de vida larga, mayor área específica, y mayor resistencia al envenenamiento y sinterización.

### **Justificación**

Debido a la gran cantidad de hidrocarburo pesado que posee México, y las altas concentraciones de azufre que contienen estos, sumado a las normatividades ambientales que exigen concentraciones de azufre bajas en los hidrocarburos, es necesario encontrar un catalizador que además cumpla con ciertas características que ayude a ser más eficientes en la hidrodesulfuración y a reducir costos en los procesos mediante la modificación de los catalizadores, por ejemplo modificando el soporte, la fase activa, o la morfología. El SBA15 es un soporte mesoporoso con estructura altamente ordenada, por lo que parece ser un material que puede dar ventajas a los catalizadores, y se han hallado estudios que a través de la modificación de este desarrolla ciertas características para la reacción deseada, como por ejemplo, se utilizan normalmente catalizadores como los metales de transición del grupo VI, como el Mo, y W; y como promotores los elementos del grupo VIII como el Co y el Ni. En otros trabajos han encontrado que la adición de la circonia mejora la dispersión de la fase activa y aumenta la actividad catalítica. Así como la adición de agentes quelantes, como por ejemplo el EDTA ayuda a la doble impregnación y mejora la dispersión de los metales en la superficie del soporte.

### **Hipótesis**

El SBA15 impregnado con circonia, así como el uso del EDTA, mejorará la dispersión de los metales en la fase activa, y por el alto orden en la estructura del SBA15 podría mejorar las características texturales y químicas de los catalizadores.

### **Objetivo general**

Desarrollar una serie de catalizadores NiMo/Zr-SBA15 variando la relación de % molar de Zr/Si ( $Zr/Si = 0.02, 0.04$ ) mediante la incorporación del circonio por el método de inserción in situ utilizando EDTA como agente quelante para su aplicación en procesos de hidrodesulfuración.

### **Objetivos específicos**

- Preparar SBA15 y ZrO<sub>2</sub> de referencia.
- Obtener Zr-SBA15 por el método convencional.
- Impregnar a pH 7 los metales Ni y Mo en los soportes Zr-SBA15 con y sin EDTA.
- Caracterizar propiedades estructurales y químicas de los catalizadores obtenidos, usando técnicas como fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X, espectroscopia IR, acidez superficial por adsorción de piridina, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión y análisis termogravimétrico.

# CAPITULO 1

## GENERALIDADES

### 1.1 La energía y el consumo

Como consecuencia del crecimiento rápido de la población y la economía en el mundo también ha aumentado la demanda de energía e incluso el consumo de energía primaria está creciendo a un ritmo mayor que la población, tal y como se muestra en la figura 1.1; lo que ya ha generado preocupación debido a las dificultades de suministro, el agotamiento de recursos primarios no renovables, pero sobre todo el fuerte impacto ambiental que esto está provocando como el agotamiento de la capa de ozono, calentamiento global, y cambio climático debido a las emisiones de gases de efecto invernadero. Instituciones como la Agencia Internacional de Energía ha recopilado datos alarmantes sobre las tendencias de consumo de energía, durante las dos últimas décadas (1984-2004) la energía primaria ha crecido en un 49% y las emisiones de CO<sub>2</sub> en un 43%, con un promedio anual del 2% y del 1.8% respectivamente [1, 2].

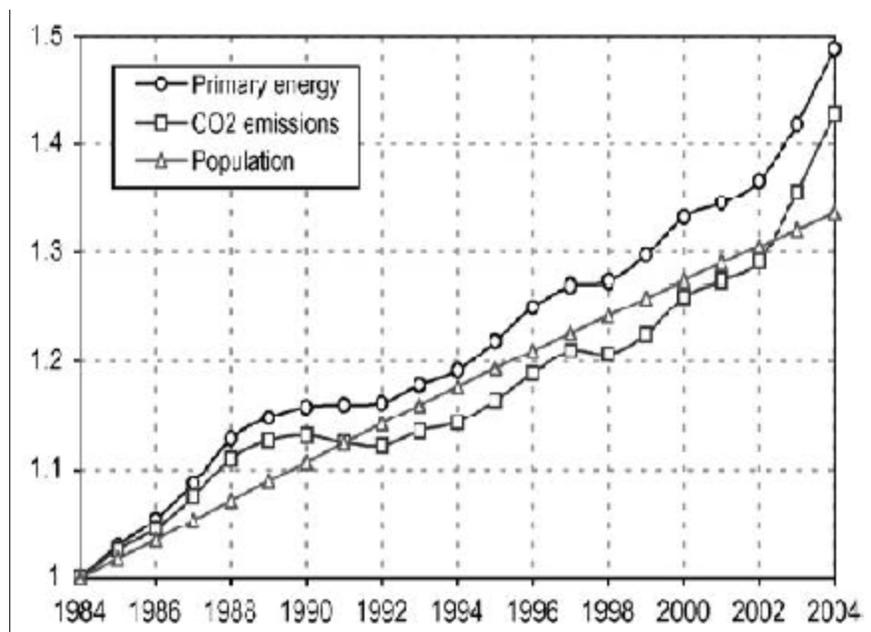


Figura 1.1 Consumo de energía primaria, de CO<sub>2</sub> y población mundial [1].

Las energías del tipo fósil cubren aproximadamente el 90% del consumo de energía primaria en todo el mundo, del cual 40% es petróleo, el 27% de carbón y el 23% es gas natural [3]. Además, las predicciones actuales muestran que el consumo de los principales combustibles tendrá una tendencia creciente, tal y como lo muestra las estadísticas de la Agencia de Energía Internacional (IEA), mostradas en la figura 1.2 [4]; siendo el petróleo la fuente más importante de energía en los siguientes años.

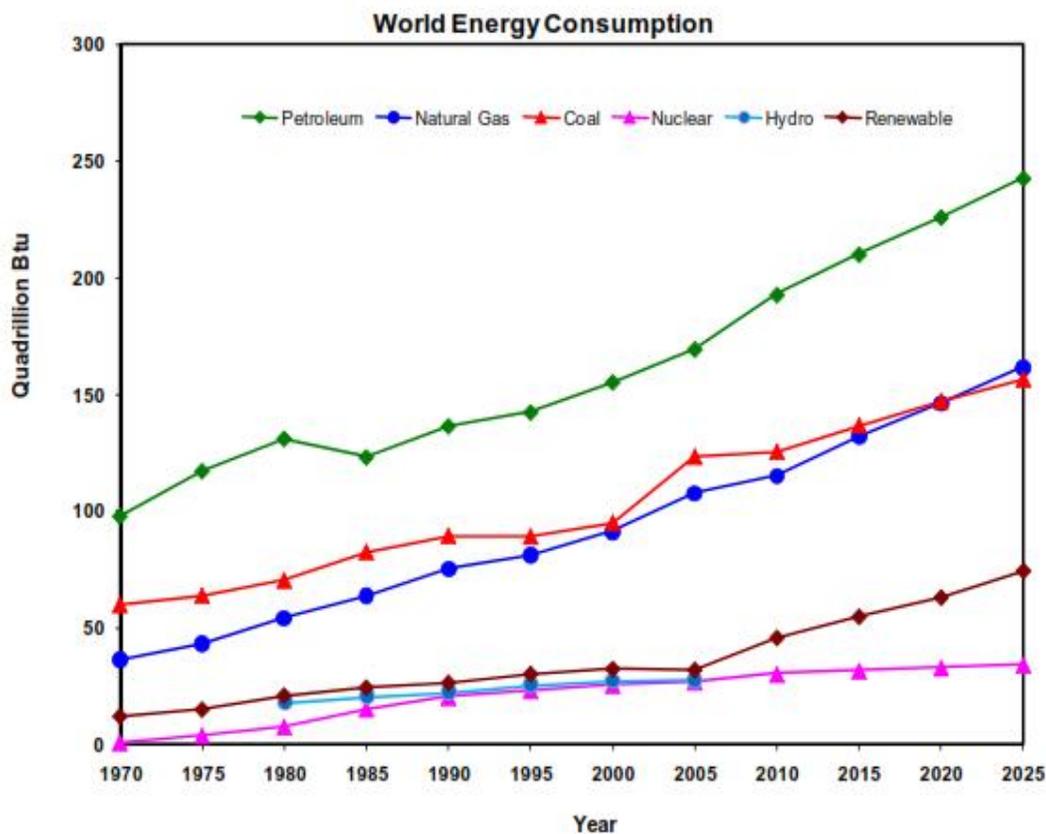


Figura 1.2 Consumo mundial de energía [2].

### 1.2 Componentes químicos del petróleo crudo

Como normalmente se sabe, los componentes del petróleo crudo son hidrocarburos, quiere decir que contienen componentes orgánicos que están compuestos a su vez por átomos de

hidrógeno y carbono; y de manera compleja pero en pequeñas cantidades se pueden encontrar heteroátomos de azufre, nitrógeno, y otros metales pesados tales como níquel, vanadio, etc. La cantidad de estos compuestos y sus características físicas varían de un crudo a otro de acuerdo a su origen geográfico, por lo que cada crudo es único y son mezclas complejas de miles de compuestos. [5]

Existen diferentes clases de hidrocarburos, de acuerdo a los tipos de enlaces y la cantidad de átomos de carbono en la molécula, los cuales se clasifican como: Parafinas, olefinas, aromáticos y naftenos.

Las parafinas están compuestas por cadenas de átomos de carbono, bien rectas (lineales) o ramificadas. El estado físico depende del número de átomos de carbono, las parafinas con menos de cinco átomos de carbono son gases a temperatura normal. Las parafinas entre cinco y quince son líquidos que fluyen a temperatura ambiente y con más de quince átomos de carbono de van haciendo más viscosas, y a medida que sube el número de átomos presentan un aspecto sólido. En la figura 1.3 se muestran ejemplos de parafinas lineales y ramificadas [6].

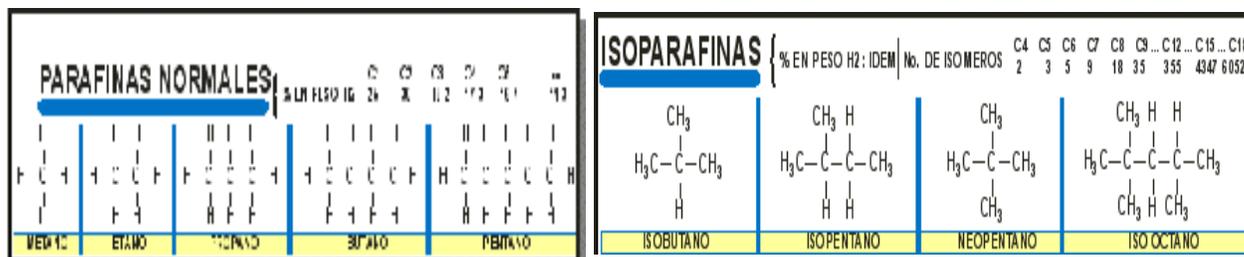


Figura 1.3 Ejemplos de parafinas lineales y ramificadas.

Las olefinas en cambio son aquellas cadenas lineales con enlaces dobles, ejemplos de ellas se muestran en la figura 1.4 [6].

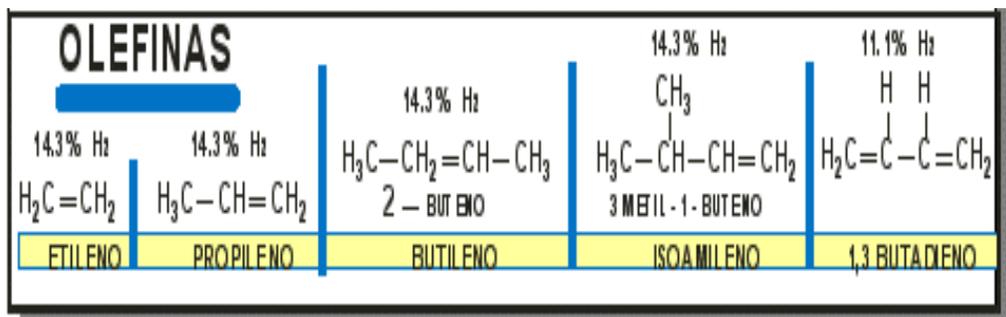


Figura 1.4 Ejemplos de olefinas.

Los aromáticos, tienen una estructura en anillo y contienen dobles enlaces. Derivan del benceno y tienen un aroma característico y son compuestos peligrosos, por ello su uso está regulado y su inclusión en las gasolinas está muy restringido. Los que contienen un peso molecular bajo son volátiles. En la figura 1.5 se muestran ejemplos de compuestos aromáticos.

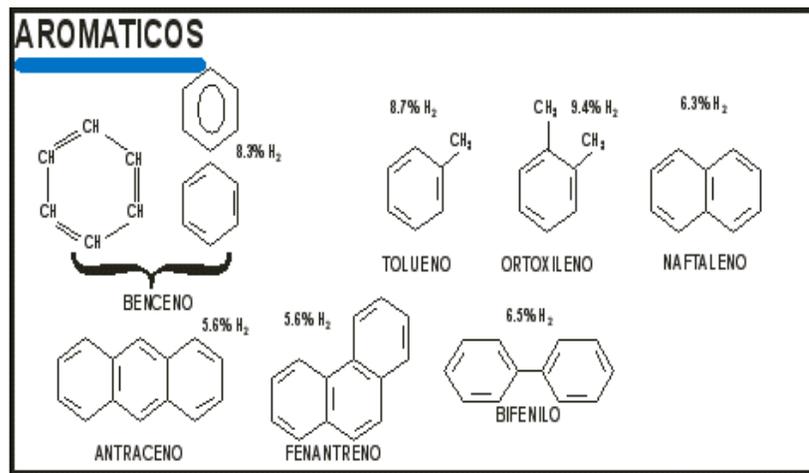


Figura 1.5 Ejemplos de compuestos aromáticos.

Y los naftenos son hidrocarburos cíclicos con enlaces simples, ejemplos de ellos son mostrados en la figura 1.6 <sup>[6]</sup>.

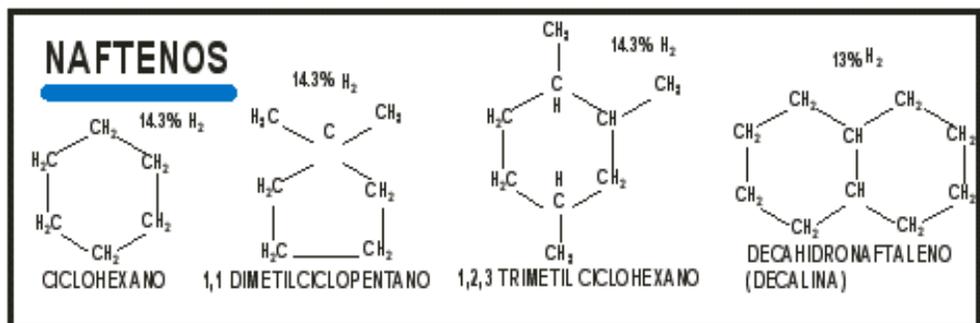


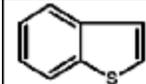
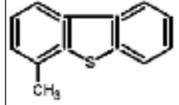
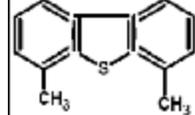
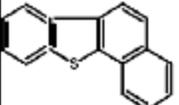
Figura 1.6 Ejemplos de naftenos

En cuanto a los heteroátomos, se encuentran contenidos en mayor concentración en las fracciones de punto de ebullición más alto, hidrocarburos más pesados y en los residuos no volátiles.

Los heteroátomos de azufre son la impureza más abundante en los crudos del petróleo. Por ejemplo, en México los crudos tienen porcentajes en peso de azufre de 0.73-6% <sup>[7]</sup>. Los compuestos de azufre identificados en el petróleo incluyen tioles (mercaptanos), sulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y benzonaftotiofenos. Algunos de los diferentes compuestos son mostrados en la tabla 1.1 <sup>[8]</sup>.

Tabla 1.1 Estructura de compuestos de azufre en el petróleo.

$R-SH$	Mercaptanos
$R-S-R'$	Sulfuros
$R-S-S-R'$	Disulfuros
	Tiofeno
	2-tiltiofeno

	Benzotiofeno
	Dibenzotiofeno
	4-metil-dibenzotiofeno
	4, 6 dimetildibenzotiofeno
	Naftobenzotiofeno

### 1.3 Hidrotratamiento (HDT)

Dentro de la refinación del crudo se requiere eliminar compuestos principalmente como azufre, nitrógeno, metales pesados, etc. de las gasolinas; así como la estabilización de productos incluidas la saturación de oleofinas, diolefinas y aromáticos. El objetivo de eliminar estos compuestos es porque producen contaminación; el azufre se encuentra en la gasolina como en el diésel, y cuando algunos de estos son quemados, se emite como bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) o como partículas de sulfatos, y el nitrógeno en forma de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ); por otra parte el azufre, se desea eliminar debido a que impide el uso de tecnologías, como por ejemplo es capaz de inactivar catalizadores o baja la eficiencia de éstos evitando las reacciones catalíticas de interés, que por lo regular es para la eliminación de otros componentes como el dióxido de carbono, metales pesados, etc. <sup>[9]</sup>.

Por lo que uno de los procesos de refinación más importante de los hidrocarburos es el hidrotratamiento (HDT), que consiste en adicionar hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, y remover compuestos como el azufre, a este proceso se le conoce como hidrodesulfuración (HDS); cuando el objetivo es remover el nitrógeno, el

proceso se llama hidrodeshidrogenación (HDN); para la remoción de metales pesados y oxígeno se le conoce como hidrodeshidrogenación (HDM) e hidrodeshidrogenación (HDO), y a la saturación de compuestos aromáticos presentes en los hidrocarburos se les denomina como hidrodeshidrogenación (HDA). Actualmente el HDT se lleva a cabo principalmente en la industria por un tratamiento catalítico <sup>[10]</sup>. Un ejemplo del diagrama general de una unidad de HDT es mostrado en la figura 1.7. Dentro de las posibles cargas se encuentran naftas, kerosenos, gasoil, gasoil de vacío y productos de cracking catalítico o térmico, lubricantes y parafinas. Además las condiciones de operación varían de acuerdo a la naturaleza del producto a tratar <sup>[11, 12]</sup>.

La característica fundamental de los catalizadores usados en estos procesos es su naturaleza bifuncional, al incorporar un componente de carácter ácido y otro de acción hidrogenante y/o de hidrogenólisis; por ejemplo, la función hidrogenante se obtiene con la presencia del níquel; la combinación de los metales cobalto-molibdeno promueve la hidrogenólisis, y la función ácida la proporciona el soporte, pudiéndose utilizar por ejemplo alúminas activas de alta acidez o alúminas modificadas con zeolitas de poros grandes <sup>[13]</sup>.

Las reacciones de hidrotreamiento son fuertemente exotérmicas y reversibles, además de ser importante la influencia de la presión y de la temperatura. Las reacciones químicas que se llevan a cabo en una unidad de hidrotreamiento en refinería son mostradas en la tabla 1.2 <sup>[12]</sup>.

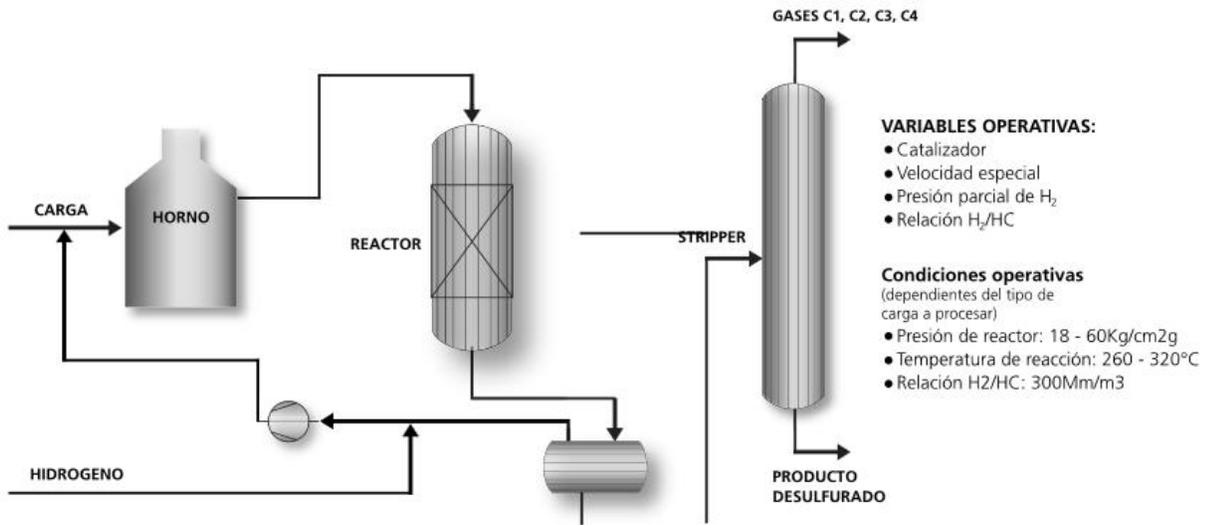
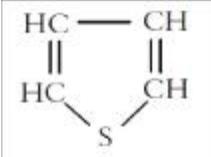
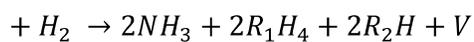
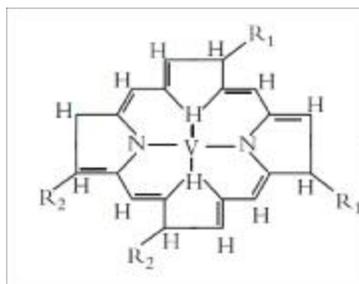


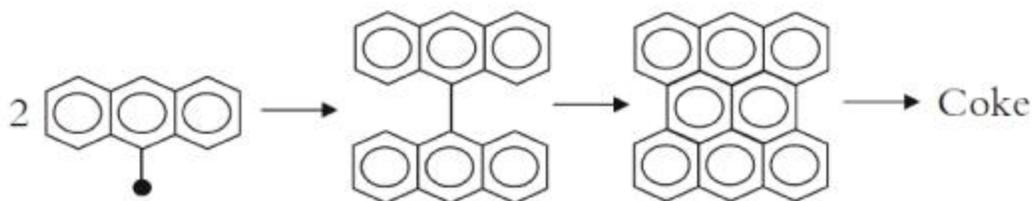
Figura 1.7 Esquema general de una unidad de hidrotreatmento en una refinería.

Tabla 1.2 Reacciones Químicas en una unidad de hidrotreatmento.

1. Desulfuración (HDS):	
a. Mecaptanos:	$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$
b. Sulfuros:	$R_2S + 2H_2 \rightarrow 2RH + H_2S$
c. Disulfuros:	$(RS)_2 + 3H_2 \rightarrow 2RH + 2H_2S$
d. Tiofenos	 $+ 4H_2 \leftrightarrow C_4H_{10} + H_2S$
2. Denitrogenación (HDN):	
a. Pirrol:	$C_4H_4NH + 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + NH_3$
b. Piridina:	$C_5H_5N + 5H_2 \rightarrow C_5H_{12} + NH_3$
3. Deoxidación:	
a. Fenol:	$C_6H_5OH + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H_2O$
b. Peróxidos:	$C_7H_{13}OOH + 3H_2 \rightarrow C_7H_{16} + 2H_2O$
4. Hidrogenación de cloruros:	
	$RCl + H_2 \rightarrow RH + HCl$
5. Hidrogenación de olefinas:	
	$C_5H_{10} + H_2 \rightarrow C_5H_{12}$
6. Hidrogenación de aromáticos:	
	$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow \text{Ciclohexano}$
	$\text{Naftaleno} + H_2 \rightarrow \text{Tetralina}$
7. Hidrogenación de compuestos órgano-metálicos y deposición de metales:	



8. Formación de coke por condensación química de radicales polinucleares:



#### 1.4 Hidrodesulfuración (HDS)

Uno de los objetivos del HDT, por proceso catalítico, es la eliminación del azufre (Hidrodesulfuración, HDS). Los procesos de desulfuración de la alimentación ligera han tenido varios objetivos, entre ellos el pretratamiento de las alimentaciones del reformador catalítico para prevenir el envenenamiento del catalizador por el azufre y el tratamiento de la gasolina formada en catalizadores para proporcionar el producto endulzado y estabilizado. La desulfuración de las fracciones de petróleo pesado da productos que incluyen diésel y combustibles para aviones, aceites de calefacción y fuelóleos residuales. Además, también se ha fomentado la eliminación del azufre, ya que la combustión de los combustibles que contienen azufre es la causa principal de la contaminación por  $SO_2$  de la atmósfera <sup>[13, 14]</sup>.

La reactividad de hidrodesulfuración depende de la estructura y el tamaño molecular de los compuestos que contienen azufre. La reactividad de los compuestos está representada en la figura 1.8 de manera decreciente en la hidrodesulfuración; por lo que tioles (mercaptanos) y

disulfuros son más reactivos que por ejemplo el naftobenzotiofeno que es menos reactivo [10, 11, 13].

Por lo anterior, se puede decir que los compuestos de mayor reactividad se les elimina el azufre fácilmente y los de menor reactividad son más difíciles de tratar debido a que los sulfuros, tioles y tiofenos son de bajo peso molecular en general, y son más activos que los benzotiofenos y dibenzotiofenos presentes en el crudo [9].

Además del tipo de compuesto de azufre que contiene la carga, la HDS depende también de otros varios factores, como el tipo de catalizador y la selectividad de este (concentración de sitios activos, propiedad del soporte, área y diámetro del poro del soporte, etc.); además de otras variables operativas como la presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrogeno y del diseño del proceso. El ácido sulfhídrico que se obtiene después del HDT debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones, además de envenenar el catalizador e incluso ocasionar problemas de corrosividad en los equipos a emplear [12].

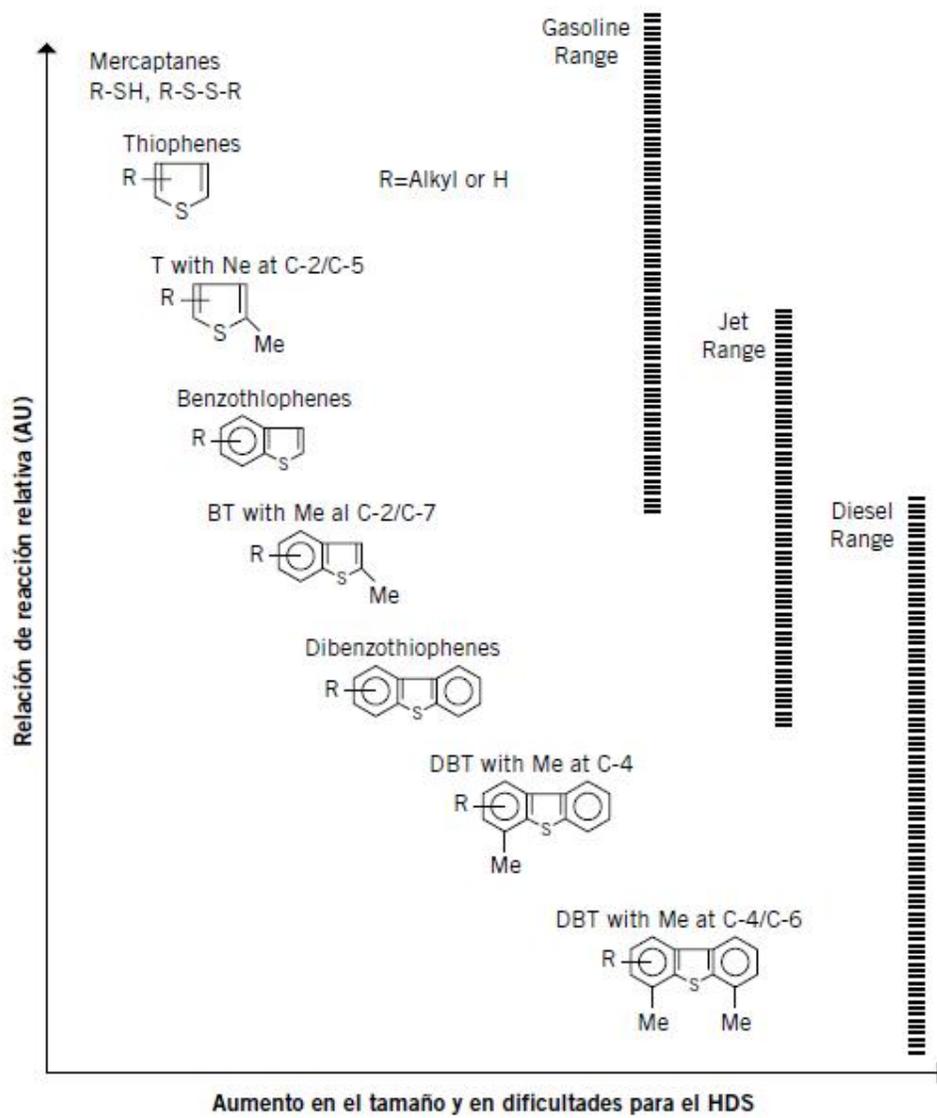


Figura 1.8 Reactividad de los compuestos de azufre en la hidrodesulfuración.

### 1.4.1 Rutas del proceso de HDS

Uno de los objetivos de la HDS es la remoción del azufre en el hidrocarburo. La adsorción de los compuestos organosulfurados ocurre a través de la coordinación del átomo de azufre y de sus anillos aromáticos. Durante la HDS, el azufre removido se puede llevar a cabo por dos rutas posibles: 1) Desulfuración directa (DDS) por hidrogenólisis directa del enlace C-S, pero sin división de los anillos aromáticos, tal como se muestra en la figura 1.9, donde el dibenzotiofeno pasa por desulfuración directa obteniendo como producto el bifenil (BP). 2) Hidrogenación (HYD), donde se lleva a cabo la hidrogenación de los anillos aromáticos, por ejemplo en la figura 1.9, el mismo bifenil es parcialmente hidrogenado obteniéndose compuestos intermedios como el tetrahidrodibenzotiofeno (TH-DBT), para posteriormente pasar por desulfuración y obtener ciclohexilbenceno (CHB) y dicitclohexil (DCH) [15].

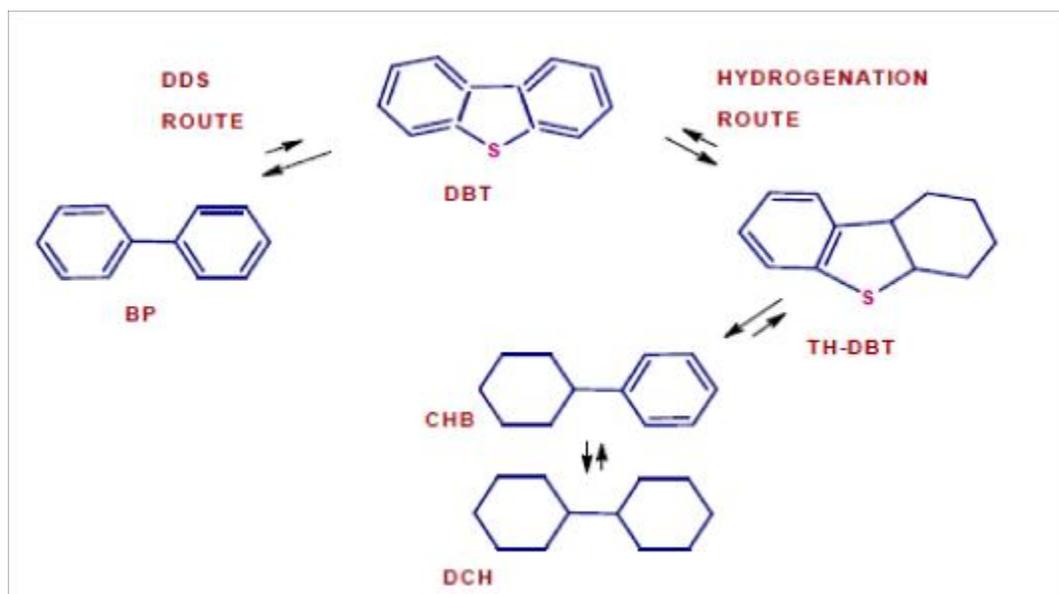


Figura 1.9 Rutas de hidrodesulfuración del DBT [16].

## **1.5 Catalizadores en Hidrodesulfuración**

### **1.5.1 Catalizadores convencionales**

Durante los años 70's, los catalizadores más comúnmente aplicados en la hidrodesulfuración se derivan de óxidos de cobalto y molibdeno soportados por  $\gamma$ -alúmina, que usualmente se encuentran sulfurados en operación, además se encontró que con este soporte tenían típicamente un área superficial del orden de  $2$  a  $3 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{Kg}$ , un volumen de poro de aproximadamente  $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{Kg}$  y un diámetro promedio de poro de aproximadamente  $10 \text{ nm}$ . Los catalizadores de este tipo se denominan comúnmente molibdato de cobalto. Los catalizadores prácticos pueden contener entre el  $10$  y el  $20\%$  de estos metales. Además estos catalizadores han sido modificados con la adición de P, B, F, o Cl o la adición de promotores de Ni y W en porcentajes promedios del  $3\%$  que pueden influir en las propiedades mecánicas y catalíticas [13, 17, 18].

Sin embargo, los catalizadores base CoMo han sido reportados con alta actividad de desulfuración a presiones relativamente bajas de operación ( $<4 \text{ MPa}$ ). También los catalizadores base NiMo han sido probados en reacciones de hidrogenación, exhibiendo buenos resultados en la saturación de oleofinas dado a su alta actividad de hidrogenación, además los catalizadores base NiMo muestran un buen desarrollo a altas presiones <sup>[19]</sup>.

### **1.5.2 Diseño de catalizador y mejora**

Durante el diseño de catalizadores se debe tomar en cuenta la optimización de las propiedades físicas, químicas, mecánicas y catalíticas; estas propiedades determinaran la actividad y selectividad del catalizador; un buen catalizador es aquel que posee alta actividad y selectividad, una alta actividad permite volúmenes de reactor relativamente pequeños, tiempos cortos de reacción y condiciones de operaciones ligeras.

Y además deben mantener esta actividad y selectividad durante un período de tiempo considerable. Y como los catalizadores son dedicados a escala industrial estos deberán tener una durabilidad y resistencia mecánica, por eso también tienen importancia el tamaño y la

forma de sus partículas. Las variables a tener en cuenta para diseñar un catalizador con buen desempeño en HDS se muestran en la figura 1.10 <sup>[14]</sup>.



Figura 1.10 Conceptos del diseño del catalizador [20].

Dentro de las mejoras en los catalizadores de HDS, muchos investigadores se han dado el trabajo de hacer modificaciones al material, para aumentar la reactividad hacia compuestos azufrados refractarios y los alquil-sustituídos y lograr eliminar estas pequeñas cantidades de azufre en los compuestos. Dentro de las mejoras de los catalizadores se han estudiado <sup>[20, 21, 22]</sup>:

*Metales activos:* Los catalizadores de hidrodesulfuración son metales sulfurados del grupo VI A (Mo, W) y como promotores son utilizados los sulfuros metálicos del grupo VIII (Ni, Co), estos metales pertenecen al grupo de los elementos de transición, pues solamente éstos son capaces de quimisorber reversiblemente y poseer una función catalítica. La acción de estos catalizadores se funda en la presencia de átomos coordinados de forma incompleta que contiene orbitales d disponibles. La experiencia industrial distingue tres tipos de

catalizadores: a) cobalto-molibdeno; b) níquel-molibdeno; c) níquel-wolframio. Sin embargo, con el avance de la investigación se ha trabajado combinaciones de bimetales con diferentes actividades y conversiones, así como también se ha estudiado el incremento de la cantidad de los metales activos o el cambio del metal de transición por metales nobles tales como el Pt, Pd, Ru, etc. La composición química de los catalizadores juega un rol importante para la actividad del catalizador <sup>[22]</sup>.

*Soporte:* se distinguen dos tipos de catalizadores, los másicos y los soportados. Los másicos están exclusivamente constituidos por sustancias activas, aunque no por esto presentan centros activos en cualquier punto de su masa. En catalizadores soportados, las especies activas están depositadas sobre un material que en principio se supone inerte, aunque algunos catalizadores másicos pueden ser empleados como soportes de diversas sustancias activas. Aunque el objetivo de primera instancia de soportar la fase activa era de aumentar el área expuesta de la fase activa, y en efecto, la dispersión de la fase activa se ve notablemente modificada cuando ésta se deposita sobre soportes de diferente naturaleza. A este fenómeno contribuye especialmente el área específica propia del soporte, que puede variar desde menor a 1 m<sup>2</sup>/g hasta más de 1000 m<sup>2</sup>/g. También se ha comprobado que en determinadas circunstancias el soporte puede actuar en una reacción, ejerciendo una acción paralela y/o cooperativa con la fase activa. Los soportes pueden ser variados, como por ejemplo: alúminas, silicatos, carbón activado, arcillas, zeolitas, carburo, tierra diatomáceas, y sílices. La elección del soporte usado determina la actividad y selectividad en catalizadores; por lo que la modificación del soporte como el tipo y texturas se desarrolla para mejorar la calidad la actividad del catalizador. La acidez superficial y la distribución de los sitios ácidos son imperativo para la optimización de la actividad y selectividad en el catalizador <sup>[20]</sup>.

*Rutas de preparación:* Los métodos de preparación de catalizadores se basan fundamentalmente en 1) método de impregnación, en donde de manera general después de un tratamiento térmico, el soporte tratado se pone en contacto con una solución generalmente acuosa de una sal que contiene el compuesto a impregnar. Si toda la solución prácticamente desaparece debido a la adsorción del soporte, se denomina "impregnación incipiente". Cuando la cantidad de disolución es superior a la capacidad de adsorción del soporte se elimina el disolvente por evaporación o bien por la separación de la solución sobrante.

2) Precipitación: Realizada también por inmersión del soporte, empleando un agente químico para depositar el catalizador por precipitación sobre la superficie. 3) Co- precipitación del soporte y del catalizador a partir de una disolución, seguida del conformado y secado. 4) Mezcla en húmedo de los componentes para formar un lodo, seguido de conformación y secado. 5) Pulverización o rociado de la superficie externa cuando el sólido no es poroso. 6) Otras técnicas como electro-deposición, adsorción del líquido o vapor y deposición sobre la superficie del soporte por descomposición química [23].

*Aditivos:* Los cambios en la estructura y la actividad de los catalizadores se pueden lograr agregando un tercer elemento al hidrotratamiento del catalizador. Con el fin de mejorar la acidez y la actividad, se han probado varios aditivos como el fósforo, boro, zinc, dopantes alcalinos, flúor, quelantes como el EDTA y el ácido cítrico [9].

*Promotores:* Los nuevos promotores en términos de compuestos orgánicos, inorgánicos y quirales también se han probado para mejorar los catalizadores [9].

### 1.5.3 Estructura de los catalizadores para hidrotratamiento

En los catalizadores comerciales se usan como componentes activos el Mo y el W, y como promotores son usados el Ni y el Co y son dispersos sobre soportes de alta área superficial. Los catalizadores para HDT son activos en su forma de sulfuros, los óxidos formados durante la calcinación se transforman en sulfuros, para estos casos como sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) o sulfuro de tungsteno ( $\text{WS}_2$ ). Para los catalizadores NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  o CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  la estructura y dispersión sobre la fase activa cambia durante el ciclo de vida del catalizador. Dentro de la literatura se hace referencia sobre la estructura de las fases del sulfuro Co-Mo o Ni-Mo, y sobre la función y ubicación del Co o del Ni para los catalizadores. Los modelos son los siguientes [24, 25, 26]:

- 1) **Modelo monocapa:** Propuesta por Schuit y col. [13], donde se propone que las especies de molibdeno ( $\text{Mo}^{6+}$ ) se unen a la superficie de alúmina formando una monocapa, a través de puentes de oxígeno (resultado de la relación con grupos OH

superficiales), el promotor  $\text{Co}^{2+}$  se consideró que este va reemplazando los iones  $\text{Al}^{3+}$  del soporte, con el fin de incrementar la estabilidad de la monocapa de Mo. Durante la sulfuración los iones  $\text{S}^{2-}$  reemplazan a los iones  $\text{O}^{2-}$  que se encuentran sobre la monocapa de Mo; debido al tamaño de los iones S, se emplea un S por cada dos iones de oxígeno <sup>[13]</sup>, tal como se muestra en la Figura 1.11. En estudios posteriores de este modelo indican que solo describen la etapa inicial de sulfuración del catalizador, y que las estructuras de intercalación pueden evolucionar durante esta operación <sup>[8]</sup>.

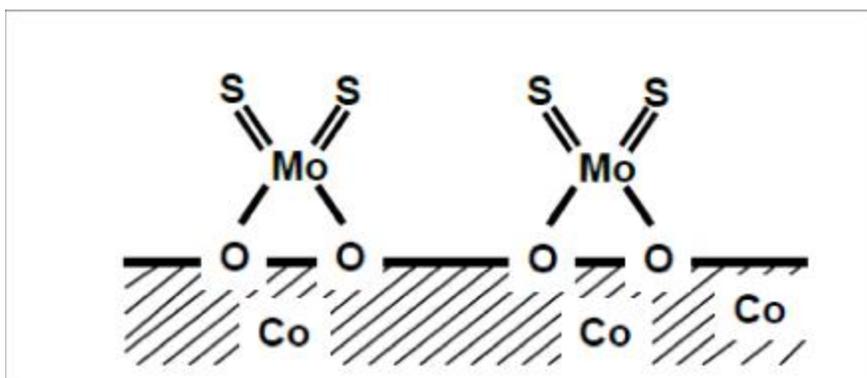


Figura 1.11 Representación esquemática del modelo de la monocapa [13].

- 2) **Modelo de intercalación:** Este modelo fue desarrollado por Voorhoeve y Stuiwer en 1971, asumieron que el catalizador contiene láminas de  $\text{MoS}_2$  sobre la superficie del soporte (alúmina), cada lámina contiene un plano de átomos de Mo entre dos planos hexagonales de átomos de azufre, con los iones Co (Ni) ocupando posiciones de intercalación octaédrica entre los bloques de  $\text{MoS}_2$  (intercalación en el seno) <sup>[27, 28]</sup>, como se observa en la figura 1.12. Aunque otros autores señalaron que la interacción de Co (Ni) en los cristales de  $\text{MoS}_2$  no es energéticamente posible, y se restringió la intercalación en los bordes de la superficie de la red de  $\text{MoS}_2$  (pseudo-intercalación), indicando que esto aumenta la concentración de iones  $\text{Mo}^{3+}$  causado por los iones promotores <sup>[29]</sup>.

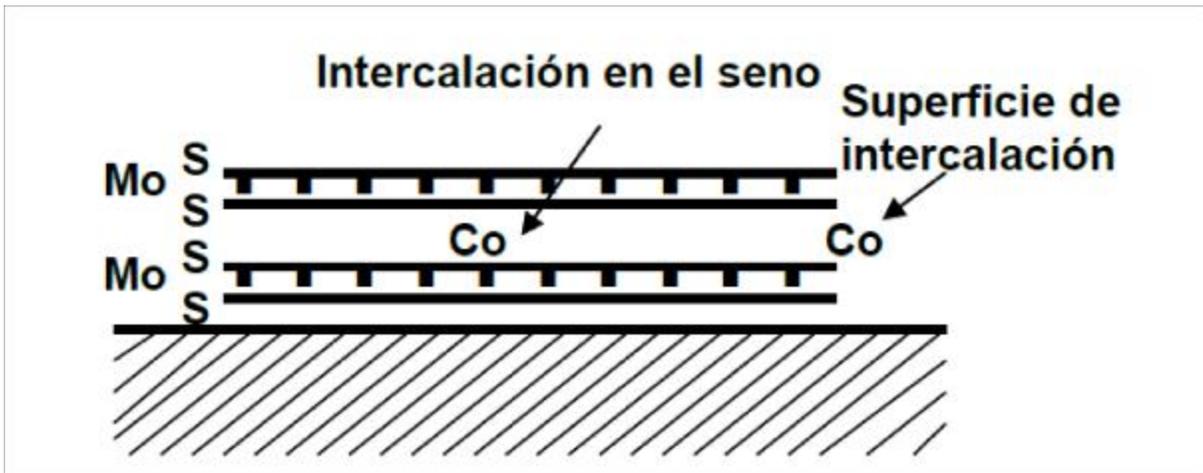


Figura 1.12 Modelo de intercalación indicando las posiciones de los iones de Co [8].

- 3) **Modelo de sinergia por contacto:** Debido a problemas en la caracterización de catalizadores soportados, Delmon y col. desarrollaron catalizadores no soportados, observando la presencia de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y  $\text{MoS}_2$  y propusieron que ambas fases están presentes en los catalizadores soportados, siendo el efecto promotor del Co debido al contacto entre  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y  $\text{MoS}_2$  [30, 31]. El modelo se ilustra en la figura 1.13.

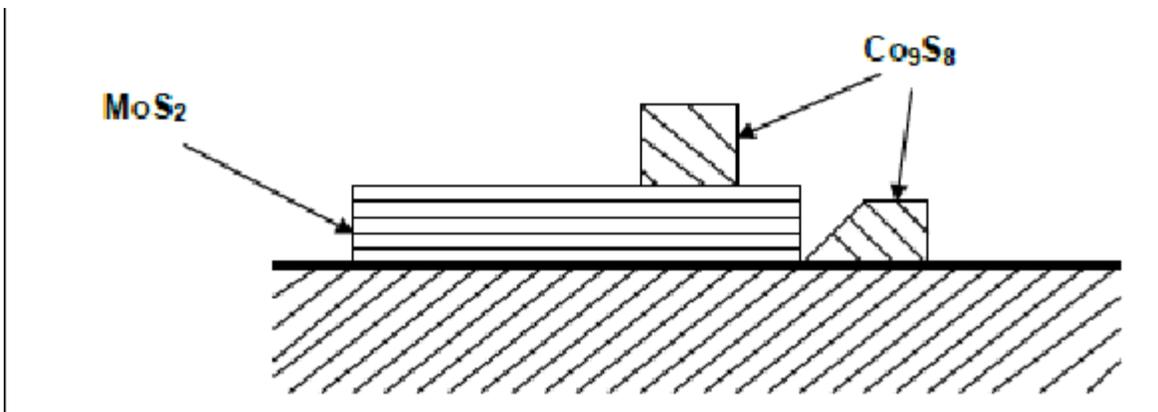


Figura 1.13 Modelo de sinergia por contacto [8].

- 4) **Modelo control remoto:** donde el  $H_2$  es disociado y adsorbido sobre el sulfuro de cobalto y subsecuentemente es transferido a la superficie de  $MoS_2$ , donde reacciona con las moléculas que contienen azufre adsorbido <sup>[32]</sup>.
- 5) **Modelo Co-Mo-S:** De acuerdo a Topsoe y colaboradores <sup>[26]</sup>, a través de estudios describieron la estructura del catalizador CoMo, observando que la fase Co-Mo-S se muestra como estructura de  $MoS_2$ , con los átomos promotores localizados en los bordes. Los estudios de espectroscopia demostraron también la presencia de otras fases, tales como  $Co_9S_8$  y Co contenido en la alúmina <sup>[33]</sup>. Y se presenta en la Figura 1.14.

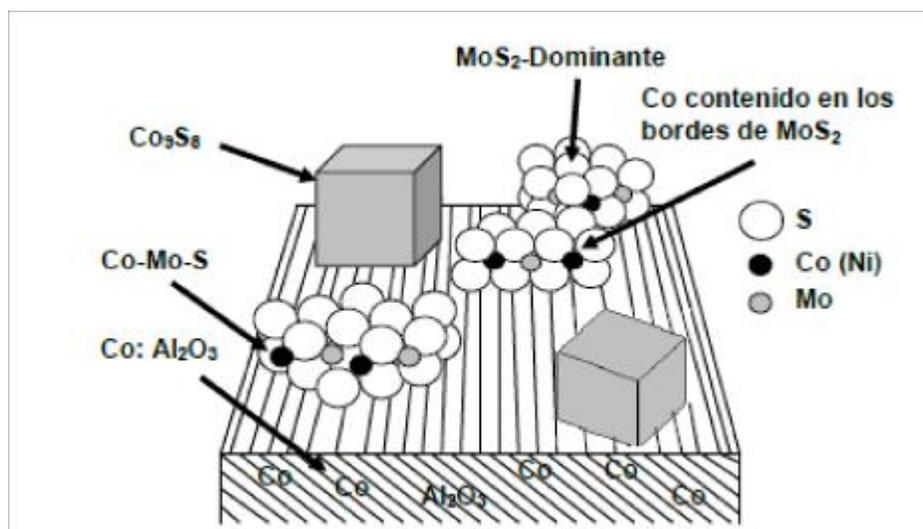


Figura 1.14 Diferentes fases presentes en el catalizador Co(Ni)-Mo-S [8].

Posteriormente el mismo autor Topsoe y colaboradores en 2005, teniendo la alúmina como soporte obtuvieron una alta dispersión de nanoclusters de  $MoS_2$ , siendo esto importante ya que se puede incrementar la cantidad de Co(Ni) que puede ser acomodado en la forma de las estructuras activas Co(Ni)-Mo-S <sup>[34]</sup>. Actualmente el modelo Co(Ni)-Mo-S es el más aceptado, debido a las técnicas de análisis utilizadas para demostrar la existencia de este tipo de fases y de acuerdo a las interacciones entre el soporte y las fases Co(Ni)-Mo-S, se da origen a las estructuras clasificadas como tipo I y tipo II, por las cuales se determina la alta

o baja actividad en los catalizadores para HDS <sup>[35, 36]</sup>, tales estructuras se muestran en la Figura 1.15.

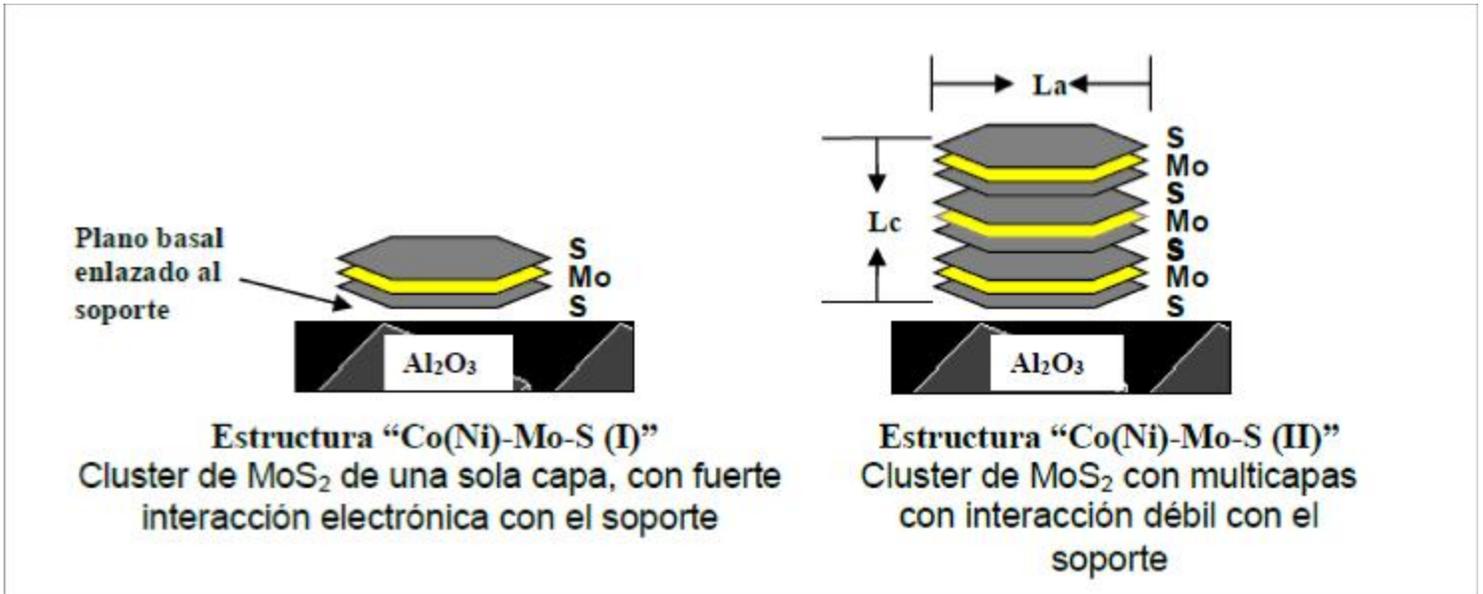


Figura 1.15 Estructuras Co(Ni)-Mo-S I y II.

La estructura I sulfurada, posee algunas trazas de Mo-O-Al conectado al soporte, la presencia de tales estructuras fue relacionada a la interacción que ocurre en el estado calcinado, entre los grupos OH de la alúmina superficial y el Mo, mostrando una monocapa de puentes de oxígeno que son difíciles de sulfurar completamente, esto se debe principalmente al uso de una baja temperatura de sulfuración. Estas estructuras poseen una fuerte interacción con el soporte y la capa de clusters de MoS<sub>2</sub> con Co en sus bordes, haciendo el catalizador menos activo <sup>[37, 38]</sup>.

La estructura del tipo II tiene una interacción débil con el soporte. En este tipo de estructura se forman multicapas de clusters de MoS<sub>2</sub> con Co, excepto en la capa del fondo, donde se considera es menos activa debido a un efecto estérico <sup>[39, 40]</sup>.

Por lo anterior se puede decir que la actividad catalítica de la estructura Co-Mo-S depende de la morfología de los clusters  $\text{MoS}_2$  en el soporte; pero además se debe tomar en cuenta el espesor del cluster “Lc” y la dimensión lateral “La” del mismo; de acuerdo a la Figura 1.15 se ha determinado que una proporción Lc/La alta, implica más actividad para hidrodesulfuración, en comparación cuando la relación Lc/La es baja [41, 42, 43].

- 6) **Modelo de “decoración de borde”**: Daage y Chianelli propusieron el modelo “decoración de borde” en el que las partículas de catalizador se asumen como una pila de varios discos, tal como de muestra en la figura 1.16. Los discos superior e inferior son descritos como “sitios aristas” y los discos ubicados entre los discos superior e inferior se describen como “sitios borde”, y de acuerdo a este modelo, la hidrogenólisis de azufre (ruptura del enlace C-S) se realiza tanto en los sitios borde como en los sitios arista, mientras que la hidrogenación del DBT tiene lugar solo en los sitios aristas [44].

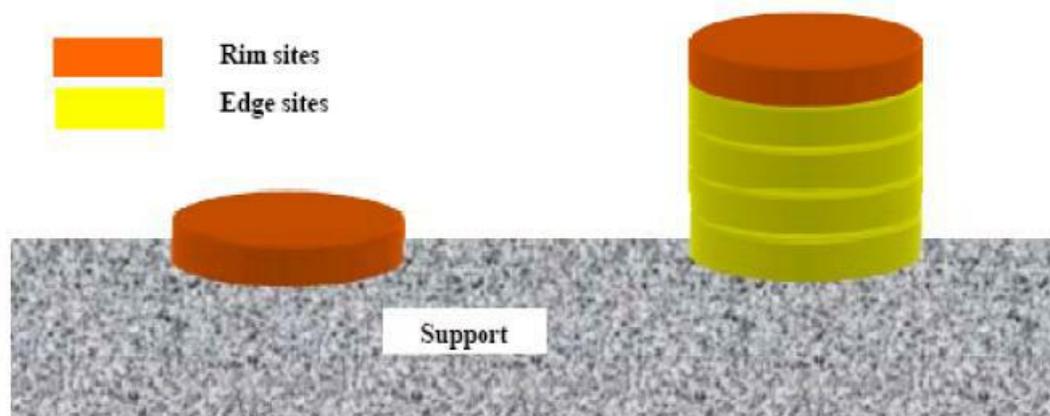


Figura 1.16 Diferencias entre sitios "rim" y sitios "edge" para partículas de  $\text{MoS}_2$  apiladas y no apiladas [44].

Entre todos los modelos, el modelo Co-Mo-S y el modelo de “decoración de borde” son los más ampliamente aceptados para la estructura de los catalizadores de hidrotratamiento.

### 1.5.4 Mecanismos de reacción HDS

Primeramente, para obtener una actividad máxima de los catalizadores de HDS, éstos pasan por un proceso de sulfuración. Los óxidos metálicos NiO y MoO<sub>3</sub> se transforman en sulfuros activos. Entre los agentes que se usan con frecuencia para la sulfuración está el disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>), sulfuro de dimetilo (DMS) entre otros. El sitio activo sea la transición del ion metal a través de su vacante S o de iones S lo que facilita la adsorción de los reactantes sulfuros y moléculas de hidrogeno. Se generan vacantes en el catalizador debido a la reacción del hidrógeno con el grupo sulfuro de la superficie. Los sitios vacantes termodinámicamente inestables tienden entonces a recuperar estabilidad formando un grupo sulfuro unido por metal. Por lo tanto, la separación del azufre de los compuestos orgánicos azufrados tiene lugar por escisión del enlace C-S y el azufre separado llena los sitios vacantes de los catalizadores de sulfuro metálico. El sitio catalítico se regenera eliminando el azufre por hidrógeno. El ciclo catalítico para la HDS de una molécula que contiene azufre por una vacante de azufre en MoS<sub>2</sub> es mostrada en la siguiente figura [45, 46].

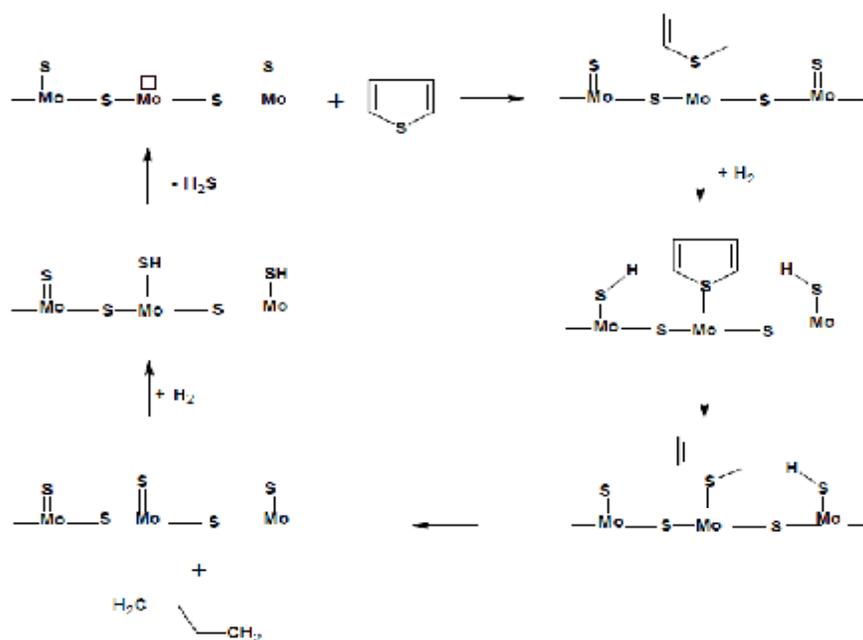


Figura 1.17 Mecanismos de HDS del tiofeno por catalizador sulfuro metálico [46].

### 1.5.5 Promotores

Los promotores son aquellos que se adicionan en pequeñas cantidades al catalizador, y que con la interacción del reactante favorece la reacción deseada y dificulta reacciones no deseadas. Por lo que la actividad catalítica del HDT se puede ver mejorada significativamente por la adición de estos, como por ejemplo los promotores más comunes en el HDT son el níquel y cobalto. De los beneficios que se han encontrado en los promotores por ejemplo, se pueden mencionar <sup>[13, 22, 27, 28]</sup>:

- Como promotores texturales, donde estos alteran la superficie catalítica.
- Incrementa la dispersión y estabilidad de la fase activa
- Cambio en la interacción azufre-azufre
- Aumenta el número de vacantes de azufre
- Aumenta la densidad de electrones del azufre
- Mejora la movilidad del azufre
- Como productor de un nuevo sitio catalítico o actuando como catalizador

### 1.5.6 Soporte

Los catalizadores soportados consisten en una fase activa dispersada en un portador llamado soporte. La reacción catalítica tiene lugar en la superficie interna (poros) del catalizador. El área de superficie específica y distribución del tamaño de poro se ve modificado por la adición del soporte <sup>[20]</sup>.

El soporte del catalizador juega un papel importante para mejorar la propiedad del catalizador mediante la manipulación de sus propiedades de superficie, porque la naturaleza de los sitios disponibles en la superficie es responsable de la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Por lo que la naturaleza del soporte es de gran importancia para el diseño del catalizador de HDT y significa que un diseño adecuado del soporte podría incrementar la funcionalidad de HDS en los catalizadores de manera significativa. Entre las principales funciones de los soportes en los catalizadores de HDT <sup>[47]</sup>:

- Anclaje y estabilización del componente activo sobre la superficie del catalizador
- Mejora de la dispersión de las fases activas
- Mejora de la propiedad de la textura (como el área de la superficie, el diámetro de los poros, etc.) del catalizador
- Reduce la desactivación del catalizador resultante del coque formado durante la reacción y del taponamiento de poros por éste.

Soportes empleados en catalizadores para HDT convencional:

Los catalizadores convencionales comerciales para HDT son compuestos de una fase activa de sulfuro, sulfuro de molibdeno o sulfuro de tungsteno y como promotor es usado el cobalto o níquel y usualmente son soportados sobre alúmina o  $\gamma$ -alúmina, que son usados ampliamente como soportes de los catalizadores de HDT y es por las siguientes razones <sup>[48]</sup>:

- Propiedades de textura sobresalientes, como área de superficie, diámetro de poro y volumen de poro.
- Buenas propiedades mecánicas, incluyendo resistencia al desgaste, dureza, y resistencia a la compresión.
- Proporciona alta dispersión de componentes metálicos activos.
- Costo relativamente bajo
- Capacidad para regenerar las actividades catalíticas después del uso intensivo en condiciones de HDT.

Sin embargo, la  $\gamma$ -alúmina se ha vuelto inadecuada para la desulfuración profunda de material de alimentación más pesado, y por lo tanto no se obtiene el nivel deseado de hidrotratamiento.

Las desventajas de emplear  $\gamma$ -alúmina, se muestra en la siguiente lista <sup>[47, 49, 50]</sup>:

- Hay distribución de poro amplio.
- El diámetro de poro varía entre 5-15 nm, por lo que existe una limitación de difusión para las moléculas reactantes grandes dentro de los poros del catalizador.
- El área superficial varía entre 50-300 m<sup>2</sup>/g.

- La velocidad de desactivación por coque y depósitos de metal es alta.
- Tiene porcentajes de conversión relativamente bajos para compuestos refractarios, por ejemplo para el DBT tiene una conversión aproximada del 81% y para el 4,6-DMDBT tiene una conversión del 61%, por lo que requiere mayor actividad para HDS en compuestos refractarios.
- Requiere más acidez para HDS de compuestos refractarios.

### 1.5.7 Desactivación

La desactivación es un proceso químico o físico en el cual decrece la actividad catalítica. La desactivación catalítica, también se refiere al envejecimiento del catalizador, que básicamente es la disminución de la actividad catalítica con el tiempo. La desactivación del catalizador ocurre por las pérdidas de sitios activos dado a las siguientes razones:

- Envenenamiento del catalizador:* Esto es debido a las impurezas que forman un fuerte enlace de adsorción con la superficie del catalizador, tales como compuestos nitrogenados, moléculas de coque, depósitos metálicos, que ocupan sitios activos del catalizador. El envenenamiento puede ser reversible o irreversible dependiendo de la naturaleza del flujo de alimentación y de las condiciones de reacción. En envenenamiento reversible o temporal, la desactivación del catalizador se puede evitar eliminando los componentes venenosos del flujo de alimentación, y para cuando el envenenamiento irreversible o permanente, la unión entre las impurezas y los sitios activos son tan fuertes que los componentes venenosos no se pueden desorber. Para los hidroprocesamientos, los compuestos nitrogenados son la principal fuente de veneno del catalizador debido a su fuerte naturaleza de adsorción en los sitios del catalizador. Otros compuestos que envenenan los catalizadores son el H<sub>2</sub>S, Pb, Hg, y S <sup>[51, 52, 53]</sup>.
- Desactivación por depósitos:* La desactivación también ocurre por impurezas externas como los metales y el coque, que bloquean la entrada de los poros o rellenan el volumen de estos. La deposición de coque es rápida en la etapa inicial de HDT

hasta que alcanza el estado estable. Por otro lado, la deposición de metal sigue el patrón de deposición lineal con el tiempo además de ser irreversible.

En hidroprocesamientos, los compuestos poliméricos, especialmente el coque, son formados de reacciones secundarias. Los hidrocarburos aromáticos y olefínicos, procedentes de la corriente de alimentación o formados como producto intermedio en el proceso de HDT, son los precursores del proceso de coquización.

La deposición de metales y de coque sucede de manera simultánea <sup>[51, 52]</sup>.

- c) *Sinterización*: Es la degradación térmica del catalizador y ocurre debido a 1) Pérdida de área superficial catalítica debido al crecimiento de los cristalitas en fase catalítica. 2) Pérdida del área de soporte debido al colapso de los materiales de soporte. 3) Transformación de las fases catalíticas en fases no catalíticas. 4) Daño del catalizador por choque térmico.

La sinterización ocurre a muy altas temperaturas. Los principales parámetros que afectan las tasas de sinterización son la temperatura, la atmósfera de reacción, el tipo de metal, la dispersión de metales, los promotores, las impurezas, el área de superficie del soporte, la textura y la porosidad, etc. <sup>[51, 52]</sup>

- d) *Deformación mecánica*: La ruptura mecánica o el fallo del catalizador se producen debido a la alta presión en varias formas diferentes: 1) Trituración o granulado del pellet debido a la carga, 2) Desgaste, la reducción de tamaño y la ruptura de los gránulos del catalizador o pellet para producir finos, 3) Erosión de partículas del catalizador a alta velocidad del fluido. Los catalizadores comerciales son vulnerables a las fallas mecánicas por el tipo de forma, cilíndrico, esférico, extruidas, etc. <sup>[51, 52]</sup>

### **1.5.8 Avances en la mejora del soporte del catalizador de HDT**

Se han desarrollado nuevas investigaciones con respecto a los catalizadores de HDT, debido a las necesidades de desarrollar un catalizador de HDT avanzado con propiedades mejoradas, la actividad del soporte, las propiedades texturales, la interacción de soporte-metal y propiedades ácidas o básicas superficiales pueden mejorarse por varios factores. En este sentido, se han realizado los siguientes avances:

*Mejoras en el soporte del catalizador:* El soporte más empleado para la hidrodesulfuración es la  $\gamma$ -alúmina, al notar la importancia del soporte para los años 90's, se sintetizaron soportes mesoporosos, como la familia M41S (MCM-41, MCM-48 Y MCM-50), que se obtuvieron a partir del cetiltrimetilamonio en ausencia de compuestos orgánicos y bajo ciertas condiciones de preparación <sup>[54]</sup>, su diferencia reside en la estructura de cada uno de ellos, a pesar de tener alta área específica y un buen espesor de pared, aunque una distribución de poros variables, se ha reportado que la impregnación de algunos metales como el aluminio produce el colapso parcial de la estructura mesoporosa <sup>[55]</sup>.

Para 1998 los científicos japoneses sintetizaron el SBA15 a partir de una fuente de silicio, que tiene forma hexagonal igual que el SBA-2, SBA-3, SBA-12; y con estructura cúbica en 2 y 3 dimensiones el SBA-1, SBA-6, y SBA-16. La diferencia de estos materiales mesoporosos sintéticos frente a otros soportes es su estructura altamente ordenada, por lo que esto permite que tengan más resistencia hidrotérmica, elevada superficie específica y alta actividad en la superficie, por lo que se tiene mayor control en el proceso de adsorción <sup>[56]</sup>.

*Adición de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ :* Investigadores añadieron zirconio dentro de otros soportes mesoporosos como el MCM-41 y el SBA15, estos materiales preparados muestran un buen grado de cristalinidad con un ordenamiento regular de los poros en una disposición hexagonal y alta estabilidad térmica. El área superficial específica de los materiales disminuye a medida que aumenta el contenido de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ . Y un aumento débil de acidez en los sólidos. En general la presencia en la superficie de especies de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  conduce a una mejor dispersión y un menor apilamiento de las fases activas <sup>[50, 57, 58]</sup>.

*Aditivos, agentes quelantes como mejoradores de la dispersión de metales:* Para finales de los años 90's, investigadores como Ohta Y. y col. <sup>[59]</sup>, trabajaron con agentes quelantes impregnados en CoMo-, NiMo- y NiW/ $Al_2O_3$ ; usaron como agentes quelantes ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido ciclohexanodiaminotetraacético. También han utilizado agentes complejos quelantes como el ácido cítrico y tartárico <sup>[60]</sup>. Encontrando que el tipo de agente quelante afecta significativamente la estructura de la fase activa y las propiedades catalíticas. La actividad catalítica, la selectividad y la frecuencia de rotación durante el HDS y las reacciones de hidrogenación dependen del número y ubicación de los sitios CoMoS, así como de la forma

de los cristalitas de la fase activa. Se establecieron nuevas relaciones "estructura-actividad". Estos enfoques proporcionaron catalizadores que demostraron una alta eficiencia hacia la HDS profunda del diésel y la HDS selectiva de una gasolina de craqueo catalítico [61].

## 1.6 SBA15

Las primeras sílices mesoporosas ordenadas fueron reportadas en 1992, y desde entonces se ha logrado avances significativos como en su control, ajuste del tamaño de poro, variación de composición y desarrollo de aplicación. Entre las diferentes sílices mesoporosas ordenadas, las sílices del tipo SBA son las más estudiadas. La sílice SBA15 (SBA= Santa Bárbara Amorfa), es un material mesoporoso que posee un ordenamiento hexagonal (Figura 1.18), este exhibe propiedades texturales interesantes, tales como [56, 62]:

- Grandes áreas específicas (arriba de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), que proveen altas concentraciones de sitios activos por masa de material.
- Poros de tamaños uniformes (rangos entre 4-30 nm), que facilita la difusión de grandes moléculas.
- Paredes gruesas (31-64 Å), dando así alta estabilidad térmica.
- Alta relación área-volumen.
- Tiene grandes volúmenes de poros de mesoporos ordenados (0.7-1.5 cc/g).
- En reacción de HDT, muestra actividad superior comparada con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con preparaciones similares.
- Mejora la actividad HDS para compuestos refractarios.
- Se puede modificar fácilmente para mejorar el diámetro del poro.

Además, el SBA15 exhibe principalmente estructura mesoporosa y una pequeña cantidad de microporos. El gran tamaño de poro de este material mesoporoso puede mitigar la barrera de difusión para los reactivos y los productos; sin embargo, el sílice puro SBA15 tiene un marco electrónicamente neutro y carece de acidez de Brönsted, aunque este problema se podría evitar mediante la modificación del SBA15 para hacer que este sustrato mesoporoso sea más

versátil en términos de sus posibles aplicaciones, ya sea como soporte, en procesos de adsorción, separación, catálisis, etc. [50, 54, 56, 62]

### 1.6.1 Síntesis del SBA15

La síntesis del SBA15 se realiza a través del método sol-gel: formación del hidrogel, añejamiento, separación, secado y remoción de surfactantes. La síntesis requiere del uso de un copolímero (típicamente un copolímero no-iónico) que actuará como agente director de estructura y como fuente de sílice tal como el tetrametil ortosilicato (TMOS), tetraetil ortosilicato (TEOS) o tetrapropil ortosilicato (TPOS). En una síntesis típica, el agente director de estructura (Pluronic P123: EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) es disuelto bajo agitación en una solución de agua o de HCl. Después de esto, se requiere una cantidad de tetraetil ortosilicato (TEOS) que se añade cuando la solución tiene 35°C. Posteriormente, esta solución acuosa de copolímero y TEOS es llevada a agitación por un lapso de 20 horas, para su posterior añejamiento. En esta etapa de preparación, el control del pH es de suma importancia, ya que la formación del SBA15 hexagonal ordenada con poros uniformes de hasta 30 nm ha ocurrido solo en medios ácidos fuertes (ejemplo pH 1); cuando el pH de una solución es mayor al punto isoeléctrico del sílice (ejemplo pH 2-6) no ocurre precipitación o la formación de sílice gel. La formación de sílice desordenada y amorfa fue observada para la síntesis llevada a cabo a un pH neutro de 7 [56, 63].

Zhao y colaboradores sintetizaron diferentes tipos de SBA mesoporosos usando copolímeros no iónicos como “moldes”. Este tipo de surfactantes son muy interesantes, porque son fáciles de separar, no son tóxicos, son biodegradables y económicos. La síntesis con este tipo de surfactantes se realiza usualmente a pH bajos, donde las micelas del copolímero forman un núcleo de PPO hidrofóbico (cadena de óxido de polipropileno) y un soporte hidrofílico de PEO (cadena de óxido polietileno) y en presencia de iones hidronio, la capa de PEO se carga positivamente; y cuando el precursor de silicio (TEOS, TMOS, TPOS, etc.) se añade a la solución se forman oligómeros de silicato debido a la hidrólisis del sílice catalizado por el ácido. Posteriormente, se produce una interacción electrostática entre los oligómeros de sílice y el PEO, que da como resultado un ensamblaje y agregación de los oligómeros de sílice; durante esta etapa, se produce la separación de microfases y la condensación continua de oligómeros de silicato, después existe una mayor solidificación y reorganización para

formar la estructura mesoporosa y para completar la condensación y solidificación se lleva a añejamiento por un día a 80°C. El sólido obtenido se filtra, se lavado con agua desionizada, se seca y se calcina; en este último paso de la síntesis se remueve los surfactantes, aunque frecuentemente se usa la calcinación existen otros métodos como la remoción química de plantillas o descomposición por microondas. La calcinación se lleva a cabo aumentando lentamente la temperatura desde la ambiente hasta 500°C en 8 horas y calentando a 500°C durante seis horas, la mayoría de los surfactantes se descomponen entre los 150°C-250°C y a este escenario la estructura hexagonal retiene su tamaño, a los 300°C el agua es liberada y el resto del polímero desaparece por efecto de la temperatura [64]. El esquema general del mecanismo de preparación del SBA15 se muestra en la figura 1.18.

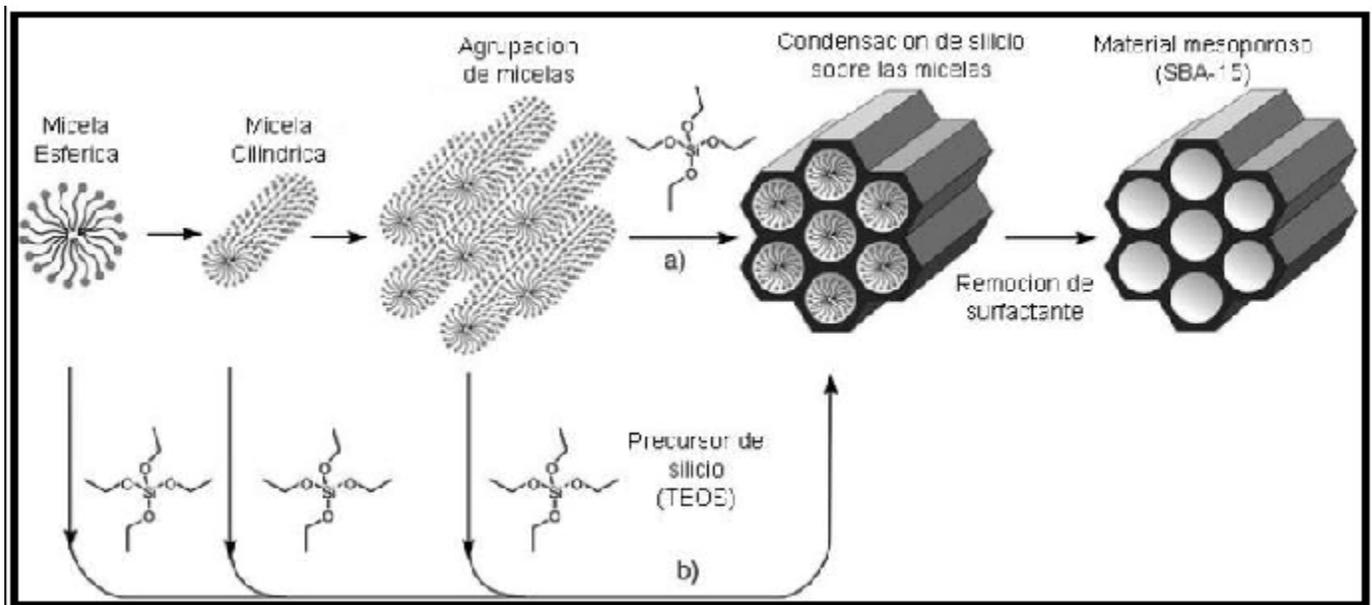


Figura 1.18 Esquema general del mecanismo de la preparación del SBA15 [95].

## 1.7 Zr-SBA15 como soporte para catalizadores en HDT

El material mesoporoso puro SBA15 no tiene acidez del tipo Brønsted y por lo general muestra solo sitios moderados de ácido de Lewis y una actividad catalítica baja debido a la ausencia de sitios activos de heteroátomos, así que se han realizado estudios para crear sitios ácidos mediante la sustitución de los iones  $\text{Si}^{4+}$  por los iones  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  o  $\text{Zr}^{4+}$  en la matriz de sílice, y se ha encontrado que es un método eficiente para mejorar la estabilidad del catalizador, produciéndose así catalizadores con propiedades redox y aumenta la cantidad de sitios ácidos del tipo Brønsted o Lewis.<sup>[65]</sup>

El óxido de circonio y los compuestos de circonio tienen especial atención debido a: 1) a que posee alta estabilidad térmica, mecánica y química, 2) posee propiedades tanto ácidas, básicas y redox, que son ventajosas para el proceso de HDT. Sin embargo, el circonio puro tiene propiedades texturales muy poco prometedoras, con área superficial específica  $\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  y porosidad de 2-3 nm, esto limita la posibilidad de su uso en aplicaciones de HDT, ya que se necesita buena dispersión de los componentes activos sobre el soporte, buena difusión de moléculas grandes dentro de los poros del catalizador y la resistencia a la desactivación. La incorporación del circonio sobre el soporte SBA15 ha dado las siguientes ventajas en los catalizadores de HDT <sup>[66]</sup>:

- Excelente propiedades texturales
- Dispersión homogénea de metales activos sobre los materiales de soporte
- Buena interacción entre metal-soporte
- Presencia de acidez superficial, que es esencial para la desulfuración de compuestos refractarios.

### 1.7.1 Métodos de síntesis del Zr-SBA15

Para la incorporación del Zr dentro del material mesoporoso, existen dos métodos:

- 1) **Método de síntesis directa** (también llamada síntesis en “un solo recipiente”): La inserción del Zr dentro del SBA15 es un simple proceso, que se realiza en una sola

etapa en el que el precursor de sílice (TEOS) y el precursor de circonio ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) son secuencialmente añadidos a la solución del copolímero P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ), antes del tratamiento térmico para la síntesis del SBA15.

*Ventajas de la síntesis directa* <sup>[66, 67]</sup>:

- Mejor dispersión de sitios activos.
- Una distribución más homogénea del metal produce un sistema más estable y disperso.
- El método es bastante simple.
- La disminución de la superficie específica no es significativa.
- Se puede evitar la posibilidad del bloqueo de poros parcialmente.
- Genera por sí mismo condiciones ácidas.
- Incrementa la proporción molar Zr/Si, resultado de la disminución de la longitud del poro.
- La incorporación de Zr causa incremento en las propiedades microporosas.

*Desventajas de la síntesis directa* <sup>[67, 68]</sup>:

- La eficiencia del método de síntesis directa es baja en comparación con el método de síntesis posterior, ya que solo se puede incorporar una pequeña cantidad de heteroátomos en el SBA15.
- La incorporación del Zr puede volverse difícil, ya que la mayoría de precursores se disuelven en medios de ácidos fuertes.
- Es difícil mantener el orden de los poros del material mesoporoso cuando se añaden grandes cantidades de circonio, ya que el precursor de circonio se vuelve una perturbación durante el ensamblaje de las micelas del surfactante y los silicatos.
- La reproducibilidad es pobre, debido a la dificultad para controlar la inserción de los heteroátomos en el SBA15 y la fuerte influencia de la temperatura, pH, tiempo de añejamiento, naturaleza de los precursores, composición de la mezcla de reacción y reactividad, son difíciles de controlar para este método de síntesis.
- Varios tamaños del  $\text{ZrO}_4^-$  formados alrededor de la estructura, causa distorsión local en el sistema inorgánico.

- Los enlaces Zr-O-Si se vuelven frágiles debido a la presencia de un fuerte ambiente ácido hidrotérmico.
- Dificultad para obtener mayor diámetro de poro en el Zr-SBA15.

2) **Método de síntesis posterior:** El isopropóxido de circonio se puede unir con éxito a las paredes de los materiales mesoporosos mediante métodos de síntesis posterior. En este método la síntesis del Zr-SBA15 se lleva a cabo en un proceso de dos etapas; en la primera etapa se sintetiza el SBA15 mediante el proceso de solgel convencional utilizando el copolímero tribloque P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) como agente director de estructura y TEOS como fuente de sílice; en la segunda etapa, el circonio es impregnado en la estructura del SBA15 calcinado y usando un precursor de circonia (propóxido de circonia IV).

*Ventajas de la síntesis posterior* <sup>[69, 70]</sup>:

- Con este método se puede retener una mayor cantidad de heteroátomos en la superficie.
- Ofrece una deposición altamente dispersa del circonio en la superficie del SBA15, sin cambiar la estructura y textura significativamente del soporte.
- Las características de las especies del circonio depositados se pueden ajustar cambiando los métodos de preparación (injerto químico o método de impregnación incipiente).
- Aumenta la estabilidad térmica e hidrotérmica del material debido al incremento del espesor de las paredes del poro.
- El método se puede llevar tanto en condiciones ácidas como básicas.

*Desventajas de la síntesis posterior* <sup>[69, 70]</sup>:

- La formación del óxido metálico segregado en la superficie causa un bloqueo parcial del poro.

- Reducción de las propiedades texturales del sistema mesoporoso tras la incorporación del circonio, lo que causaría una disminución en la actividad catalítica.
- Es difícil lograr la incorporación cuantitativa del heteroátomo mediante este método, ya que el mismo se lixivia parcialmente durante la filtración.
- La incorporación de heteroátomos de 4 enlaces coordinados no es exclusivo, también hay especies de heteroátomos con 6 enlaces coordinados en el material final.

### **1.8 EDTA como aditivo para catalizadores de HDT**

Para mejorar la actividad del catalizador común, hay algunos avances en el proceso de preparación. Una de ellas es una modificación en los componentes de los catalizadores. De los catalizadores con soporte sílice mesoporosos e impregnados con molibdeno, la interacción entre el SiO<sub>2</sub> y las especies de Mo son muy débiles, esto afecta a la dispersión de la fase activa sulfurada, además que con las temperaturas altas de calcinación se forman fases cristalinas indeseables en los catalizadores de metal(es)/SBA15, y esto debe ser sulfurado a una temperatura muy alta además de tener una actividad baja, por lo que son efectos indeseables en los catalizadores de HDS. Por lo que se han tenido que realizar modificaciones para incrementar las interacciones metal-soporte; por ejemplo, se ha introducido el ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> en el sistema de SiO<sub>2</sub> resultando así una alta dispersión de la fase activa y aumento en los catalizadores la actividad y selectividad, especialmente para los compuestos de azufre poliaromáticos refractarios en HDS. Otra clave para producir catalizadores altamente activos para HDS, es durante la etapa de preparación, con la modificación de las especies metálicas en la etapa de impregnación; y aunque se pueden cambiar las especies metálicas esto repercute directamente en el desempeño catalítico. Otro método para mejorar las características de los catalizadores para HDS es el uso de los agentes quelantes, dando buenos resultados. Los quelantes empleados estudiados en los catalizadores son el ácido nitrilotriacético (NTA), el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido ciclohexanodiaminotetraacético (CyDTA), los resultados muestran un aumento en la actividad de HDS del benzotiofeno (BT), con el siguiente orden de efectividad CyDTA>EDTA>NTA, y los autores consideran una formación efectiva de sitios altamente activos. Se ha demostrado que la presencia de EDTA durante la preparación de los

catalizadores con SBA15 aumenta la cantidad de sitios activos, sin modificar los sitios metálicos sulfurados; y algunos autores incluso encontraron que los catalizadores preparados con agentes quelantes tuvieron mejor desempeño catalítico cuando no se calcinaron antes de la sulfuración. [71, 72, 73]

Los ligandos de los quelantes son moléculas orgánicas, que tienen dos o más átomos donadores, con los que pueden unirse a un catión metálico y formar un “quelato”, para un catalizador compuesto de NiMo/SBA15, estos agentes favorecen la formación de complejos estables con el Níquel o Cobalto, en comparación con el Molibdeno y por encima de los 200°C, estos ligandos quelantes comienzan a descomponerse para liberar Ni o Co. Por lo tanto, la fuerte interacción entre los ligandos quelantes y los iones Ni conduce a la sulfuración de estos metales promotores a altas temperaturas. Una vez se alcanza la temperatura a 200°C, el complejo se descompone y se liberan los átomos de Ni y Co, pueden sulfurarse y moverse hacia los bordes del MoS<sub>2</sub> ya formado y crear estructuras del tipo II Ni-Mo-S, que son catalíticamente las fases más activas. En ausencia de agentes quelantes, puede producirse una fuerte interacción entre la superficie de soporte y las especies de molibdato, y los polimolibdatos pueden disociarse a monomolibdatos a través de interacciones muy fuertes. Para el caso de catalizadores NiMo soportados en sílice con un agente quelante, parece que la formación de un complejo entre el Ni y el agente quelante limita la interacción entre soporte-promotor y favorece la dispersión del Ni y no se observa un impacto significativo en Mo a menos que se usaran altas concentraciones de agente quelante. Y cada vez que se incrementa la concentración de EDTA en el catalizador, se aumenta los complejos Ni-EDTA, lo que hace que haya menos disposición de Ni y disminuya la formación de la fase NiMoO<sub>4</sub> y que por lo tanto aumente la fase octaédrica de MoO<sub>3</sub> que es más favorable durante la sulfuración. La fase de MoO<sub>3</sub> comienza a sulfurarse alrededor de los 250°C; y esto permite el retraso de la sulfuración del Ni a aproximadamente a 250°C, la sulfuración del Ni y Mo a una misma temperatura ayudará en la formación de más fases activas NiMoS del tipo II. La presencia de cristales de MoO<sub>3</sub> en el catalizador tiene una dispersión pobre, sin embargo durante la sulfuración con la presencia del EDTA ayuda a la dispersión lo que resulta en una mayor actividad. En estudios de FTIR, los catalizadores NiMo- SBA15 en presencia de EDTA muestran grupos Si-OH que aumentan conforme la concentración del EDTA, lo que revela una interacción entre el EDTA y el soporte del catalizador; la posible interacción de

los grupos hidroxilos superficiales del SBA15 con EDTA se presenta en el esquema siguiente [71, 72].

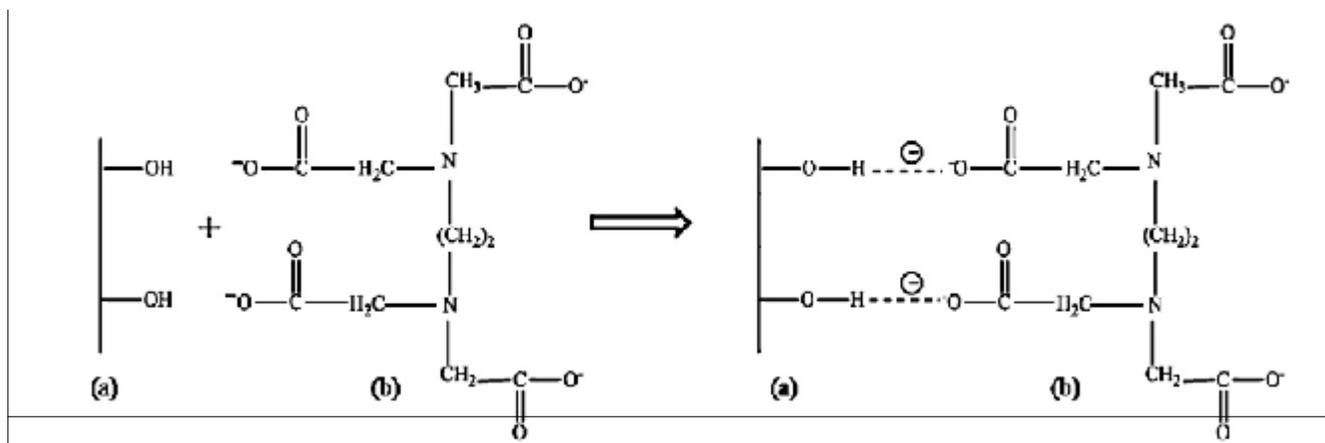


Figura 1.19 Interacción de los grupos OH superficiales del SBA15 con el EDTA, donde los (a) representan los grupos hidroxilos superficiales del SBA15 y los (B) representan el ácido etilendiaminotetraacético, EDTA [71].

También se ha encontrado que conforme se aumenta la concentración del EDTA aumenta la actividad catalítica de hidrodesulfuración, comparado bajo las mismas condiciones que el catalizador sin el agente quelante EDTA.

### 1.8.1 Método de síntesis Catalizador-EDTA

Normalmente el EDTA se aplica por co-impregnación, quiere decir que se impregna al mismo tiempo con los metales. El agente quelante es disuelto con una cantidad del  $\text{NH}_4$  en solución para ajustar el valor del pH al deseado, además se añade la cantidad de sales dependiendo la cantidad de metales que se deseen impregnar; la solución anterior se lleva a agitación y a reposo por 24 horas a temperatura ambiente, posteriormente se seca y se lleva a calcinación.

## CAPITULO 2 ANTECEDENTES

El SBA15 fue sintetizado en 1998 por Zhao D. y colaboradores <sup>[56]</sup>, a partir de una fuente de sílice en un medio ácido para producir mesofases de copolímeros de bloque de sílice hexagonales bidimensionales altamente ordenadas, dando así una estructura de sílice mesoporosa hexagonal bien ordenada, con tamaños de poros uniformes de hasta aproximadamente 300 Å.

En el 2001 Bharat L., y col. <sup>[74]</sup> sintetizaron sílice molecular SBA15 mesoporosa sustituida con zirconio con relaciones Si / Zr de 10, 20, 40 y 80 a 373 K en condiciones hidrotérmicas de microondas. Monitorearon la sustitución del zirconio mediante técnicas de difracción de rayos X en polvo (XRD), adsorción de nitrógeno y espectroscopia de UV-vis por reflectancia difusa (DRUV). Estos resultados muestran que la síntesis asistida por microondas es un método ideal para preparar SBA15 sustituido con Zr, que se espera sea útil como catalizador de oxidación selectiva para reacciones que implican moléculas grandes.

En 2007, Gutiérrez y col. <sup>[50]</sup>, prepararon una serie de soportes SBA15 mesoporosos que contenían ZrO<sub>2</sub> y sus respectivos catalizadores Mo y NiMo para estudiar el efecto de la carga de circonia sobre las características de las especies Ni y Mo y su actividad catalítica en la hidrodesulfuración 4,6-dimetildibenzotiofeno. Prepararon SBA15 que contenían ZrO<sub>2</sub> con diferentes cargas metálicas (hasta 23% en peso de ZrO<sub>2</sub>) mediante injerto químico a temperatura ambiente. La incorporación de circonia en el soporte SBA15 proporciono una mejor dispersión a las especies de molibdeno depositadas, aumentando la superficie efectiva de la fase MoS<sub>2</sub>. Los catalizadores Mo y NiMo soportados sobre materiales SBA15 mostraron un aumento en la actividad catalítica en hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno con carga de circonia en el soporte.

En el 2008, nuevamente Gutiérrez y col., <sup>[75]</sup> prepararon catalizadores para la hidrodesulfuración, con una serie de catalizadores NiMo con diferentes cargas de MoO<sub>3</sub> (6-30% en peso) utilizando material SBA15 cubierto con una monocapa de ZrO<sub>2</sub> como soporte. Su actividad catalítica se evaluó en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno. Se observó que la incorporación de ZrO<sub>2</sub> en la superficie SBA15 mejora la dispersión de la

especie Mo oxidada y sulfurada promovida por Ni, y que estaba altamente dispersa. Todos los catalizadores NiMo soportados sobre material SBA15 modificado con  $ZrO_2$  mostraron una alta actividad en HDS de 4,6-DMDBT.

Sandeep Badoga y col. En el 2012, sintetizaron catalizadores del tipo NiMo-SBA15 con diferentes relaciones molares de EDTA/Ni por el método de impregnación de humedad incipiente y determinaron la actividad de estos catalizadores con bitumen derivado del gasóleo ligero, observando un aumento de la actividad de un 28% en HDS <sup>[71]</sup>.

En 2015, Morteo F. <sup>[95]</sup> realizó un estudio, una serie de catalizadores bimetálicos (NiMo, NiW) y trimetálicos (NiMoW) soportados en SBA15. Además, se utilizaron diferentes agentes quelantes en la impregnación de los metales al soporte los cuales fueron el ácido cítrico y el ácido etilendiamino tetraacético EDTA a un pH neutro. Los resultados obtenidos mostraron que el uso de agentes quelantes mejoró la actividad catalítica hasta tres veces comparados con los catalizadores sin agente quelante. Al usar EDTA se logró menordisminución en el área específica al adicionar los metales.

En 2016, García D. <sup>[96]</sup> estudio una serie de catalizadores soportados en SBA15 modificados con aluminio, los cuales se sintetizaron por el método hidrotérmico y el uso del EDTA como agente quelante. Los resultados concluyeron que el uso del agente quelante provoca menor disminución en el área específica del soporte. La relación molar Si/Al=30 presentó mejores resultados que la relación Si/Al=10. Se encontró también que el espesor de pared presentó comportamientos distintos dependiendo de la cantidad de metales impregnados (monometálicos o bimetálicos).

### CAPITULO 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen el desarrollo experimental para la síntesis de los soportes y catalizadores, así como las técnicas empleadas para las caracterizaciones posteriores. En la figura 3.1, se muestra la metodología que se usó para realizar el presente trabajo.

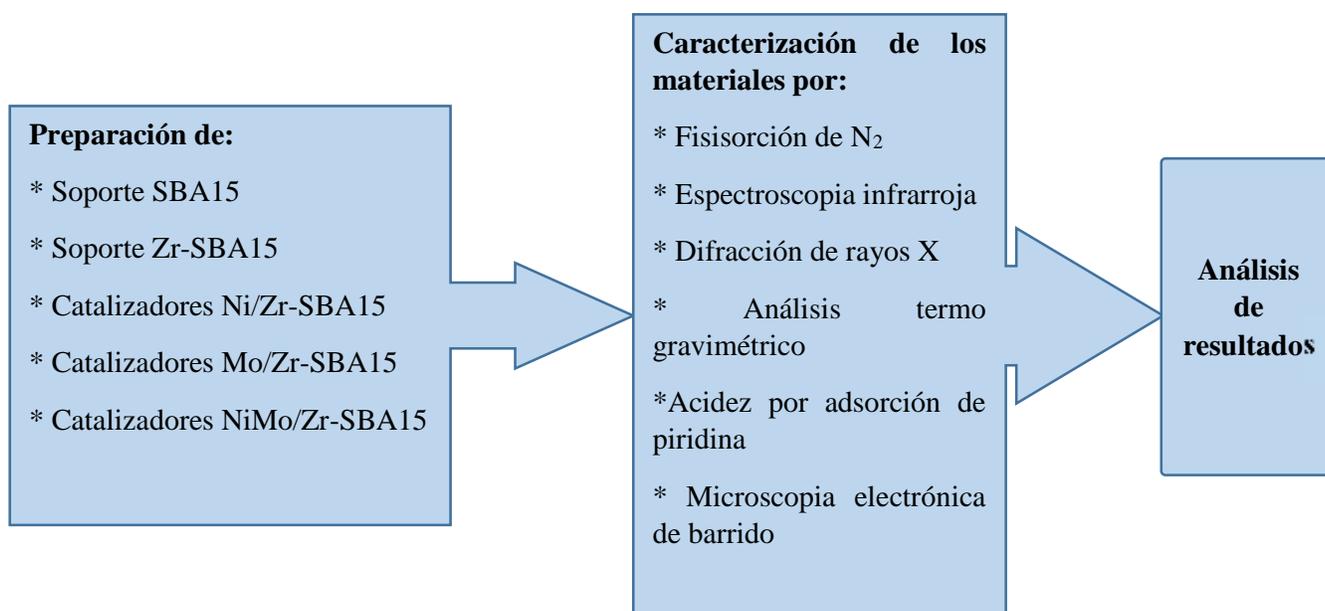


Figura 3.1 Metodología general de síntesis y caracterización.

### 3.1 Síntesis del soporte SBA15

Los reactivos empleados para la síntesis:

- Pluronic P123 {[Poli (óxido de etileno) – poli (óxido de propileno)- poli (óxido de etileno)],  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ,  $\text{PM} = 5800 \text{ g/mol}$ , Sigma Aldrich}
- Ácido clorhídrico (HCl, 37%, Sigma Aldrich)
- TEOS (Tetra-etil-orto-silicato,  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ , 98%, Sigma Aldrich)
- Agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\leq 0.01\% \text{ SiO}_2$ , Fluka)

Para la síntesis del soporte SBA15 se usó la metodología empleada de acuerdo al autor Zhao y col. <sup>[56]</sup>. Para un lote de soporte de aproximadamente 10 g, se usó Pluronic P123 (20 g), esta cantidad fue disuelta en 150 ml de agua desionizada y 600 ml de HCl 1M a 35°C con agitación constante a 700 rpm durante 4 horas, hasta que la mezcla estuviera homogénea.

A las 4 horas fue añadido el TEOS (42.5 g) por goteo rápido y con agitación constante a 800 rpm por un lapso de 24 horas a una temperatura de 35°C.

El sólido obtenido se llevó a tratamiento térmico a 90°C por 24 horas por medio de una estufa a vacío. Posteriormente se filtró a vacío y el sólido fue lavado con suficiente agua desionizada hasta obtener un pH neutro. El sólido fue secado a una temperatura de 80°C por 48 horas.

El sólido ya seco fue molido en un mortero de ágata y finalmente se calcinó para la remoción del surfactante, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min, con temperatura de 550 °C por 6 horas con flujo de 3.5 L/h de aire extraseco. En la figura 3.2 se muestra la preparación del SBA15 y en la tabla 3.1 se indica el soporte obtenido y la nomenclatura utilizada.

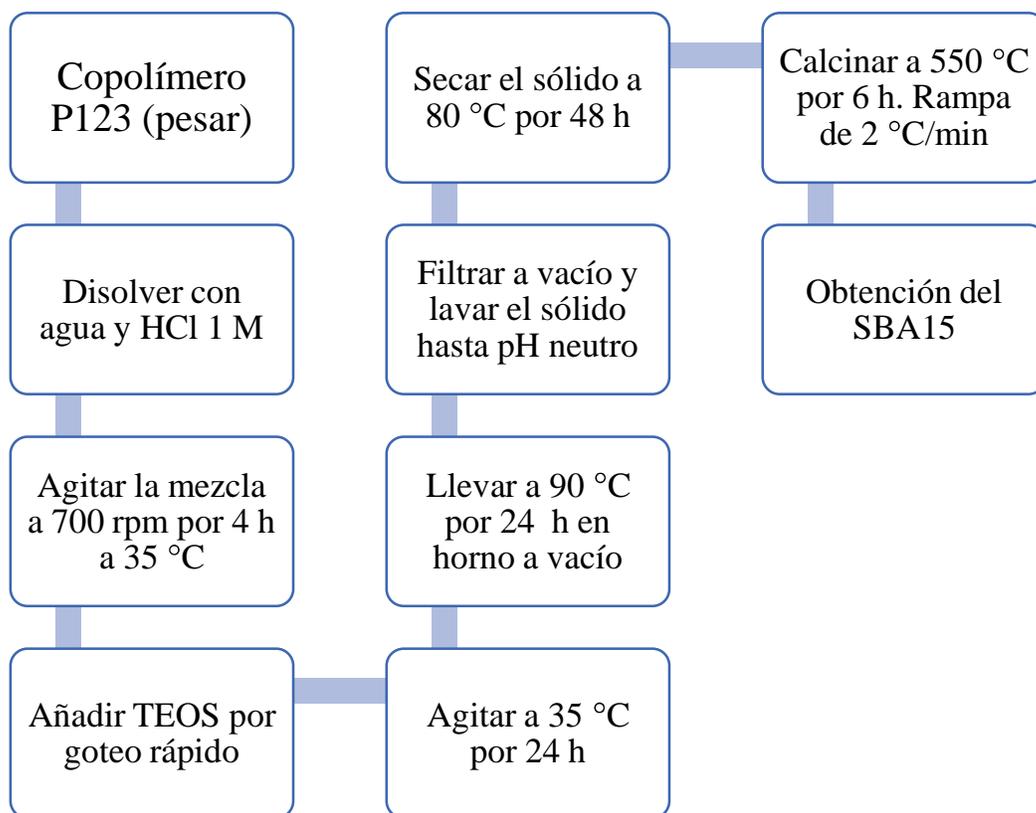


Figura 3.2 Síntesis del soporte Santa Bárbara Amorfa (SBA15).

Tabla 3.1 Soporte SBA15

Soporte	Descripción
SBA15	Soporte Santa Bárbara Amorfa

### 3.2 Síntesis del soporte Zr-SBA15

Los reactivos empleados para la síntesis:

- Pluronic P123 {[Poli (óxido de etileno) – poli (óxido de propileno)- poli (óxido de etileno)], EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, PM= 5800 g/mol, Sigma Aldrich}
- Ácido clorhídrico (HCl, 37%, Sigma Aldrich)
- TEOS (Tetra-etil-orto-silicato, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si, 98%, Sigma Aldrich)

- Propóxido de zirconio IV [Zr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 70 % p/p en 1 propanol, Sigma Aldrich]
- Agua desionizada (H<sub>2</sub>O, ≤0.01% SiO<sub>2</sub>, Fluka)

Para la síntesis del soporte Zr-SBA15 se usó la metodología empleada de acuerdo al autor Chen S. Y. y col. <sup>[65, 76]</sup>, la incorporación del circonio fue por el método de inserción in situ, en dos relaciones de % molar de Zr/Si (Zr/Si= 0.02 y 0.04).

Para un lote de soporte de aproximadamente 10 g, se usó Pluronic P123 (20 g), esta cantidad fue disuelta en 150 ml de agua desionizada y 600 ml de HCl 1M a 35°C con agitación constante a 700 rpm durante 4 horas, hasta que la mezcla estuviera homogénea.

A las 4 horas fue añadido el TEOS (42.5 g) por goteo rápido y el propóxido de circonio al mismo tiempo con agitación constante a 800 rpm por un lapso de 24 horas a una temperatura de 35°C.

El sólido obtenido se llevó a tratamiento térmico a 90°C por 24 horas por medio de una estufa a vacío. Posteriormente se filtró a vacío y el sólido fue lavado con suficiente agua desionizada hasta obtener un pH neutro. El sólido fue secado a una temperatura de 80°C por 48 horas.

El sólido ya seco fue molido en un mortero de ágata y finalmente se calcinó para la remoción del surfactante, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min, con temperatura de 550 °C por 6 horas con flujo de 3.5 L/h de aire extraseco. En la figura 3.3 se muestra la preparación del Zr-SBA15 y en la tabla 3.2 se indican los soportes obtenidos en este apartado y su nomenclatura.

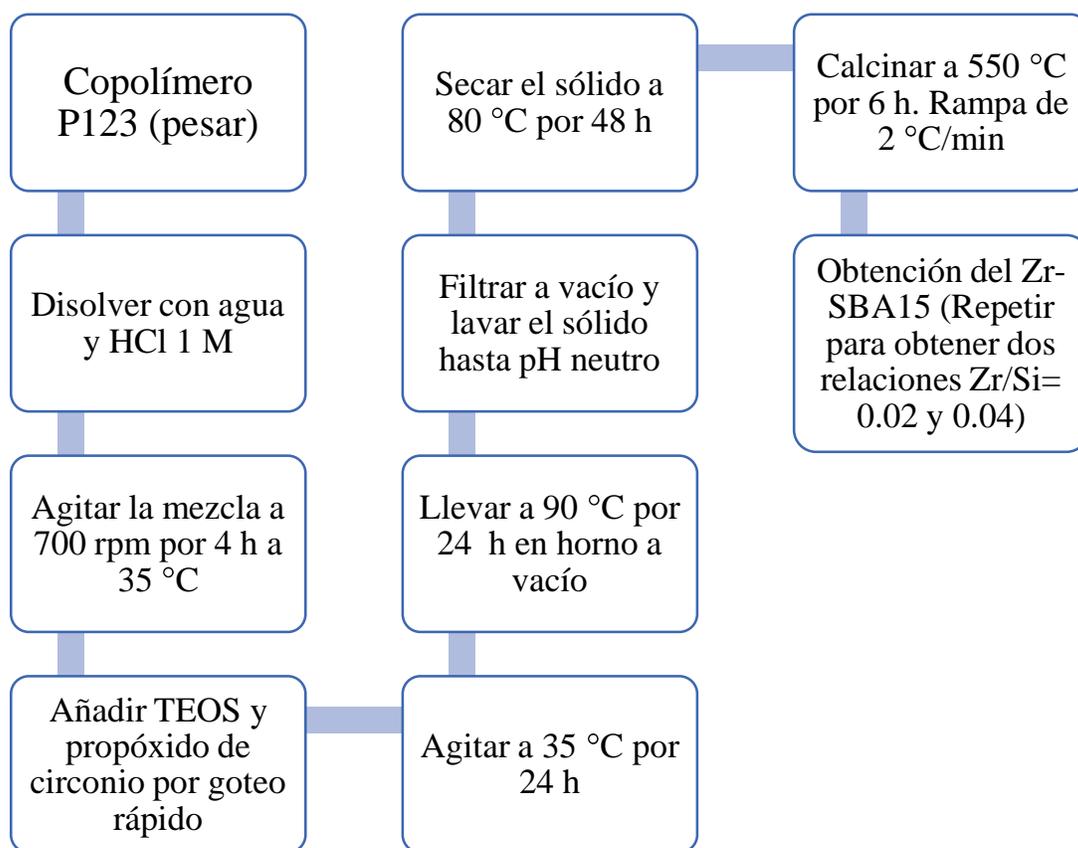


Figura 3.3 Síntesis del soporte Zr-SBA15.

Tabla 3. 2 Soportes Zr-SBA15

Soporte	Descripción
SZ02	Soporte Zr-SBA15 con porcentaje molar Zr/Si= 0.02
SZ04	Soporte Zr-SBA15 con porcentaje molar Zr/Si= 0.04

### 3.3 Impregnación de las fases activas NiMo en los soportes

Los reactivos empleados para la impregnación

- Ácido etilendiaminotetraacético, EDTA, ( $C_{10}H_{16}O_8N_2$ , 98.5%, Sigma-Aldrich)
- Nitrato de níquel hexahidratado ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich)
- Molibdato de amonio VI ( $(NH_4)_2MoO_4$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich)
- Agua desionizada ( $H_2O$ ,  $\leq 0.01\%$   $SiO_2$ , Fluka)

La concentración de los metales fueron 3% en peso de NiO y 12% en peso de  $MoO_3$ , los metales se dispersaron en los soportes SZ02 y SZ04 por el método incipiente.

Se utilizó una mezcla amoniacal ( $NH_4OH/H_2O$ ) ajustada a pH 7, al cual se le añadió el agente quelante EDTA (en relación molar Ni: EDTA= 1:1), esta relación fue usada debido a que ha dado mejores resultados en procesos de HDS tal como lo muestra en su artículo Escobar J. y col. <sup>[77]</sup>; luego de estar disuelto, se añadió una cantidad de sal de nitrato de níquel hexahidratado o molibdato de amonio (mono metálicos), o ambos (bimetálicos), dependiendo cuantos metales se deseen impregnar, utilizando una relación a  $Ni/(Ni+Mo)= 0.3$ . Se agitó hasta su disolución.

En un matraz balón se agregó el soporte y la solución anterior a vacío, se llevó a agitación con rotavapor con ambiente a vacío a 25 °C por 100 rpm durante 30 minutos. La solución se dejó reposar por 24 h a temperatura ambiente; pasado el tiempo se llevó a la estufa a secar a 100 °C por 24 horas, y se pulverizo con mortero de ágata.

Se calcinó a 550 °C por 6 h con rampa de 2 °C/min con un flujo de 3 h/L de aire extraseco.

Se prepararon una serie de los mismos catalizadores pero sin la utilización del agente quelante, que servirán de referencia para ver el efecto de la adición del EDTA.

En la figura 3.4 se muestra el diagrama de flujo de la síntesis de la impregnación de las fases activas en los soportes de Zr-SBA15 y en la tabla 3.3 se menciona la nomenclatura y la descripción de los catalizadores sintetizados para su mejor manejo.

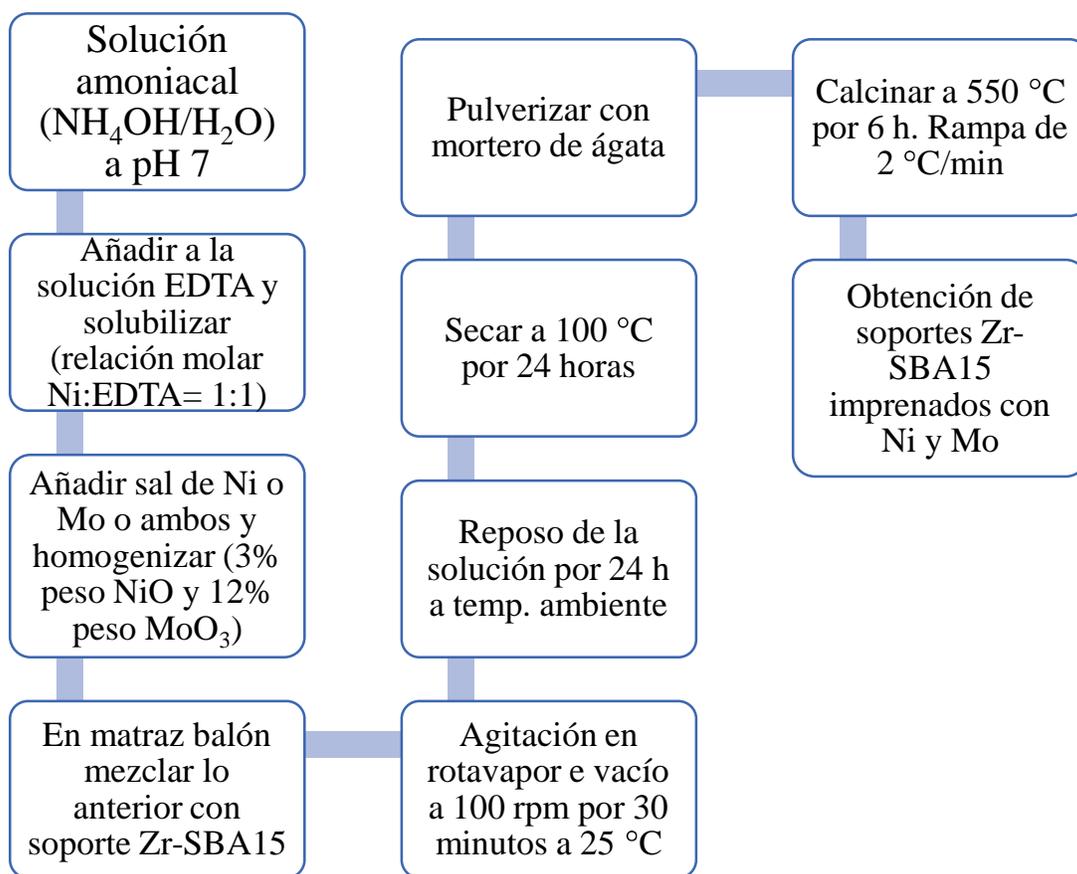


Figura 3.4 Impregnación de Ni y Mo en los soportes de Zr-SBA15

Tabla 3.3 Catalizadores NiMo/Zr-SBA15

Catalizador	Descripción
NiSZ02	Zr-SBA15 (Zr/Si= 0.02) impregnado con níquel sin EDTA.
MoSZ02	Zr-SBA15 (Zr/Si= 0.02) impregnado con molibdeno sin EDTA.
NiMoSZ02	Zr-SBA15 (Zr/Si= 0.02) impregnado con níquel y molibdeno sin EDTA.
NiSZ04	Zr-SBA15 con porcentaje molar Zr/Si= 0.04 impregnado con níquel sin EDTA.
MoSZ04	Zr-SBA15 (Zr/Si= 0.04) impregnado con molibdeno sin EDTA.
NiMoSZ04	Zr-SBA15 (Zr/Si= 0.04) impregnado con níquel y molibdeno sin EDTA.
NiSZ02 E	Zr-SBA15 (Zr/Si= 0.02) impregnado con níquel con EDTA.
MoSZ02 E	Zr-SBA15 (Zr/Si= 0.02) impregnado con molibdeno con EDTA.
NiMoSZ02 E	Zr-SBA15 (Zr/Si= 0.02) impregnado con níquel y molibdeno con EDTA.
NiSZ04 E	Zr-SBA15 (Zr/Si= 0.04) impregnado con níquel con EDTA.
MoSZ04 E	Zr-SBA15 (Zr/Si= 0.04) impregnado con molibdeno con EDTA.
NiMoSZ04 E	Zr-SBA15 (Zr/Si= 0.04) impregnado con níquel y molibdeno con EDTA.

### 3.4 Técnicas de caracterización

El objetivo de las técnicas analíticas es caracterizar los catalizadores, ya que con éstas se obtiene información como composición química y estructura, textura y propiedades mecánicas, actividad y selectividad catalítica. En la figura 3.4 se muestran las técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores.

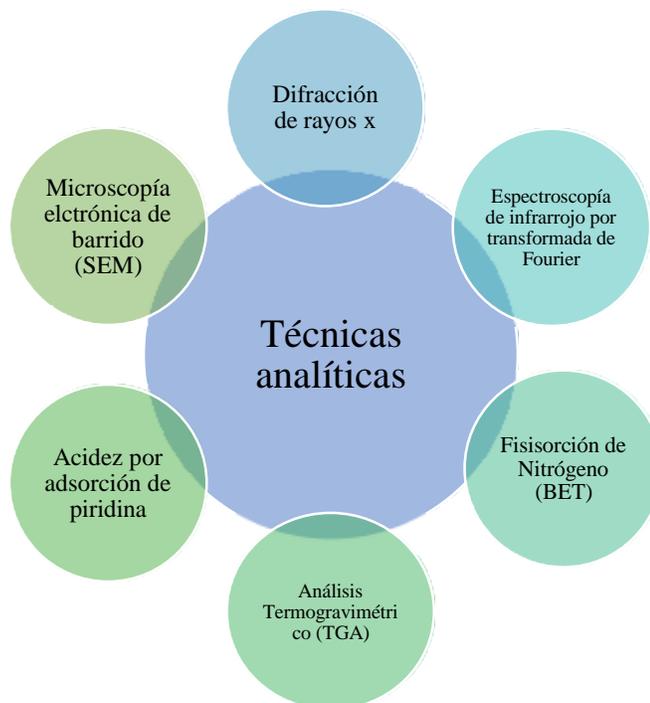


Figura 3.5 Técnicas analíticas para la caracterización de catalizadores.

#### 3.4.1 Análisis térmicos

##### 3.4.1.1 Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica en la que la masa de una sustancia es medida como una función de temperatura o tiempo, la muestra es sujeta a un programa de temperatura controlada en una atmósfera controlada. Las cantidades de la masa son medidas

en miligramos. Esta técnica está asociada básicamente en la medida del cambio de masa en una muestra respecto al aumento de la temperatura.

De las aplicaciones más importantes incluye análisis composicional y descomposición de la muestra con variaciones de temperatura y gas de tratamiento, separaciones cuantitativas de mezclas multicomponentes, y determinación de compuestos volátiles.

Del TGA se puede obtener un termograma, que representa la variación de la pérdida de masa respecto a la temperatura, en el anexo C se pueden encontrar las principales isoterms.

El análisis térmico diferencial (DTA), mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia mientras son sometidos al mismo programa de temperaturas. Entre las aplicaciones más comunes del análisis térmico diferencial son la determinación de cambios de fase, estudios de reacciones químicas, y estudios de procesos de desorción.

Para este análisis se pesaron aproximadamente de 6 a 8 mg de muestra en la termobalanza, con rango de calentamiento de 20 °C a 1000 °C con rampa de 10 °C por minuto, con un flujo de 100 ml/min de nitrógeno como gas de arrastre, en un equipo de marca SDT Q600 V20.9.

### **3.4.2 Propiedades estructurales**

#### **3.4.2.1 Difracción de Rayos X**

Los Rayos-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los Rayos X es el angstrom (Å), igual a  $10^{-10}$  m y los rayos x usados en la difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å, mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å.

La interacción de los rayos x con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma  $\lambda$  que la radiación incidente (la que origina el fenómeno de la difracción).

- b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la T de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X. Los rayos emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con  $\lambda$  depende del voltaje del tubo. La intensidad es cero hasta cierta longitud de onda, llamada  $\lambda_{lim}$ , aumenta rápidamente hasta un máximo y entonces decrece sin un límite abrupto en la parte de larga longitud de onda. Esta radiación se denomina radiación continua o blanca, pues está formada igual que ocurre con la luz blanca por muchas longitudes de onda.

Cuando el voltaje de un tubo de rayos X supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denomina líneas características. Estas líneas se agrupan en conjunto denominados K, L, M, etc. En orden de  $\lambda$  creciente y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco. Las líneas de rayos X características fueron sistematizadas por Moseley, éste encontró que la longitud de onda de una línea particular descendía conforme el número atómico del emisor aumentaba. Encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia y el número atómico Z <sup>[93]</sup>.

La difracción de rayos en muestras de catalizadores permite abordar la identificación de fases cristalinas tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fases, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

Para este análisis, se colocó el material a estudiar dentro de una celda de manera bien compactada, después la celda se introdujo en el portamuestras del instrumento, el equipo utilizado fue el Difractómetro D505 marca Siemens, las condiciones fueron las siguientes: SAXS (barrido  $0.5 < 2\theta < 10$ , con un paso de  $0.01^\circ$  y con un tiempo de conteo por paso de 2 segundos), WAXS (barrido  $10 < 2\theta < 80$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y con un tiempo de conteo por paso de 1 segundo).

### **3.4.3 Propiedades texturales y morfológicas**

#### **3.4.3.1 Fisisorción de nitrógeno**

Por esta técnica se puede obtener características morfológicas de interés como el área superficial del catalizador, volumen de poro, caracteriza la textura del poro y distribución del tamaño de poro. Esta técnica se basa en la adsorción de nitrógeno a 77 K. Las isothermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno) corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la desorción. Los sólidos se pueden clasificar en función del tipo de isothermas que presenten (Ver anexo B).

El análisis fue llevado a cabo en el equipo Quantachrome Autosorb IQ. Las áreas específicas se determinaron por el método propuesto por Brunauer-Emmet-Teller (BET). Mientras que para la determinación del volumen de poro y distribución del tamaño de poro se utilizó el método DFT, que se basa en la teoría funcional de la densidad (DFT), calculada a partir de la isoterma de la adsorción; que consiste en la construcción de un gran potencial funcional de la densidad local promedio y de una minimización de esto con respecto a la densidad local para obtener un perfil de densidad de equilibrio y propiedades termodinámicas. El método es aplicable desde ultramicroporos a macroporos, y recomendada por la IUPAC por su calidad estadística <sup>[98]</sup>. Las muestras se desgasificaron a 573 K antes de la adsorción de N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido, 78 K.

El equipo empleado para las determinaciones es marca Quantachrome modelo Autosorb IQ AG. La muestra (aprox. 60 mg) se coloca en la estación de desgasificación por 4 horas a una temperatura de 300 °C, posteriormente se coloca la muestra en la estación de análisis en donde la muestra es sumergida en un recipiente lleno de nitrógeno líquido, una vez sumergida en el nitrógeno el análisis comienza y el programa AsiQwin va generando una isoterma con los datos obtenidos. El análisis dura aproximadamente de 3 a 5 horas dependiendo del área específica.

### **3.4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Las imágenes de un microscopio electrónico se obtiene mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición y estructura cristalográfica. El microscopio electrónico de barrido consta de un cañón electrónico en una columna de alto vacío, del orden de  $10^{-5}$  mm de Hg, en la cual se genera un haz de electrones de alta energía (5-30 kV). Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada. Los detectores registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (monitor o pantalla de computadora). En el microscopio electrónico de barrido la imagen se obtiene a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre la superficie. Este barrido (scanning) se realiza línea por línea sobre una pequeña zona de forma rectangular (raster). Esta zona es la que se visualiza ampliada en la imagen final. A medida que el haz explora la muestra de esta manera la intensidad de la señal generada varía según el punto particular analizado en cada instante. La señal detectada puede ser entonces analizada y ampliada, tanto en su forma analógica como digital, y finalmente procesada convenientemente. A diferencia de una imagen óptica, el microscopio electrónico de barrido no forma una imagen real del objeto sino que construye una imagen virtual a partir de alguna de las señales emitidas por la muestra <sup>[92]</sup>.

### **3.4.4 Composición química**

#### **3.4.4.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**

La región infrarroja del espectro electromagnético incluye radiación entre 20 y  $14000\text{ cm}^{-1}$ . Las moléculas tienen frecuencias específicas que son directamente asociadas con su movimiento vibracional y rotacional. La absorción de luz infrarroja resulta de cambios en el estado vibracional y rotacional de los enlaces moleculares. El acoplamiento con la radiación

electromagnética ocurre si la molécula vibrante produce un momento dipolar que puede interactuar con el campo eléctrico de la radiación. Las moléculas diatómicas homonucleares como el hidrogeno, oxígeno o nitrógeno, que tienen un momento dipolar cero para cualquier longitud de enlace, no interactúa. Estos cambios son afectados por la interacción con átomos o grupos vecinos, como también estructuras resonantes, enlaces de hidrogeno, y anillos de tensión. Esto impone una huella individual de espectro de absorción infrarroja para cada molécula como radiación incidente absorbida a longitudes de onda específicas. Por lo tanto esta técnica ayuda a identificar las sustancias por medio de su espectro de absorción infrarroja.

El equipo utilizado para esta prueba fue un espectrófotometro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100. Las muestras fueron secadas para eliminar la humedad y después fueron soportadas en pastillas de KBr. Las mediciones fueron realizadas en el rango de 600-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.4.4.2 Acidez por FTIR con adsorción de piridina**

La acidez de Brønsted en sólidos ácidos es aquel que es capaz de donar o al menos parcialmente transferir un protón que se asocia con superficies aniónicas. En cuanto a la acidez de Lewis se refiere a aquel sólido capaz de aceptar un par de electrones. Existen diferentes técnicas desarrolladas para determinar la acidez superficial. Una de ellas es la adsorción de aminas volátiles tales como el amoniaco, piridina, n-butilamina, quinolina, etc., que pueden ser usadas para determinar el número de sitios ácidos en catalizadores. Un exceso de la base adsorbido, y lo que es considerado físicamente adsorbido es removido, y lo que queda en la superficie se considera químicamente adsorbido y esto mide la cantidad total de sitios ácidos. La distribución de la fuerza ácida puede ser encontrada por mediciones calorimétricas directas dando el calor de adsorción en diferentes bases, o por desorción térmica (TPD) de la base pre adsorbida y cálculo de la proporción de base adsorbida a diversas temperaturas. Esta técnica de adsorción-desorción de aminas y otras técnicas de desorción térmica programada, pueden ser acopladas a equipos que midan la acidez superficial y su descomposición, como por ejemplo con técnicas espectroscópicas. En general la técnica simple no es suficiente para la medición de la acidez en los sólidos, ni su

caracterización, ni tampoco la predicción de la actividad catalítica y selectividad. Sin embargo, la técnica de IR y NMR son comúnmente acopladas para determinar simultáneamente la acidez Brönsted y Lewis.

El infrarrojo (IR) y espectroscopia Raman son usadas para determinar la acidez catalítica del sólido a través de la adsorción de moléculas de prueba. El espectro IR permite observar directamente los hidroxilos presentes en un catalizador ácido sólido y consecuentemente se puede ver cuál de los hidroxilos puede interactuar con las moléculas básicas y, por lo tanto, descubrir qué tipo de acidez presenta y cuáles de ellas son, o no, accesibles a moléculas base de diferentes tamaños. En principio, la concentración de los grupos hidroxilos y por lo tanto la concentración potencial de los sitios ácidos Brönsted pueden ser obtenidos de la intensidad de la banda IR correspondiente. Para la cuantificación de la acidez superficial en sólidos, se ha intentado medir con grupos hidroxilos OH, obteniéndose poco éxito, entonces, la acidez de los catalizadores es obtenida a partir de espectroscopia IR de la absorción de moléculas. Hay dos grupos importantes de moléculas que son usadas. La primera involucra la adsorción de moléculas básicas relativamente fuertes tal como la piridina, piridinas substituidas, quinolinas y diazinas. Entre 1, 2- y 1, 4-diazinas estas son menos básicas que la piridina y son más apropiadas para la detección selectiva de varios sitios ácidos fuertes y para la medición semi-cuantitativa de sitios ácidos Brönsted y Lewis, pero ellos dan en general menos información que la piridina. Y se ha mostrado que la piridina puede ser usada para determinar la concentración de los sitios ácidos Brönsted y Lewis. Cuando el IR se combina con desorción térmica, esto da una estimación de la distribución de la fuerza ácida. Las bandas características de la piridina protonada para sitios ácidos de Brönsted (iones de piridinio) aparecen a  $\sim 1540$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda de piridina coordinada para sitios ácidos de Lewis aparecen a  $\sim 1450$  y  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Además es posible calcular la acidez Brönsted y Lewis a ciertas temperaturas de desorción. En la tabla 3.4 se muestra el resumen de las bandas de adsorción de piridina en la región de  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  [90].

Tabla 3.4 Bandas infrarrojas de piridina para sólidos ácidos en la región que comprende entre 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

Enlace H-piridina	Piridina coordinada (Sitios Lewis)	Ion piridinio (Sitios Brönsted)
1440-1447 (MF)	1447-1460 (MF)	1485-1500 (MF)
1485-1490 (D)	1488-1503 (V)	1540 (F)
1580-1600 (F)	~1580 (V)	~ 1620 (F)
	1600-1633 (F)	~ 1640 (F)

Intensidad de bandas: MF- Muy fuerte; F- Fuerte; V- variable; D-débil. <sup>90</sup>

Este análisis se realizó en un espectrómetro infrarrojo marca ThermoFisher modelo Nicolet 170-SX. Se tomaron aproximadamente 150 mg de material sintetizado y se prepararon en forma de pastillas para llevarlas a un pretratamiento térmico de 400°C a vacío por dos horas; posteriormente, se realizó la adsorción de piridina a temperatura ambiente y después se elimina el exceso de piridina y el análisis se lleva a cabo a temperaturas de: 25, 100, 200, 300 y 400°C.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 4.1 Análisis térmicos (DTA y TGA)

El análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA y DTA) se realizó en una atmosfera de Nitrógeno para el soporte SBA15 que exhibe una pérdida de peso aguda y en un solo paso de aproximadamente del ~55% en peso a temperaturas entre 300- 645 °C (Fig. 4.1). Esta pérdida de peso se atribuye principalmente a la descomposición y desorción del P123 y en menor medida a la liberación de agua formada de la condensación de los silanoles que forman parte de la estructura silícea, tal y como lo menciona Chen y col. [76]; la descomposición máxima fue a 360°C, tal como se muestra en el DTG en la figura 4.1 (b). La pérdida mostrada en el SBA15 es similar a trabajos previos de distintos autores con pérdidas aproximadas entre el 50% y 58% en peso [56, 63, 81]; sin embargo, la diferencia de la descomposición del material entre este trabajo y otros previos es la temperatura de descomposición, debido al tipo de atmósfera empleada para el análisis, ya sea nitrógeno o aire seco, cuando en el análisis se lleva a cabo con aire se ha reportado temperaturas de descomposición para el SBA15 alrededor de 180-200 °C, una temperatura más baja que lo reportado aquí; quizás como lo menciona Kruk y col. [63], probablemente el nitrógeno retiene parcialmente al polímero a temperatura mucho más altas.

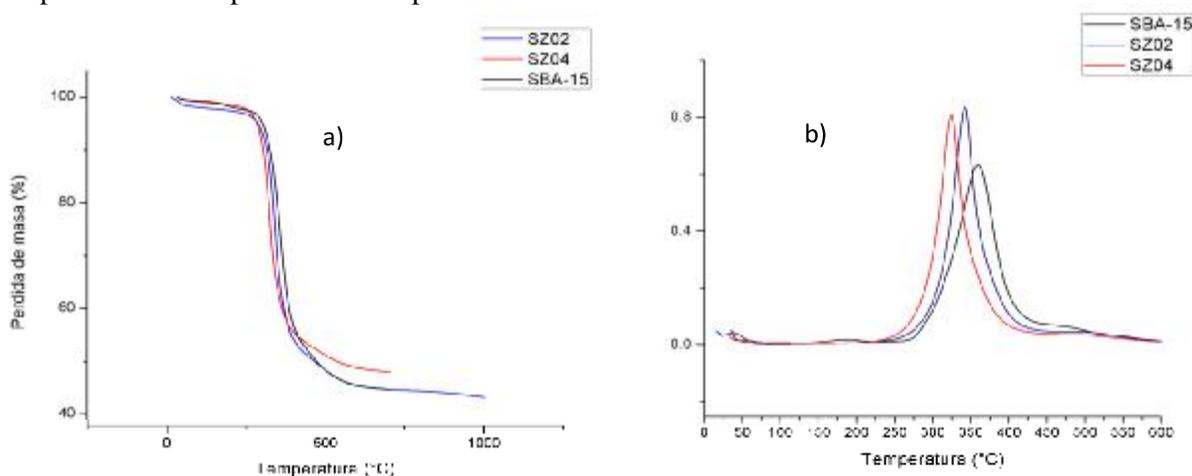


Figura 4.1 Análisis termogravimétrico de los soportes SBA15, SZ02 y SZ04, respectivamente. b) Curva DTG, velocidad de la variación de la masa de los soportes SBA15, SZ02, y SZ04.

El DTG muestra temperaturas menores de descomposición máxima de 343 °C y 324 °C para el SZ02 y SZ04, respectivamente, comparado al SBA15 que se muestra una temperatura máxima de descomposición a 360 °C (Figura 4.1). El cambio de las crestas más altas hacia una temperatura más baja conforme se aumenta la concentración del circonio es probablemente dado a una interacción más débil entre grupos de polímeros y la superficie de la sílice.

También hay una pérdida del aproximadamente del ~55% en peso entre temperaturas de 278-600 °C, para el SZ02 y una pérdida en peso aproximadamente de ~52% en peso entre temperaturas de 278-670°C para el SZ04. La pérdida de peso de estos dos soportes y el SBA15 es similar; en cuanto a los rangos de temperatura de descomposición, el intervalo en los dos soportes disminuye la temperatura más baja ligeramente a 278 °C para ambos respecto al SBA15 que fue de 282 °C. En cuanto a la temperatura alta de descomposición aumentó conforme aumentó la concentración del Zr, a saber el SBA15 se reportó a 400 °C, para el SZ02 a 600 °C y el SZ04 a 672 °C, aumentando el intervalo de temperatura alta cuando se incrementa la concentración del Zr; con esta amplitud de intervalos de temperatura puede ser un indicativo de la presencia de dos tipos de interacción, a bajas temperaturas suponen la descomposición del P123 que interactúa con la superficie silíceo y a altas temperaturas se atribuye a la descomposición del polímero P123 que interactúa con las especies de circonio, además esta última interacción indica enlaces fuertes entre las especies de circonio y el co-polímero por descomponerse a altas temperaturas e incrementarse conforme aumenta la concentración del circonio.

Los resultados obtenidos en este análisis muestran que la temperatura de calcinación usada para obtener el soporte (550°) es adecuada ya que permite la formación de la estructura del soporte y no provoca daños.

## 4.2 Difracción de rayos X (DRX)

La dispersión de rayos X de ángulo bajo (SAXS, Small Angle x-Ray scattering) para el soporte SBA15, se aprecia los tres picos característicos en la escala de  $2\theta$  que muestran los planos (100), (110) y (200) a los ángulos  $0.91^\circ$ ,  $1.58^\circ$  y  $1.83^\circ$  respectivamente, e indica una simetría bidimensional hexagonal, estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría, y periodicidad en el ordenamiento de los poros (Figura 4.2) <sup>[56, 88]</sup>.

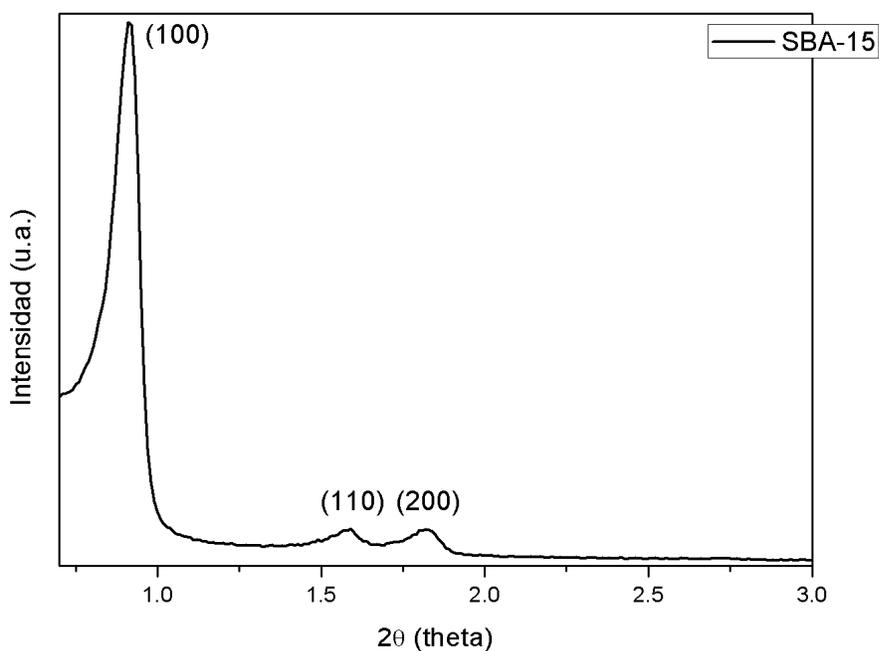


Figura 4.2 Difractograma a ángulo bajo del SBA15.

En la figura 4.3 se muestra el difractograma de los soportes SBA15, SZ02 y SZ04 a ángulo amplio (WAXS, Wide angle x-Ray Scattering), este análisis fue desarrollado para determinar la presencia de cualquier fase cristalina presente en los soportes. Para el SBA15 no se observa ninguna difracción, confirmando que, no hay fases cristalinas presentes en el material puro del SBA15. Similarmente, para los soportes SZ02 y SZ04 no hay picos característicos, indicando la ausencia de cualquier fase cristalina y asimismo mostrando una buena dispersión

del  $ZrO_2$  y especies de Zr en el material SBA15. Aunque los tres soportes SBA15, SZ02 y SZ04 muestran un solo pico característico entre  $15$  y  $35^\circ$  en la escala  $2\theta$ , que corresponde a las paredes de sílice amorfo, característico de materiales mesoporosos <sup>[85]</sup>.

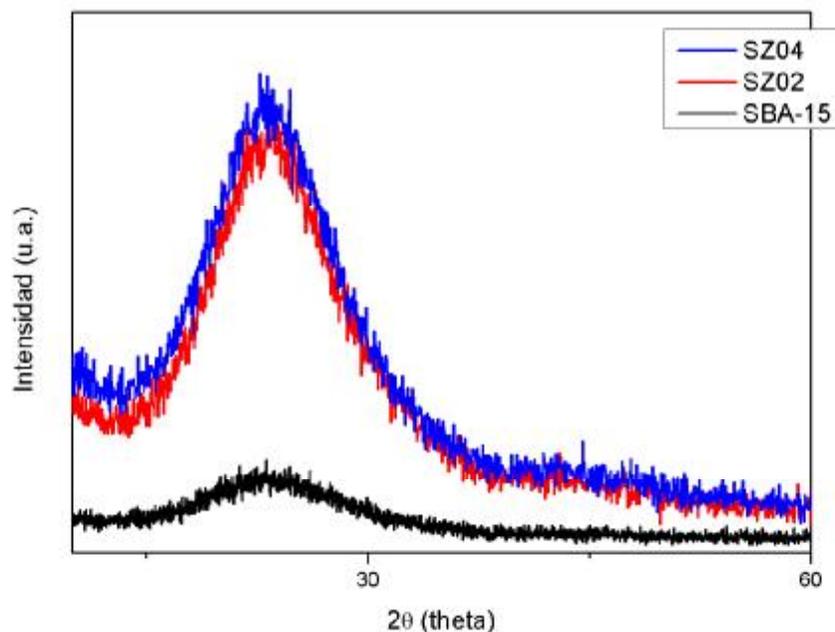


Figura 4.3 Difractograma de los soportes SBA15, SZ02 y SZ04, a ángulo amplio

En los análisis de difracción de rayos X a ángulo amplio (WAXS) para el soporte SZ02 impregnado con Ni, Mo y EDTA, se muestran los difractogramas en la Figura 4.4. Donde se presenta un comportamiento similar a los soportes sin impregnar, solo mostrando un pico destacado entre  $15$  y  $35^\circ$  en la escala de  $2\theta$  correspondiente a las paredes de sílice amorfo, característico de materiales mesoporosos, lo que indica que para este caso no hay reflexiones pertenecientes a las fases cristalinas del óxido de níquel o molibdeno, indicativo de una buena dispersión de los metales en el soporte <sup>[85]</sup>.

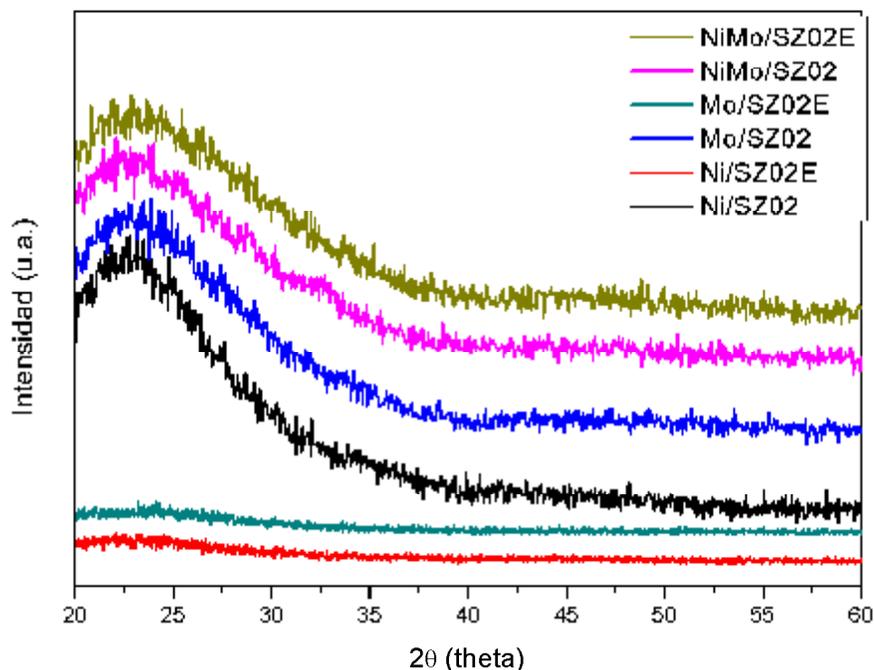


Figura 4.4 Difractogramas del soporte SZ02 impregnados con Ni, Mo y EDTA.

En cuanto a los difractogramas de dispersión de rayos X a ángulo amplio (WAXS) para el soporte SZ04 impregnado con Ni, Mo y EDTA, se muestran en la Figura 4.5. Donde se expone un comportamiento similar a los soportes sin impregnar y a los soportes SZ02 impregnados, solo mostrando un pico destacado entre 15 y 35° en la escala de  $2\theta$  correspondiente a las paredes de sílice amorfo, característico de materiales mesoporosos, lo que indica que para este caso tampoco hay reflexiones pertenecientes a las fases cristalinas del óxido de níquel o molibdeno, indicativo de una buena dispersión de los metales en el soporte. Al no mostrar ni percibirse las fases cristalinas de níquel o molibdeno en los soportes SZ02 y SZ04, es debido a la adición de agentes quelantes que incrementan la dispersión de las especies metálicas soportadas <sup>[73]</sup>; y para los catalizadores que no contienen EDTA y que no muestran fases cristalinas de molibdeno es debido a la adición del níquel al catalizador, lo que favorece la dispersión del  $\text{MoO}_3$  <sup>[50]</sup>.

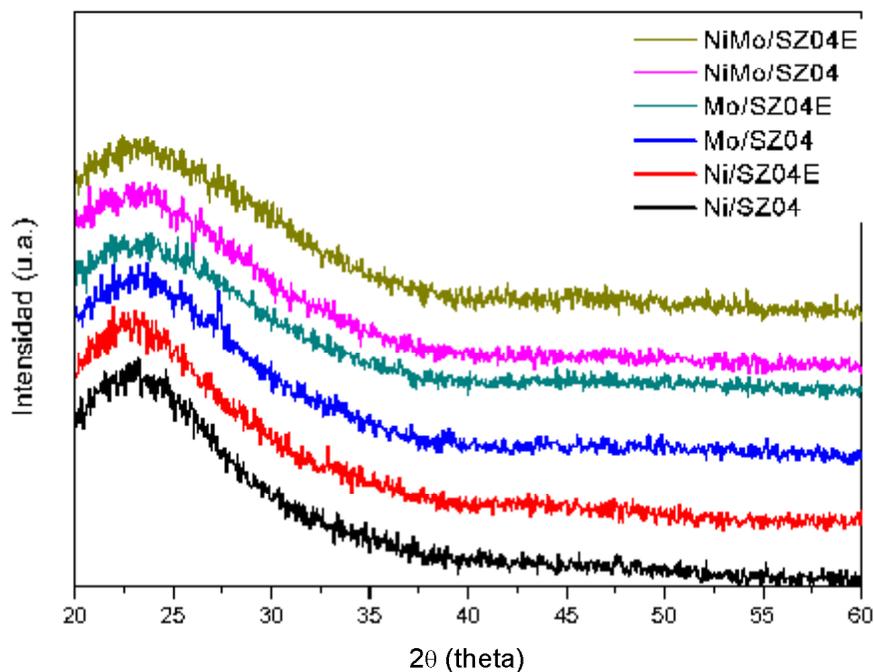


Figura 4.5 Difractogramas del soporte SZ04 impregnados con Ni, Mo y EDTA.

### 4.3 Fisisorción de nitrógeno

Para el área superficial de los soportes y de los catalizadores, el análisis se llevó a cabo por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), a una temperatura de 77 K con nitrógeno líquido. Y para el diámetro de poro, volumen de poro y distribución del tamaño de poro, se empleó el método que se basa en la teoría funcional de la densidad DFT.

Los resultados obtenidos por la fisisorción del nitrógeno en el equipo Quantachrome Autosorb iQ se muestran en la tabla 4.1; donde el soporte SBA15 muestra una alta área específica de  $925 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0.5\%$ , en cambio el SZ02 presenta un área de  $950 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0.5\%$  mostrando que no hay pérdida de área respecto al SBA15, lo que indica que al añadir el 2% de Zr no afecta de manera visible las propiedades texturales y el soporte SZ04 muestra 837

$m^2/g \pm 0.5\%$  de área con una pérdida aproximada del 9.5% también respecto al SBA15, lo que refleja que hubo una disminución debido a la inserción del circonio en el soporte SBA15. En cuanto al volumen y diámetro de poro no hay diferencias significativas entre los soportes modificados con Zr y el SBA15.

Tabla 4.1 Propiedades texturales de los soportes SBA15, SZ02, y SZ04.

Soporte	As ( $m^2/g$ )	Vp (cc/g)	Dp (Å)	%E
SBA15	925	1.00	70	0.5
SZ02	950	1.05	70	0.5
SZ04	837	1.00	81	0.5

En la figura 4.6 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de los soportes SBA15, SZ02 y SZ04, donde se puede apreciar para todos los materiales que corresponden a isotermas del tipo IV, con una histéresis característica del tipo H1, de acuerdo a la clasificación IUPAC; este tipo de histéresis es característico de materiales mesoporosos ordenados con distribución de poros muy angostos, cilíndricos abiertos y cerrados o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes [78]. En cuanto a la distribución del tamaño de poro se ilustra en la figura 4.7. Los cuales muestran una distribución del tipo bimodal lo que se atribuye a diferentes tipos de poros presentes en los soportes.

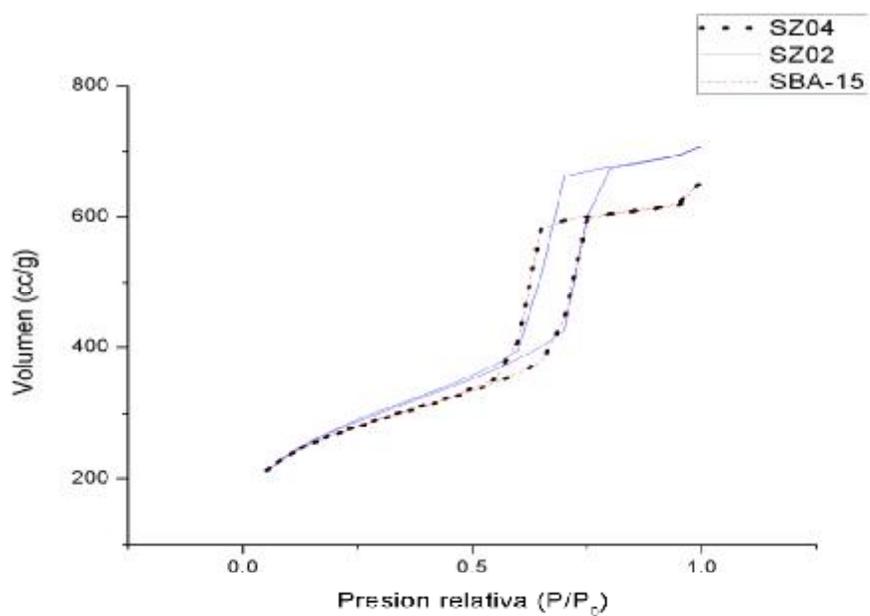


Figura 4.6 Isothermas de los soportes SBA15, SZ02 y SZ04.

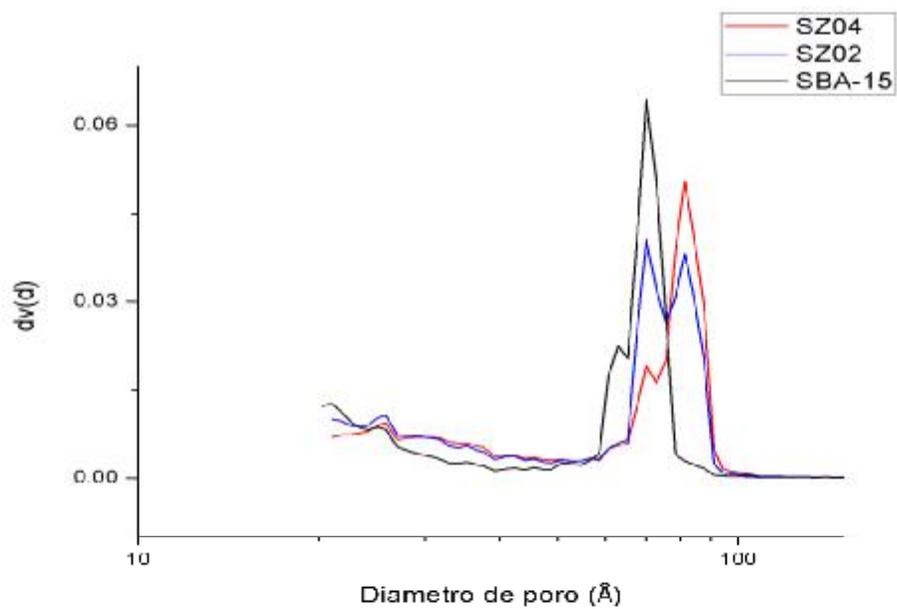


Figura 4.7 Distribución de poros de los soportes SBA15, SZ02 y SZ04.

En la tabla 4.2 Se muestran las propiedades texturales de los soportes modificados SZ02 y SZ04 impregnados con níquel y molibdeno, donde se puede apreciar una gran disminución del área superficial y volumen de poro de los catalizadores respecto a sus respectivos soportes sin impregnar; hay una disminución de área desde el 30% hasta el 65%, tal como lo muestra la tabla 4.3, esta disminución se debe a la incorporación de los metales en la superficie de los soportes y los catalizadores con mayor descenso de área superficial y volumen de poro fueron MoSZ02, NiMoSZ02, MoSZ04 y NiMoSZ04, esto sugiere que el efecto del Molibdeno es mayor. En cuanto al diámetro de poro, no se observa diferencias significativas entre los soportes y los soportes impregnados, variando entre 70 y 94 Å (Tabla 4.2). Este efecto molibdeno es debido a la formación de cristales de MoO<sub>3</sub> y en menor medida la formación del NiO que bloquean de manera parcial las aberturas de los poros, como consecuencia disminuye el área superficial y el volumen, pero no el diámetro promedio de los poros. Sin embargo, los cristales de MoO<sub>3</sub> se descomponen y se vuelven a dispersar durante la sulfuración y los poros se volverán accesibles para la reacción <sup>[71,72]</sup>.

Tabla 4.2 Propiedades texturales de los catalizadores impregnados con níquel y molibdeno.

Catalizadores	As (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	D (Å)
SZ02	950	1.05	70
NiSZ02	561	0.74	70
MoSZ02	331	0.63	82
NiMoSZ02	458	0.88	94
SZ04	837	1.00	81
NiSZ04	585	0.82	70
MoSZ04	440	0.80	82
NiMoSZ04	458	0.85	82

Tabla 4.3 Porcentaje de pérdida de área superficial de los soportes.

Catalizadores	As(m <sup>2</sup> /g)	% de pérdida
SZ02	957	--
NiSZ02	561	41
MoSZ02	331	65
NiMoSZ02	460	52
SZ04	837	--
NiSZ04	585	30
MoSZ04	440	47
NiMoSZ04	458	45

En cuanto a las isothermas de adsorción-desorción de los soportes impregnados sin EDTA, se presentan en las figuras 4.8 y 4.10, donde se puede apreciar que todos los materiales son del mismo tipo que sus soportes y que el SBA15 que corresponden como ya se había mencionado, a isothermas del tipo IV, con una histéresis característica del tipo H1, propio de materiales mesoporosos ordenados con distribución de poros muy angostos, cilíndricos abiertos y cerrados o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. En cuanto a la distribución del tamaño de poro que se ilustra en las figuras 4.9 y 4.11, estos muestran una distribución similar a sus soportes; los cuales muestran una distribución del tipo bimodal, que se atribuye a diferentes tipos de poros presentes en los catalizadores.

El que no exista diferencia entre los soportes y los catalizadores en cuanto a las isothermas de adsorción-desorción y distribución de poro, se puede decir que la incorporación de los metales no modifica la morfología de los soportes, tal y como se observa en otros trabajos [94, 50].

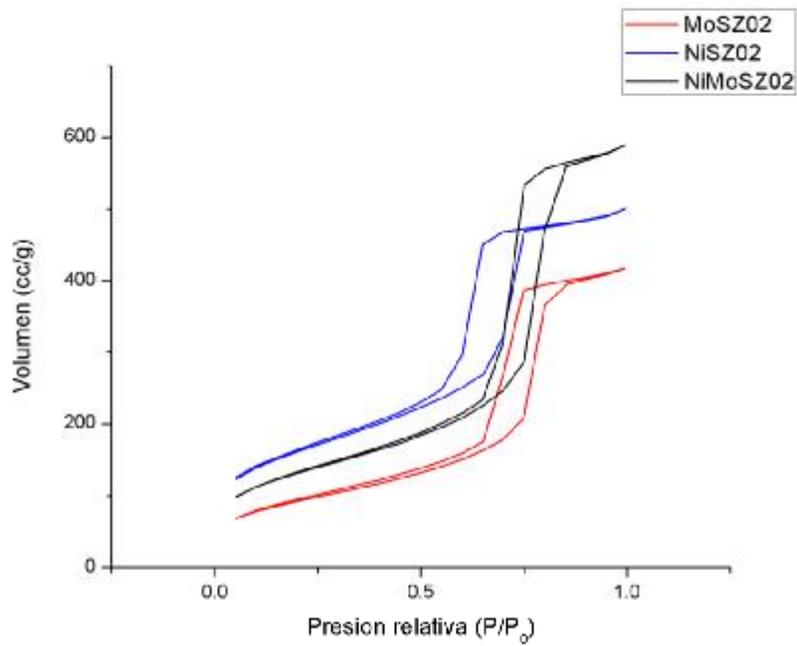


Figura 4.8 Isotherma de los catalizadores NiSZ02, MoSZ02 y NiMoSZ02.

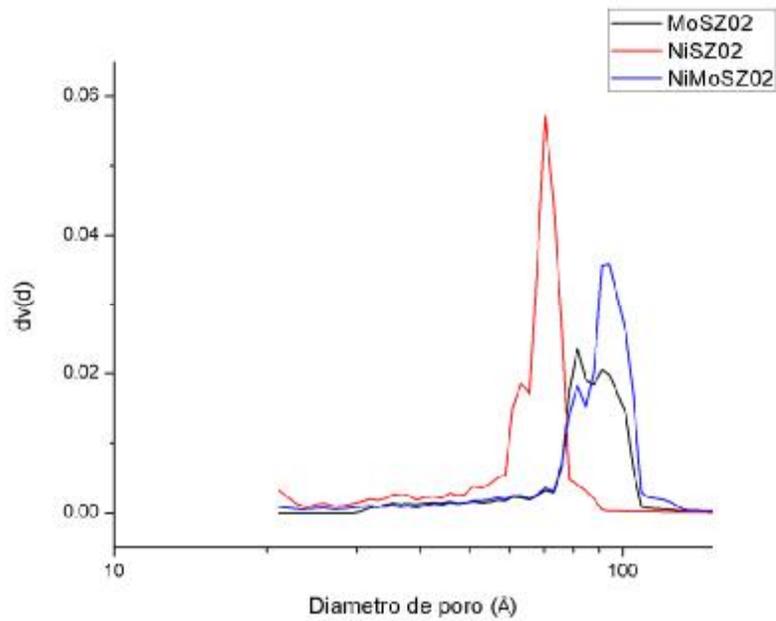


Figura 4.9 Distribución de poros de los catalizadores NiSZ02, MoSZ02 y NiMoSZ02.

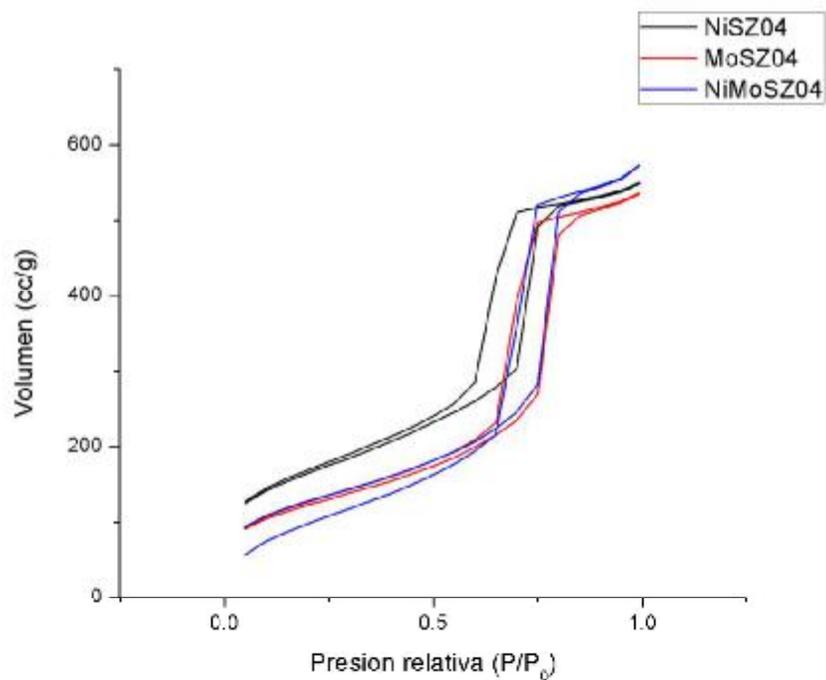


Figura 4.10 Isothermas de los catalizadores NiSZ04, MoSZ04 y NiMoSZ04.

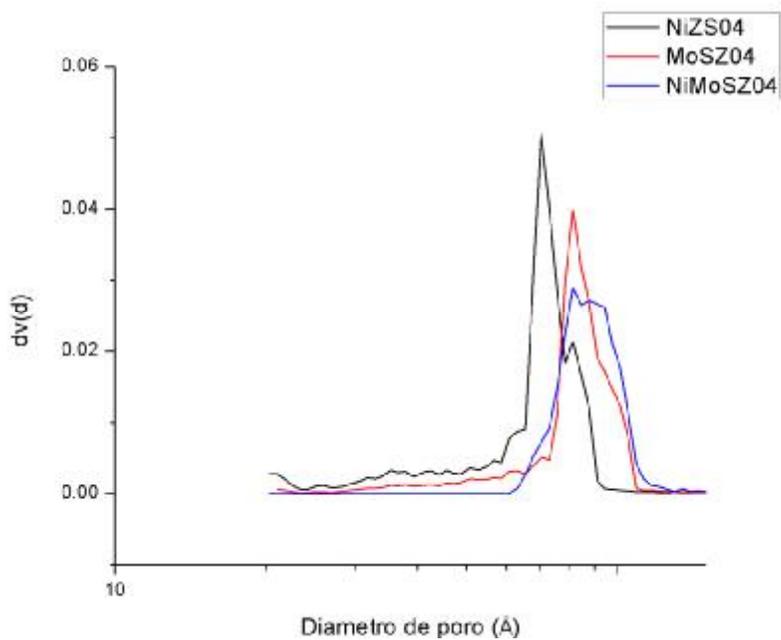


Figura 4.11 Distribución de poros de los catalizadores NiSZ04, MoSZ04 y NiMoSZ04.

En cuanto a los catalizadores impregnados con el agente quelante EDTA, los resultados de las propiedades texturales se muestran en la tabla 4.4, se puede apreciar que la pérdida de área superficial (Tabla 4.5) es similar a los catalizadores sin EDTA, ni tampoco se observa cambio significativo en el volumen de poro que van desde 0.70 a 0.88 cc/g, rango similar a los catalizadores sin agente quelante, en cuanto al diámetro también se observan rangos entre 70 y 82 Å que son medidas aproximadas a los catalizadores que no fueron impregnados con EDTA, por lo que se puede considerar que el agente quelante no altera el área superficial, ni el volumen y diámetro de poro.

Tabla 4.4 Propiedades texturales de los catalizadores impregnados con níquel y molibdeno.

Catalizadores	As (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	D (Å)
NiSZ02E	524	0.70	70
MoSZ02E	424	0.82	82
NiMoSZ02E	513	0.66	70
NiSZ04E	554	0.74	70
MoSZ04E	516	0.88	82
NiMoSZ04E	439	0.61	81

Tabla 4.5 Porcentaje de pérdida de área superficial de los soportes.

Catalizadores	As(m <sup>2</sup> /g)	% de pérdida
SZ02	957	--
NiSZ02E	524	45
MoSZ02E	424	56
NiMoSZ02E	513	46
SZ04	837	--
NiSZ04E	554	34
MoSZ04E	516	38
NiMoSZ04E	439	48

Las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores impregnados con EDTA, se presentan en las figuras 4.12 y 4.14 donde se puede apreciar que todos los materiales son del mismo tipo que sus soportes, el SBA15 y que los catalizadores sin impregnar con el agente quelante, que corresponden igualmente, a isothermas del tipo IV, con una histéresis característica del tipo H1, propio de materiales mesoporosos ordenados con distribución de poros muy angostos, cilíndricos abiertos y cerrados o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. En cuanto a la distribución del tamaño de poro que se ilustran en las figuras 4.13 y 4.15, estos muestran una distribución similar a sus soportes y catalizadores sin EDTA; los cuales muestran una distribución del tipo bimodal, que se atribuye a diferentes tipos de poros presentes, mismas observaciones se muestran en otros trabajos [71, 72].

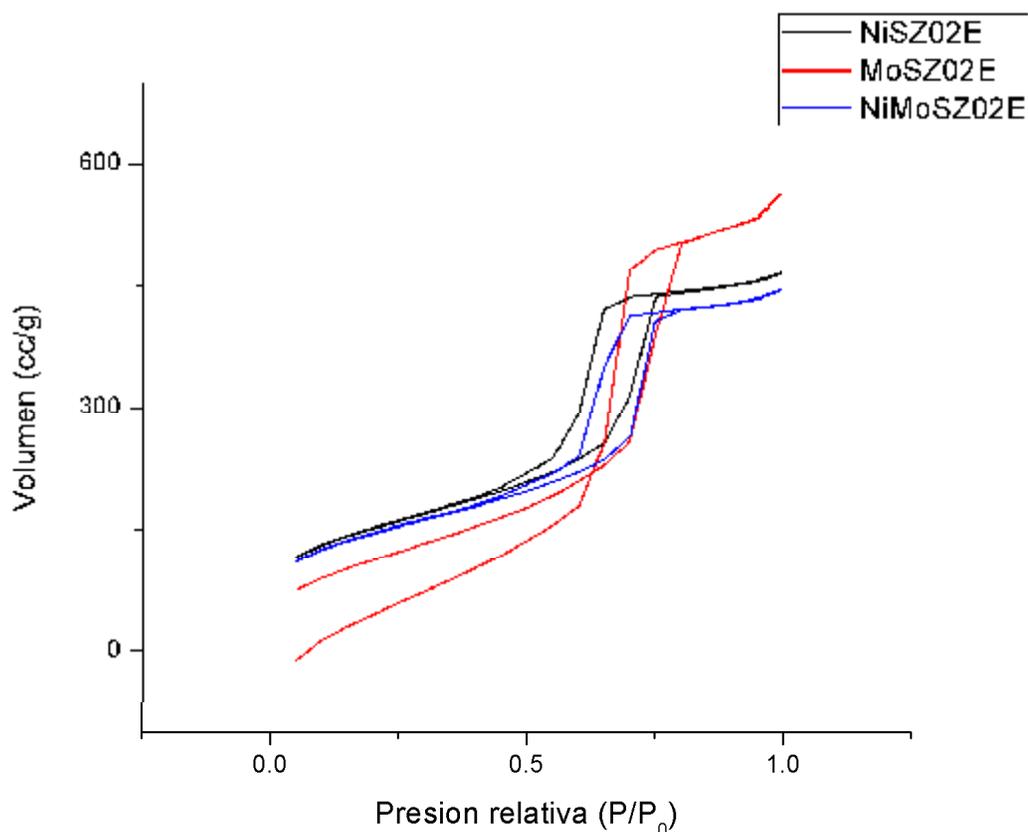


Figura 4.12 Isothermas de los catalizadores NiSZ02E, MoSZ02E y NiMoSZ02E.

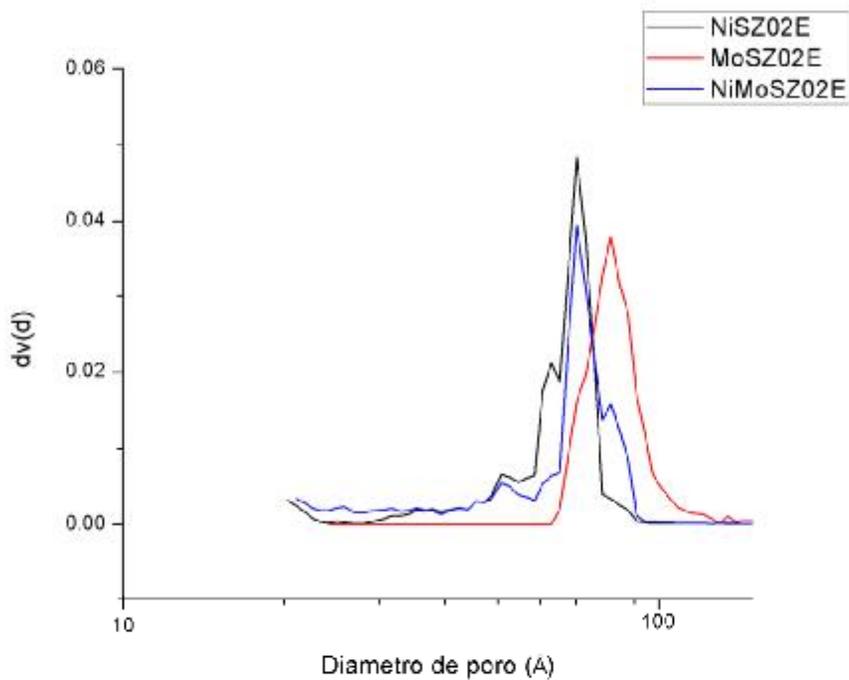


Figura 4.13 Distribución de poros de los catalizadores NiSZ02E, MoSZ0E y NiMoSZ02E.

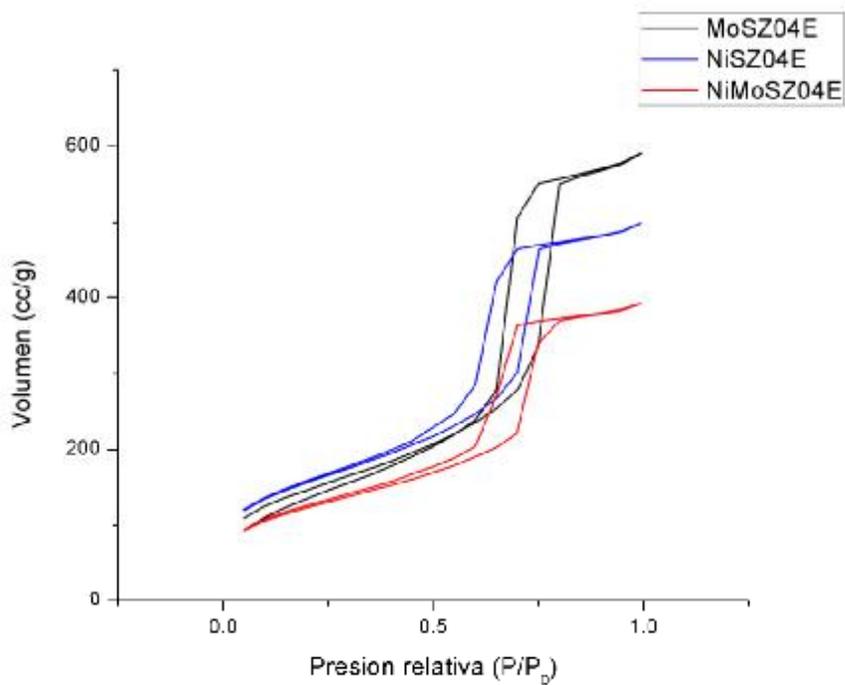


Figura 4.14 Isotherma de los catalizadores MoSZ04E, NiSZ04E y NiMoSZ04E.

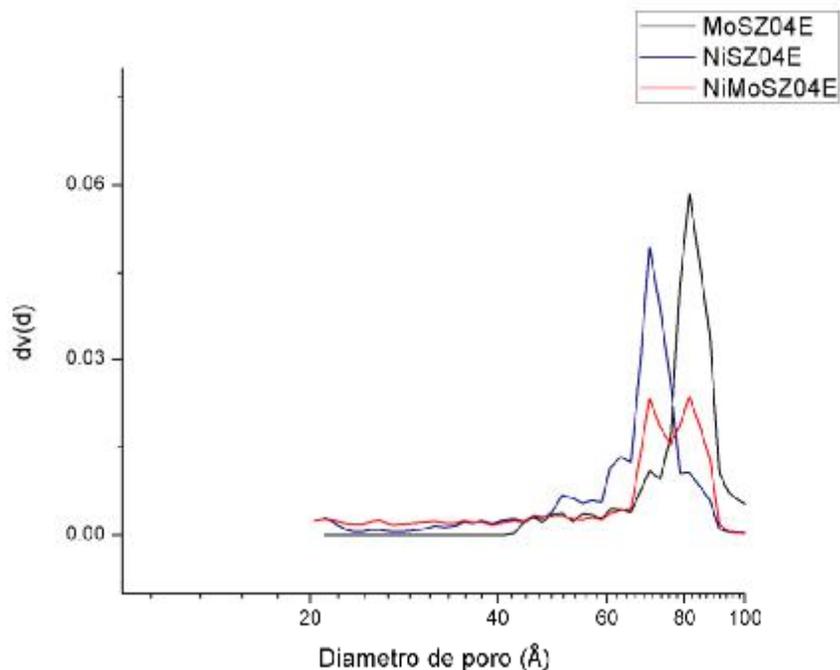


Figura 4.15 Distribución del tamaño de poro de los catalizadores NiSZ04E, MoSZ04E y NiMoSZ04E.

#### 4.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Para los espectros FTIR de los soportes mostrados en la figura 4.16, exhibe para todos los materiales una banda de absorción IR importante a los  $1080\text{ cm}^{-1}$  y bandas débiles a  $800\text{ cm}^{-1}$  y  $960\text{ cm}^{-1}$ , dado a la tensión asimétrica y simétrica del Si-O-Si respectivamente, a excepción que la banda a  $960\text{ cm}^{-1}$  disminuye con el aumento de la concentración del circonio; y la banda que aparece a  $468\text{ cm}^{-1}$  en los tres soportes es debido al balanceo del enlace Si-O-Si; y de manera débil aparece una banda a  $2300\text{ cm}^{-1}$ , donde la intensidad disminuye en SZ02 y desaparecen SZ04, esta banda representa al grupo Si-H.

Para las bandas que aparecen entre  $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ , es característico de la tensión del O-H del agua absorbida y a  $1630\text{ cm}^{-1}$  es por la flexión y vibración del agua. [81, 83]

En cuanto a la disminución de la intensidad de las bandas a  $960\text{ cm}^{-1}$  y a  $2300\text{ cm}^{-1}$  conforme aumenta la concentración del circonio, corresponde a la disminución del enlace Si-O-Si y Si-H, esto parece ser posible evidencia de sustitución isomorfo, que consiste en el reemplazo de

un ion por otro en una estructura sin alterar la forma del cristal, por lo que hay sustitución del Si por el Zr, formando compuestos del tipo Si-O-Zr<sup>+</sup> [84, 85]; sin embargo, a pesar de lo anterior no se puede distinguir claramente en el espectro IR la presencia de bandas por enlaces Zr-O-Si en la región comprendida entre 1200-950 cm<sup>-1</sup> en la estructura de los soportes impregnados con Zr, debido al traslape por la presencia de enlaces Si-O-Si, ni tampoco se pueden distinguir enlaces del tipo Zr-O que se encuentran en la región de 600-400 cm<sup>-1</sup>, también debido al traslape. [86, 87]

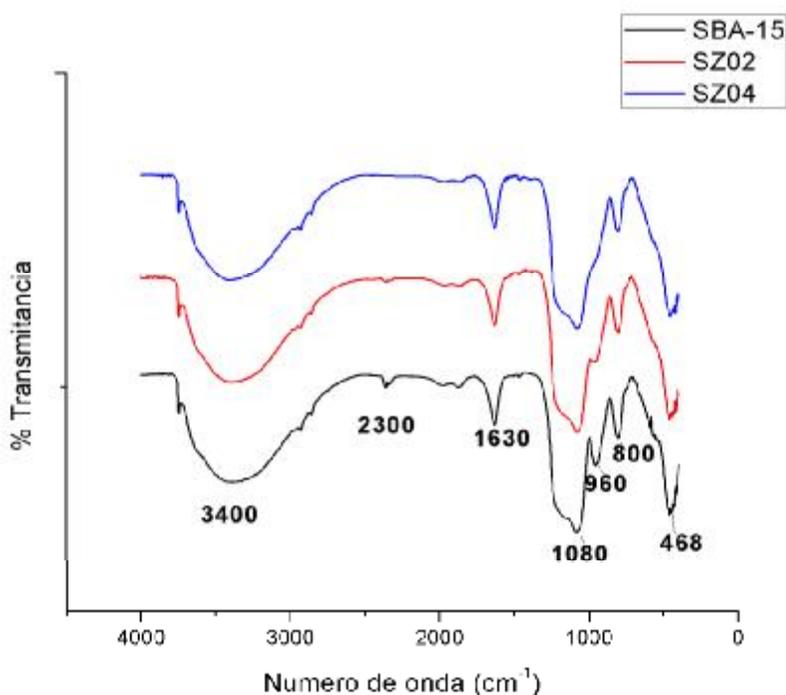


Figura 4.16 Espectro FTIR de los soportes SBA15, SZ02 y SZ04.

Para los soportes SZ02 y SZ04 impregnados con níquel y molibdeno, con y sin EDTA; muestran las mismas señales que los soportes sin impregnar con bandas a 3400 cm<sup>-1</sup>, 1630 cm<sup>-1</sup>, 1080 cm<sup>-1</sup>, 960 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup> y 468 cm<sup>-1</sup> (Figuras 4.17 y 4.18); las características de estas bandas se encuentran resumidas en la tabla 4.6. Asimismo, tal y como se muestran en los espectros IR, no hay cambio en las señales del soporte sin impregnar a los soportes impregnados, lo que muestra que no hay un cambio significativo por la adición de los reactivos a excepción de la adición del Zr a la estructura del SBA15, donde se muestra la desaparición de la banda a 2300 cm<sup>-1</sup> y 960 cm<sup>-1</sup> debido a la sustitución del Si por el Zr.

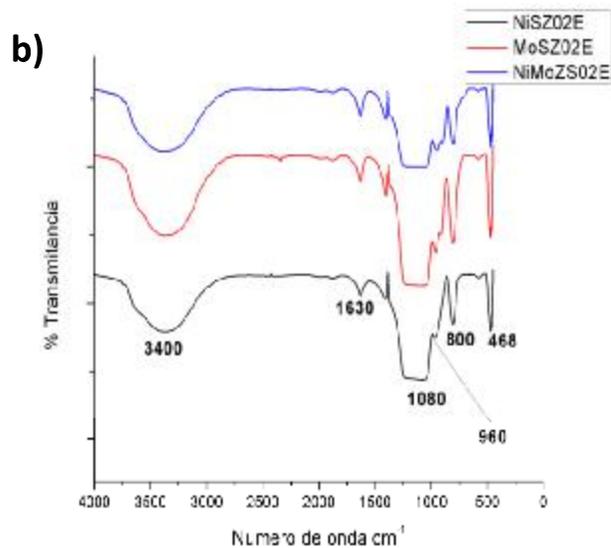
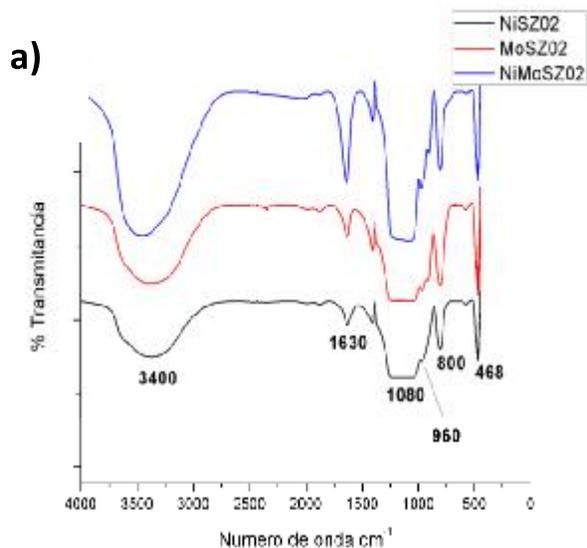


Figura 4.17 FTIR del soporte SZ02 impregnado con Ni y Mo: a) Sin EDTA y b) Con EDTA.

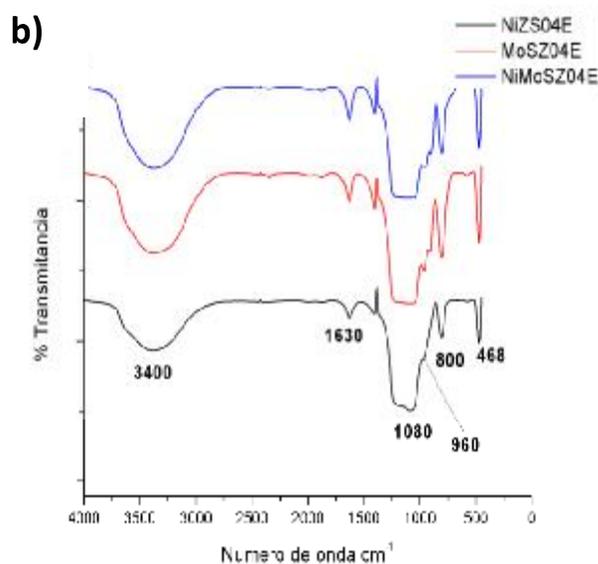
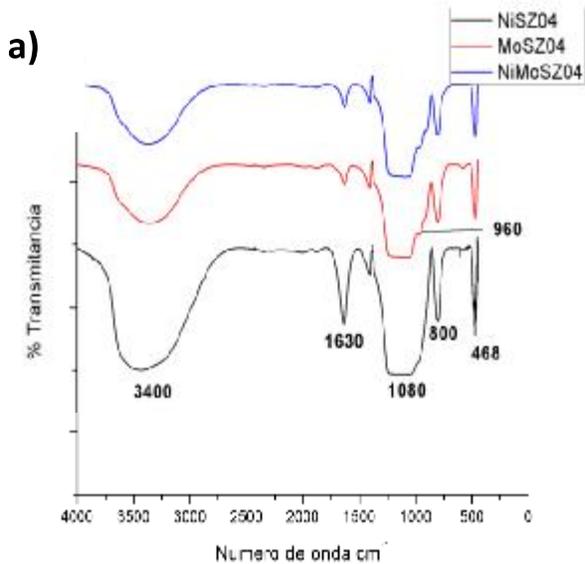


Figura 4.18 FTIR del soporte SZ04 impregnado con Ni y Mo: a) Sin EDTA Y B) Con EDTA.

Tabla 4.6 Resumen de bandas características de los soportes impregnados y sin impregnar.

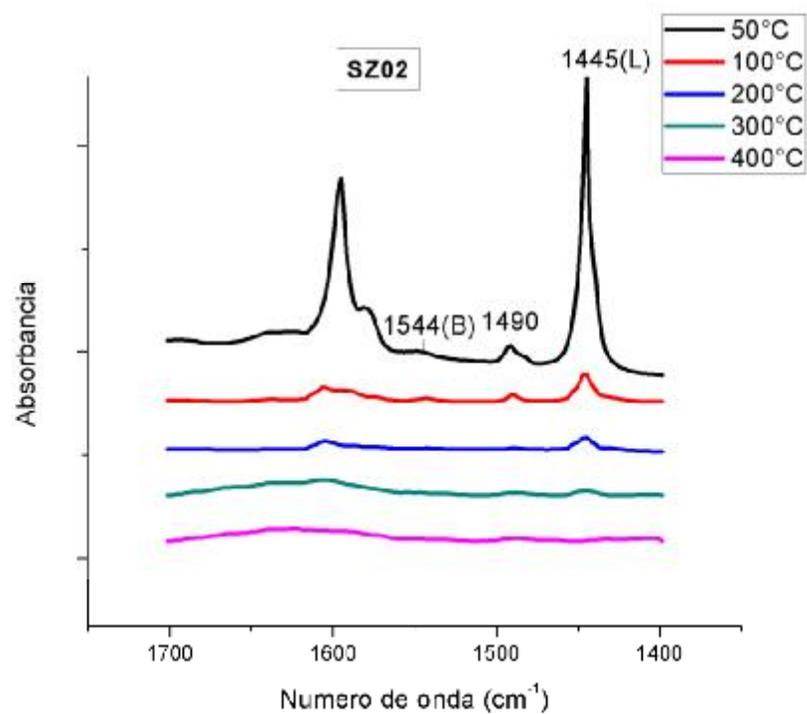
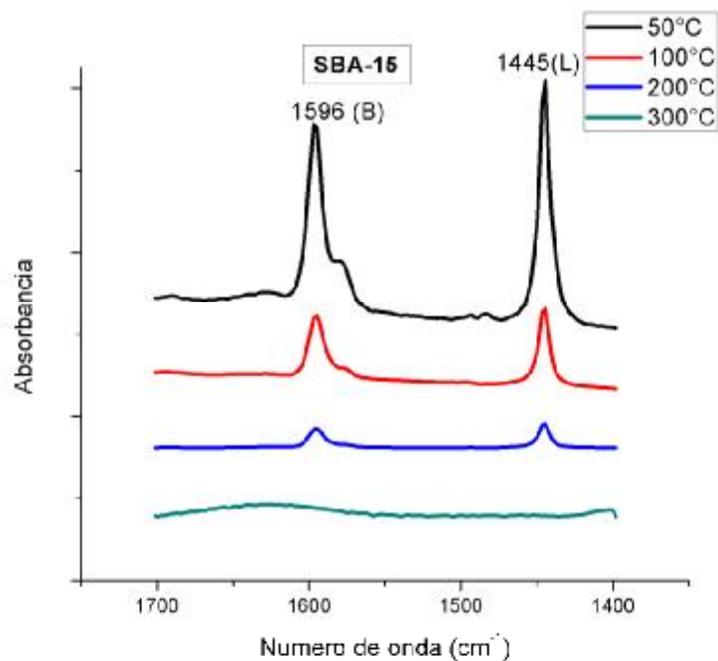
<b>Banda a</b>	<b>Característico de:</b>
<b>3400 cm<sup>-1</sup></b>	Tensión del grupo O-H del agua absorbida
<b>2300 cm<sup>-1</sup></b>	Presencia del grupo Si-H
<b>1630 cm<sup>-1</sup></b>	Flexión y vibración del agua
<b>1080 cm<sup>-1</sup></b>	Tensión asimétrica del Si-O-Si
<b>960 cm<sup>-1</sup></b>	Tensión simétrica del Si-O-Si
<b>800 cm<sup>-1</sup></b>	Tensión simétrica del Si-O-Si
<b>468 cm<sup>-1</sup></b>	Balanceo del enlace Si-O-Si

En general, los resultados obtenidos de los soportes SZ02 y SZ04 y los catalizadores, indican la formación del SBA15, ya que aparecen las señales características de los enlaces Si-O-Si, Si-H y Si-O-Zr, este último indica que el Zr se encuentra formando parte de la matriz del soporte.

#### **4.5 Acidez por adsorción de piridina-FTIR**

La adsorción de piridina fue seguida por espectroscopia FTIR, para determinar el número y la naturaleza de los sitios ácidos en el SBA15, SZ02 y SZ04, mostrados en la figura 4.19 a diferentes temperaturas de medición. En el espectro del SBA15 no se muestra acidez a 1490 cm<sup>-1</sup>, en comparación de los soportes modificados con Circonio, sin embargo tal y como se muestra en el espectro, contiene casi la misma cantidad de sitios Brönsted y sitios Lewis; en cuanto a los soportes, ambos muestran una banda a 1490 cm<sup>-1</sup> que puede ser asociado con la adsorción de piridina sobre sitios ácidos combinados del tipo Lewis-Brönsted. En cuanto a los soportes modificados SZ02 y SZ04, muestran un aumento considerable en la intensidad de la banda para los sitios ácidos del tipo Lewis (1445 cm<sup>-1</sup>) que se refleja por el incremento de la concentración del Zr, de aquí que la banda más alta de acidez del tipo Lewis es del soporte SZ04 y seguido por el soporte SZ02. Para los sitios ácidos del tipo Brönsted, se

observa una banda a  $1596\text{ cm}^{-1}$  para el SBA15 y para los soportes SZ02 y SZ04 muestran bandas de menor intensidad a  $1545\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los sitios ácidos de Brönsted.



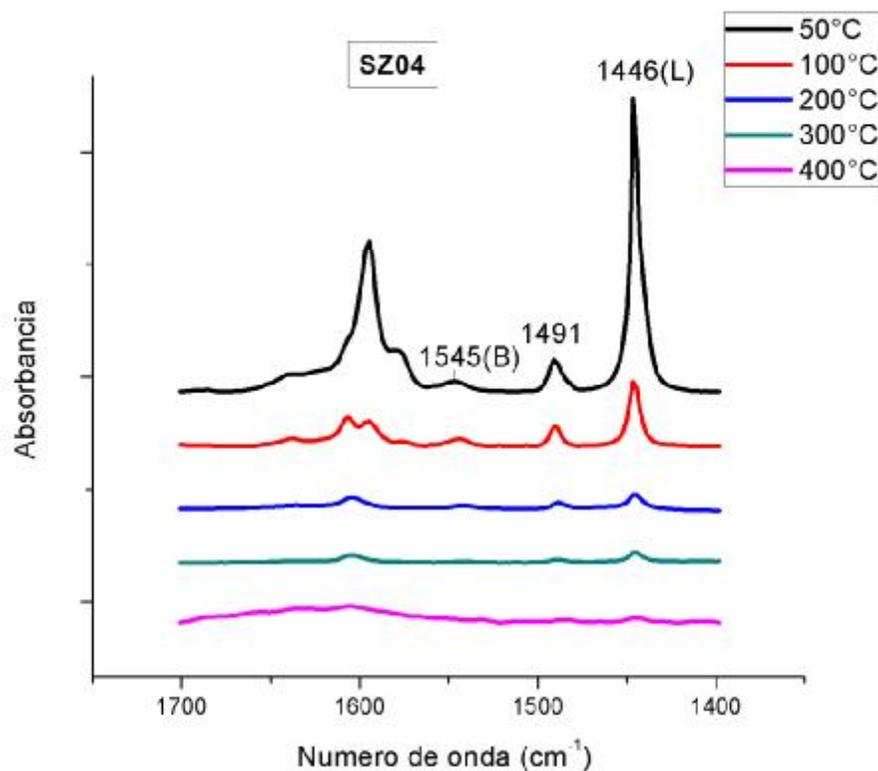


Figura 4.19 Espectros FTIR de adsorción de piridina para los soportes: SBA-15, SZ02 y SZ04, a temperaturas desde 50°C a 400°C.

En las tablas 4.8 a la 4.10 muestran la cantidad de acidez en micromoles de piridina adsorbida por gramo de soporte, para las muestras SBA15, SZ02 y SZ04 respectivamente. La acidez total se calculó como la suma de los diferentes sitios ácidos presentes en los sólidos. La acidez total aumenta con la cantidad de Zr, siendo los sitios ácidos del tipo Lewis los de mayor importancia en cantidad.

La tendencia encontrada en la acidez total corresponde con la cantidad de Zr añadido, donde predomina los sitios ácidos del tipo Lewis, a saber:

$$\text{SZ04} > \text{SZ02} > \text{SBA15}$$

Adicionalmente, para las temperaturas de desorción en el SBA15 de la Tabla 4.7, se puede observar que la fuerza para el caso de los sitios Brønsted es moderada y débil para los sitios Lewis, además que la acidez desaparece a partir de los 300°C. Y en el caso de los soportes,

para ambos, los sitios Brönsted son sitios fuertes y para los sitios Lewis son sitios débiles, según lo mostrado en las tablas 4.8 y 4.9. Además, el soporte SZ02 mantiene parte de la acidez a 300°C, y en la tabla 4.9 el soporte SZ04 presenta acidez a los 400°C; lo cual indica que al aumentar la adición de circonio en el soporte mantiene los sitios ácidos a mayor temperatura, el que mantenga la acidez por encima de los 300°C favorece la reacción ya que generalmente a esta temperatura se realiza la hidrodesulfuración.

Tabla 4.7 Cantidad de acidez en micromoles de piridina adsorbida por gramo de soporte para la acidez del tipo Brönsted y tipo Lewis para el SBA15.

Temperatura (°C)	Acidez Brönsted (µmol/g)	Acidez Lewis (µmol/g)	Acidez (µmol/g)
50	95	134	229
100	40	38	78
200	12	13	25
300	1	0	1

Tabla 4.8 Cantidad de acidez en micromoles de piridina adsorbida por gramo de soporte para la acidez del tipo Brönsted y tipo Lewis para el soporte SZ02.

Temperatura (°C)	Acidez Brönsted (µmol /g)	Acidez Lewis (µmol /g)	Acidez (µmol /g)
50	14	1016	1030
100	14	145	159
200	4	75	79
300	1	26	27
400	0	0	0

Tabla 4.9 Cantidad de acidez en micromoles de piridina adsorbida por gramo de soporte para la acidez del tipo Brönsted y tipo Lewis para el soporte SZ04.

Temperatura (°C)	Acidez Brönsted (µmol /g)	Acidez Lewis (µmol /g)	Acidez (µmol /g)
50	66	1686	1752
100	54	421	475
200	30	77	107
300	7	60	67
400	1	33	34

Tal y como lo mencionan los autores en sus artículos como Wein-Han y col. <sup>[79]</sup> y Valero J.C. y col. <sup>[80]</sup>, el aumento de la acidez en los soportes modifica el efecto electrónico en sus

sulfuros metálicos vecinos para lograr la formación más fácil de sitios coordinadamente insaturados, por lo que el aumento en la acidez superficial del sólido incrementa la actividad de los catalizadores hacia las reacciones generales de HDT como la HDS y la HDA. Aunque como lo indican también los autores, la eficiencia de estas reacciones también dependen de otras cualidades del material.

#### 4.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En cuanto al análisis de la modificación morfológica de los soportes, se realizó un estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM) colocando las muestras en cinta de carbono. La imagen obtenida del SBA15 puro, se presenta en la figura 4.20, que exhibe una morfología cilíndrica uniforme similar a la fibra, lo que concuerda con varios artículos [89].

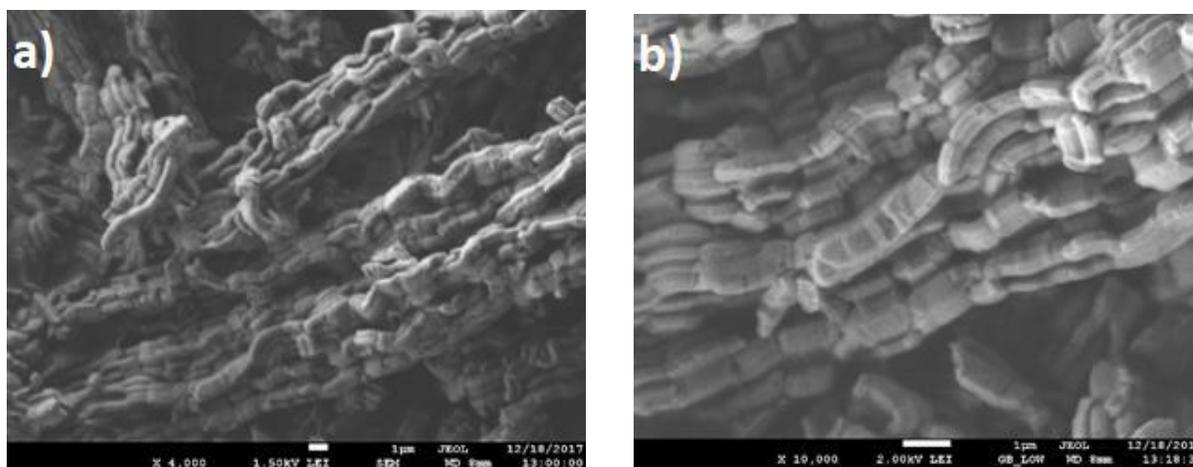


Figura 4.20 Imágenes de microscopía electrónica de barrido del SBA15 a: a) 4,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.

Respecto a las micrografías del SBA15 impregnado con Zr al 2% (SZ02), no se evidencia cambios morfológicos notables, por lo que conserva la misma morfología del SBA15, una morfología cilíndrica uniforme similar a la fibra (Figura 4.21). Y para cuando el soporte SZ02 es impregnado con metales de Ni y Mo, tampoco se evidencia un cambio morfológico destacable (Figuras 4.22, 4.24, y 4.26); y asimismo en las micrografías de los catalizadores

NiSZO<sub>2</sub>, MoSZO<sub>2</sub> y NiMoSZO<sub>2</sub> impregnados con EDTA (Figuras 4.23 y 4.25), tampoco muestran diferencia visible entre el soporte y el SBA15.

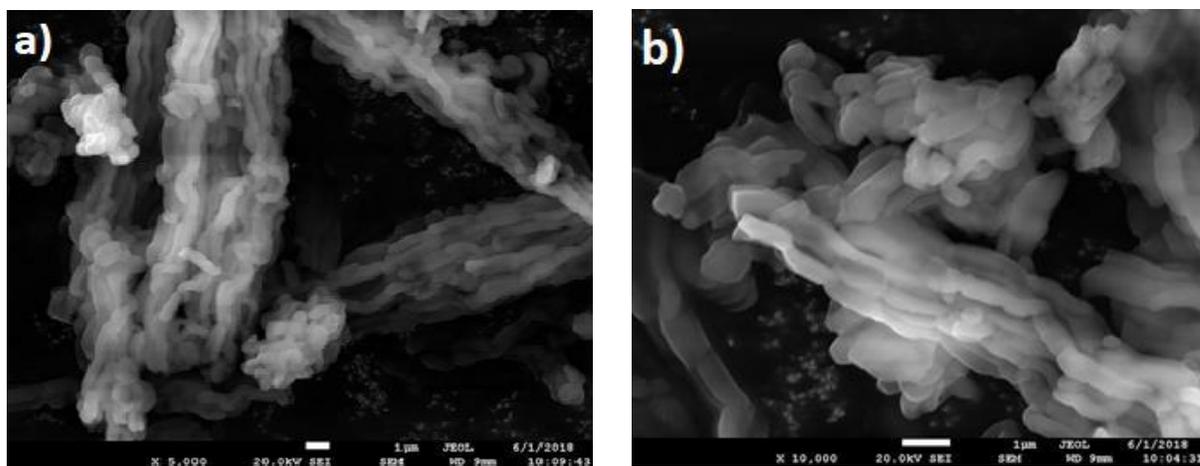


Figura 4. 21 Microscopía electrónica de barrido del soporte SZO<sub>2</sub>: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.

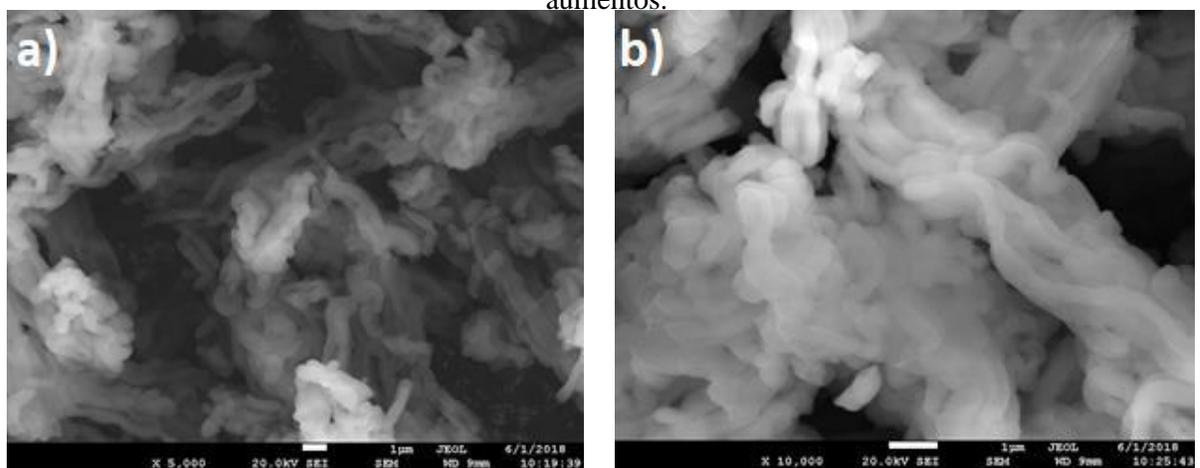


Figura 4.22 Microscopía electrónica de barrido del catalizador NiSZO<sub>2</sub>: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.

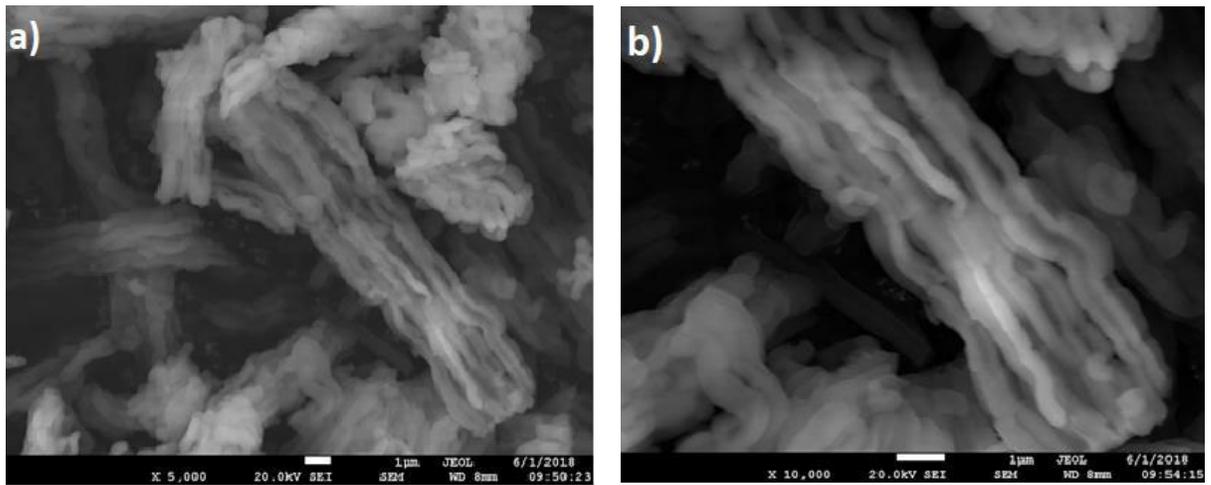


Figura 4.23 Microscopía electrónica de barrido del catalizador NiSZ02E: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.

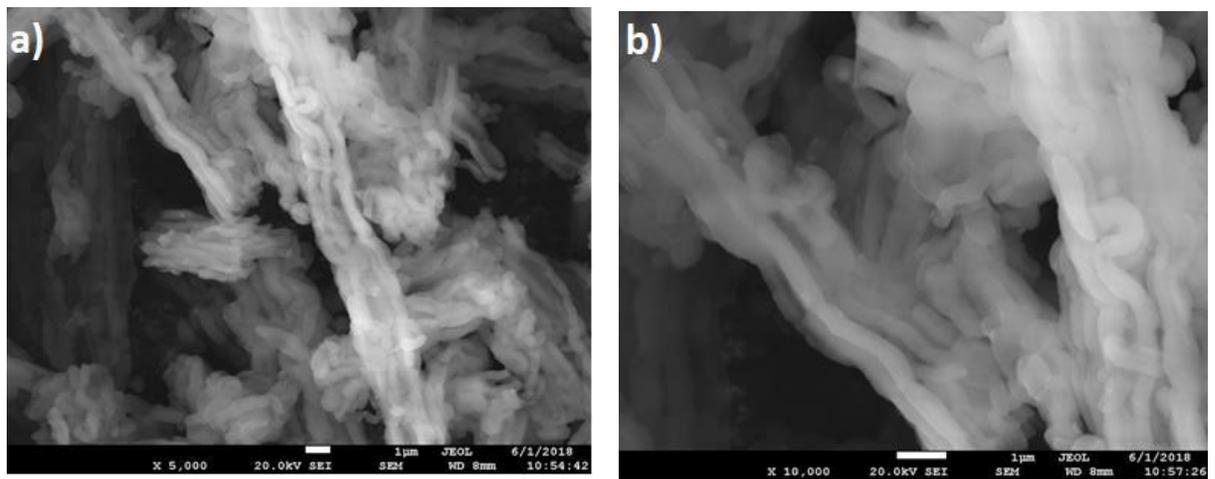


Figura 4. 24 Microscopía electrónica de barrido del catalizador MoSZ02 a: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.

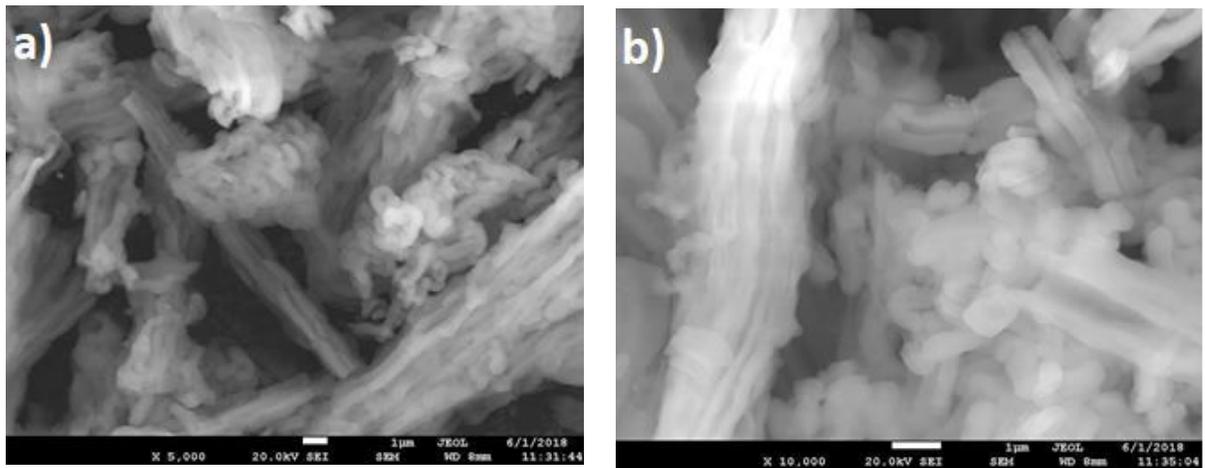


Figura 4.25 Microscopía electrónica de barrido del catalizador MoSZ02E: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.

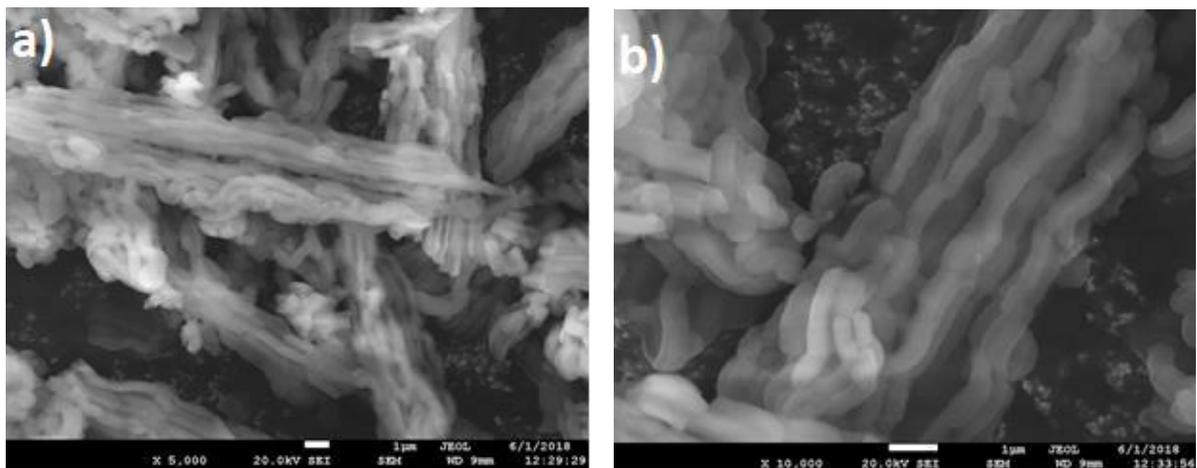


Figura 4.26 Microscopía electrónica de barrido del catalizador NiMoSZ02 a: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.

En cuanto al soporte SZ04, impregnado con los metales Ni y Mo, las micrografías muestran un ligero acortamiento de los cilindros, tal como se muestran en las figuras 4.27 y 4.28, en comparación al SBA15, SZ02 o al soporte impregnado SZ02, esta disminución de longitud

de los cilindros también tendrá efecto en los canales del material, haciendo que estos también sean más cortos, lo que producirán una mejora, disminuyendo los problemas de difusión de moléculas grandes y evitando posibles bloqueos en los poros. Y respecto a los catalizadores NiSZ04, MoSZ04, y NiMoSZ04 impregnados con EDTA (Figura 4.29), no hay cambios notables morfológicos respecto a los catalizadores que no contienen EDTA, por lo que la adición del EDTA en los catalizadores no afecta de manera morfológica, contrario a lo que se observa al aumentar la cantidad de concentración de Zr en el SBA15, donde los cilindros se acortan al aumentar la concentración del Zr.

Pero además el que los soportes SZ02 y SZ04 mantengan la estructura similar al SBA15 significa que el método de inserción de la Zr no destruye las micropartículas principales del SBA15; esto reforzado por los resultados en el WAXS (Figura 4.17) de los soportes, donde no hay cambio de posición en las señales emitidas después de añadir el Zr <sup>[89]</sup>.

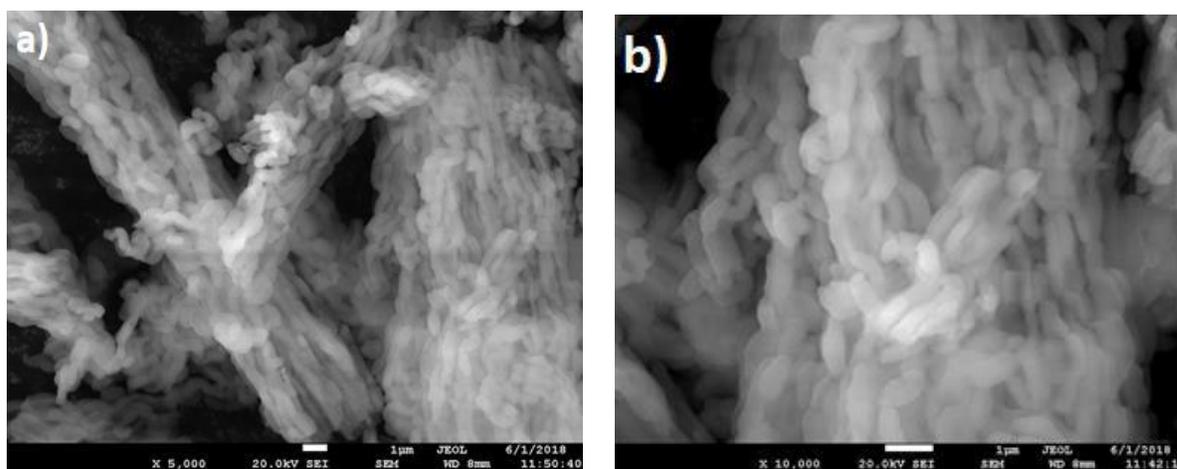


Figura 4.27 Microscopía electrónica de barrido del catalizador MoSZ04: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.

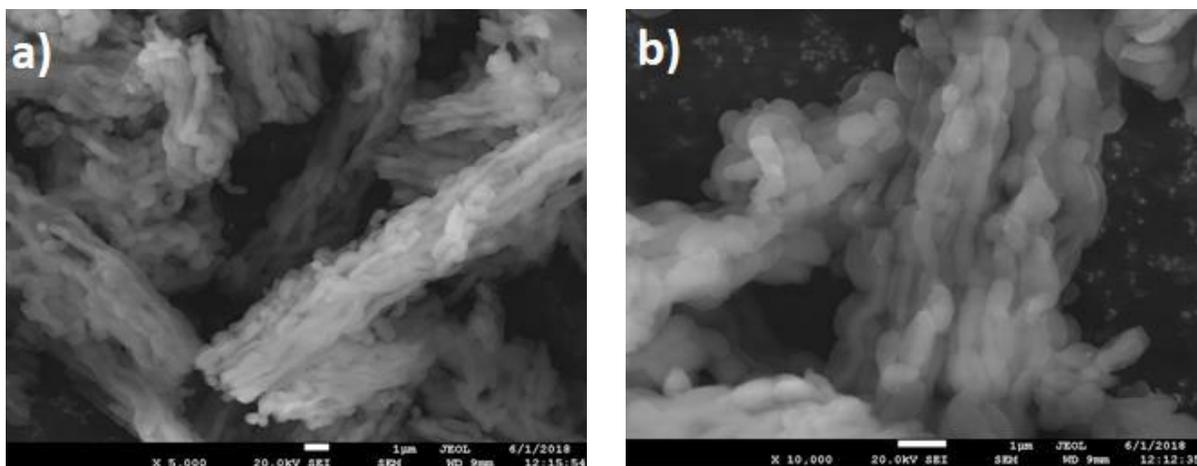


Figura 4.28 Microscopía electrónica de barrido del catalizador NiMoSZ04 a: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos

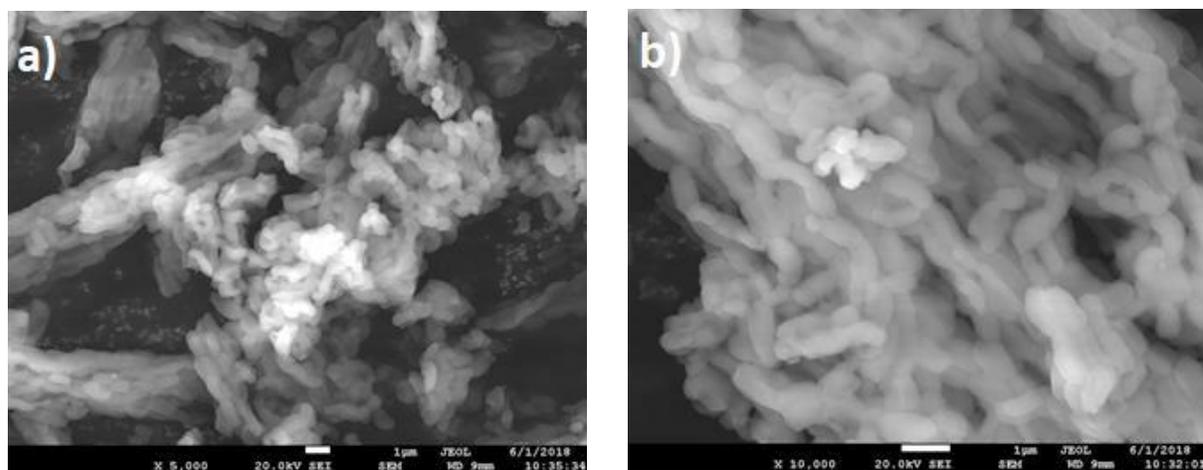


Figura 4.29 Microscopía electrónica de barrido del catalizador NiMoSZ04E a: a) 5,000 aumentos y b) 10,000 aumentos.

## **CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES**

La síntesis de los catalizadores NiMo/Zr-SBA15 con relación molar Zr/Si= 0.02 y 0.04, se realizó de manera exitosa tanto para catalizadores monometálicos y bimetálicos, ambos con y sin agente quelante EDTA a un pH=7.

En la técnica de fisisorción de nitrógeno, mostró que la adición del 2% de Zr en el SBA15 no afectaba visiblemente las propiedades texturales del soporte debido a la baja concentración, pero al aumentar la concentración al 4% de Zr disminuyó el área superficial, y el volumen de poro como consecuencia de la adición, lo mismo sucede al añadir los metales NiMo, pero no así para el EDTA, ya que se mantuvo la misma área superficial, volumen y diámetro de poro para los catalizadores con y sin EDTA; lo que concluye con esta técnica que el EDTA no modifica la morfología del catalizador, así como tampoco se modifica la forma mesoporosa del SBA15 por añadir Zr, Ni o Mo.

En la técnica de acidez por adsorción de piridina-FTIR, muestra que el aumento de la concentración del Zr, favorece el aumento de la acidez del tipo Lewis, beneficioso para los catalizadores ya que incrementa la actividad hacia las reacciones generales de HDT como la HDS y la HDA.

La técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, muestra la desaparición de la banda a  $2300\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo Si-H y la disminución de la señal a  $960\text{ cm}^{-1}$  que atañe al grupo Si-O-Si en los soportes, a causa de la sustitución del Zr por el Si, formando compuestos del tipo  $\text{Si-O-Zr}^+$ , probando así la inserción correcta del Zr. Y los catalizadores con y sin EDTA muestran un espectro infrarrojo similar a sus soportes, lo cual indica que la adición de los metales NiMo y el EDTA no afecta la estructura principal del soporte.

Para la difracción de rayos X a ángulo amplio (WAXS), los soportes y los catalizadores con y sin EDTA muestran una señal característica entre  $15$  y  $35^\circ$  en la escala de  $2\theta$ , misma señal que aparece en el SBA15 y que corresponde a las paredes de sílice amorfo, característico de materiales mesoporosos, lo cual indica la correcta inserción del Zr, y una buena dispersión de los metales NiMo en el soporte.

Y en la microscopia electrónica de barrido, muestra que una baja concentración de Zr del 2% en el soporte SBA15 no afecta la morfología de manera visible, sin embargo al aumentar la concentración al 4%, los cilindros uniformes largos como fibras en el SBA15 disminuyen de longitud, lo que disminuye los problemas de difusión para las moléculas grandes y evitando posibles bloqueos en los poros. En cuanto a la impregnación de metales NiMo y EDTA en los soportes de Zr-SBA15 no presentan cambios en la estructura de sus soportes, no destruyendo las micropartículas principales del SBA15.

En conclusión la inserción del Zr en el SBA15 mejoraron las propiedades acidas, morfológicas y texturales, sin cambios significativos en el orden estructural y los metales NiMo soportados en Zr-SBA15 mostraron una buena dispersión con y sin EDTA.

## Anexo A

### Cálculos de impregnación

Los cálculos para la impregnación de los catalizadores con las sales de nitrato de níquel  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  y molibdato de amonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$  son los siguientes:

#### Pesos moleculares

$$\text{Ni} = 58.69 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mo} = 95.94 \text{ g/mol}$$

$$\text{NiO} = 74.69 \text{ g/mol}$$

$$\text{MoO}_3 = 143.93 \text{ g/mol}$$

$$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290.79 \text{ g/mol}$$

$$[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4] = 196.01 \text{ g/mol}$$

$$\text{EDTA} = 292.24 \text{ g/mol}$$

#### Impregnación de NiO al 3%

$$NiO = \frac{g_{NiO}}{g_{NiO} + g_{soporte}} \quad Ec. A1$$

$$0.03 = \frac{g_{NiO}}{g_{NiO} + g_{soporte}} \quad Ec. A2$$

$$g_{Ni} = g_{NiO} \left( \frac{PM_{Ni}}{PM_{NiO}} \right) \quad Ec. A3$$

$$g_{[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]} = g_{Ni} \left( \frac{PM_{[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}}{PM_{Ni}} \right) \quad Ec. A4$$

#### Impregnación de MoO<sub>3</sub> al 12%

$$MoO_3 = \frac{g_{MoO_3}}{g_{MoO_3} + g_{soporte}} \quad Ec. A5$$

$$0.12 = \frac{g_{MoO_3}}{g_{MoO_3} + g_{soporte}} \quad Ec. A6$$

$$g_{Mo} = g_{MoO_3} \left( \frac{PM_{Mo}}{PM_{MoO_3}} \right) \quad Ec. A7$$

$$g_{[(NH_4)_2MoO_4]} = g_{Mo} \left( \frac{PM_{[(NH_4)_2MoO_4]}}{PM_{Mo}} \right) \quad Ec. A8$$

### **Impregnación catalizadores bimetálicos con relación atómica 0.3**

$$0.3 = \frac{Promotor}{Promotor + metal} \quad Ec. A9$$

$$0.3 = \frac{nNi}{nNi + nMo} \quad Ec. A10$$

$$nNi = \frac{(0.3)(nMo)}{(1 - 0.3)} \quad Ec. A11$$

$$nMo = \frac{g_{Mo}}{PM_{Mo}} \quad Ec. A12$$

### **Impregnación EDTA Ni:EDTA=1:1**

$$g_{EDTA} = (PM_{EDTA}) * \left( \frac{g_{Ni}}{PM_{Ni}} \right) \quad Ec. A13$$

## Anexo B

### Fisisorción de nitrógeno

Acorde a la clasificación de la IUPAC, hay seis tipos de isoterma (Fig.3.5) pero solo cuatro se encuentran regularmente en la caracterización del catalizador.

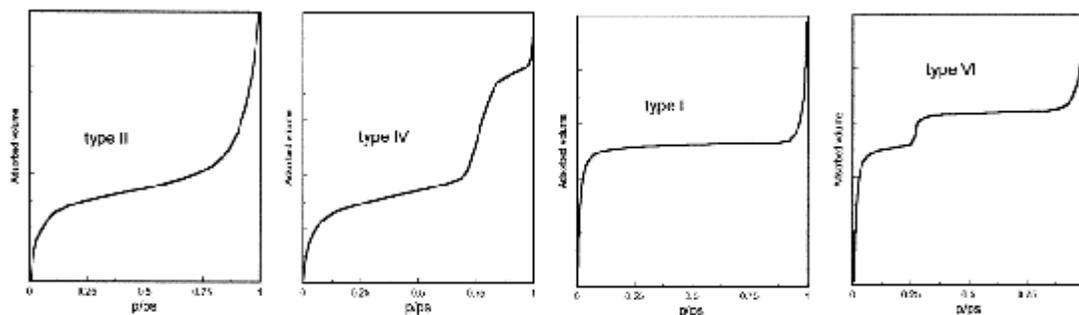


Figura B1. Tipos de isothermas encontradas usualmente en la adsorción de nitrógeno [78].

El tipo II, corresponde a sólidos macroporosos; el tipo IV a sólidos mesoporosos, el tipo I a sólidos microporosos, y el tipo VI a sólidos ultramicroporosos uniformes.

Los catalizadores contienen uno o más grupos de poros, cuyo tamaño y volumen dependen de la síntesis. La clasificación de los poros por su tamaño se ordena como:

1. Microporos con tamaño  $< 2\text{nm}$ , y ultramicroporos con tamaño  $< 0.7\text{ nm}$ .
2. Mesoporos ( $2\text{ nm} < \text{tamaño} < 50\text{ nm}$ ).
3. Macroporos (tamaño  $> 50\text{ nm}$ ).

La desorción del adsorbato después de la saturación es lo opuesto a la adsorción, y la evaporación en los mesoporos tiende a ocurrir a presiones más bajas que la condensación del pilar produciendo una histéresis. Y de acuerdo a la IUPAC las histéresis se clasifican tal como lo marca la figura 3.6.

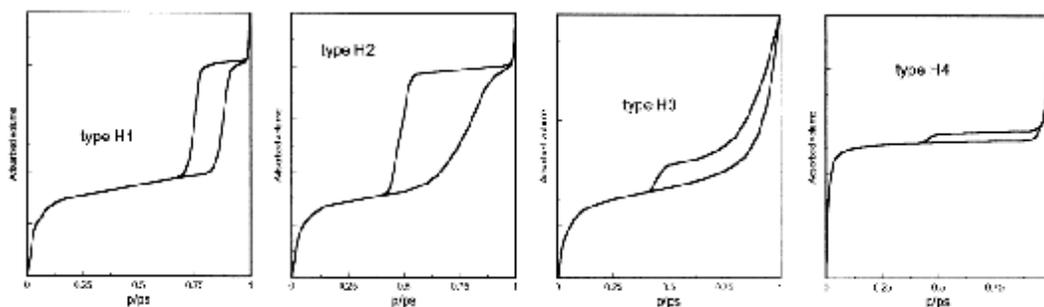


Figura B2. Las cuatro formas de histéresis de la isoterma de adsorción generalmente encontradas por la adsorción de nitrógeno [78].

Para la determinación del área del catalizador se usó el método de BET que fue desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller en 1940. Que se basa en la adsorción de nitrógeno a 77 K. El cálculo del área superficial ( $A_s$ ) por el método de BET, se basa por la ecuación:

$$A_s = (V_m/22414)N_A\sigma$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $V_m$  volumen de la monocapa de adsorbato y  $\sigma$  el área cubierta por la molécula del nitrógeno. El valor generalmente empleado para  $\sigma$  es  $0.162 \text{ nm}^2$ . Para la ecuación del volumen adsorbido ( $V_{ads}$ ) depende de la presión relativa ( $p/p_s$ ),  $V_m$ ,  $c$  que está relacionado al calor de adsorción y de licuefacción,  $n$  que está relacionado al número de capas formadas sobre el sólido. La ecuación de dos parámetros BET:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_s}{(1 - p/p_s)(1 + (c - 1)p/p_s)}$$

Esta ecuación es estable para  $n > 6$  (macroporos y sólidos mesoporosos).

## Anexo C

### Principales isotermas en TGA

Del TGA se puede obtener un termograma, que representa la variación de la pérdida de masa respecto a la temperatura, tal como se muestra en la figura C1. [91]

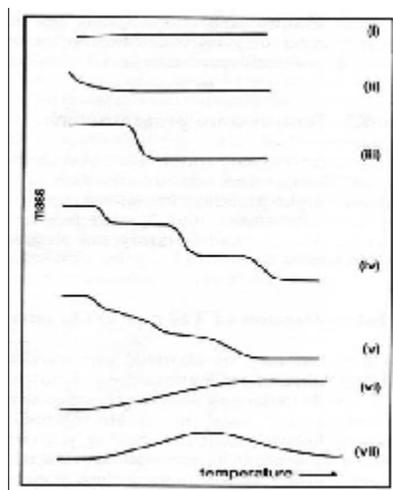


Figura C1. Principales tipos de isotermas encontradas en TGA.

Tipo (i). La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Pudiera ocurrir reacciones tipo: Transición de fase, fundido, polimerización.

Tipo (ii). Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.

Tipo (iii). Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

Tipo (iv). Se indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se puede definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría la reacción.

Tipo (v). También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

Tipo (vi). Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo (vii). El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

## Referencias

- [1] International Energy Agency, Key World Energy Statics, 2006.
- [2] Pérez-Lombard L., Ortiz J., Pout C. *A review on buildings energy consumption information*. Energy and Buildings. 40 (2008) 394-398.
- [3] Ancheyta J., and Speight J. G. *Hydroprocessing of heavy oil and residua*. Editorial Taylor and Francis Group. Boca Raton. (2007)
- [4] International Energy Outlook, 2004. <https://www.iea.org/statistics/ieaenergyatlas/>
- [5] Lluich Urpí J. Tecnología y margen de refino del petróleo. Editorial Díaz de Santos S.A. Madrid, España. (2011)
- [6] Parra Iglesias E. Petróleo y gas natural. Editorial Akal S.A. Madrid, España. (2003)
- [7] <http://Pemex.com/comercialización/productos/Paginas/petróleo.aspx>
- [8] Topsøe H. Clausen B. S. and Massoth. Hydrotreating catalysis. Science and technology. 11 (1996) 1-310
- [9] Barbosa A., Vega A., y Amador E. *Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: Base para el mejoramiento de combustibles. Una revisión*. Avances en ciencias e Ingeniería 5(3) (2014) 37-60.
- [10] Landau M. V. *Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils*. Catalysis Today 36 (1997) 393-429.
- [11] Víctor Miguel y Passini L. *Hidrotratamiento de nafta y diésel en refinería Bahía Blanca: atendiendo a los futuros límites del azufre*. Petrotecnia (2010) 72-79.
- [12] Fahim M. A., Al-Sahhaf T. A., and Elkilani A. S. Fundamentals of petroleum refining. Editorial Elsevier. UK. 2010. Pp: 155-157.
- [13] Schuit G., and Gates B. *Chemistry and Engineering of catalytic hydrodesulfurization*. Journal Review 19(3) (1973) 417-438.
- [14] Novaro O. Catálisis y Petroquímica. Editorial Rosa Campos de la Rosa. México. 1997. Pp: 13-14.
- [15] Morales-Valencia E. M., Castillo-Araiza C. O., Giraldo S. A., and Baldovino-Medrano V. G. *Kinetic assessment of the simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and the hydrogenation of diverse polyaromatic structures*. ACS Catalysis 8(5) (2018) 3926-3942.
- [16] Liu K. and Ng F. T. T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalysts. Catalysis Today 149 (2010) 28-34.

- [17] Grange P. *Catalytic Hydrodesulfurization*. Catalysis Reviews: Science and engineering. 21(1) (1980) 135-181.
- [18] Villasana V. Y., Escalante Y., Rodríguez J., Méndez F., Ramírez S., Luis M., Cañizales E., and Ancheyta J. *Maya crude oil hydrotreating reaction in a batch reactor using alumina-supported NiMo carbide and nitride as catalysts*. Catalysis Today (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.025>
- [19] Speight J. G. *The desulfurization of heavy oils and residua*. Editorial Marcel Dekker. New York. (2000)
- [20] Blanco J. y Linarte R. *Catálisis, fundamentos y aplicaciones industriales*. Editorial Trillas. México. 1976. Pp: 101-114.
- [21] Vasudevan P. T. and Fierro J. L. *A review of deep hydrodesulfurization catalysis, catalysis review*. Science and engineering 38(2) (1996) 161-188.
- [22] Chianelli R. R. *Fundamental Studies of transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysis, catalysis reviews*. Science and engineering 26(3-4) (1984) 361-393.
- [23] Rodríguez- Gregorich A., Ramos-Sánchez L. *Catálisis heterogénea: Preparación de catalizadores sólidos (Parte I)*. Scielo (2011): 226-232.
- [24] Eijsbouts S., *On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis A. General. 158 (1997) 53-92
- [25] Lauritsen J. V., Kibsgaard J., Olesen G. H., Moses P. G., Hinnemann B., Helveg S., Norskov J. K., Clausen B. S., Topsoe H., Laegsgaard E., and Besenbacher F. *Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>- based hydrotreating catalysts*. Journal of catalysis. 249 (2007) 220-233
- [26] Topsoe H. and Clausen B. S. *Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization*. Catalysis Reviews. 26 (1984) 395-420
- [27] Voorhove R. J. H. *Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation catalysts*. Journal of catalysis. 23 (2) (1971) 236-242
- [28] Voorhove R. J. H and Stuvier J. C. M. *Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts*. Journal of catalysis. 23(2) (1971) 228-235
- [29] Huisman R., de Jonge R., Hass C., and Jellinek F. *Trigonal-prismatic coordination in solid compounds of transition metals*. Journal of solid State Chemistry. 3(1) (1971) 56-66
- [30] Delmon B. *Climax Molybdenum Company*. 3rd International Conference o the Chemistry and Uses of Molybdenum. Ann Harbor Michigan. 1979
- [31] Grange P. *Catalytic Hidrodesulfurization*. Catalysis Reviews-science and Engineering. 21 (1980) 135-181

- [32] Vissers J. P. R., Beer V. H. J., Prins R. *The role of Co in sulphidised Co-Mo Hydrodesulphurisation Catalysts*. Journal of Catalysis. 23 (1971) 236-242
- [33] Topsoe H., Candia R., Topsoe N.Y. and Clausen B. S. *On the state of the Co-Mo-S model*. Bulletin des Societes Chimiques Belges. 93(1984) 783-806
- [34] Topsoe H., Hinnemann B., Norskov J. K., Lauritsen J. V., Besenbacher F., Hansen P. L., Hytoft G., Egeberg R. G. and Knudsen K. G. *The role of reaction path ways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts*. Catalysis Today. 107-108 (2005) 12-22
- [35] Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Kasztelan S. and Toulhoat H. *Structure, Energetics, and Electronic Properties of the surface of a Promoted MoS<sub>2</sub> Catalysts: An ab Initio Local Density Funtional Study*. Journal of Catalysis. 190 (2000) 128-143
- [36] Genuit D. and Afanasiev P. *Solution synthesis of unsupported Co(Ni)-Mo-S hydrotreating catalysts*. Journal of Catalysis. 235(2) (2005) 302-317
- [37] Bouwens S.M.A.M., van Zon F.B.M., van Dijk M. P., van der Kraan A. M., de Beer V. H. J., and Koningsberger D.C. *On the estructural differences between alumina-supported CoMoS type I and Alumina-Silica, and Carbon-Supported type II phases studied by XAFS, MES and XPS*. Journal of catalysis. 146 (1994) 375-393
- [38] Louwers S. P. A., Crajé M. W. J., van der Kraan A. M., Geantet C., and Prins R. *The effect of Passivation on the activity and structure of sulfided hydrotreating catalysis*. Journal of Catalysis. 144 (1993) 579-596
- [39] Lauritsen J. V., Bollinger M. V., Laegsgaard E., Jacobsen K. W., Norskov J. K., Clausen B. S., Topsoe H., and Besenbacher F. *Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS<sub>2</sub> nanoclusters in hydrotreating catalysts*. Journal of Catalysis. 221(2) (2004) 5101-522
- [40] Carlsson A., Brorson M., Topsoe H. *Morphology of WS<sub>2</sub> nanoclusters in WS<sub>2</sub>/C hydrodesulfurization catalysts revealed by high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) imaging*. Journal of catalysis. 227(2) (2004) 530-536
- [41] Whitehurst D. D., Isoda T. and Mochida I. *Present state of the Art and Future challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic sulfur compounds*. Advances in Catalysis. 42 (1998) 345-471.
- [42] Shimada H. *Morphology and orientation of MoS<sub>2</sub> clusters on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> supports and their effect on catalytic performance*. Catalysis Today. 86 (1-4) (2003) 17-29
- [43] Sakashita Y., Araki Y., and Shimada H. *Effects on surface orientation of alumina supports on the catalytic functionality of molybdenum sulfide catalysts*. Applied Catalysis A: General. 215(1-2) (2001) 101-110

- [44] Daage M., and Chianelli R. R. *Structure-Function relations in molybdenum sulfide catalysts: The "Rim-Edge" model*. Journal of catalysis. 149(1994) 414-427.
- [45] Schuit G. C. A. and Gates B. C. Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization. Journal Review. 19(3) (1973) 417- 438.
- [46] Mochida I. and Choi K. *An overview of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation*. Journal of the Japan petroleum institute. 47 (2004): 145-163.
- [47] Edward Furimsky. Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds. Editorial Elsevier. Amsterdam.2007. Pp: 23-39.
- [48] Bara C., Lamic-Humblot A., Fonda E., Gay A., Taleb A., Devers E., Digne M., Pirngruber G., Carrier X. *Surface-dependent sulfidation and orientation of MoS<sub>2</sub> slabs on alumina-supported model hydrodesulfurization catalysts*. 344 (2016) 591-605.
- [49] Klimova T., Mendoza Vara P., and Puente Lee I. *Development of new NiMo/[gamma]-alumina catalysts doped with noble metals for deep HDS*. Catalysts Today. 150 (3) (2009) 171-178.
- [50] Gutiérrez O., Valencia D., Fuentes G., and Klimova T. *Mo and NiMo catalysts supported on SBA15 modified by grafted ZrO<sub>2</sub> species: Synthesis, characterization and evaluation in 4, 6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization*. Journal of catalysis 249 (2007) 140-153.
- [51] Argyle M. D. and Bartholomew C. H. *Heterogeneous Catalyst deactivation and regeneration: A review*. Catalysts 5 (2015) 145-269.
- [52] Paul Lange J. *Renewable feedstocks: the problema of catalyst deactivation and its mitigation*. Angewandte Chemie 54 (45) (2015) 13186-13197.
- [53] Walid Nabgan, Mehdi Rashidzadeh, and Bahador Nabgan. *The catalytic naphta reforming process: hydrodesulfurization, catalysts and zeoforming*. Environmental Chemistry Letters 16(2) (2018) 507-522.
- [54] Corma A., Kan Q., Navarro M., Pérez J., and Rey F. *Synthesis of MCM-42 with different pore diameters without addition of auxiliary organics*. Chem. Mater. 9 (1997) 2123-2126.
- [55] Klimova T., Calderón M., and Ramírez J. *Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization*. Applied catalysis A: General 240 (2003) 29-40.
- [56] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B.F., Strucky G.D; *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*; Science 279 10 (1998) 548-552.
- [57] Castellón E., López A., and Eliche D. *Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization*. Fuel 87 (2008) 1195-1206.

- [58] Castellón E., López A., Torres A., Jones D., Roziere J., Trombetta M., Busca G., Lenarda M., and Storaro L. *Textural and structural properties and surface acidity characterization of mesoporous silica-circonia molecular sieves*. Journal of solid state chemistry 175 (2003) 159-169.
- [59] Ohta Y., Takehiro S., Honma T., and Yamada M. *Effect of chelating agents on HDS and aromatic hydrogenation over CoMo- and NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Elsevier Science (1999).161-168.
- [60] Nikulshin P., Ishutenko D., Mozhaev A., Maslakov K., and Pimerzin A. *Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared using Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions*. Journal of catalysis 312 (2014) 152-169.
- [61] Al-Dalama K., and Stanislaus A. *A comparative study of the influence of chelating agents on the hydrodesulfurization (HDS) activity of alumina and silica-Alumina-supported CoMo catalysts*. Energy & Fuels 20 (2006) 1777-1783.
- [62] Sharanjit Singh, Ravinder Kumar, Herma Dina Setiabudi, Sonil Nanda, Dai-Vet N. *Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review*. Applied Catalysis A: General 559 (5) (2018) 57-74.
- [63] Kruk M. and Jaroniec M. *Characterization of the porous structure of SBA15*. Chem. Mater. 12 (2000) 1961-1968.
- [64] Huirache-Acuña R. Nava R., Peza-Ledesma C., Lara-Romero J., Alonso-Nuñez G., Pawelec B. and Rivera-Muñoz E. *SBA15 Mesoporous silica as catalytic support for hydrodesulfurization catalysts-Review*. Materials. 6 (2013) 4139-4167.
- [65] Chen W. K., Tseng H. H., Wei M. C., Su E. C., and Chiu C. I. *Transesterification of canola oil as biodiesel over Na/Zr-SBA15 catalysts: Effect of zirconium content*. International Journal of hydrogen energy. 39 (2014) 19555-19562
- [66] Chachchaya Thunyaratchatanon, Apanee Luengnaruemitchai, Thanyalak Chaisuwan, Nuwong Chollacoop, Shih-Yuan, Yuji Yoshimura. *Synthesis and characterization of Zr incorporation into highly ordered mesostructured SBA15 material and its performance for CO<sub>2</sub> adsorption*. Microporous and Mesoporous Materials. 253 (2017) 18-28
- [67] Szczodrowski K., Prélôt B., Lantenois S., Douillard J. and Zajac J. *Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA\_15*. Microporous and mesoporous materials. 124 (2009) 84-93.
- [68] Chen S., Lee J. F. and Cheng S. *Pinacol-type rearrangement catalyzed by Zr-incorporated SBA15*. Journal of catalysis. 270 (2010) 196-205.
- [69] Wu S., Han Y., Zou Y. C., Song J. W., Zhao L., Di Y., Liu S: Z. and Xiao F. S. *Synthesis of heteroatom substituted SBA15 by the "pH- Adjusting Method"*. Chemistry of Materials. 16 (2004) 486-792.

- [70] Rayo P., Rana M. S., Ramírez J., Ancheyta J. and Aguilar-Elguézabal A. *Effect of the preparation method on the structural stability and hydrodesulfurization activity of NiMo/SBA15 catalysts*. Catalysis today. 130 (2008) 283-291
- [71] Badoga Sandeep, Mouli Chandra K., Soni K., Dalai A. K., and Adjaye J. *Beneficial influence on the structure and catalytic properties of sulfied NiMo/SBA15 catalysts for hydrotreating of light gas oil*. Applied Catalysis B: Environmental 125 (2012) 67-84.
- [72] Badoga Sandeep, Dalai K., Adjaye J. and Hu Y. Combined effects of EDTA and heteroatoms (Ti, Zr, and Al) on catalytic activity of SBA15 supported NiMo Catalyst for hydrotreating of heavy gas oil. Industrial and Engineering Chemistry Research 53 (2014) 2137-2156.
- [73] Peña L., Valencia D. and Klimova T. *CoMo/SBA15 catalysts prepared with EDTA and citric acid and their performance in hydrodesulfurization of dibenzothiophene*. Applied Catalysis B: Environmental 147 (2014) 879-887.
- [74] Bharat L., Johnson O., and Sridhar K. *Microwave-Hydrothermal Synthesis and characterization of Zirconium substituted SBA15 mesoporous silica*. J. Phys. Chem. B 105 (2001) 8356-8360.
- [75] Gutiérrez O., Pérez F., Fuentes G., Bokhimi X., and Klimova T. *Deep HDS over NiMo/Zr-SBA15 catalysts with varying MoO<sub>3</sub> loading*. Catalysis Today 130 (2008) 292-301.
- [76] Chen S. Y., Jang L. Y., and Cheng S., *Synthesis of Zr-Incorporated SBA15 Mesoporous materials in a Self-generated acidic environment*. Chem. Mater. 16 (2004) 4174-4180.
- [77] Escobar J., Barrera M.C., de los Reyes J.A., Toledo J.A., Santes V., Colín J.A., *Effect of chelating ligands on Ni-Mo impregnation over wide-pore ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>*. Journal of molecular catalysis A: Chemical 287 (2008) 33-40.
- [78] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. *Surface área and pore texture of catalysts*. Catalysis Today 41 (1998) 2017-219.
- [79] Wein-Han, Hong-Nie, Xiangyun-Long, Mingfeng-Li, Qinghe-Yang, Dadong-Li. *Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of sulfide NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Catalysis Today 292 (2017) 58-66.
- [80] Valero C-J., Ocanto O., y Romero Y. *Modificación de la acidez del sólido mesoporo INT-MMI y su actividad para el hidrotatamiento de cortes medios*. Avances en Química 12(1), (2017) 7-12.
- [81] Shih-Yuan C., Ling-Yun J., and Soofin Cheng. *Synthesis of Zr-Incorporated SBA15 mesoporous materials in a self-generated acidic environment*. Chem. Mater 16 (2004) 4174-4180.
- [82] Benito H. E., García Alamilla R., Hernández Enríquez J. M., Sandoval Robles G., Paraguay-Delgado F. *Síntesis y caracterización del silicato mesoporoso modificado con circonio y sulfato*. Superf. Vacío 24(3), (2015) 86-91.

- [83] Wang H., Liu Y., Yao S. and Zhu P. *Selective recognition of dicyandiamine in bovine milk by mesoporous silica SBA15 supported dicyandiamine imprinted polymer base don surface molecularly imprinting technique*. Food chemistry 240 (2018) 1262-1267.
- [84] Sarthani Ammaji, Srinivasa G., Komandur V.R. *Acetalization of glicerol with acetone over various metal-modified SBA15 catalysts*. Applied petrochemical research 8 (2018) 107-118.
- [85] Taotao Qiang, Jing Zhao, Ji Li. *Direct synthesis of homogeneous Zr-doped SBA15 mesoporous silica via masking zirconium sulfate*. Microporous and mesoporous materials 257 (2018) 162- 174.
- [86] Ciesielczyk F., Goscianska J., Zdarta J., Jesionowski T. *The development of zirconia/silica hybrids for the adsorption and controlled reléase of active pharmaceutical ingredients*. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 545 (2018) 39-50.
- [87] Bautista-Ruiz J., Aperador W., Delgado A., Díaz-Lagos M. *Synthesis and characterization of anticorrosive coatings of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> obtained from sol-gel suspensions*. Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 4144-4157.
- [88] Kruk M. and Cao L. *Pore size tailoring in large-pore SBA15 silica synthesized in the presence of hexane*. Langmuir 23(2007) 7247-7254.
- [89] Landau M. V., Vradman L., Wang X., and Titelman L. *High loading TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> nanocrystals ensembles inside the mesopores of SBA15: preparation, texture and stability*. Microporous and mesoporous materials 78(2005) 117-129.
- [90] Corma A. *Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions*. Chem. Rev. 95(1995) 559-614.
- [91] Sierra Alonso I, Gómez Ruíz S., Pérez Quintanilla D., Morante Zarcero S. *Análisis Instrumental volumen 1*. Editorial Netbiblo. 2009. 206-212.
- [92] Ipohorski M. y Bozzano P. *Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales*. Ciencia e Investigación 63 (3) (2013) 43-53.
- [93] Sands D. E. *Introducción a la cristalografía*. Editorial Reverte. 1993. 1-163.
- [94] Biswas P., Narayanasarma P., Mouli Kotikalapudi C., Dalai A. K., And Adjaye J. *Characterization and activity of ZrO<sub>2</sub> doped SBA15 supported NiMo catalysts for HDS and HDN of bitumen derived heavy gas oil*. Ind. Eng. Chem. Res. 50(2011) 7882-7895.
- [95] Morteo Flores F. Tesis “Síntesis y caracterización de catalizadores NiMoW soportados en SBA15 utilizando un agente quelante para procesos de HDS del DBT”. México. 2015.
- [96] García Ramos D. A. Tesis “Influencia del Al en la matriz SBA15 en catalizadores NiW/AlSBA15 para ser aplicados en procesos de Hidrodesulfuración: Uso del EDTA como aditivo”. México. 2016.
- [97] Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier P. J., Rodríguez-Reinoso F., Rouquerol J. and Sing K. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of*

*Surface area and pore size distribution (IUPAC Technical report)*. Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051-1069.

[98] Clausen B., Topsoe H., y Frahm R. *Application of combined X-Ray diffraction and absorption techniques for in situ catalyst characterization, in advances in catalysis*. W.O.H.B.G.D.D. Eley and K. Helmut, Editors. 1998. Academic Press. 315-344.