

División de Estudios de Posgrado e Investigación



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
NiMoW SOPORTADOS EN SBA-15 UTILIZANDO AGENTES
QUELANTES PARA PROCESOS DE HDS DEL DBT”**

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

I.Q. Fabián Morteo Flores

Director de Tesis:

Dra. Rebeca Silva Rodrigo

Co-Director de Tesis:

Dr. Alfredo Guevara Lara

División de Estudios de Posgrado e Investigación



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
NiMoW SOPORTADOS EN SBA-15 UTILIZANDO AGENTES
QUELANTES PARA PROCESOS DE HDS DEL DBT”**

Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:
I.Q. Fabián Morteo Flores

Director de Tesis: **Dra. Rebeca Silva Rodrigo**
Co-Director de Tesis: **Dr. Alfredo Guevara Lara**

MIEMBROS DEL JURADO

Presidente:	Dra. Rebeca Silva Rodrigo	ITCM
Secretario:	Dr. Alfredo Guevara Lara	UAEH
Vocal:	Dr. José Aarón Melo Banda	ITCM
Suplente:	Dr. Alfredo Castillo Mares	ITCM

"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

Cd. Madero, Tamps; a 10 de Marzo de 2015.

OFICIO No.: U1.120/15
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. FABIÁN MORTEO FLORES
NO. DE CONTROL G08071267
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

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

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NiMoW SOPORTADOS EN SBA-15
USANDO AGENTES QUELANTES PARA LA HDS DEL DBT"**

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
"Por mi patria y por mi bien"®


M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



c.c.p.- Minuta
Archivo
MYCHC TLR jar



ÍNDICE GENERAL

Índice General.....	I
Índice de Figuras.....	IV
Índice de Tablas.....	VII
Nomenclatura.....	VIII
Resumen.....	XI
Abstract.....	XIV
Introducción.....	XVI
Planteamiento del problema.....	XVII
Justificación.....	XVII
Hipótesis.....	XX
Objetivo General.....	XX
Objetivo Especifico.....	XX

Capítulo 1: Generalidades..... 1

1.1. Hidrotratamiento (HDT)	1
1.2. Hidrodesulfuración (HDS).....	2
1.2.1. Rutas del Proceso de Hidrodesulfuración	3
1.3. Reacción de HDS	4
1.3.1. Sulfuración	5
1.3.2. Modelo Co(Ni)-Mo-S	6
1.4. Catalizadores usados en la HDS.....	9
1.4.1. Constituyentes de los catalizadores HDS	10
1.5. Soportes	11
1.5.1. MCM-41	13
1.5.2. KIT-6	14
1.5.3. SBA-15.....	14
1.6. Interacción de las fases activas.....	15
1.6.1. Interacción del soporte con las fases activas.	16
1.6.2. Estado sulfuro de las fases activas	16
1.7. Aditivos en catalizadores para HDT	18
1.7.1. Agentes quelantes en catalizadores para HDT	18
1.7.2. Ácido Cítrico	20
1.7.3. EDTA.....	21
1.8. Síntesis de la SBA-15.....	21
1.8.1. Microporosidad del SBA-15.....	26

Capítulo 2: Antecedentes..... 28

Capítulo 3: Metodología Experimental..... 32

3.1. Síntesis del soporte SBA-15.....	32
3.2. Impregnación de las fases activas.....	35
3.2.1. Preparación de catalizadores Bimetálicos (NiMo, NiW)	35
3.2.2. Preparación de catalizador Trimetálicos (NiMoW)	37
3.3. Técnicas de caracterización.	39
3.3.1. Fisisorción de Nitrógeno (BET)	40
3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	41
3.3.3. Espesor de pared (δ).....	42
3.3.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	43
3.3.5. Absorción atómica (AA).....	44
3.3.6. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Visible (ERD Uv-Vis)	45
3.3.7. Espectroscopia Raman	46
3.4. Actividad Catalítica	47
3.4.1. Sulfuración del catalizador	47
3.4.2. Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno.....	47

Capítulo 4: Resultados y Discusión..... 52

4.1. Caracterización del soporte SBA-15.....	52
4.1.1. Fisisorción de Nitrógeno (BET)	52
4.1.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	54
4.1.3. Espesor de Pared (δ)	56
4.1.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	57
4.2. Caracterización de los catalizadores	58
4.2.1. Fisisorción de Nitrógeno (BET)	58
4.2.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	64
4.2.3. Espesor de pared (δ).....	71
4.2.4. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	72
4.2.5. Absorción Atómica (AA)	76
4.2.6. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Visible (ERD Uv-Vis).....	78
4.2.7. Espectroscopia Raman	94
4.3. Actividad catalítica.....	102
4.3.1. Conversión del DBT	102
4.3.2. Selectividad del Bifenilo (BP) y Ciclohexilbenceno (CHB).....	104
4.3.3. Velocidad de reacción	106
4.3.4. Energía de activación.....	108

Capítulo 5: Conclusiones..... 112

Capítulo 6: Bibliografía 115

Apéndice A: Cálculos de impregnación..... 120

Apéndice B: Fisisorción de Nitrógeno..... 123

ÍNDICE DE FIGURAS

Nº	Descripción	Pagina
1.1	Reacción de la Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	4
1.2	Representación esquemática del modelo Co (Ni)-Mo-S a) Tipo I y b) Tipo II.....	7
1.3	Sitios de Reacción HDS de Co (Ni)-Mo-S Tipo I y Tipo II.....	8
1.4	Representación esquemática del modelo “Edge-Brim” (Borde-orilla) propuesto para la HDS.....	8
1.5	Localización de los Sitios Co-Mo-S y los sitios Brim en catalizadores....	9
1.6	Estructura del material SBA-15.....	15
1.7	Estructura MoS ₂ donde se exponen los bordes Mo con bordes de átomos de sulfuro (Código Mo-Azul, S-Amarillo).....	17
1.8	Formas de la presencia de níquel en catalizadores NiMo.....	18
1.9	Esquema estructural del ácido cítrico.....	20
1.10	Esquema estructural del aditivo EDTA.....	21
1.11	Imagen esquemática de un surfactante.....	22
1.12	Fórmula química y propiedades del surfactante P123.	23
1.13	Estructura química del tetra-etil-orto-silicato (TEOS)... ..	24
1.14	Esquema del mecanismo de síntesis para obtener el material SBA-15... ..	26
1.15	Ilustración de la estructura SBA-15 después de la calcinación.....	26
3.1	Rampa de calentamiento del soporte SBA-15.....	34
3.2	Esquema general de la preparación del soporte SBA-15.....	34
3.3	Esquema general de la preparación del catalizador bimetalico soportado en SBA-15.....	37
3.4	Esquema general de la preparación del catalizador trimetalico soportado en SBA-15.....	38
3.5	Arreglo hexagonal (d ₁₀₀) y diámetro de poro del material SBA-15 para cálculo de espesor de pared.....	43
3.6	Proceso del Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno (DBT).....	48
4.1	Isoterma de adsorción-desorción del soporte SBA-15.....	52
4.2	Distribución del poro del soporte SBA-15.....	53
4.3	Difractograma del soporte SBA-15.....	55
4.4	Difractograma en ángulo amplio del SBA-15.....	56
4.5	Espectro Infrarrojo del SBA-15.....	57
4.6	Isoterma de adsorción-desorción de catalizadores monometalicos usando ácido cítrico (AC) como agente quelante.....	59
4.7	Isoterma de adsorción- desorción y diámetro de poro de catalizadores monometalicos usando EDTA (ED) como agente quelante.....	60
4.8	Isoterma de adsorción-desorción de catalizadores sin agente quelante.....	62
4.9	Isoterma de adsorción-desorción de catalizadores usando diferentes agentes quelantes.....	63
4.10	Distribución del poro de catalizadores sin agente quelante.....	64

4.11	Distribución del poro de catalizadores usando diferentes agentes quelantes.....	64
4.12	Difractograma de los catalizadores monometálicos usando ácido cítrico (AC) como agente quelante.....	65
4.13	Difractograma de los catalizadores monometálicos usando EDTA (ED) como agente quelante.....	66
4.14	Difractograma de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos usando EDTA (ED) como agente quelante.....	67
4.15	Difractograma de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos usando EDTA (ED) como agente quelante.....	68
4.16	Difractograma de los catalizadores a amplio ángulo usando ácido cítrico (AC) en la impregnación.....	70
4.17	Difractograma de los catalizadores a amplio ángulo usando EDTA (ED) en la impregnación.....	71
4.18	Espectro Infrarrojo de catalizadores no calcinados (NC) usando ácido cítrico (AC) como agente quelante.....	73
4.19	Espectro Infrarrojo de catalizadores no calcinados (NC) usando EDTA (ED) como agente quelante.....	74
4.20	Espectro Infrarrojo de catalizadores calcinados (C) usando ácido cítrico (AC) como agente quelante.....	75
4.21	Espectro Infrarrojo de catalizadores calcinados (C) usando EDTA como agente quelante.....	76
4.22	Espectro Uv-Vis de los catalizadores Mo / SBA-15 con diferentes agentes quelantes calcinados (C) y no calcinados (NC)	79
4.23	Espectro Uv-Vis de los catalizadores Ni / SBA-15 con diferentes agentes quelantes calcinados (C) y no calcinados (NC).....	81
4.24	Espectro Uv-Vis de los catalizadores SBA-15/ W con diferentes agentes quelantes calcinados (C) y no calcinados (NC).....	82
4.25	Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiMo / SBA-15 con diferentes agentes quelantes y sin agente quelante no calcinados (NC).....	84
4.26	Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiMo / SBA-15 con diferentes agentes quelantes y sin agente quelante calcinados (C).....	86
4.27	Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiW / SBA-15 con diferentes agentes quelantes y sin agente quelante no calcinados (NC).....	88
4.28	Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiW / SBA-15 con diferentes agentes quelantes y sin agente quelante calcinados (C).....	90
4.29	Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiMoW / SBA-15 con diferentes agentes quelantes y sin agente quelante no calcinados (NC).....	91
4.30	Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiMoW / SBA-15 con diferentes agentes quelantes y sin agente quelante calcinados (C).....	92
4.31	Espectro Raman de catalizadores Mo / SBA-15 con diferentes agentes quelantes.....	94
4.32	Espectro Raman de catalizadores W / SBA-15 con diferentes agentes quelantes.....	95
4.33	Espectros Raman de los catalizadores NiMo / SBA-15 (con y sin agente quelante).....	97

4.34	Espectros Raman de los catalizadores NiW / SBA-15 con diferentes agentes quelantes.....	99
4.35	Espectros Raman de los catalizadores NiMoW / SBA-15 (con y sin agentes quelantes.....	101
4.36	Conversión de DBT en catalizadores evaluados a 300°C.....	104
4.37	Selectividad del BP y del CHB de los catalizadores evaluados a T=300°C, P=30 Bar.....	105
4.38	Velocidad de Reacción de los catalizadores evaluados.....	107
4.39	Determinación de la energía de activación.....	108

ÍNDICE DE TABLAS

Nº	Descripción	Pagina
1.1	Tipo de reacciones de HDT.....	1
1.2	Principales compuestos de azufre presentes en el petróleo.....	2
1.3	Área activa de varios soportes.	11
1.4	Estructuras de los materiales mesoporosos de silicio.....	13
3.1	Composición de reactivos utilizados para sintetizar el SBA-15.....	33
3.2	Porcentaje de sales utilizadas en la preparación de los catalizadores....	35
3.3	Nomenclatura y descripción de catalizadores.....	38
3.4	Nomenclatura y descripción de catalizadores de referencia.....	39
4.1	Propiedades texturales del soporte SBA-15.....	54
4.2	Espesor de pared del soporte SBA-15.....	56
4.3	Propiedades texturales de catalizadores monometálicos con agente quelante.....	58
4.4	Propiedades texturales de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos.	61
4.5	Relación de porcentaje de pérdida de área superficial de los catalizadores.....	62
4.6	Valores de los planos hkl (100), (110) y (200) en la escala 2θ de los catalizadores preparados	69
4.7	Espesor de pared de los catalizadores soportados en SBA-15.....	72
4.8	Valores teóricos y reales del % de metal que está presente en los catalizadores monometálicos.....	77
4.9	Valores teóricos y reales del % de metal que está presente en los catalizadores bimetálicos y trimetálicos.....	77
4.10	Relaciones Molares reales y teóricos de los catalizadores.....	78
4.11	Principales resultados de ERD Uv-vis.....	93
4.12	Principales resultados de Raman.....	102
4.13	Selectividad de BP, CHB y BP/CHB de catalizadores evaluados.....	104
4.14	Energía de activación de los catalizadores evaluados.....	109
4.15	Resultados de la reacción de HDS de DBT.....	110

NOMENCLATURA

°C	Grados centígrados
2θ	Angulo 2 theta
4,6-DMDBT	4,6 Dimetildibenzotiofeno
Å	Unidad Armstrong
δ	Espesor de pared
λ	Longitud de onda
Al ₂ O ₃	Alúmina
a _o	Parámetro de celda
AC	Ácido cítrico
As	Área superficial
Atm	Atmósferas
BCH	Biciclohexil
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BP	Bifenil (Biphenyl)
BT	Benzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
Co	Cobalto
CoMo	Cobalto-Molibdeno
D	Distancia interplanar
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
Dp	Diámetro de poro
DRX	Difracción de Rayos X
Ea	Energía de activación
EDTA	Ácido etilendiamino tetraacético
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
G	Gramos
H ₂	Hidrógeno

H ₂ O	Agua
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesimalización
HDN	Hidrodeshidrogenación
HDO	Hidrodeshidroxigenación
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HYD	Hidrogenación
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
MCM-41	Material mesoporoso MCM-41 (Material Cristalino Mobil)
N ₂	Nitrógeno
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
Ni	Níquel
NiMo	Níquel-Molibdeno
NiMoW	Níquel-Molibdeno-Tungsteno
NiW	Níquel-Tungsteno
NO _x	Óxidos de nitrógeno
P	Presión
Ppm	Partes por millón
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering (Dispersión de rayos X a bajo ángulo)
SBA-15	Soporte mesoporoso SBA-15 (Santa Barbara Amorfa)
SiO ₂	Dióxido de silicio
SO _x	Óxidos de azufre
T	Temperatura
TEOS	Tetra-etil-orto-silicato
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
Ti	Titanio

Vm	Volumen de gas absorbido
Vp	Volumen de poro
W	Tungsteno (Wolframio)
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering (Dispersión de rayos X en Angulo amplio)
X	Conversión
Zr	Circonio

RESUMEN

Una serie de catalizadores bimetálicos (NiMo y NiW) y trimetálicos (NiMoW) soportados en el sólido mesoporoso de sílice SBA-15 fueron sintetizados. Su estudio se enfocó en la utilización de diferentes agentes quelantes en la impregnación de los metales al soporte los cuales fueron: el ácido cítrico (AC) y el ácido etilendiamino tetraacético EDTA (ED) a un pH neutro (pH=7) para procesos de Hidrodesulfuración (HDS) del Dibenzotiofeno (DBT).

En la impregnación se usaron sales de Nitrato de níquel (5.5%), Molibdato de amonio (15.4%) y Metatungstato de amonio (24.8%). Se empleó una relación molar Ni/(Ni + metales) = 0.41 y la relación usada para los agentes quelantes fue Ni:AC = 1:1 y Ni:ED = 1:2.

El soporte se caracterizó por Difracción de Rayos X (DRX) a bajo (SAXS) y amplio (WAXS) ángulo, Fisorción de nitrógeno (BET) y Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). Con el estudio de las propiedades texturales se determinó un área específica (A_s) de 844 m²/g, un volumen de poro (V_p) de 0.91 m³/g, y un diámetro de poro (D_p) de 43 Å. Se estudiaron sus propiedades microporosas dando un área microporosa (A_m) de 136 m²/g, volumen microporoso de 0.07 m³/g y un área externa de 708 m²/g.

Las propiedades estructurales determinadas por Difracción de Rayos X a bajo ángulo en escala de $1^\circ < 2\theta < 5^\circ$ mostraron tres reflexiones características del material mesoporoso en los planos $d_{100}= 1.06^\circ$, $d_{110}=1.36^\circ$ y $d_{200}=2.06^\circ$ y la Difracción de Rayos X a amplio ángulo ($10^\circ < 2\theta < 65^\circ$) exhibió un pico ancho a 23° que representa el plano d_{002} característico de la fase amorfa de los materiales de silicio.

El análisis de la Espectroscopia IR (FTIR) reveló enlaces representativos del soporte de grupos funcionales Si-OH a 3420, 1629 y 794 cm⁻¹, Si-O a 961 y 438 cm⁻¹ y una banda amplia a 1080 cm⁻¹ asignada al modo de estiramiento Si-O-Si significativo del óxido de silicio.

En los catalizadores se realizaron además de las técnicas hechas para el soporte, otras más para conocer las propiedades fisicoquímicas a través de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-visible (ERD UV-Vis) y Espectroscopia Raman. Por Difracción de rayos X se determinó que la adición de los

metales no modificó la estructura del material mesoporoso ya que tanto en catalizadores bimetálicos, como en trimetálicos preparados con ambos agentes quelantes se presentaron las tres reflexiones características del SBA-15 d_{100} , d_{110} y d_{200} mientras que en amplio ángulo se observó el plano d_{002} confirmando la estructura mesoporosa del SBA-15, concluyendo que no se formaron fases β -NiMoO₄ y WO₄.

En las propiedades texturales de los catalizadores preparados con ácido cítrico desciende el área superficial siendo en los catalizadores bimetálicos de un 49% y en el catalizador trimetálico de un 54%. Con respecto a los catalizadores preparados con EDTA descendió en un 47% para catalizadores bimetálicos y para el catalizador trimetálico en un 46%. Ambos catalizadores sintetizados con diferentes agentes quelantes mostraron Isotermas de adsorción-desorción Tipo IV e Histéresis H1 y una distribución de poro bimodal lo que significa que tienen diferentes tipos de poros.

La espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se realizó a catalizadores calcinados (C) y no calcinados (NC). En los catalizadores calcinados (C) tanto en bimetálicos y trimetálicos se presentaron los grupos funcionales del SBA-15 mientras que en los catalizadores no calcinados (NC) además de los grupos funcionales característicos del soporte SBA-15 se presentaron las bandas COO- y C=O en 1400-1340 cm⁻¹ lo que confirmo la presencia de agentes quelantes los que posteriormente se eliminan a través de la calcinación.

. En el estudio de absorción atómica (AA) se mostró que en ambos catalizadores con ácido cítrico y EDTA sufren una pérdida de metales depositados de un 41% Ni, 35% Mo y 23% W, lo cual se atribuyó a la presencia de los agentes quelantes, en el proceso de impregnación. La relación atómica se mantuvo cercana al 0.41 (0.39) lo cual significa una buena dispersión de los metales.

Mediante la técnica de Espectroscopia de Reflectancia difusa Uv-Visible (ERD Uv-Vis) se apreciaron los iones Ni²⁺ en simetría octaédrica, y de las especies de óxido de W y Mo en simetría tetraédrica.

Por la espectroscopia Raman se determinaron la presencia de especies de polimolibdato Mo₇O₂₄⁶⁻, metamolibdato Mo₇O₂₄⁶⁻ y politungstato W₇O₂₄⁶⁻ observándose la aparición de iones níquel en el catalizador NiMoW (ED) / SBA-15.

Al medir su actividad los catalizadores seleccionados para la reacción de HDS dieron como productos el Bifenil (BP) y el Ciclohexilbenceno (CHB) concluyendo que predominó la ruta de desulfuración directa (DDS). Los catalizadores preparados con EDTA y ácido cítrico aumentaron hasta tres veces la conversión del DBT en comparación del catalizador sin agente quelante (NiMo / SBA-15), mientras que el catalizador trimetálico sin agente quelante fue el que mayor conversión de DBT obtuvo debido a la cantidad de metal en éste por lo que sus propiedades pueden aumentar con el uso de agentes quelantes.

ABSTRACT

In this work, bimetallic (NiMo and NiW) and trimetallic (NiMoW) catalysts were prepared supported on the mesoporous silica solid SBA-15. The study was focused in the use of different chelating agents on the impregnation of SBA-15. The chelating agents used were citric acid (CD) and Ethylenediaminetetraacetic acid EDTA (ED) with a value of pH=7 in the hydrodesulfurization (HDS) of Dibenzothiophene (DBT).

Salts solutions of nickel nitrate (5.5%), ammonium Molybdate (15.4%) and Ammonium Metatungstate (24.8%) (with a molar ratio of Ni/Ni+metals =0.41) were used and the molar ratio utilized of the chelating agents was Ni: CA = 1:1 and Ni:ED =1:2. The support was characterized by X-Ray Diffraction (DRX) in small (SAXS) and wide (WAXS) angle, physisorption of N₂ and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

The analysis of the textural properties determined the Surface area (SA) and was equal to 844 m²/g, pore volume (V_p) of 0.91 m²/g and pore diameter (D_p) of 43 Å. The microporous properties were also studied giving a microporous area of 136 m²/g, microporous volumen (V_m) of 0.07 m²/g and an external area (A_m) of 708 m²/g. The structural properties were determined by small Angle X-Ray Scattering in a scale of 1° < 2θ < 5° showing three characteristic peaks of the mesoporous material indexed as d₁₀₀, d₁₁₀ and d₂₀₀ in 1.06°, 1.36 and 2.06° respectively and the study of Wide-Angle X-Ray Scattering (10° < 2θ < 65°) exhibited a broad peak at 23° which represents d₀₀₂ characteristic of the amorphous phase of the silica materials.

The study of FTIR revealed representative bonds of the support of the Si-OH groups at 3420, 1629 and 794 cm⁻¹, Si-O at 961 and 438 cm⁻¹ and a broad band at 1080 cm⁻¹ assign to the stretching mode Si-O-Si significant of the silica oxide. Other techniques were used to know the physicochemical properties through atomic absorption (AA), Diffuse Reflectance Spectroscopy Uv-Visible (DRS Uv-Vis) and Raman Spectroscopy.

By X-Ray Diffraction we determined that the addition of metals did not modified the material's structure of both catalysts when using different chelating agents since it presented the three characteristic peaks of the SBA-15 d₁₀₀, d₁₁₀, d₂₀₀ while in wide-angle were observed a broad peak at 23° confirming the mesoporous structure of the

SBA-15. At the same time It did not show another broad peaks in 2θ range which it concludes that the β -NiMoO₄ and WO₄ phases were not formed.

In the textural properties, it is observed that the catalysts prepared with citric acid there is a decrease on the surface area in the bimetallic of 49% and 54% for the trimetallic while in the catalysts with EDTA presented a loss in their surface area in of 47% and 46% for the bimetallic and trimetallic, respectively. Both catalysts showed adsorption-desorption Isotherms Type IV and Hysteresis H1 and a bimodal pore diameter meaning that it has different types of pores.

The FTIR Analysis was realized to calcined (C) and no-calcined (NC) catalysts. The bimetallic and trimetallic calcined catalysts with ED and CA presented the functional groups of SBA-15 while the no-calcined catalysts also showed not only the functional groups of SBA-15 but also the COO- and C=O bands between 1400-1340 cm⁻¹ confirming the presence of the chelating agents which were latter eliminated though the calcination process.

In the study of atomic adsorption (AA), it was showed that in both catalysts with ED and CA suffered a reduction of the metals deposited (41% Ni, 35% Mo and 23%W) which is attributed of the presence of the chelating agents in the impregnation process but the molar ratio was kept around 0.41 (0.39) which means a good dispersion of the metals. By ERD Uv-Vis it is noted the appearance of Ni²⁺ ions in octahedral symmetry and the Mo and W oxides species in tetrahedral coordination.

By the Raman Spectroscopy was determined the presence of polymolibdate (Mo₇O₂₄⁶⁻), metamolibdate (Mo₇O₂₄⁶⁻) and polytungstate species (W₇O₂₄⁶⁻) and it also showed nickel ions in the NiMoW (ED) / SBA-15 catalyst. From the catalytic activity it can be seen that the reaction products gave Biphenyl (BP) and cyclohexylbenzene (CHB) concluding that the direct desulfurization route (DDS) prevailed. The catalysts with EDTA and citric acid increased three times the DBT conversion in comparison with the catalyst without chelating agents was the only one which had the highest DBT conversion of all due to the metal content and its properties can be improved with the use of chelating agents.

INTRODUCCIÓN

El petróleo es la fuente de energía más usada en el siglo XX, a pesar de los esfuerzos de usar otras fuentes energéticas, cubriendo todavía el 40% de la demanda mundial de energía prima. El petróleo se utiliza como la materia prima para la síntesis de numerosos productos químicos orgánicos e inorgánicos. Debido al gran crecimiento de la población y el uso excesivo de medios de transporte con base en la gasolina hace que la industria del petróleo encare con severos crecimientos de requerimientos de combustible, en particular en la disminución del contenido de azufre.

Entre los componentes más abundantes que tiene el petróleo después del hidrogeno y el carbono se encuentra el azufre. El contenido excesivo de azufre puede generar compuestos ácidos que reducen la eficiencia del aceite lubricante, aditivos, etc. con lo cual se disminuye la vida del motor de los automóviles. El azufre afecta gravemente a los dispositivos catalíticos que se incorporan a los vehículos para disminuir las emisiones de gases parcialmente oxidados. Estos compuestos de azufre se emiten como óxidos de azufre y también son sumamente nocivas para el medio ambiente.

Hoy en día, la necesidad de mejorar la remoción de azufre desde la gasolina al diésel por medio de procesos de hidrotratamiento son manejados por nuevas legislaciones ambientales sobre combustibles.

Los catalizadores industriales se han venido preparando tradicionalmente siguiendo vías establecidas según conocimientos empíricos ignorando cómo las condiciones de preparación afectan a las propiedades y comportamiento del catalizador resultante. Son muchos los conocimientos que se tienen del comportamiento del catalizador una vez preparado, pero sin embargo se ha prestado muy poca atención al estudio de cómo cada una de las fases del proceso de preparación afecta al comportamiento del catalizador final, aun cuando éste debiera ser el primer factor a tener en cuenta por ser el paso inicial.

Por esta razón la búsqueda de nuevos catalizadores incluyendo componentes metálicos y promotores ha creado la necesidad de desarrollar nuevos métodos de preparación que permitan controlar la dispersión de la fase activa sobre un soporte. Esto es importante puesto que en general las propiedades de un catalizador y su actividad están en estrecha relación con la dispersión de los elementos activos. En el presente proyecto se pretende realizar catalizadores NiMoW soportados en SBA-15 que ayuden a remover la mayor cantidad de azufre en procesos de hidrodesulfuración (HDS).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La contaminación atmosférica constituye un riesgo medioambiental para la salud y se estima que causa alrededor de dos millones de muertes prematuras al año en todo el mundo. Durante la combustión del crudo se produce la emisión de elevadas cantidades de productos sulfurados a la atmosfera, especialmente en las actividades industriales y en el transporte.

El ácido sulfúrico emitido por los escapes regresa a la superficie dando lugar a lo que se conoce como lluvia ácida, comprendiendo este término también la niebla y la nieve ácida. La lluvia ácida precipita lejos de la fuente de contaminación primaria, originando un problema transfronterizo.

La reducción del azufre conlleva a la disminución de contaminantes en el aire, enfermedades respiratorias y de la piel, principalmente niños, mujeres gestantes y ancianos, y mejorará la calidad del aire en las ciudades de elevado parque automotor, a la vez que optimizará el rendimiento de los motores en general.

En el 2001, La Agencia de Protección Ambiental (EPA – Environmental Protection Agency por sus siglas en inglés) adoptó una regulación para reducir la cantidad de azufre en diesel por un 70% denominando al diesel ULSD (Ultra Low Sulfur Diesel – Ultra bajo contenido de azufre por sus siglas en ingles) el cual es un

combustible diesel con baja sustancia de azufre conteniendo de 500 ppm a 15 ppm actualmente lo cual empezó a introducir nuevos estándares para cortar las emisiones de partículas de óxidos de nitrógeno y azufre por más de un 90% empezando este modelo en el año 2007. El ULSD fue la clave para lograr las metas de emisión de la regulación debido al control avanzado y la tecnología requerida para que operara efectivamente.

La Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) adoptó parte de esta recomendación para llevar a cabo los estándares de emisiones que conllevaría a motores más limpios de azufre. El modelo ULSD ha sido implementado solo en la frontera y en las ciudades de México y Guadalajara, esto debido a los grandes costos dado que los camiones mexicanos no necesitan realmente combustibles ULSD para funcionar adecuadamente por lo que la SEMARNAT no ha acogido un reglamento para el control de emisiones de diésel avanzado para vehículos [1].

Sin embargo, bajo este esquema, asume mucha importancia la calidad del combustible en nuestro país. En México las normas de calidad del aire expedidas por la Secretaría de Salud establecen los niveles máximos permisibles de contaminantes en la atmósfera comparables con normas internacionales orientadas a proteger la salud de la población. Por lo que se necesitan nuevas tecnologías en el desarrollo de catalizadores para poder reducir la mayor cantidad de azufre en los combustibles y establecer una legislación más severa en los límites permisibles del país.

JUSTIFICACIÓN

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, los cuales se extienden desde simples alcanos hasta estructuras complejas con pesos moleculares en miles. El petróleo principalmente se compone de carbono (83-86%), hidrógeno (11-13%), azufre (5-3%) y metales (0.5-1%) [2]

Por otra parte, las propiedades del petróleo no son uniformes en todo el mundo, y su composición depende de las características del sitio de extracción y en la manera de producción. Los crudos se clasifican en ligeros, medios y pesados; y por su contenido de azufre en dulces y amargos. Se considera un crudo ligero, aquél que tiene una gravedad mayor a los 34° API, medios los que se encuentran entre 28° y 34° API, y pesados los que tienen una gravedad específica menor a 28° API. En cuanto al contenido de azufre se considera crudo dulce aquél que tiene menos de 1% peso de contenido de azufre y amargo el que tiene más de 1% peso de contenido de azufre^[3].

En México se producen cuatro tipos diferentes de crudos. Estos crudos son clasificados como extra ligero-dulce Olmeca (0.8%, S) 39.3° API, ligero Istmo (1.3%, S) con 33.6° API, pesado Maya (3.3%, S) con 22° API y pesado Altamira (6%, S) con 16.5° API ^[4]. La producción del crudo Olmeca actualmente es despreciable, la producción del Istmo muestra una tendencia de reducción y el crudo Altamira por sus propiedades físico-químicas lo hacen adecuado para la producción de asfaltos, mientras que la producción del crudo pesado Maya ha crecido alrededor de 4.5% por año. Por otra parte las reservas de petróleo mexicano indican que la producción de crudo pesado o extra pesado seguirá en los próximos años.

En la actualidad, la mayor producción de petróleo en México es el crudo Maya y muchos de los trabajos investigados se orientan a la solución de problemáticas sobre este crudo. En promedio, PEMEX exporta 85% de crudo pesado en comparación de los crudos ligeros y extra-ligeros (Istmo y Olmeca). La principal razón de encontrar catalizadores apropiados que consisten en un soporte, fases activas y promotor está basado en las propiedades del crudo pesado Maya que contienen varios compuestos entre los que se encuentra una gran cantidad de azufre que está presente combinado con otros elementos dentro del crudo formando compuestos químicos que contribuyen a problemas de diversos índoles ^[5].

Con la implementación de catalizadores soportados en SBA-15 y con fases activas NiMoW se contribuye a eliminar la mayor cantidad de azufre de las corrientes

del petróleo crudo Maya a través de la hidrodeshulfuración y además se pretende, estudiar el efecto del pH (agua-NH₄OH a pH=7) en la impregnación de las fases activas sobre el soporte y el efecto del ácido cítrico y el EDTA como agentes quelantes.

HIPÓTESIS

Se pretende lograr una mejor dispersión de las fases activas Ni-Mo-W sobre el soporte SBA-15 a pH=7 en la impregnación de éstas y la adición de agentes quelantes (ácido cítrico y EDTA), y así obtener un buen desempeño durante la reacción para poder remover la mayor cantidad de azufre en el proceso de hidrodeshulfuración.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar catalizadores NiMoW soportados en SBA-15 utilizando diferentes agentes quelantes (ácido cítrico y EDTA) como aditivos para promover sólidos catalíticos con un mejor desempeño en reacciones de hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el soporte SBA-15.
- Impregnar el soporte con las fases activas Ni, Mo, W y utilizar los aditivos ácido cítrico y EDTA.
- Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores como sus propiedades texturales, estructura de los soportes e incorporación de los metales en los poros.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1. Hidrotratamiento (HDT)

El Hidrotratamiento (HDT) es una de las operaciones más significativas que se llevan a cabo durante la refinación del petróleo. Este proceso ha cobrado una nueva importancia en la actualidad, debido a que a partir de este proceso se cuenta con fracciones de petróleo con una menor cantidad de impurezas, como el azufre (S, S₂, S₈), Nitrógeno (N₂) y algunos metales como el Vanadio (V) que llegan a envenenar a los catalizadores de otros procesos [6].

En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos. El HDT requiere de altas presiones y temperaturas. Este proceso se clasifica según la reacción empleada para eliminar el componente no deseado (ver tabla 1.1).

Tabla 1.1 Tipo de reacciones de HDT

Proceso	Abreviatura	Componente a eliminar
Hidrodeshidrosulfuración	HDS	Remoción de azufre
Hidrodeshidrogenación	HDN	Remoción de nitrógeno
Hidrodeshidroxigenación	HDO	Remoción de oxígeno
Hidrogenación de aromáticos	HDA	Saturación del anillo aromático
Hidrodeshidrometalización	HDM	Remoción de metales

El propósito del HDT es manejar las diferentes fracciones del petróleo tales como naftas, diesel y gasóleos provenientes de la torre de destilación atmosférica y de vacío con el fin de reducir compuestos contaminantes tales como azufre, nitrógeno y algunos metales. Una planta de hidrotratamiento está formada básicamente por un reactor catalítico de lecho fijo, un par de separadores tipo flash, un sistema de purga y otra instrumentación básica.

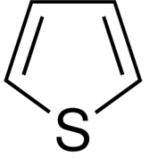
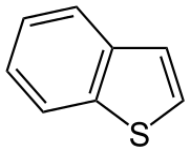
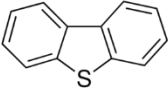
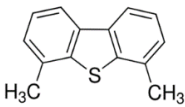
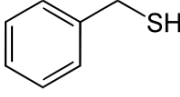
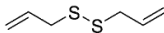
1.2. Hidrodesulfuración (HDS)

Uno de los procesos que ha venido cobrando mayor importancia dentro de los complejos industriales es el proceso de Hidrodesulfuración el cual consiste en reducir la cantidad de azufre que se encuentra en el petróleo desde su formación en el subsuelo.

La Hidrodesulfuración es un tratamiento con hidrógeno que se aplica a crudos pesados, livianos y cortes de destilación en presencia de catalizadores. Los objetivos son mejorar la calidad del producto en cuanto a olor, color, estabilidad, entre otros. Durante el proceso se eliminan compuestos sulfurados en forma de sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, diolefinas y otros.

En el petróleo, el azufre se encuentra presente bajo muy variados tipos de compuestos. En análisis cuidadosos se han encontrado hasta 43 compuestos orgánicos diferentes de azufre contenidos en una muestra de crudo, siendo los mercaptanos y tiofenos los de mayor concentración como los de la tabla 1.2 [7].

Tabla 1.2. Principales compuestos de azufre presentes en el petróleo

					
Tiofeno	Benzotiofeno (BT)	Dibenzotiofeno (DBT)	4,6, Dimetil dibenzotiofeno	Mercaptano	Disulfuros

Durante este proceso se depositan sobre los catalizadores carbón y metales que no han sido totalmente extraídos en procesos previos; que compiten con los compuestos de azufre por los sitios activos del catalizador disminuyendo su actividad durante el tratamiento. Esto obliga a combinarlos o regenerarlos constantemente para restablecer su actividad.

El grado de dificultad para remover el azufre del hidrocarburo viene expresado a continuación de izquierda a derecha: Más fácil → Más difícil:

Mercaptanos / Sulfuros / Disulfuros / Tiofenos / Benzotiofenos / Dibenzotiofenos

El nivel de Hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H₂S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador.

1.2.1. Rutas del Proceso de Hidrodesulfuración

El principio en el que se basa la HDS es en que los enlaces C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto estos últimos son atacados rápidamente por el hidrogeno. Para tener una idea del proceso de HDS, experimentalmente se ha llevado a cabo con compuestos modelo que son representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Como se muestra en la figura 1.1.

En experimentos realizados a alta presión, el DBT y DBT sustituidos son los compuestos menos reactivos en fracciones de más alta temperatura de ebullición de los crudos. Debido a que el DBT se encuentra disponible a nivel comercial, este compuesto es un modelo adecuado para caracterizar la química de HDS de compuestos heterocíclicos que contiene azufre, además de que el 95% de los compuestos de azufre que se encuentran presentes en el petróleo tienen una reactividad similar o mayor al DBT [8].

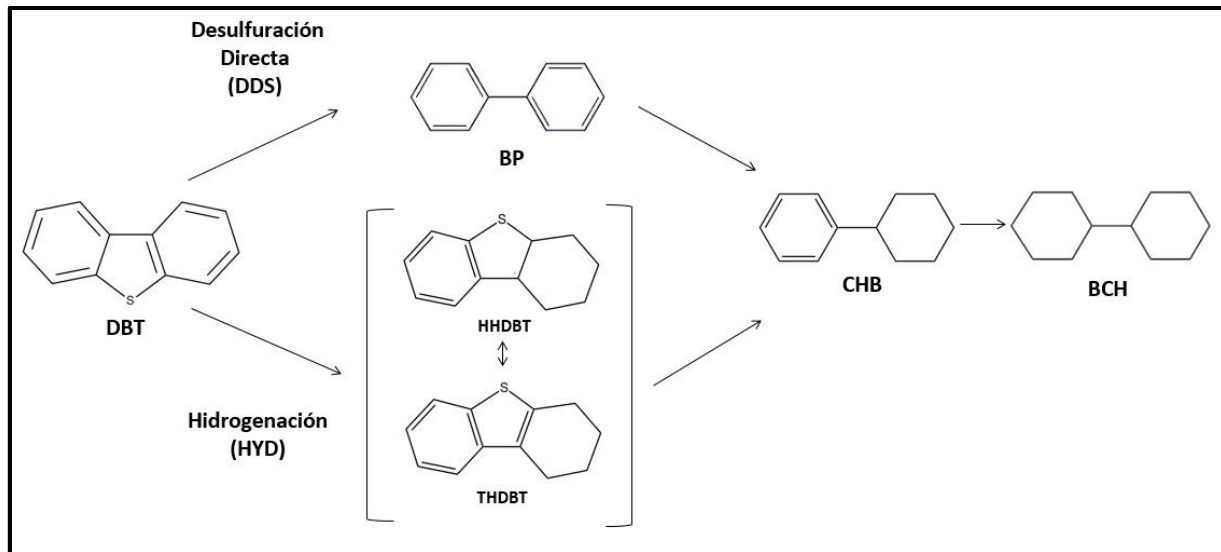


Figura 1.1 Reacción de la Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno [9].

La reacción de HDS del DBT generalmente sigue dos rutas paralelas:

- Hidrogenación (HYD):** La HDS se realiza después de la hidrogenación de un anillo aromático, en donde el DBT primeramente es hidrogenado para obtener un producto denominado hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), el cual es desulfurizado para formar el ciclohexilbenceno (CHB), a esta ruta se le denomina ruta de hidrogenación (HYD).
- Desulfuración Directa (DDS):** Donde la reacción de HDS va dirigida hacia productos del tipo bifenilo (BP) y ciclohexilbenceno (CHB) el cual, posteriormente se hidrogena para producir bichiclohexilbenceno (BHB).

1.3. Reacción de HDS

En el proceso de Hidrodesulfuración (HDS) existen varios pasos para llegar a la reacción del DBT que a continuación se describen.

1.3.1. Sulfuración

La sulfuración se ha utilizado en las operaciones de refinación para obtener una actividad máxima de los catalizadores de HDS. Durante este paso los óxidos metálicos (NiO) conjuntamente con MoO_3 y WO_3 se transforman en sulfuros activos metálicos.

La sulfuración ayuda a una mejor homogenización y por lo tanto una mejor distribución del azufre a través de la cama catalítica y uniformemente en el catalizador sulfurado. Un agente que sulfura es un compuesto orgánico con azufre que libera el H_2S a una temperatura mucho más baja que los compuestos de azufre presentes en la carga. Existen varios agentes que sulfuran usados con frecuencia para la activación de los catalizadores de HDS, tales como el disulfuro de carbono (CS_2), sulfuro de dimetilo (DMS) entre otros.

La activación del catalizador es de suma importancia para convertir los óxidos metálicos en sulfuros y tener entonces los metales en su forma activa.

La sulfuración puede llevarse a cabo de dos formas diferentes:

- **In situ:** El catalizador se pone en contacto con una mezcla de H_2 y algún compuesto de azufre, ya sea H_2S , CS_2 o aquellos que existan en la carga a hidrotratar.
- **Ex situ:** El producto de esta operación es el catalizador en forma de oxisulfuros y la sulfuración se completa in situ en presencia de H_2 y la carga. Al mojar el catalizador con un alquilpolisulfuro y después de un tratamiento térmico, los óxidos metálicos se convierten en oxisulfuros, y de esta manera es como se cargan al reactor. Es necesario tener en cuenta que la cantidad de azufre debe ser la suficiente para lograr convertir todo el MoO_3 y WO_3 en MoS_2 y WS_2 respectivamente.

Generalmente es aceptado que 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. La fase activa está situada sobre la superficie de los cristales de los metales sulfurados como pequeñas aglomeraciones directamente sobre el soporte.

En diferentes estados de dispersión del MoS_2 y WS_2 los catalizadores mantienen su habilidad de facilitar numerosas reacciones de diferentes mecanismos^[10].

1.3.2. Modelo Co (Ni)-Mo-S

El modelo Co (Ni)-Mo-S propuesto por Topsøe y col.,^[11] es ampliamente usado para entender y controlar las propiedades catalíticas de los catalizadores de hidrotratamiento.

Topsøe menciona que la actividad de catalizadores con base en sulfuros de Co (Ni)-Mo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede asociarse, al menos, a dos estructuras llamadas: “Co (Ni)-Mo-S Tipo I” y “Co(Ni)-Mo-S Tipo II”, en ambas estructuras el Co o Ni se encuentra probablemente en las esquinas de los cúmulos de MoS_2 .

- La estructura “Co (Ni)-Mo-S Tipo I” está formada por cúmulos de láminas simples de MoS_2 unidas al soporte por su plano basal, con el que tiene una fuerte interacción.
- La estructura “Co (Ni)-Mo-S Tipo II” está formada por cúmulos de multi-láminas de MoS_2 , y está unida al soporte por el plano basal inferior. Esto permite a la estructura Co (Ni)-Mo-S Tipo II una menor interacción con el soporte, por lo que es más activa que la Co-Mo-S Tipo I^[12]. (Figura 1.2).

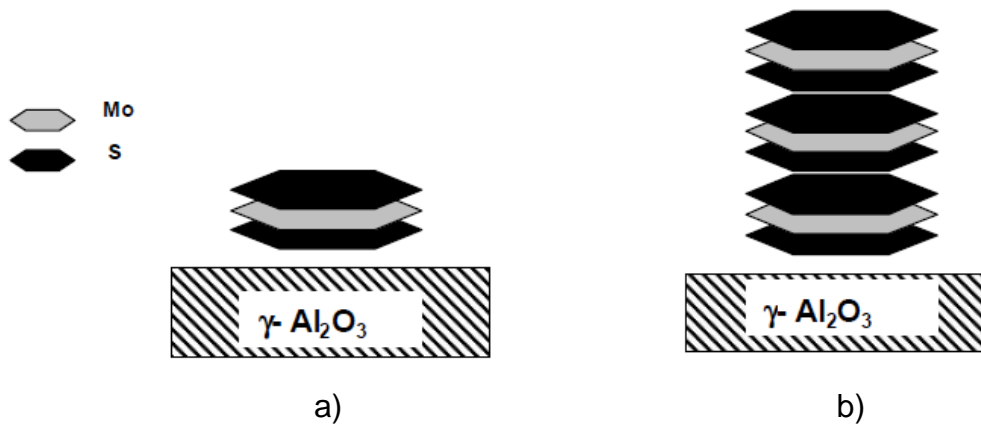


Figura 1.2. Representación esquemática del modelo Co (Ni)-Mo-S a) Tipo I y b) Tipo

II

La estructura Tipo II puede ocurrir, por ejemplo, por la carga de apilamiento en la cual las láminas delanteras serán tipo II y las láminas del fondo serán Tipo I, por lo que este tipo de estructuras están conformadas por multilaminas que permiten una menor interacción entre el catalizador y el soporte. Además, el máximo de sitios activos depende de la orientación de las estructuras de cúmulos de MoS₂ debido a que la morfología y orientación de las estructuras de MoS₂ son controladas desde la síntesis de los precursores óxidos.

A finales de 1970, Topsøe y colaboradores descubrieron que la actividad catalítica de los catalizadores de HDS está correlacionada con la concentración de estructuras de Co (Ni)-Mo-S, las cuales están dispersas sobre el soporte del catalizador. La estructura Co (Ni)-Mo-S es el corazón del catalizador, debido a que aquí toma lugar la extracción y la hidrogenación.

La localización y las características de los sitios de extracción sobre las láminas Co(Ni)-Mo-S son bien descritas y entendibles, pero recientemente, esto no ha sido el caso para los sitios de hidrogenación, debido a su importancia (Figura 1.3).

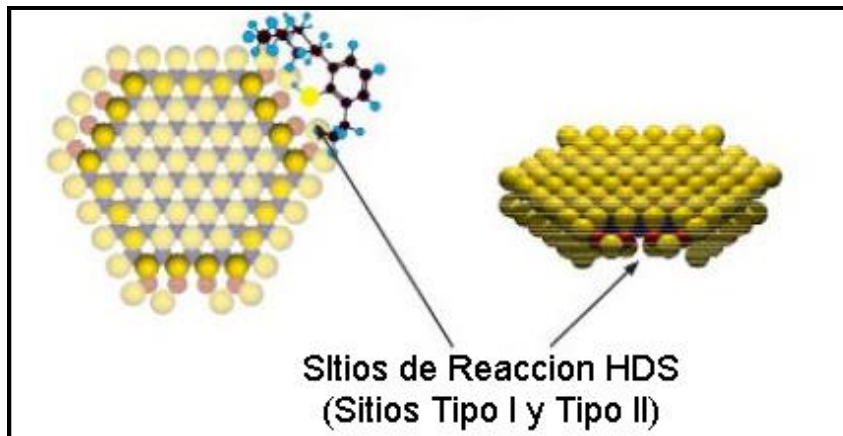


Figura 1.3. Sitios de Reacción HDS de Co (Ni)-Mo-S Tipo I y Tipo II.

Sitios catalíticos

Topsøe e investigadores propusieron un nuevo modelo de sitios catalíticos. Este modelo propone que las partículas de MoS_2 y WS_2 de tamaño nanométrico, tienen dos tipos de sitios catalíticos llamados Sitios Edge (o borde) y Brim (Orilla) como se representa en la figura 1.4.^[13].

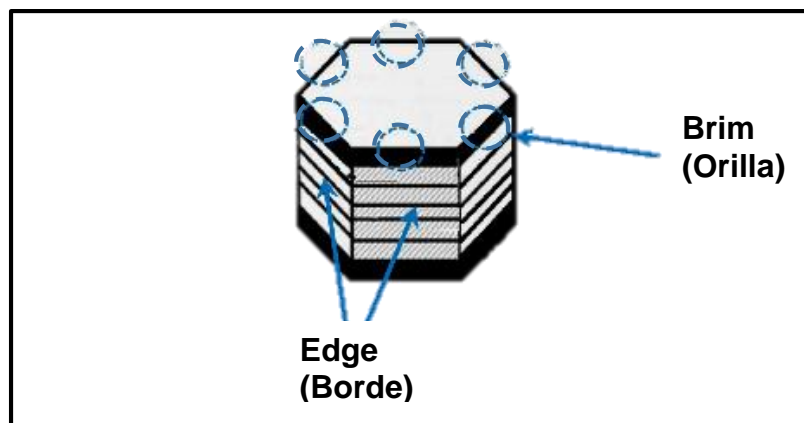


Figura 1.4. Representación esquemática del modelo "Edge-Brim" (Borde-orilla) propuesto para la HDS

Recientemente, los investigadores han revelado una nueva función de hidrogenación mostrando que un nuevo tipo de sitios Brim metálicos localizados encima de las láminas de MoS_2 (o WS_2) cerca de los bordes juega un papel importante

(Figura 1.5). La importancia de las rutas directa e hidrogenación depende fuertemente de la composición de alimentación.

La actividad de hidrogenación de los sitios Brim es elevado y la frecuencia de estos sitios se incrementa por el apilamiento de láminas de MoS_2 (o WS_2), aunque el apilamiento puede ser una ventaja para la aparición de estructuras Tipo II. El apilamiento reduce el número sitios Brim (debido a que los sitios Brim están solo disponibles en la parte superior de la superficie del apilamiento). La atadura del MoS_2 es optimizado dando más sitios directos de desulfuración Tipo II ^[14].

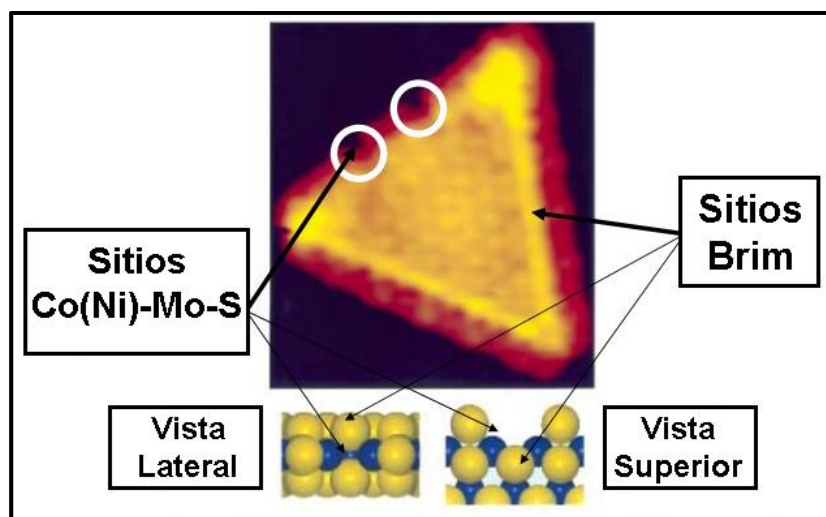


Figura 1.5. Localización de los Sitios Co-Mo-S y los sitios Brim en catalizadores.

1.4. Catalizadores usados en la HDS

Los catalizadores empleados en la HDS están basados en sulfuros de Molibdeno (MoS_2) o Tungsteno (WS_2) combinados con cobalto o níquel (Co o Ni) y soportado en una matriz o en un soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Los catalizadores deben tener las propiedades de extraer fácilmente los átomos de azufre de las moléculas de hidrocarburos. Una característica de los catalizadores es que su forma activa requiere que las fases catalíticas activas estén en forma de sulfuros. La combinación de Mo o W y Co o Ni en los catalizadores de HDS aumenta la actividad catalítica con respecto a la suma de las actividades de los sulfuros individuales; este efecto se denomina

sinergia catalítica. Esto es debido a que las dos fases inducen un mayor número de sitios activos en la superficie, donde se lleva a cabo la reacción catalítica.

El catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ es calificado como un excelente desulfurador; el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ es conocido por su alta actividad en la HDN e HID. El contenido de molibdeno se encuentra entre 10 y 14 % peso y el del promotor se ajusta a la relación atómica optimizada a 0.3 ^[15]. Promotor / (promotor + metal). El catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ es conocido por su excelente actividad en la HDN y en la HID pero también por su pobre sulfuración ^[16].

Las propiedades del NiW lo hacen atractivo para el hidrotratamiento de crudo pesado, en donde se requieren catalizadores con alta capacidad hidrogenante e hidrodensitrogenante. El contenido de tungsteno está entre 14 y 16 % peso con una relación (Ni/(Ni+W)) de 0.41 que según Zuo y col., ^[17] es la óptima.

1.4.1. Constituyentes de los catalizadores HDS

Soporte

Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie y porosidad, cuyo objetivo principal es permitir la distribución del agente activo. Sin embargo, algunos soportes como la γ -Al₂O₃ o la sílice-alúmina usados en catalizadores, exhiben actividad importante. Ambas sustancias manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a catalizadores bifuncionales.

Material activo

Es la sustancia catalítica que produce la aceleración química, por lo general metales o redes cristalinas de metales.

Promotor

Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de facilitar el inicio o algún paso de la reacción. Dichas sustancias son poco activas catalíticamente, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en proporción inferior a la del material activo. No siempre es posible explicar la acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido; en otros casos, ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador.

1.5. Soportes

En la búsqueda de soportes para catalizadores, se buscan catalizadores lo más pequeños y activos posibles. Eso se consigue usualmente ampliando la superficie, mediante el uso de nanopartículas o de materiales porosos. En la tabla 1.3, se compara el área activa de varios soportes con el tipo de material usado [18].

Tabla 1.3. Área activa de varios soportes.

Tipo de material	Descripción	Área específica (m ² /g)
Metales	Lamina de Pt de 0.1 mm	0.0005
	Níquel - Raney	20
	Pt dispersado sobre alúmina	100
Sólidos no porosos	Oxido de Cobalto (Co ₃ O ₄)	30
Sólidos porosos	Carbon activo	1120
	Zeolitas X	900
	Fosfato de Aluminio	250
	Silica- Alúmina	250
	γ-Alúmina	180

Se puede observar que los materiales porosos aumentan en uno o dos órdenes de magnitud el área específica, lo que les hace especialmente interesantes.

Los materiales porosos se clasifican según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en ingles), en función del tamaño de poro, de la siguiente manera^[19]:

- Materiales microporosos: Aquéllos que presentan un diámetro de poro inferior a 20 Å.
- Materiales mesoporosos: Aquéllos que presentan un diámetro de poro comprendido entre 20 y 500 Å.
- Materiales macroporosos: Aquéllos que presentan un diámetro de poro superior a 500 Å

Los poros pueden tener diferentes formas como esféricas o cilíndricas y pueden organizarse en varias estructuras. Algunas estructuras tienen poros que son más largos que 500 Å en una sola dimensión, pero hay otros donde la anchura del poro está en el intervalo y el material todavía es considerado mesoporoso.

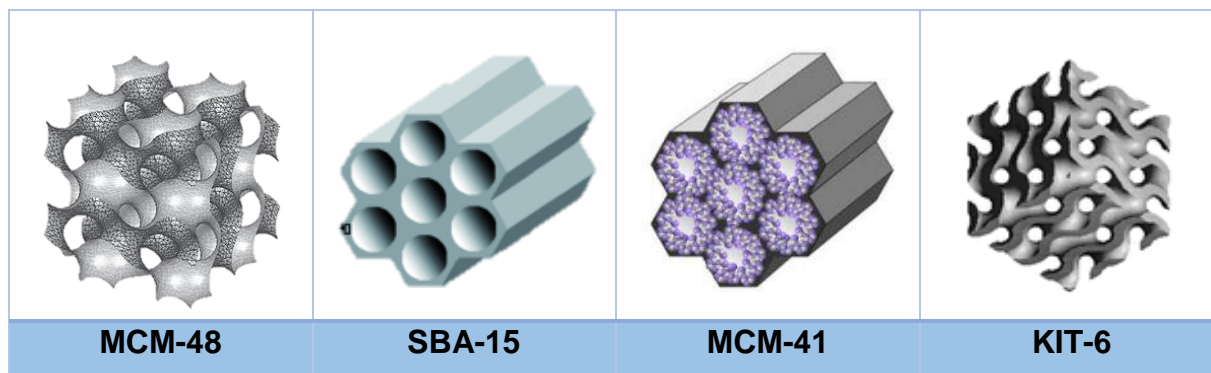
Desde el descubrimiento de los materiales mesoporosos ordenados, una variedad de materiales han sido sintetizados como soporte para procesos de HDS. Estos materiales tienen un gran intervalo de composición, morfología y estructura de poros. Los materiales mesoporosos ahora incluyen una variedad de materiales inorgánicos con alta estabilidad térmica y pueden tener un amplio intervalo de composiciones pero principalmente consiste de óxidos tales como SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃ o combinación de óxidos metálicos, también el carbón mesoporoso puede ser sintetizado ^[20].

Mientras tanto existe otra clase de materiales mesoporosos, los cuales son materiales mesoporosos de silicio. El primer intento para sintetizar esta clase de materiales apareció en 1971 donde un material descubierto como silicio de baja densidad fue obtenido de la hidrolización y condensación del TEOS en presencia de surfactantes catiónicos. Este resultado no ganó mucha la atención en ese entonces.

Fue hasta en 1992 que la compañía Mobil Corporation publicó una serie de materiales mesoporosos ordenados (M41S) con un tamaño de poro que ronda de 15 – 100 Å [21].

Estos materiales tienen diversas estructuras y han sido descubiertas como MCM-41 (Estructura hexagonal 2D p6mm), MCM-48 (Estructura cubica 3D), SBA-15 (Estructura hexagonal 2D con poros grandes), SBA-16 (Estructuras cubicas con poros largos) y KIT-6 (Estructura cubica giroide en 3D)[22]. Sus estructuras se especifican en la tabla 1.4.

Tabla 1.4. Estructuras de los materiales mesoporosos de silicio



1.5.1. MCM-41

La MCM-41 es una especie silíceica amorfa cuyas estructuras están constituidas por tetraedros SiO_4^{4-} unidos entre sí formando canales hexagonales de un tamaño característico del intervalo de mesoporos. La mesofase hexagonal MCM-41, posee un alto arreglo regular de canales de poros uniformes. Las propiedades químicas que presenta la MCM-41 la hace interesante como catalizador, ya que se trata de un tamiz amorfo o malla molecular del tipo mesoporosa.

La MCM-41 es un material mesoporoso con diámetro de poro de 20 a 100 Å. Su importancia se basa en su estructura simple y de baja preparación por lo que ha sido identificada como el modelo de adsorbente mesoporoso mejor disponible para el estudio de características fundamentales de absorción, como los efectos del tamaño

de poro, histéresis, etc., debido a sus canales de poro cilíndrico/hexagonales relativamente uniformes [23].

La MCM-41 presenta las siguientes características:

- Formas de poro bien definidas (cilíndricos/hexagonales).
- Efectos de taponamiento de poro despreciable.
- Grandes volúmenes de poro ($>0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$).
- Altas áreas específicas ($700\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$).
- Facilidad de modificar las propiedades superficiales.
- Estabilidad química.
- Sinergia con otros soportes.

1.5.2. KIT-6

El material KIT-6 es un material mesoporoso que ha sido ampliamente estudiado para varias aplicaciones como soporte de catalizadores y nano-contenedores. El KIT-6 tiene como propiedades un tamaño de mesoporo en el intervalo de $70\text{-}90 \text{ \AA}$, que es normalmente obtenido variando la composición de síntesis o condiciones, mientras que tamaños de poros grandes de 120 \AA o más pueden ser solo obtenidos con tratamiento térmico a temperaturas mayores de 130°C en la síntesis.

Las propiedades de este material son extremadamente limitadas debido a que el proceso de síntesis necesita ser estrictamente controlada para garantizar la formación de estructuras mesoporosas cubicas en lugar de $p6mm$ o una mezcla de meso fases de tipo cubico; su área específica ronda entre ($500\text{-}950 \text{ m}^2/\text{g}$)^[22, 24].

1.5.3. SBA-15

El material SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous) es un material mesoporoso que posee un ordenamiento hexagonal (ver figura 1.6). Este arreglo puede ser controlado

por las condiciones de síntesis y factores como el tipo de copolímero usado en la obtención de SBA-15. Sus mesoporos ordenados y conectados hexagonalmente facilitan la difusión en toda la estructura, lo cual representa una ventaja para procesos de catálisis, así como el encapsulamiento de fármacos o de nanopartículas magnéticas para distintas aplicaciones [25].

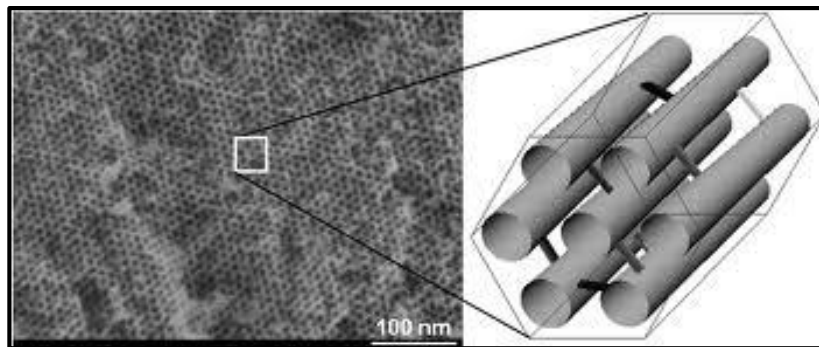


Figura 1.6. Estructura del material SBA-15

La SBA-15 presenta las siguientes características:

- Puede alcanzar tamaños de poro de 300 Å en dos dimensiones
- Exhibe un grosor de pared de 30 a 70 Å
- Tamaños de poro ajustables entre 60 a 150 Å
- Su espesor de pared de este material mejora la estabilidad térmica e hidrotérmica comparado al material MCM-41 y otros relacionados.
- El diámetro de poro entre 60-100 Å
- Su área superficial ronda alrededor de los 800-1500 m²/g mayor que el soporte γ -Al₂O₃ convencional.

1.6. Interacción de las fases activas

Los metales activos más usados en la HDS son los metales de transición debido a que durante la etapa de sulfuración, los óxidos formados durante la calcinación se

transforman en sulfuros. Es durante esta etapa que se forma la fase activa del catalizador.

La mejora de la actividad de la HDS producida por el promotor es probablemente el aspecto más complejo debido a que incrementa la actividad de los sitios activos del Mo y W. El rol del promotor níquel en los catalizadores de HDS obstaculiza una disminución en el número de sitios activos cuando el catalizador es sometido a la sulfuración. Un catalizador sin promotor sufre un descenso del 60% de sitios activos. La dispersión de las fases activas (Mo, W) se mantiene cuando el catalizador es transformado del estado óxido al estado sulfuro ^[26].

1.6.1. Interacción del soporte con las fases activas.

En catalizadores de HDS, las fases activas (sulfuros mixtos de Mo o W y Co o Ni en fases Co-Mo (W)-S o Ni-Mo (W)-S se depositan sobre el soporte. El soporte del material provee alta área superficial para maximizar la dispersión de la fase activa, así como proporcionar mayor estabilidad mecánica al catalizador.

La interacción metal-soporte resulta en algunos casos ventajosa dado que permite obtener dispersiones altas de la fase activa así como estabilidad elevada de estas fases durante la operación. Sin embargo esta interacción puede resultar demasiado fuerte, y como resultado puede modificar las características de las fases activas, por reacciones en estado sólido entre el metal y la alúmina, formándose especies catalíticas menos activas. Por lo que el incidir en la naturaleza del soporte aparece como una vía importante para el desarrollo de nuevos catalizadores con funciones mejoradas ^[27].

1.6.2. Estado sulfuro de las fases activas

La fase activa de catalizadores de W y Mo en estado sulfuro se compone de hojas WS₂ y MoS₂ dispersas sobre el soporte. El sulfuro de tungsteno es una malla

prismática reducida de tipo laminar. El WS_2 es una hoja donde los átomos de W se encuentran entre dos capas de átomos de azufre y la forma de la hoja es generalmente considerada como hexagonal y correspondiente a la forma más estable, de igual manera se compone el sulfuro de Molibdeno (MoS_2). En la figura 1.7 se muestra la estructura correspondiente a la fase de MoS_2 y tiene dos tipos de bordes: el borde del metal y el de S [28, 29].

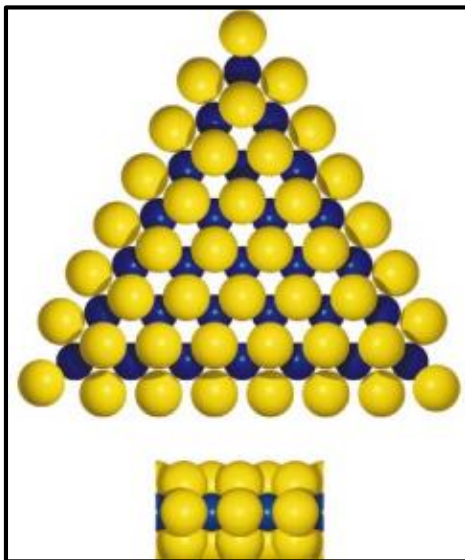


Figura 1.7. Estructura MoS_2 donde se exponen los bordes Mo con bordes de átomos de sulfuro (Código Mo-Azul, S-Amarillo) [28]

Actualmente es generalmente aceptado que los componentes activos de la sulfuración de los catalizadores de HDS son cristalizados en estructuras de tipo molibdeno (Tungsteno) con átomos de Ni (o Co) siendo localizados en los bordes planos de una lámina de MoS_2 (o WS_2). Sin embargo, aun si la similitud de los componentes activos y la estructura MoS_2 no causara ninguna duda, no hay consenso en cuanto a la localización del Ni (o Co). Al menos hay dos versiones a considerar [30].

El níquel puede estar presente en tres formas después de la sulfuración.

- Como cristales Ni_3S_2 sobre el soporte
- Como átomos de níquel adsorbidos sobre los bordes de los cristales de MoS_2 o WS_2 (denominado fase Ni-Mo-S, Ni-W-S).

- Como cationes de níquel en sitios octaédricos y tetraédricos sobre el soporte.

Dependiendo sobre las concentraciones relativas del níquel, molibdeno y tungsteno y sobre las condiciones de pretratamiento, un catalizador sulfurado puede contener una cantidad de grande fases Ni-Mo-S (o Ni-W-S) o Ni_3S_2 como se muestra en la figura 1.8.

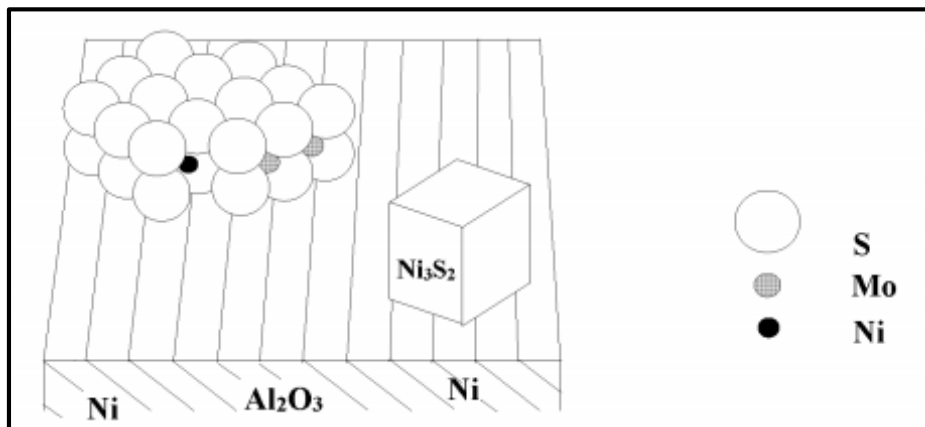


Figura 1.8. Formas de la presencia de níquel en catalizadores NiMo.

1.7. Aditivos en catalizadores para HDT

Generalmente los aditivos en los catalizadores de HDT pretenden aumentar la dispersión de la fase activa, disminuir la interacción promotor-soporte, incrementar la interacción metal-promotor y finalmente aumentar la fase altamente activa. Los aditivos clásicos en los catalizadores de hidrotratamiento son de tres tipos: moléculas carbonosas sulfuradas, agentes quelantes y aditivos catiónicos o aniónicos. En el presente estudio se usarán los agentes quelantes.

1.7.1. Agentes quelantes en catalizadores para HDT

Las primeras publicaciones que mencionan la utilización de agentes quelantes sobre los catalizadores convencionales de HDT datan de la segunda mitad de los años ochenta. Una patente presentada por la compañía Shell describe, por ejemplo, el uso

del ácido nitriloacético (NTA) para mejorar la actividad del NiMo o CoMo soportado en silicio. Las actividades en hidrogenación, HDN e HDS son de dos a cinco veces superiores que un catalizador típico comercial ^[31].

Los agentes quelantes son moléculas orgánicas que tiene dos o más átomos donadores con los cuales ellos pueden atar un catión metálico y formar un quelante. Un quelante o secuestrante o antagonista de metales pesados es una sustancia que forma complejos con iones de metales pesados. A estos complejos se les conoce como quelantes, palabra que proviene de la palabra griega chele que significa “garra”.

El uso de agentes quelantes durante la preparación del catalizador ayuda a su actividad en HDS. Se sabe que la habilidad de los agentes quelantes para coordinar metales es dependiente de las condiciones de varios experimentos tales como el pH de la solución y la concentración de metal, equilibrio colateral en medio líquido y reacción redox bajo atmosfera ambiente. Los catalizadores preparados con agentes quelantes han mostrado mejor promoción de la fase Co-(Ni)-Mo-S.

El efecto de los agentes quelantes se observa principalmente en catalizadores promovidos como NiMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃ y no se observan modificaciones importantes sobre catalizadores tipo Mo/Al₂O₃ o W/Al₂O₃. En general, estos aditivos forman complejos con el promotor que limitan la interacción del cobalto o níquel con el molibdeno y los iones Al³⁺ de la alúmina. Esto retarda la sulfuración del níquel o cobalto, lo cual permite al promotor acomodarse en las láminas de MoS₂ (WS₂) que se encuentran bien ordenadas favoreciendo la formación de una fase mixta CoMoS o NiMoS o NiWS mejor promovida. Los aditivos quelantes tienen poco efecto sobre el molibdeno, excepto a altas concentraciones ^[32].

1.7.2. Ácido Cítrico

El ácido cítrico es un ácido orgánico tricarbóxico. Su fórmula molecular es $C_6H_8O_7$. El nombre IUPAC del ácido cítrico es ácido 2-hidroxiopropano-1, 2, 3-tricarboxílico. Su estructura se visualiza en la figura 1.9.

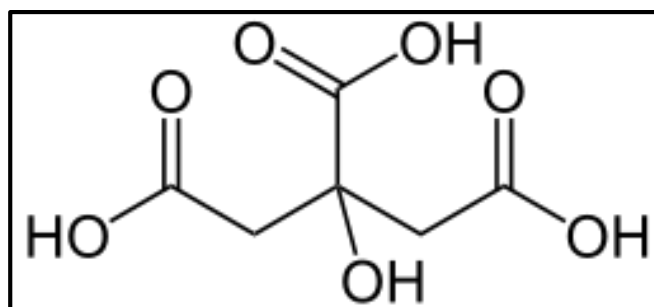


Figura 1.9. Esquema estructural del ácido cítrico

El ácido cítrico como agente quelante ha sido citado en varios artículos en los cuales ha aumentado principalmente su interacción soporte-metal, así como un aumento en la selectividad y actividad catalítica. Los catalizadores CoMoP preparados con ácido cítrico (CA) y soportados sobre HY- Al_2O_3 han tenido un incremento en la eliminación de S comparada con catalizadores sin ácido cítrico. En el desarrollo de catalizadores comerciales para HDS, el ácido cítrico ha sido el preferido sobre otros agentes quelantes debido a su bajo costo [33]

También otro efecto es que al agregar solución de nitrato de níquel acuoso resulta en la formación de citratos resultando en catalizadores que promuevan una activa fase dispersiva. La clase y concentración de formar complejos citratos (Cit) depende del pH y de la relación aniónica de Ni^{2+} . Los citratos de níquel al calentarse a grandes temperaturas se descomponen en partículas de óxido de níquel, los cuales su distribución en la matriz de la sílice se vuelve homogénea. El crecimiento de partículas de NiO puede ser suprimida por calcinación bajo flujo de N_2 [34].

1.7.3. EDTA

El ácido etilendiamino tetraacético también denominado EDTA o con menor frecuencia AEDT, es una sustancia utilizada como agente quelante que puede crear complejos con un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica. Coordina a metales pesados de forma reversible por cuatro posiciones acetato y dos amino, lo que lo convierte en un ligando hexadentado, y el más importante de los ligandos quelatos como se muestra en la figura 1.10.

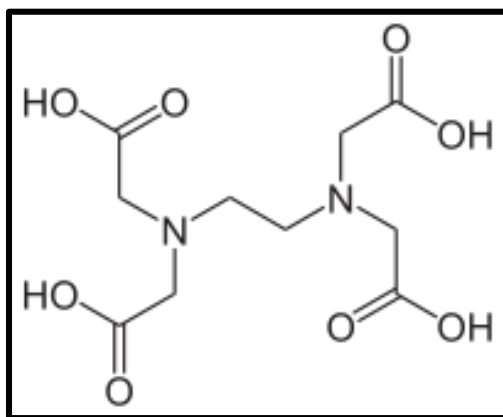


Figura 1.10. Esquema estructural del aditivo EDTA

El EDTA es ampliamente usado en varios procesos químicos, debido a sus aplicaciones en el uso de preparación de catalizadores. La doble impregnación es un ejemplo de la aplicación específica del EDTA en la preparación de catalizadores es caracterizado por su alta dispersión de metal ^[35]. Catalizadores NiMo soportados en ZrO₂-TiO₂ fueron estudiados con EDTA donde los agentes quelantes aumentaron la constante de velocidad del DBT en HDS ^[36].

1.8. Síntesis de la SBA-15

La síntesis del SBA-15 es llamada síntesis sol-gel. La solución (sol) es un sistema coloidal donde micelas están formadas por surfactantes estando dispersadas en una solución acuosa.

Cuando el precursor silicio es añadido al sol se hidroliza y una cadena de silicio se forma en la cual el líquido adjunto es denominado gel. La transición entre el sol y el gel es gradual y el sol se convierte en gel cuando puede soportar un esfuerzo elástico. Finalmente el gel es calentado (calcinado) donde los surfactantes se descomponen y evaporan dejando la cadena de silicio porosa.

Surfactante

Surfactante (agentes de superficie activo) son moléculas anfifílicas que son moléculas compuestas de una parte hidrofílica (amor al agua) y una hidrofóbica (odio al agua). Los surfactantes son clasificados por el grupo de cabeza: aniónico, catiónico, zwitterionico y no-iónico. La parte lipofílica (lípido soluble en agua) es a veces una cadena de hidrocarbonada. Debido a su anfifilicidad, los surfactantes forman micelas en soluciones acuosas o aceitosas para liberar energía en el sistema. Su estructura se observa en la figura 1.11.

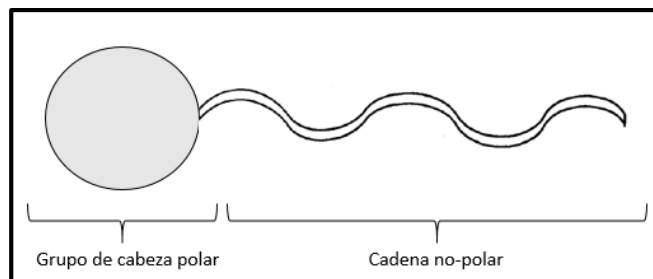


Figura 1.11. Imagen esquemática de un surfactante

Pluronic

Cuando el material silicio es sintetizado, varios tipos de surfactantes pueden ser usados como el Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB por sus siglas en ingles), y Pluronic. En este caso P123 se utilizará debido a que es un copolímero tribloque anfifílico no-iónico.

La fórmula del Pluronic tribloque copolímero empieza con una letra seguida por dos o tres números. La letra describe la apariencia del polímero F (Flake, copo), P (pasta) o L (Líquido). Uno o dos números multiplicados por 300 indica el peso molecular del bloque PPO (cadena oxido de polipropileno hidrofóbica) y el ultimo numero da la fracción del peso del PEO (cadena oxido polietileno hidrofílica) como se muestra en la figura 1.12.

Por lo tanto, P123 es una pasta con 3600 g/mol PPO y 30% en peso de PEO. Esto da un aumento a la variación de la estructura de poro observada en los materiales mesoporosos. El P123 es usado para materiales porosos cilíndricos ordenadas hexagonalmente ^[37].

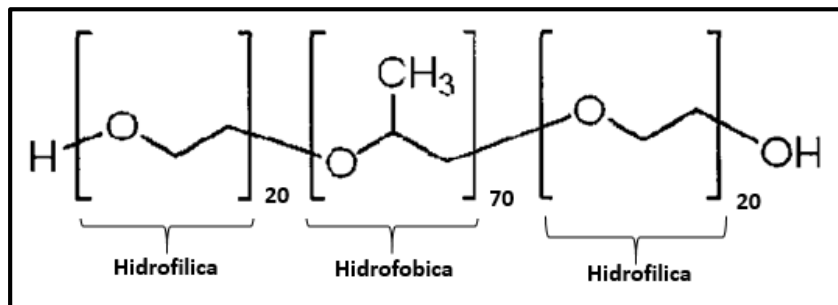


Figura 1.12. Fórmula química y propiedades del surfactante P123.

La concentración de surfactantes y temperatura del solvente es crucial para la formación de micelas. Estos dos parámetros varían por los surfactantes PEO-PPO-PEO con respecto a la estructura y peso del polímero.

Precursor

Muchos tipos de precursores de silicio pueden ser usados para materiales mesoporosos. Los más comunes son los alcóxidos, especialmente el tetra-metil-orto-silicato (TMOS) o el tetra-etil-orto-silicato (TEOS) su estructura química muestra al Si tetravalente como se observa en la figura 1.13. Una alternativa barata puede ser el silicato de sodio o combinación de estos y alcóxidos ^[38].

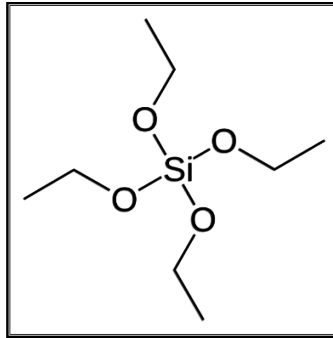


Figura 1.13. Estructura química del tetra-etil-orto-silicato (TEOS).

Tratamiento hidrotérmico

Cuando la formación del SBA-15 se finaliza, la temperatura se incrementa y el tratamiento hidrotérmico inicia. Las propiedades del P123 es dependiente a la temperatura y por eso ésta es una buena forma de mejorar las propiedades en términos de tamaño de poro, volumen del microporo y área superficial del producto final. Muchos estudios del efecto de la temperatura han sido interpretados sobre la síntesis estándar, con precursores de silicio variables y síntesis con agentes dilatantes [39].

El efecto del tratamiento hidrotérmico es doble. Primero, después de la formación de la estructura hexagonal, las cadenas PEO son atrapadas hacia la cadena de silicio y ellos son la fuente para los microporos en el producto final. Cuando la temperatura se eleva, la hidrofiliencia de las cadenas PEO cambia y se convierten en más hidrofóbicas.

Las cadenas entonces retractan desde las paredes de silicio y van hacia el centro más hidrofóbico de las micelas. El resultado de esto es un incremento de tamaño de poro y reducción de microporosidad y área superficial. Segundo, el tratamiento hidrotérmico reduce el encogimiento de las paredes de silicio en calcinación.

Por incremento de temperatura del tratamiento hidrotérmico de 35°C a 130°C es posible incrementar el tamaño del mesoporo por varios nanómetros, con cambios significativos sobre 60°C. Arriba de esta temperatura la microporosidad y el área superficial decrecen y cuando el tratamiento está a 130°C no hay restos de microporos que permanezcan y toda la superficie se origina a partir de los mesoporos.

Remoción de surfactantes

El último paso de la síntesis es la remoción de surfactantes. Este frecuentemente se realiza por calcinación, pero hay otras alternativas como la remoción química de plantillas o descomposición por microondas. A pesar de cual método se use, el objetivo es siempre completar o remover los surfactantes en una manera que sea efectivamente barato y rápido como sea posible.

Calcinación

La calcinación es la mejor y más común forma de remover el surfactante del SBA-15. Durante la calcinación, la cual es hecha en una atmósfera de aire, el material es calentado a 550°C y esta temperatura es mantenida por cinco horas antes que el material se lleva a temperatura ambiente.

Muchos de los surfactantes se descomponen entre los 150°-250 °C y a este escenario la estructura hexagonal retiene su tamaño. Sobre los 300°C el agua es liberada y el resto del polímero desaparece por efecto de la temperatura y la estructura hexagonal decrece probablemente debido al cierre de los microporos ^[40].

Durante el encogimiento de la estructura hexagonal, el volumen del mesoporo decrece pero el volumen del microporo es constante. Esto indica que los microporos están todavía siendo vaciados desde los residuos simultáneos del surfactante al encogimiento de la estructura. El esquema final de la preparación del SBA-15 se aprecia en la figura 1.14. donde se observa el procedimiento paso a paso ^[41].

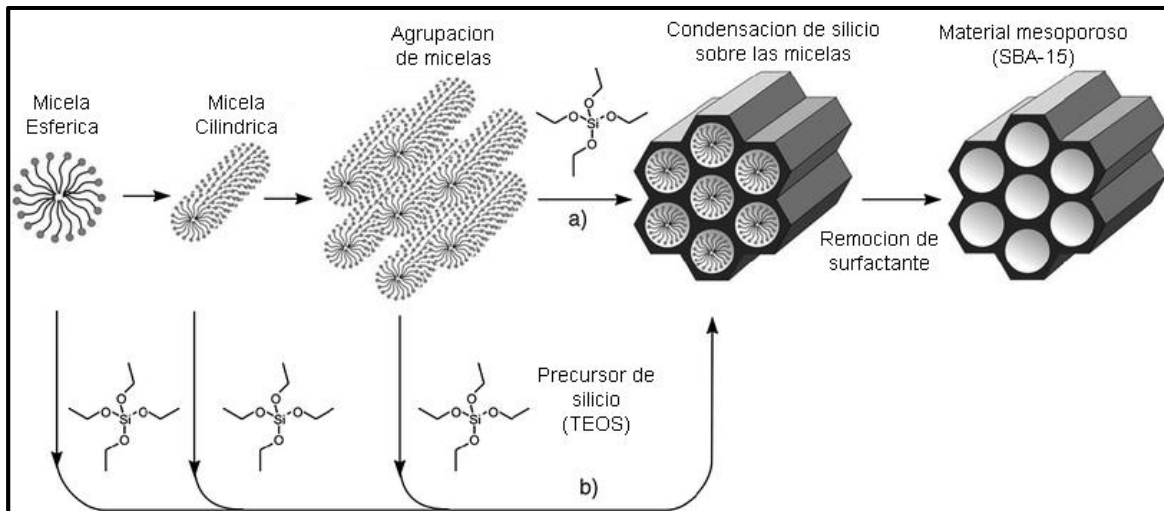


Figura 1.14. Esquema del mecanismo de síntesis para obtener el material SBA-15

1.8.1. Microporosidad del SBA-15

La SBA-15 a diferencia del MCM-41 contiene microporos adentro de las paredes primarias del mesoporo conectando las cadenas del poro con las conexiones entre mesoporos (Figura 1.15). Los microporos en el SBA-15 son aparentemente críticos para la preparación de nanoestructuras ordenadas como carbón o réplicas de platino [42]. La porosidad de las paredes también puede promover transporte molecular en catálisis y adsorción.

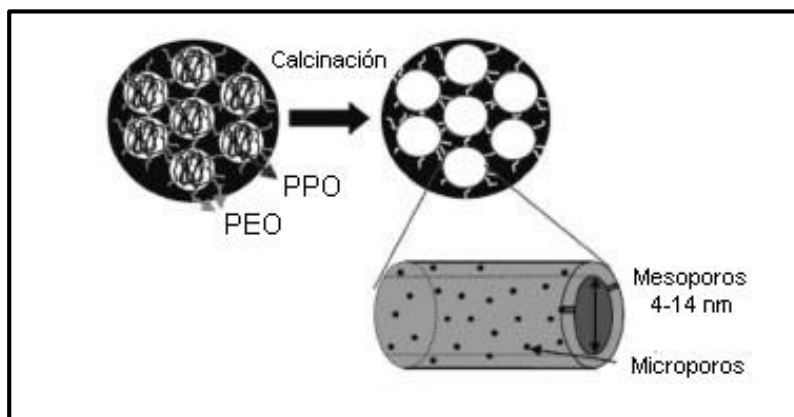


Figura 1.15. Ilustración de la estructura SBA-15 después de la calcinación.[43]

Varios estudios indican que la relación entre la microporosidad y mesoporosidad dependen de los parámetros de síntesis del SBA-15 como:

- 1.- Fuente de sílice y longitud del bloque EO_n
- 2.- Relación Sílice
- 3.- Periodo del tratamiento térmico y nivel de temperatura
- 4.- pH de la Mezcla
- 5.- Presencia de sales inorgánicas ^[44]

La generación de paredes microporosas del SBA-15 fue propuesto al envolver una corona creada por la obstrucción parcial de las cadenas hidrofílicas del PEO hacia el centro transformando a microporos sobre la calcinación. Aunque este modelo no explica los efectos de todos los parámetros de preparación del material.

Los microporos en las paredes del SBA-15 pueden ser considerados como los defectos inducidos por la fuerza de las fases sólidas de la estructura. La fracción del volumen microporoso incrementa con el aumento en el volumen del sólido que depende directamente sobre la sílice. La microporosidad puede afectar la accesibilidad y dispersión de moléculas en el SBA-15, específicamente cambiando la accesibilidad del poro después de la impregnación ^[45].

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Zhao D. y col. (1998) ^[46]. Sintetizaron un material mesoporoso denominado SBA-15 en medio ácido, esto para producir un material de orden hexagonal de dos dimensiones. El resultado fue una estructura con amplios tamaños de poro sintonizables mayores de 300 Å los cuales son obtenidos por el uso de bloques copolímeros anfífilicos.

Klimova T. y col. (2006) ^[47]. Realizaron un estudio bajo diferentes condiciones experimentales de la preparación del SBA-15 usando un modelo estadístico basado en un diseño factorial 2^3 a dos niveles. Las variables que eligieron fueron la temperatura de la reacción de la formación del gel y la temperatura y el tiempo del tratamiento hidrotérmico arrojando como resultado que las temperaturas de síntesis y de hidrotatamiento tienen una gran influencia sobre las propiedades texturales y estructurales del SBA-15. El incremento de temperatura afecta en manera positiva el área superficial, volumen y diámetro de poro produciendo una disminución simultánea del área microporosa y del grosor de la pared del poro. El efecto del incremento del tiempo del tratamiento hidrotérmico concluyó que solo disminuye el área microporosa la cual continúa decreciendo con el tiempo.

Lizama L. y col. (2008) ^[48]. Estudiaron catalizadores SBA-15 modificados con Al, Ti y Zr como soportes para la alta actividad de Ni y W para la HDS. Los soportes y catalizadores preparados fueron caracterizados por adsorción de N_2 , Difracción de Rayos X (DRX) a bajo y amplio ángulo de 2θ y Uv-vis.

Los catalizadores fueron evaluados en reacciones de HDS del DBT, como resultado se observó que todos los soportes con SBA-15 exhibieron un mejor rendimiento en la HDS del DBT. Los catalizadores Ti y Zr mostraron mejores resultados como soporte para catalizadores NiW permitiendo una buena dispersión y

homogeneidad del sulfuro de W con una adecuada morfología para la HDS de moléculas grandes.

Escobar, J. y col. (2008) ^[36]. Utilizaron EDTA y ácido cítrico como agentes quelantes durante la preparación de catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂. Un claro beneficio del efecto de usar agente quelante fue evidente cuando los catalizadores sulfurados fueron probados en HDS de DBT, concluyendo que la concentración de EDTA y ácido cítrico para maximizar la actividad fue diferente de cada una (Ni/EDTA =1 y Ni/Ácido cítrico 1:2). Estas relaciones molares parecen corresponder a la total impregnación del níquel.

Los mejores catalizadores fueron los preparados con EDTA debido a que tuvieron una actividad de HDS superior a los catalizadores NiMo/ZrO₂-TiO₂ preparados sin ningún aditivo orgánico. Concluyendo que la sulfuración es la principal causa del incremento de la actividad catalítica en catalizadores preparados en presencia de agentes orgánicos.

Esquivel, G.M. y col. (2009) ^[49]. Prepararon catalizadores NiW soportados en SBA-15 modificada con alúmina para HDS usando soluciones acidas de Metatungstato de amonio y nitrato de níquel. Usando este método de preparación la integridad del soporte SBA-15 se conservó. Los resultados mostraron que la incorporación de la alúmina en la estructura del soporte produjo una alta dispersión de las fases WS₂ y dio un aumento a la formación de sitios ácidos Bronsted, los cuales a su vez incrementaron la contribución de la isomerización directa del camino hacia la desulfuración directa del 4,6-DMDBT.

La alta actividad manifestada por los catalizadores modificados con Al en la HDS del 4,6-DMDBT parece ser relativa a la presencia de sitios ácidos Bronsted en la sulfuración de catalizadores NiW/Al-SBA-15, a una alta dispersión de las fases WS₂ al incremento de número de sitios insaturados coordinales presentados en los catalizadores azufrados.

Valencia, D. y col. (2010) ^[50]. Sintetizaron catalizadores soportados con SBA-15 preparados por impregnación secado incipiente con soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel utilizando el ácido cítrico como medio para la impregnación sucesiva.

Las técnicas de caracterización como fisisorción de Nitrógeno, Uv-Vis expusieron como resultado que la adición de ácido cítrico en las soluciones durante la preparación de los catalizadores resultó en la actividad de la HDS del DBT y la selectividad directa hacia la desulfuración en contraste de los catalizadores preparados sin ácido cítrico.

Li, H. y col. (2011) ^[51]. Estudiaron el rol del ácido cítrico en la preparación de catalizadores NiW/Al₂O₃. Prepararon cuatro catalizadores con la misma cantidad para el método de impregnación, con diferentes soportes (alúmina o carbón modificado con alúmina) y las soluciones de impregnación (agregando ácido cítrico o no), seguido por secado. Se analizó por espectroscopia UV-Vis, el espectro de la solución acuosa de nitrato de níquel, Metatungstato de amonio y ácido cítrico no mostraron formación de complejo níquel.

Los resultados de fisisorción de N₂ indicaron que la adición del ácido cítrico en la solución de impregnación tuvo un efecto leve en la estructura de poro en los catalizadores azufrados. Los perfiles de Desorción a Temperatura programada (TPR) de los catalizadores oxidados mostraron especies metálicas soportadas sobre carbón modificado en alúmina son más fácil de reducir que los que están en alúmina. Las imágenes de alta resolución de Microscopia Electrónica de Transmisión (ARMET) exhibieron que la adición de ácido cítrico puede decrecer el promedio de fases WS₂ pero aumentó el número de apilamientos. La adición de ácido cítrico puede facilitar la formación de fases activas Ni-W-S. Y las pruebas de HDS concluyeron que los catalizadores preparados con ácido cítrico en la solución de impregnación son más alta actividad HDS para el 4,6-DMDBT.

Badoga, S. y col. (2012) ^[52]. Realizaron catalizadores SBA-15/ NiMo para HDT con diferentes relaciones molares EDTA/Ni preparados por impregnación de secado incipiente. Un efecto benéfico fue visto en la actividad de hidrotratamiento y un incremento del 28% en la HDS. Los resultados en ARMET explican la alta dispersión de las fases activas Ni y MoS₂ en el estado sulfhídrico aunque grandes cristales de MoO₃ fueron vistos en estado oxido por XRD.

La sulfuración del Níquel empezó solo cuando el complejo EDTA-Ni se descompone y libera átomos de níquel que se mueve a los bordes reactivos del MoS₂ para formar una fase activa Ni-Mo-S tipo II.

Mendoza-Nieto, J. y col. (2013) ^[53]. Compararon los resultados de los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW para HDS soportados en SBA-15 y trimetálicos preparados por co-impregnación (NiMoW) y mezclado mecánico (NiMo-NiW). Los resultados presentaron que en los catalizadores trimetálicos NiMoW/SBA-15 preparados por co-impregnación mostraron una alta actividad catalítica en HDS de ambos modelos compuestos. Este comportamiento puede ser atribuido a la diferencia en la caracterización de especies de Mo y W de estos catalizadores trimetálicos.

Peña, L. y col. (2014) ^[54]. Elaboraron una serie de catalizadores CoMo soportados en SBA-15 preparados con ácido cítrico y EDTA como agentes quelantes, con cargas de MoO₃ de 6,12 y 18 % en peso. Los catalizadores preparados sin agentes quelantes mostraron una fase cristalina (β -CoMoO₄) con la carga más baja de metal detectado por XRD.

La adición de agentes quelantes en la solución de impregnación previno la precipitación de esta fase cristalina sobre la superficie del SBA-15. Estos catalizadores mostraron mayor actividad. El incremento en el metal en la carga de los catalizadores CoMo/SBA-15 sin agentes quelantes resultó en un pequeño incremento en la actividad catalítica, sin embargo, la actividad catalítica mostró un importante mejora cuando las especies metálicas fueron impregnadas en presencia de EDTA o ácido cítrico.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el desarrollo experimental del proyecto. La metodología abarca desde la preparación del soporte, impregnación de las fases activas, promotor y agentes quelantes, y la caracterización mediante diferentes técnicas para conocer sus propiedades texturales, estructurales y fisicoquímicas, así como los catalizadores fueron evaluados en HDS usando DBT como compuesto modelo. A continuación se presentan los pasos que se siguieron en la metodología experimental.

1. Síntesis del soporte SBA-15
2. Impregnación de las fases activas al soporte usando agentes quelantes.
 - Catalizadores Bimetálicos (NiMo y NiW)
 - Catalizadores Trimetálicos (NiMoW)
3. Caracterización de los catalizadores mediante:
 - Fisisorción de Nitrógeno (BET)
 - Difracción de rayos X (DRX)
 - Espesor de pared (δ)
 - Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)
 - Absorción Atómica (AA)
 - Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Visible (ERD Uv-Vis)
 - Espectroscopia Raman
4. Evaluación catalítica

3.1. Síntesis del soporte SBA-15

El material utilizado para la preparación del soporte fue el siguiente:

- Pluronic 123 (P123, EO₂₀, PO₇₀, EO₂₀, Aldrich)

- Tetra-etil-orto-silicato (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$, 98%, Aldrich)
- Agua desionizada
- Ácido clorhídrico (HCl 2M, 37%, Aldrich)
- Aire extraseco (Marca Praxair)

El soporte SBA-15 se preparó a partir de la metodología usada por Zhao y col.^[55]. La composición molar de los reactivos utilizados se expresa en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición de reactivos utilizados para sintetizar el SBA-15

Reactivo	Peso Molecular (g/mol)	Cantidad (g)	Composición molecular (mol)
P123	---	4	---
TEOS	208.33	8.5	0.041
HCl	36.46	8.75	0.24
H₂O	18	120	6.6

Se usó el copolímero tribloque P123 como agente de la estructura directa pesando 4g de este y colocándolo en un matraz, disolviéndose con agua desionizada y ácido clorhídrico (pH<1) 2M. La mezcla fue agitada vigorosamente a 800 rpm por 4h a una temperatura controlada de 35°C. Después de las 4 h se agregó el TEOS (8.5g) como fuente de silicio gota a gota con ayuda de una bureta a la mezcla en agitación vigorosa a temperatura constante de 35°C por 24 h.

El sólido obtenido se llevó a tratamiento hidrotérmico por medio del horno de vacío colocándose en frascos de polipropileno a una temperatura de 90°C por 24 h. El producto obtenido fue recuperado por filtración y lavado con agua desionizada hasta llegar al pH del agua. El sólido se llevó a secado a una temperatura constante de 80°C por 36 h para eliminar el agua del sólido.

Luego se usó la calcinación para la remoción del surfactante, donde el sólido es puesto en un horno cilíndrico con flujo de aire de 3.5 L/h con una rampa de calentamiento de 2°C/min a diferentes temperaturas: a 100°C por 30 min donde el surfactante sufre una descomposición, a 300°C por 1 h para liberar el agua y a 550°C

por 6 h para que el resto del polímero desaparezca por efecto de la temperatura. Las rampas de calentamiento se realizaron como se muestra en la figura 3.1

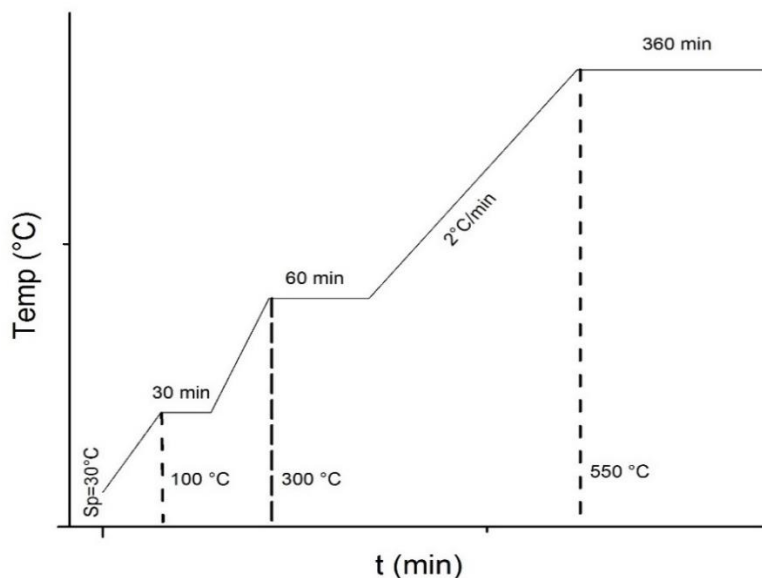


Figura 3.1. Rampa de calentamiento del soporte SBA-15

En la figura 3.2 se presenta el esquema de la preparación del soporte SBA-15.



Figura 3.2. Esquema general de la preparación del soporte SBA-15

3.2. Impregnación de las fases activas

En este trabajo se planteó una adecuada dispersión de los metales Ni, Mo y W con la finalidad de lograr su anclaje en las paredes de los poros del soporte SBA-15 mediante el método de impregnación de secado incipiente con una solución amoniacal a pH=7.

Las sales de Metatungstato de amonio hidratada $[(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O]$, nitrato de níquel hexahidratado $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ y Molibdato de amonio $[(NH_4)_2MoO_4]$ se disolvieron en volúmenes variables de agua- NH_4OH a un pH de 7, a temperatura ambiente y utilizando una relación atómica promotor/ promotor + metal = 0.41 [56]. En la tabla 3.2 se muestra el porcentaje de sal y metal que se utilizó en cada catalizador.

Tabla 3.2. Porcentaje de sales y metales utilizados en la preparación de los catalizadores

	% de sales			% de Metales		
	NiO	MoO ₃	WO ₃	Ni	Mo	W
SBA-15/ Ni	5.56%	-----	-----	4.37%	-----	-----
SBA-15/ Mo	-----	15.4%	-----	-----	10.26%	-----
SBA-15/ W	-----	-----	24.8%	-----	-----	19.67%
SBA-15/ NiMo	5.56%	15.4%	-----	4.37%	10.26%	-----
SBA-15/ NiW	5.56%	-----	24.8%	4.37%	-----	19.67%
SBA-15/ NiMoW	5.56%	7.70%	12.4%	4.37%	5.13%	9.84%

La relación de ácido cítrico y EDTA fue usada como la elaborada por Escobar y col [36]. Debido a que esta estequiometria ha dado mejores resultados en procesos de HDS, se utiliza una relación de promotor: ácido cítrico (AC) de 1:2 (Ni: AC = 1:2) y de promotor: EDTA (ED) de 1:1 (Ni: ED = 1:1).

3.2.1. Preparación de catalizadores Bimetálicos (NiMo y NiW).

Los reactivos utilizados para la impregnación fueron los siguientes:

- Metatungstato de amonio hidratada $[(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O]$, Aldrich]
- Nitrato de níquel hexahidratado $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, Aldrich]

- Molibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$, Aldrich
- Ácido cítrico monohidratado $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$, Aldrich
- Ácido etilendiamino tetraacético (EDTA, $((\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2)_2$, Aldrich)

El procedimiento de impregnación del soporte se realizó con el método de impregnación de secado incipiente simultánea, la síntesis fue la siguiente: Se disolvió el agente quelante (EDTA o ácido cítrico) en un vaso de precipitados con una cantidad de 18 ml de $\text{NH}_4\text{-OH}/\text{H}_2\text{O}$ a pH7, luego de estar disuelto se agregó una cantidad de sal de nitrato de níquel hexahidratado, se agregó simultáneamente la segunda sal previamente pesada (Molibdato de amonio o Metatungstato de amonio hidratado), se agito la mezcla hasta disolución.

La mezcla se agrego a un matraz balón donde previamente se incorporó 1g de soporte. La disolución de la mezcla y el soporte se ejecutó en un rotavapor a una velocidad de 100 rpm a una presión a vacío por 30 min.

La solución se dejó reposar por 24 h a temperatura ambiente, pasado ese tiempo se seca por 24 h a 100°C , se reservó 200 mg de muestra de cada catalizador para analizar el efecto del aditivo con los metales, mientras que la cantidad sobrante es calcinada a 500°C (A esta temperatura se descompone el aditivo utilizado en el catalizador) por 4h a una rampa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ con un flujo de 3h/l de aire extraseco, en la figura 3.3 se muestra el esquema general de la preparación del catalizador bimetálico soportado en SBA-15.

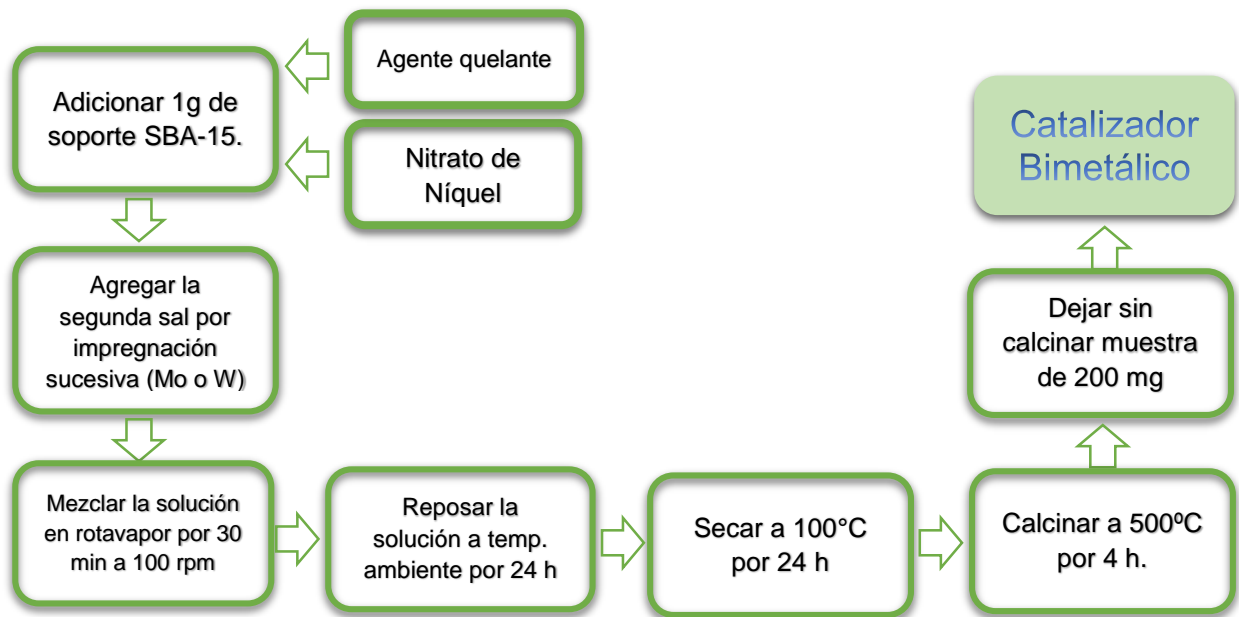


Figura 3.3. Esquema general de la preparación del catalizador bimetalico soportado en SBA-15.

3.2.2. Preparación de catalizadores Trimetalicos (NiMoW)

El procedimiento de impregnación del soporte se produjo por el método de impregnación a secado incipiente simultánea de la misma manera que el catalizador bimetalico. Se disolvió el agente quelante (EDTA o ácido cítrico) en un vaso de precipitados con una cantidad de 18 ml de $\text{NH}_4\text{-OH}/\text{H}_2\text{O}$ a pH7, luego de estar disuelto se agrego una cantidad de sal de nitrato de níquel hexahidratado, se agrega simultáneamente las dos sales molibdato de amonio y metatungstato de amonio hidratado. La solución fue agitada hasta disolución.

La solución se deja en reposo, se seca, se reservo 200 mg de cada catalizador y se calcino de la misma manera que el catalizador bimetalico. En la figura 3.4 se muestra la metodología usada para preparar el catalizador trimetalico.

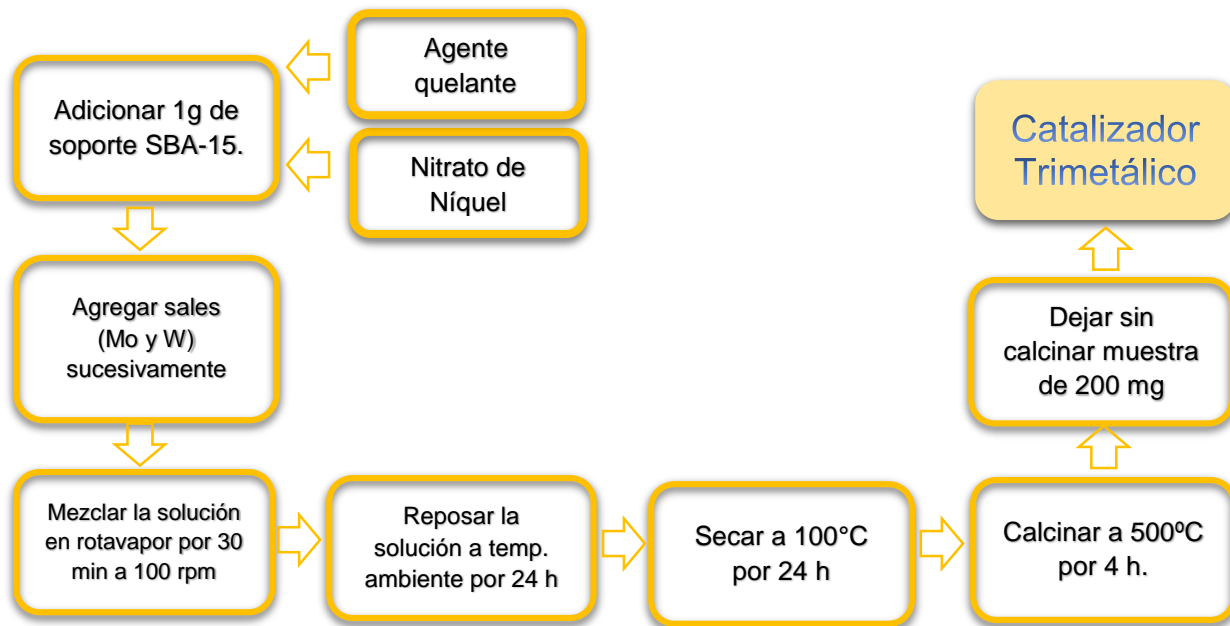


Figura 3.4. Esquema general de la preparación del catalizador trimetalico soportado en SBA-15

Los catalizadores preparados se resumen en la tabla 3.3. Cada catalizador se divide en calcinados (C) y no calcinados (NC).

Tabla 3.3. Nomenclatura y descripción de catalizadores

Catalizador	Descripción
Ni (AC) / SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel utilizando ácido cítrico.
Mo (AC) / SBA-15	SBA-15 impregnado con molibdeno utilizando ácido cítrico.
W (AC) / SBA-15	SBA-15 impregnado con tungsteno utilizando ácido cítrico.
NiMo (AC) / SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel y molibdeno utilizando ácido cítrico.
NiW (AC) / SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel y tungsteno utilizando ácido cítrico
NiMoW (AC) / SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel, molibdeno y tungsteno utilizando ácido cítrico.
Ni (ED) / SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel utilizando EDTA.
Mo (ED) / SBA-15	SBA-15 impregnado con molibdeno utilizando EDTA.
W (ED) / SBA-15	SBA-15 impregnado con tungsteno utilizando EDTA.
NiMo (ED) / SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel y molibdeno utilizando EDTA.
NiW (ED) / SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel y tungsteno EDTA.
NiMoW (ED) / SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel, molibdeno y tungsteno utilizando EDTA.

Además de los materiales sintetizados se preparo una serie de catalizadores sin agentes quelantes, como referencia para ver el efecto de la adición de los aditivos. Estos catalizadores se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Nomenclatura y descripción de catalizadores de referencia.

Catalizador	Descripción
NiMo / SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel y molibdeno sin agente quelante.
NiW / SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel y tungsteno sin agente quelante.
NiMoW / SBA-15	SBA-15 impregnado con níquel, molibdeno y tungsteno sin agente quelante.

3.3. Técnicas de caracterización.

La caracterización de un catalizador mediante distintas técnicas analíticas, tiene como finalidad conocer cuali y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador tanto en su composición como en la superficie y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico.

Las técnicas de caracterización de un catalizador son útiles para poder obtener información importante como:

- Composición química y estructura
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad y selectividad catalítica

Caracterizaciones realizadas al soporte:

- Fisisorción de Nitrógeno (BET)
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Espesor de Pared (δ)
- Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Caracterizaciones realizadas al catalizador:

- Fisisorción de Nitrógeno (BET)
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Espesor de Pared (δ)
- Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)
- Absorción Atómica (AA)
- Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Visible (ERD UV-vis)
- Espectroscopia Raman

3.3.1. Fisisorción de Nitrógeno (BET)

Esta técnica permite determinar las propiedades texturales de los sólidos catalíticos como: el área específica del catalizador, textura de poro, volumen del poro, diámetro del material catalítico y la distribución del diámetro de las partículas. El área específica se obtuvo aplicando la ecuación Brunauer-Emmett y Teller (BET). A partir de la isoterma de desorción se estimó la distribución de tamaño de poro por el método Berrett-Joyner-Halenda (BJH).

El análisis del área del microporo se estimó por el método t-plot. Esta técnica se basa en la medición del N_2 adsorbido por una muestra sólida a presiones muy bajas. El procedimiento experimental es el mismo que el empleado para determinar el área superficial pero requiere obtener mediciones a valores muy bajos de presiones relativas.

El volumen y el área superficial correspondiente a dichos microporos se calculan a partir de la recta obtenida al graficar el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro t, empleando la ecuación de Boer^[57] para obtener los valores de t para cada valor de P/P_0 medido en la experiencia de fisisorción de N_2 .

El equipo utilizado para realizar la fisisorción de nitrógeno fue el Autosorb modelo iQ de la marca Quantachrome. Para realizar el análisis se colocaron 60 mg de

muestra en una celda dentro de la estación para su gasificación, después se elevó su temperatura realizándose una prueba de vacío. Luego de la prueba de vacío, se colocó en la estación de análisis la celda con la muestra insertándole una varilla de viridio para reducir el volumen vacío y una vez colocada, el elevador que contiene un termo con nitrógeno líquido subió para que se efectuara el análisis. El equipo gráfico los puntos correspondientes a la adsorción y desorción de N₂, los cuales para este tipo de muestra son de 20 puntos de adsorción y 20 de desorción.

El Software AsiQwin instalado en el equipo determinó el área superficial por BET, el volumen y diámetro de poro por BJH; y el área y volumen microporoso por el método V-t plot mediante la ecuación de Boer.

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

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 fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X de catalizadores en polvo dan información acerca de la distancia interplanar a través de la ecuación de Bragg (Ecuación 1)^[58]

$$2d_{100} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

d_{100} = Distancia interplanar (Å)

θ = Es el ángulo entre los planos y la difracción del haz de rayos X

λ = Es la longitud de onda de los rayos x (Å)

n = Es el orden de reflexión de Bragg

El equipo utilizado fue un difractómetro marca Brucker AXS modelo D8000 con un cátodo $\text{Cu}\alpha$ ($\lambda=1.5406$ Å). La muestra se pulverizó en un mortero de ágata y se colocaron 0.1 g del material en un porta muestra. Se hizo incidir un haz de rayos-X sobre la muestra en un intervalo de 2θ de $0-5^\circ$ para identificar los planos característicos del SBA-15, mientras que para los catalizadores se realizó en un intervalo de 2θ de $10-65^\circ$ para identificar la incorporación de los metales en los planos del soporte.

3.3.3. Espesor de pared (δ)

Este parámetro es importante ya que ayuda a comprobar la incorporación de los metales en el interior de los poros de los materiales así como también determinar si estos metales se introdujeron adecuadamente en la síntesis. El espesor de pared (δ) se calculó con base en estudios reportados por Ciesla y col. ^[59], los cuales están basados en el arreglo hexagonal (d_{100}) y el diámetro de poro (D_p) del material SBA-15 con las ecuaciones 2,3 y 4, la explicación del espesor de pared en el soporte se explica en la figura 3.5.

$$\delta = a_o - D_p \quad (\text{Ec. 2})$$

$$a_o = \frac{2 d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{Ec. 4})$$

Dónde:

d_{100} = Distancia interplanar

λ = Longitud de onda de rayos X (Å)

θ = Ángulo de difracción

a_0 = Parámetro de celda (arreglo hexagonal), (Å)

D_p = Diámetro de poro del soporte, (Å)

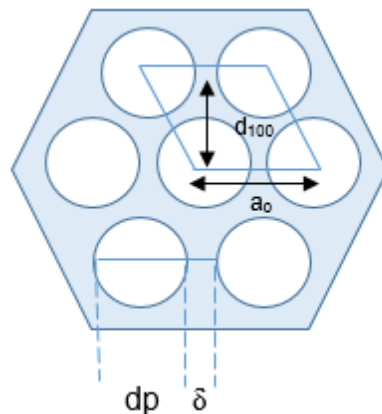


Figura 3.5. Arreglo hexagonal (d_{100}) y diámetro de poro del material SBA-15 para cálculo de espesor de pared.

3.3.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las

vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas).^[60]

Para el análisis de la muestra se utilizó un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum One. El procedimiento empleado fue tratar térmicamente el soporte y catalizadores (calcinados y no calcinados) a 100°C por 3h posteriormente se utilizó una muestra de 0.02 g para analizar. El equipo se operó en un intervalo de análisis de $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, la muestra se montó en una celda de vidrio donde se realizaron 10 barridos para mejor análisis.

3.3.5. Absorción atómica (AA)

La Absorción Atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del Sistema Periódico. Sus campos de aplicación son, por tanto, muy diversos. Este método se puede aplicar para la determinación de ciertos metales tales como: antimonio, cadmio, calcio, cesio, cromo, cobalto, oro, plomo, níquel, entre otros. Se emplea en el análisis de aguas, análisis de suelos, bioquímica, toxicología, medicina, industria farmacéutica, industria alimenticia, industria petroquímica, etc.

Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, siendo los distintos procedimientos utilizados para llegar al estado fundamental del átomo lo que diferencia las técnicas y accesorios utilizados. La técnica de atomización más usada es la de Absorción Atómica con flama o llama, que nebuliza

la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno [61]. Esta técnica ayudará para poder determinar el contenido de Ni, Mo y W en los catalizadores.

El equipo que se utilizó para el análisis fue un espectrofotómetro marca GBC Instruments modelo SavantAA AAS. Se tomó una muestra de los catalizadores, las muestras fueron digeridas con HCl hasta su disolución completa. Se realizó la curva de calibración del cobre con estándares de 5, 10 y 15 ppm y se prepararon los estándares correspondientes para el Ni, W y Mo para la determinación del porcentaje real de metales presentes en los catalizadores calcinados.

3.3.6. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Visible (ERD Uv-Vis)

La espectroscopia de Reflectancia difusa UV-Visible aporta información sobre el tipo de coordinación (tetra y octaédrica) presentes en los catalizadores. Los espectros UV-vis se obtienen mediante el análisis de la emisión o reflectancia de la radiación ultravioleta visible por una sustancia absorbente. Normalmente los catalizadores son polvos opacos los cuales reflejan la radiación [62]. La reflectancia de la muestra (R_{∞}) está definida en la ecuación 5:

$$R_{\infty} = \frac{I}{I_0} \quad (0 < R < 1) \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde, I_0 es la intensidad de la radiación antes de atravesar la muestra e I es la intensidad de la radiación después de atravesar la muestra, ésta última siempre es menor a la I_0 . Ahora bien, para una lámina de espesor infinito se determina la cantidad relativa la cual está dada en función de la reflectancia de la muestra y la de la referencia (ecuación 6):

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty}}{R_{ref.}} \quad (\text{Ec. 6})$$

Para relacionar cantidad relativa con los coeficientes de absorción molar y de dispersión, se hace uso de la ecuación de Kubelka-Munk, la cual está definida en la ecuación 7:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (\text{Ec. 7})$$

La ecuación de Kubelka-Munk brinda información cualitativa sobre las especies que existen en la muestra al graficar sus valores contra la longitud de onda, asimismo, también se puede obtener información cualitativa de la coordinación del metal de transición asignando las señales de absorción.

El equipo utilizado para realizar los espectros UV-vis fue el espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 40. La cantidad de muestra usada (50 mg) fue previamente pulverizada, homogeneizada y tamizada, la cual se colocó en una celda de cuarzo. Los espectros que se obtuvieron fueron en el dominio de longitud de onda entre 1100 a 200 nm. La velocidad del barrido fue de 960 rpm para todos los catalizadores (calcinados y no calcinados).

3.3.7. Espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente.

Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva

ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva. ^[63]

El equipo utilizado para el análisis de la muestra es un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX NIR FT-Raman. Se empleó alrededor de 0.1 g de catalizador el cual se colocó en un porta muestra de manera compacta. Se usó un láser con potencia de 200-550 mV, con 10 barridos para los catalizadores calcinados con una resolución de 4 cm⁻¹ en un intervalo de 100-3600 cm⁻¹.

3.4. Actividad Catalítica

La Hidrodesulfuración de compuestos tiofenicos se realiza mediante dos vías de reacción, cada ruta depende de la molécula modelo que se utilice para la reacción de HDS. A continuación se muestra el procedimiento usado para realizar la actividad catalítica de los catalizadores elaborados.

3.4.1. Sulfuración del catalizador

Con el fin de activar el catalizador, este se lleva a un proceso de sulfuración, ya que los catalizadores en HDS son activos en forma de sulfuros.

El proceso de sulfuración consistió en introducir 100 mg de catalizador en un reactor de cuarzo, el cual se introduce a un horno. Posteriormente se hace pasar un flujo de 4L/h de H₂S/H₂ (10 % en vol. de H₂S). Las condiciones a las cuales se lleva a cabo la sulfuración son a una temperatura de 400°C y una presión de 1 bar durante 4 h.

3.4.2. Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno

Los catalizadores fueron probados en la hidrodesulfuración de un compuesto modelo (500 ppm de azufre corresponden a una mezcla de 0.37 mol dibenzotiofeno

(DBT) / n-heptano). La reacción HDS del DBT fue realizada en un reactor de lecho fijo con 0.02g de catalizador a 30 bares. El reactor fue alimentado con 0.3 cm³/min de líquido y 35 cm³/min de H₂. El n-Heptano fue seleccionado como solvente debido a que bajo las condiciones de reacción (T=300 y P=30 bares) todos los reactantes están en fase gaseosa.

El procedimiento de la reacción fue la siguiente: el catalizador sulfurado fue puesto en el reactor durante 12 h de reacción a T=280°C con un flujo de líquido de 0.12 cm³/min, inmediatamente el líquido alimentado al reactor se eleva a 0.3 cm³/h por 8 h, y la temperatura va incrementándose de 280°C a 340°C, 1 h para estabilizarse y 2 h para muestra, esto se realizó para 8 h de reacción. El dodecano fue agregado al líquido de alimentación en la misma cantidad del DBT para servir como estándar interno para el cromatógrafo. Las muestras del líquido fueron analizadas por cromatografía en un instrumento Perkin-Elmer AutoSystem equipado con un detector de flama de ionización (FID) y una columna Ho Ultra 2 [64]. En la figura 3.6 se muestra el procedimiento del HDS.

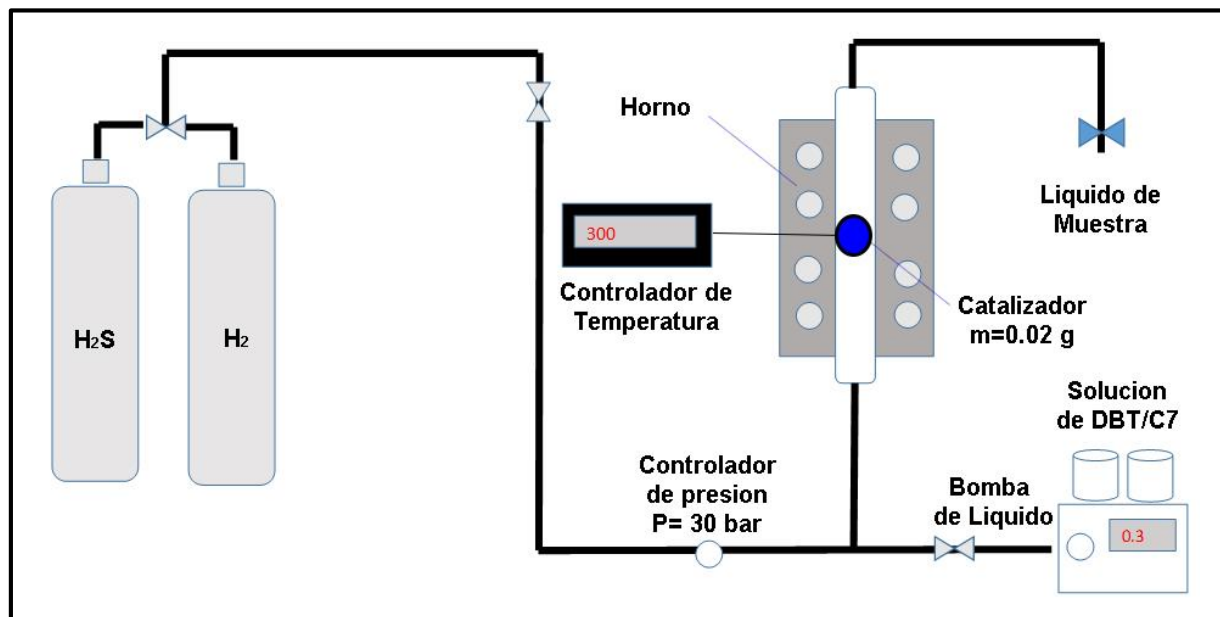


Figura 3.5. Proceso del Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno (DBT).

Los productos de la reacción son Bifenil (BP) y Ciclohexilbenceno (CHB). La conversión del DBT fue calculado como se expresa en la ecuación 8:

$$X_{DBT} = \frac{C_{DBT0} - C_{DBT}}{C_{DBT0}} = \frac{\sum A_{Productos}}{\sum A_{Productos} + A_{DBT}} \quad (Ec. 8)$$

Donde:

$A_{productos}$ = La suma de las áreas de los productos (Bifenil y Ciclohexilbenceno)

A_{DBT} = El área del DBT en la reacción.

La selectividad del Bifenilo (BP) y del Ciclohexilbenceno (CHB) fue calculado con las ecuaciones 9 y 10 respectivamente:

$$Selectividad_{BP} = \frac{A_{BP}}{\sum A_{Productos}} \quad (Ec. 9)$$

$$Selectividad_{CHB} = \frac{A_{CHB}}{\sum A_{Productos}} \quad (Ec. 10)$$

El cálculo de la velocidad de reacción se determinó a partir de la siguiente ecuación de velocidad de reacción de un reactor lecho fijo.

$$-r_{DBT} = \frac{dn}{dt} = -n_{DBT} \frac{dx}{dt}$$

$$-r_{DBT} = \frac{n_{DBT0}}{t} \cdot \frac{X_{DBT}}{m}$$

Como $n_{DBT0} / t = F_{DBT0}$ se sustituye obteniendo la ecuación 11 para calcular la velocidad de reacción del DBT.

$$-r_{DBT} = \frac{(F_{DBT_0})(X_{DBT})}{m_{catalizador}} \quad (Ec. 11)$$

Donde:

F_{DBT_0} = Flujo molar de DBT a la entrada (mol/s).

X_{DBT} = Conversión de DBT.

m = Masa del catalizador (g).

r_{DBT} = Velocidad de reacción (mol / s·g).

La energía de activación fue calculada considerando la reacción como primer orden como se muestra en la Ecuación 12.

$$-r_{DBT} = KC_{DBT} \quad (Ec. 12)$$

Como $C_{DBT} = C_{DBT_0}(1 - X_{DBT})$ se sustituye dando:

$$-r_{DBT} = KC_{DBT_0}(1 - X_{DBT}) \quad (Ec. 13)$$

Debido a que la temperatura es dependiente de la reacción se utiliza la ecuación de Arrhenius para el cálculo de K como se expresa en la ecuación 14:

$$K = A e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (Ec. 14)$$

Sustituyendo en la ecuación 14 en la ecuación 13 se obtiene lo siguiente:

$$-r_{DBT} = A C_{a0}(1 - X_{DBT})e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (Ec. 15)$$

Arreglando la ecuación para obtener la energía de activación se obtiene la ecuación 16:

$$\ln\left(\frac{-r_a}{1-X_a}\right) = ACa_o - \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Ec. 16})$$

Calculando a través de estimación lineal donde A es el factor de exponencial y R es la constante universal de los gases (1.98717 cal/mol·K) se obtiene la energía de activación (kcal/mol).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización realizadas al soporte y a los catalizadores, se discuten también los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores que se llevaron a cabo en reacción de Hidrodesulfuración del DBT.

4.1. Caracterización del soporte SBA-15

A continuación se presentan los resultados de las técnicas de caracterización realizadas al soporte SBA-15 para determinar sus propiedades texturales y estructurales.

4.1.1. Fisisorción de Nitrógeno (BET)

En la figura 4.1, el soporte SBA-15 exhibe una isoterma de adsorción del tipo IV característico de los materiales mesoporosos de sílice con una histéresis tipo H1 que representa que el soporte tiene poros de forma y tamaño uniforme [65].

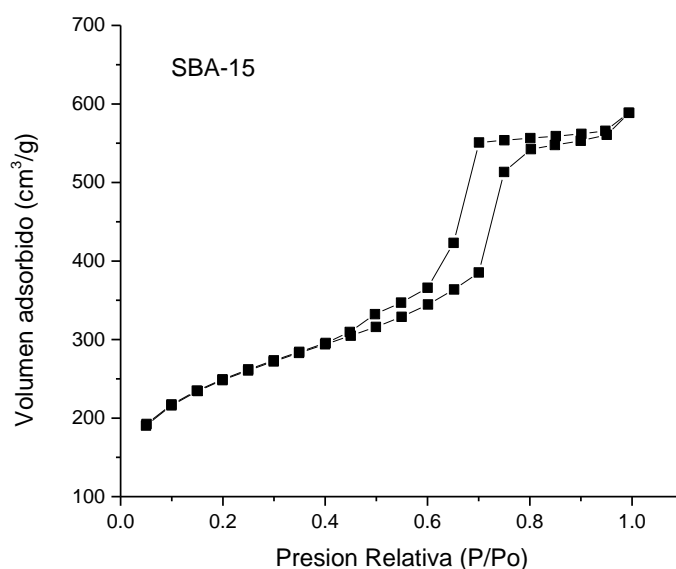


Figura 4.1. Isotherma de adsorción-desorción del soporte SBA-15

La distribución del diámetro de poro figura 4.2, donde el promedio del diámetro de poro (D_p) fue de 43 Å, con carácter monomodal confirmando a partir de la clasificación de la IUPAC [66] que se trata de un material mesoporoso debido a que el diámetro está en el intervalo entre 20 y 500 Å.

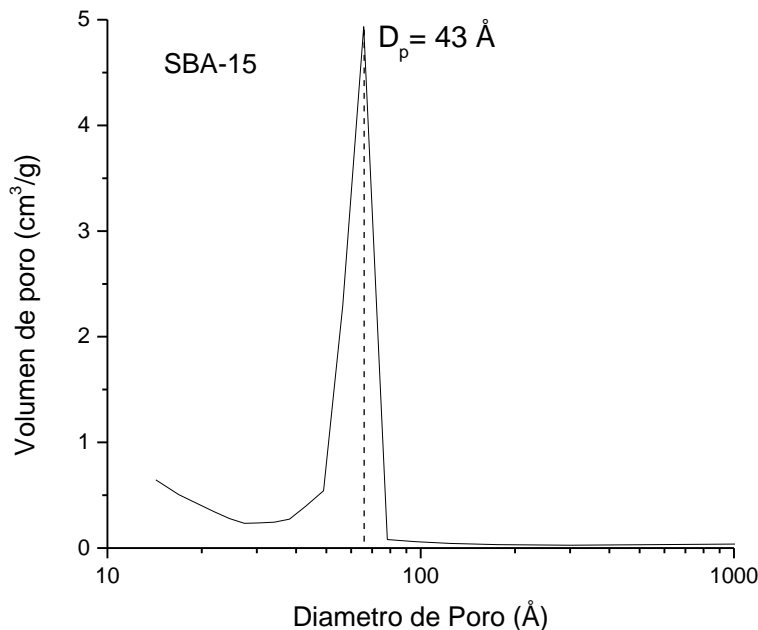


Figura 4.2. Distribución del poro del soporte SBA-15.

Las propiedades texturales obtenidas a partir del equipo de Autosorb-iQ del soporte se muestran en la tabla 4.1, donde se observó una alta área superficial (A_s) de 844 m²/g correspondiente a lo que se obtiene en el soporte SBA-15 con el método hidrotérmico usado a 35°C [55]. El cálculo del área y el volumen microporoso se obtuvieron a partir de la ecuación de Boer, la cual viene integrada en el software AsiQwin del equipo usando el método V-t plot, mientras que el área externa es calculada con la diferencia del área superficial y el área microporosa [44].

Las propiedades microporosas son estudiadas debido a que se consideran un defecto inducido de la fase de la estructura del sólido.

Tabla 4.1. Propiedades texturales del soporte SBA-15

	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)	Am (m ² /g)	Vm (cm ³ /g)	Aext (m ² /g)
SBA-15	844	0.91	43	136	0.072	708

Donde:

As: Área superficial (m²/g)

Vp: Volumen del poro (cm³/g)

Dp: Diámetro del poro (Å)

Am: Área microporosa (m²/g)

Vm: Volumen microporoso (cm³/g)

Aext: Área externa (m²/g)

4.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La simetría y estructura de los poros del soporte fueron analizadas por Difracción de Rayos X a bajo Angulo (SAXS, por sus siglas en ingles de Small Angle X-Ray Scattering). En la figura 4.3 se observa el difractograma del soporte donde se aprecian tres picos característicos de la SBA-15 reportada por Zhao y col ^[24].

El primer pico formado es el intervalo de 2θ está en 1.08° , este pico representa el plano (1, 0, 0) que es característico de las estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría. El segundo pico que se obtiene en 1.36° es correspondiente al plano (1, 1, 0) e indica el ordenamiento de poros 2-D, y el tercer pico que sale a 2.06° corresponde al plano (2, 0, 0) que muestra la periodicidad del ordenamiento de los poros. Los tres picos indexados son asociados a una simetría $p6mm$ de una estructura hexagonal con poros ordenados.

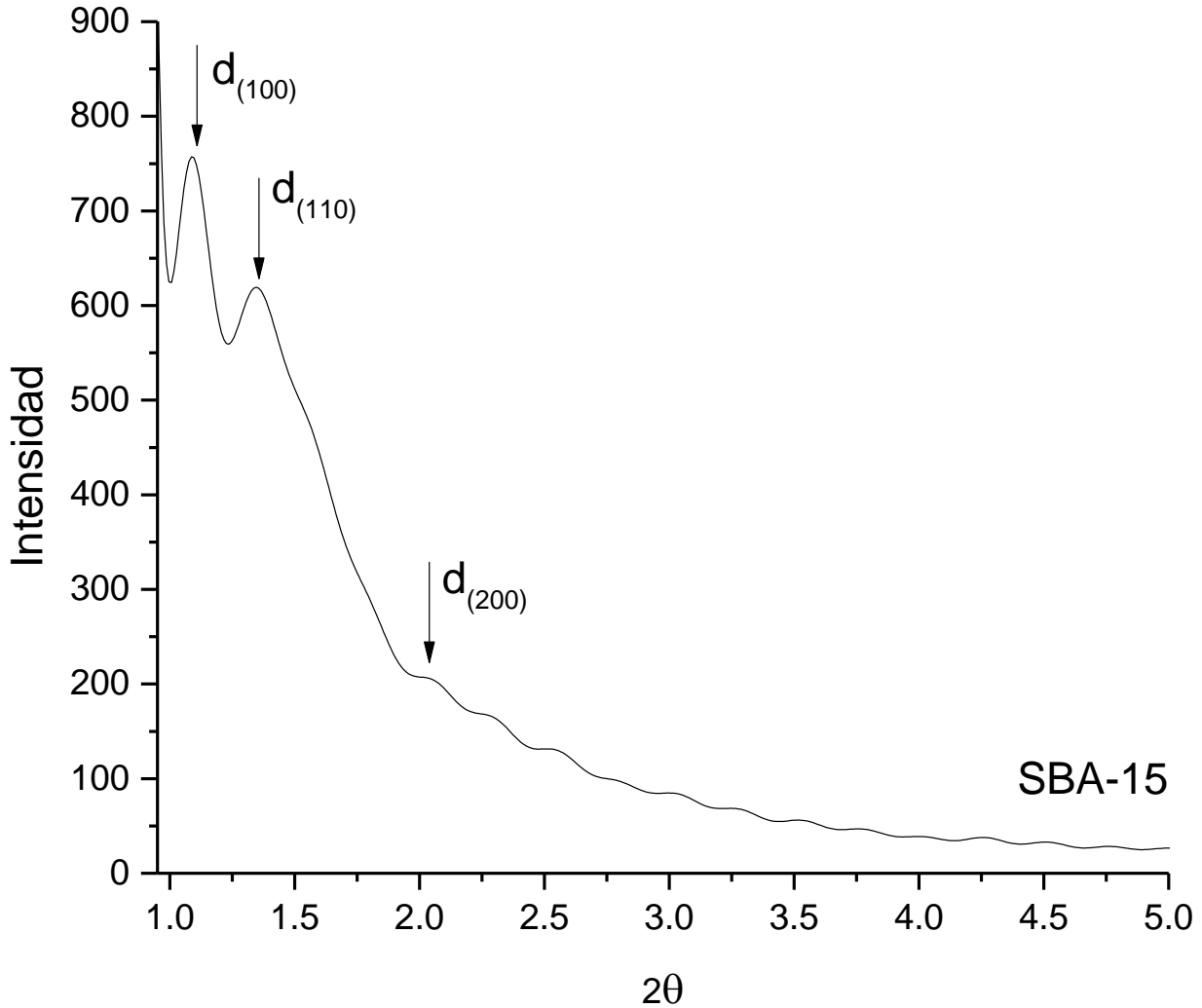


Figura 4.3. Difractograma del soporte SBA-15.

La figura 4.4 muestra el difractograma del SBA-15 en ángulo amplio analizado por Difracción de rayos-X a amplio ángulo (WASX, por sus siglas en inglés Wide Angle X-Ray Scattering) en donde se observa un pico amplio a 23° en la escala de 2θ correspondiente al plano (0 0 2), este pico de difracción es característico de materiales mesoporosos.

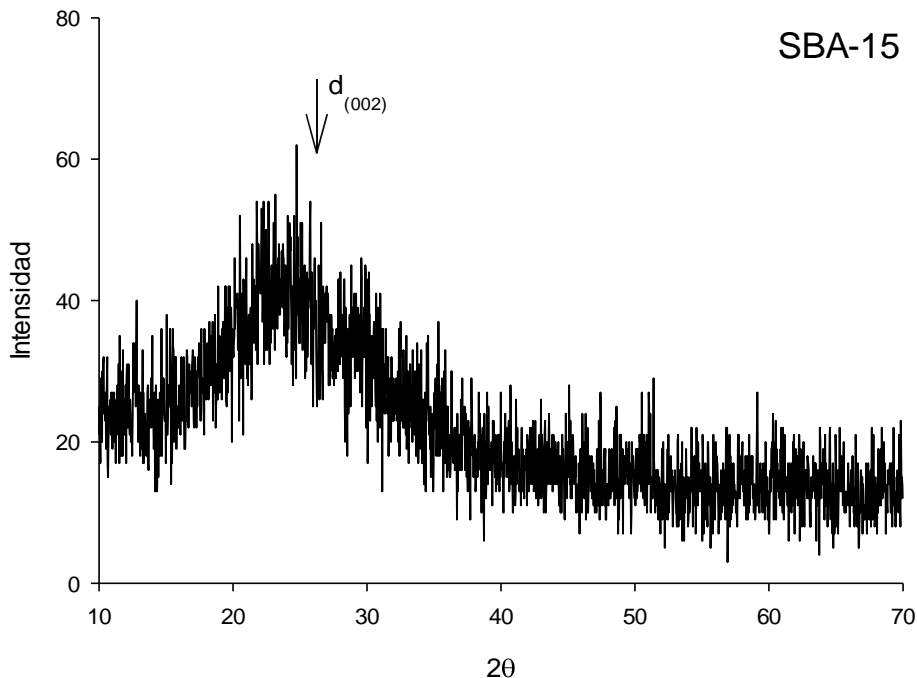


Figura 4.4. Difractograma en ángulo amplio del SBA-15

4.1.3. Espesor de Pared (δ)

El espesor de pared se calculó con las ecuaciones mencionadas en la sección 3.3.3, el cual es importante para conocer la estructura interna de los poros del soporte, usando el diámetro de poro (D_p) y la ubicación del plano (1, 0, 0) del difractograma de Rayos X (2θ) para calcular la distancia interplanar (d_{100}), el parámetro de celda (a_o) y el espesor de pared (δ). En la tabla 4.2 se observa los resultados de los cálculos hechos donde se observa que el SBA-15 tiene un espesor de pared de 28 Å el cual corresponde a la distancia entre los centros mesoporosos adyacentes.

Tabla 4.2. Espesor de pared del soporte SBA-15

	2θ	D_p (Å)	d_{100} (Å)	a_o (Å)	δ (Å)
SBA-15	1.08	43	81	94	51

4.1.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se realizó al SBA-15 para conocer los grupos funcionales que tienen el soporte y saber si todo el material orgánico desapareció en el proceso de calcinación. El grado de hidratación del material es un factor importante al examinar la región vibracional de tensión OH del espectro por lo que el soporte fue tratado térmicamente por 3 h a 100°C para eliminar la humedad que pudiera haber adquirido antes de analizar en FTIR.

En el espectro realizado (figura 4.5) se muestran las bandas de absorción de grupos Si-OH (3420, 1629 y 794 cm^{-1}) correspondientes a las vibraciones moleculares de los iones OH de tensión (3420 cm^{-1}) y de flexión (1629 cm^{-1}) de las tensiones espectrales OH del agua [67, 68]. Dos bandas a 961 y 438 cm^{-1} , se observan y se correlacionan a las características del óxido de silicio, estas bandas corresponden a las vibraciones de tensión simétrica de enlaces Si-O produciéndose la principal banda a 1080 cm^{-1} que fue asociado al modo de estiramiento Si-O-Si reportado por Coyopol y col. [69].

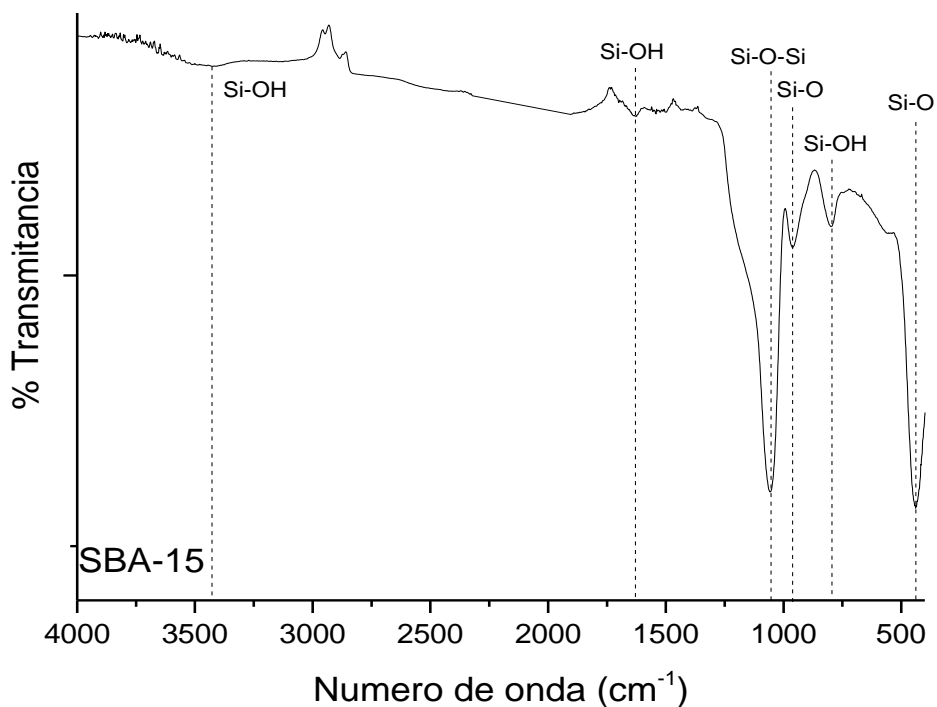


Figura 4.5. Espectro Infrarrojo del SBA-15

4.2. Caracterización de los catalizadores

A continuación se muestran los resultados de las técnicas de caracterización de los catalizadores impregnados con sales de Níquel, Molibdeno y Tungsteno mediante Fisisorción de N₂, Difractómetro de Rayos X (DRX) , Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-visible (ERD Uv-Vis) y Espectroscopia Raman.

4.2.1. Fisisorción de Nitrógeno (BET)

En la tabla 4.3 se observan las propiedades texturales de los catalizadores monometálicos usando agentes quelantes en su preparación. La disminución del área superficial es poca llegando a un 50% en el catalizador W (AC)/ SBA-15 y un 49% en el catalizador W (ED)/SBA-15, la reducción del área superficial fue reflejo de la incorporación del metal en las paredes del soporte.

Todos los catalizadores mantienen su diámetro de poro entre 43-53 Å mientras que el volumen de poro decrece hasta 0.55 y 0.50 cm³/g en los catalizadores W (AC)/ SBA-15 y W(ED)/ SBA-15. En las propiedades microporosas; el área y el volumen microporoso disminuyen dando a conocer que el metal se incorporó en los microporos del soporte.

Tabla 4.3. Propiedades texturales de catalizadores monometálicos con agente quelante

	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)	Am (m ² /g)	V _m (cm ³ /g)	A _{ext} (m ² /g)
SBA-15	844	0.91	43	136	0.07	708
Ni (AC) / SBA-15	639	0.77	48	60	0.03	579
Mo (AC) / SBA-15	592	0.68	46	83	0.04	509
W (AC) / SBA-15	425	0.55	52	35	0.02	390
Ni (ED) / SBA-15	827	0.91	44	114	0.06	713
Mo (ED) / SBA-15	719	0.84	47	30	0.01	689
W (ED) / SBA-15	434	0.50	46	44	0.02	390

En la figura 4.6 las isoterma de adsorción-desorción de los catalizadores monometálicos preparados con ácido cítrico, se observa en todos los materiales una isoterma adsorción-desorción tipo IV característico de los materiales mesoporosos y una histéresis H1. Esto indica que las características de la estructura del soporte fueron conservadas en los catalizadores. La distribución de poro de los catalizadores tuvo un comportamiento bimodal lo que se atribuye a diferentes tipos de poros presentes en los catalizadores.

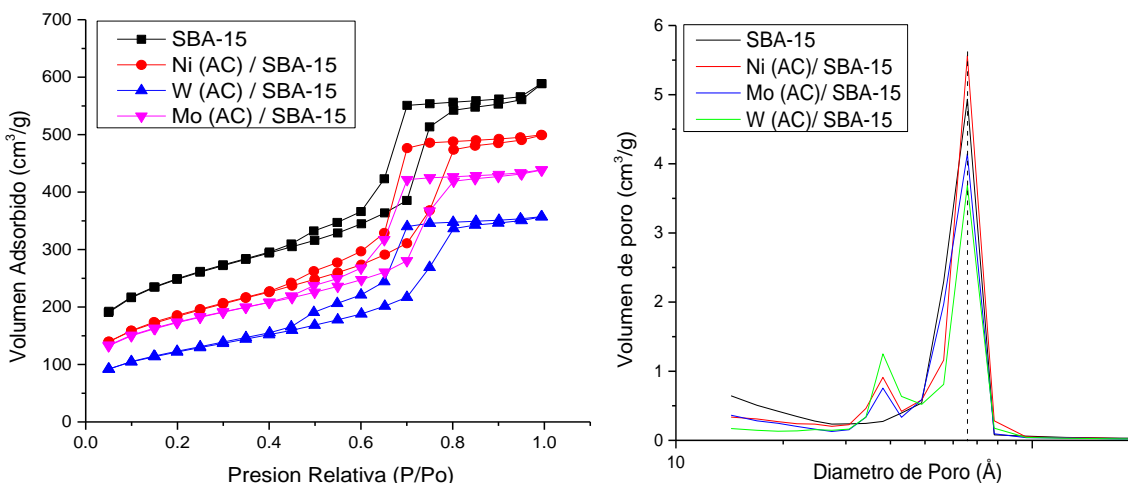


Figura 4.6. Isotherma de adsorción- desorción y diámetro de poro de catalizadores monometálicos usando ácido cítrico (AC) como agente quelante.

En la figura 4.7 se exhibe el mismo comportamiento con los catalizadores preparados con EDTA, observándose isoterma de adsorción-desorción tipo IV, histéresis H1 y una distribución de poro con un comportamiento bimodal, lo cual se atribuye a que no hubo cambio en la estructura mesoporosa de los materiales con diferentes agentes quelantes.

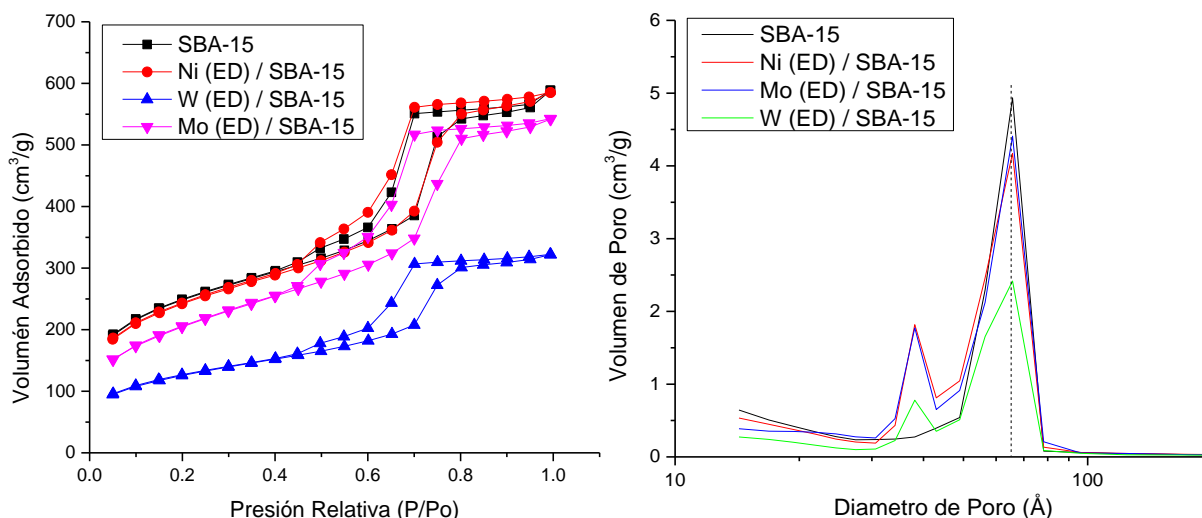


Figura 4.7. Isotherma de adsorción- desorción y diámetro de poro de catalizadores monometálicos usando EDTA (ED) como agente quelante.

En la tabla 4.4 se observan las propiedades texturales de los catalizadores bimetalicos y trimetalicos. En los catalizadores sin la adición de un agente quelante se muestra una disminución en su área superficial mayor del 48% mientras que el diámetro de poro está en un intervalo de 40-51 Å.

En las propiedades texturales de los catalizadores con agentes quelantes se presenta una disminución considerable de los catalizadores impregnados usando ácido cítrico como agente quelante. Estos muestran mayor pérdida de área superficial (53 %) en comparación con los catalizadores impregnados usando EDTA (45%). El diámetro de poro se mantuvo entre 41-51 Å en todos los catalizadores.

Una pérdida de área superficial estuvo presente conforme se va incorporando más metales debido a que dichos metales están en la superficie del soporte, donde los catalizadores NiMo (AC) / SBA-15 y NiW (ED) / SBA-15 presentan mayor descenso de área superficial de un 58% y 49% respectivamente. En los catalizadores trimetalicos no se observa una gran baja de área superficial ya que los catalizadores NiMoW / SBA-15, NiMoW (AC) / SBA-15 y NiMoW (ED) / SBA-15 exhiben una disminución con respecto al área superficial del soporte del 50%, 54% y 46% respectivamente, esto

debido a que se utilizó menor porcentaje de metal a impregnar al soporte para evitar una aglomeración de metales.

Tabla 4.4. Propiedades texturales de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos.

	As (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)	Am (m ² /g)	V _m (cm ³ /g)	A _{ext} (m ² /g)
SBA-15	844	0.91	43	136	0.07	708
NiMo / SBA-15	458	0.65	57	35	0.02	423
NiW / SBA-15	436	0.44	40	80	0.04	378
NiMoW / SBA-15	418	0.55	52	63	0.03	355
NiMo (AC) / SBA-15	358	0.45	51	43	0.02	315
NiW (AC) / SBA-15	451	0.54	48	86	0.05	365
NiMoW (AC) / SBA-15	388	0.47	48	72	0.04	316
NiMo (ED) / SBA-15	500	0.49	43	107	0.06	393
NiW (ED) / SBA-15	428	0.44	41	73	0.04	355
NiMoW (ED) / SBA-15	458	0.49	43	118	0.06	340

El volumen de poro se mantuvo variable de 0.91 a 0.40 cm³/g en tanto que el volumen microporoso del SBA-15 (0.07 cm³/g) sufre una disminución al impregnarse los metales. La temperatura del tratamiento hidrotérmico tiene gran influencia en la microporosidad del volumen de los materiales bimodales debido a que a una temperatura de 80-100°C contiene volumen de microporos muy largos.

El área microporosa desciende al igual que el área superficial, esto significa que los metales se incorporaron dentro de los microporos parciales del SBA-15 bloqueándolos o llenando parte de ellos ^[45].

El porcentaje de pérdida (%) se refleja en la tabla 4.5, donde se corroboró que la incorporación del agente quelante en la impregnación no varió en la disminución del área superficial debido a que los catalizadores sin agente quelante sufren una pérdida del 48%, con AC sufre una reducción del 53% y con ED de un 45%, por lo cual el efecto de la reducción de las propiedades texturales tiene que ver con el proceso de impregnación de los metales en vez de los diferentes agentes quelantes que se usaron.

Tabla 4.5. Relación de porcentaje de pérdida de área superficial de los catalizadores

	As (m ² /g)	% de pérdida
SBA-15	844	
NiMo / SBA-15	458	46%
NiW / SBA-15	436	48%
NiMoW / SBA-15	418	50%
NiMo (AC) / SBA-15	358	58%
NiW (AC) / SBA-15	451	47%
NiMoW (AC) / SBA-15	388	54%
NiMo (ED) / SBA-15	500	41%
NiW (ED) / SBA-15	428	49%
NiMoW (ED) / SBA-15	458	46%

En los catalizadores bimetálicos y trimetálicos se observa la isoterma de adsorción-desorción de los catalizadores sin usar agentes quelantes como se ilustra en la figura 4.8. Donde no muestran cambio en la isoterma de adsorción-desorción comparado con el soporte teniendo Isoterma de adsorción-desorción tipo IV e histéresis H1.

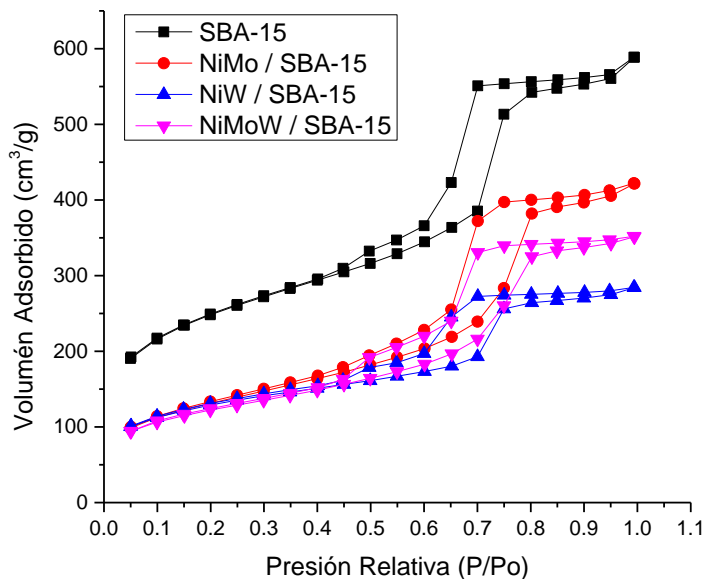


Figura 4.8. Isoterma de adsorción-desorción de catalizadores sin agente quelante.

En los catalizadores bimetálicos y trimetálicos usando en su impregnación ácido cítrico y EDTA (ver figura 4.9) no muestran cambios en la isoterma adsorción-desorción comparando con el soporte teniendo Isoterma tipo IV e histéresis H1

demostrando que el uso de diferentes agentes quelantes no modifica la estructura del soporte estipulado por Mendoza-Nieto y col [70].

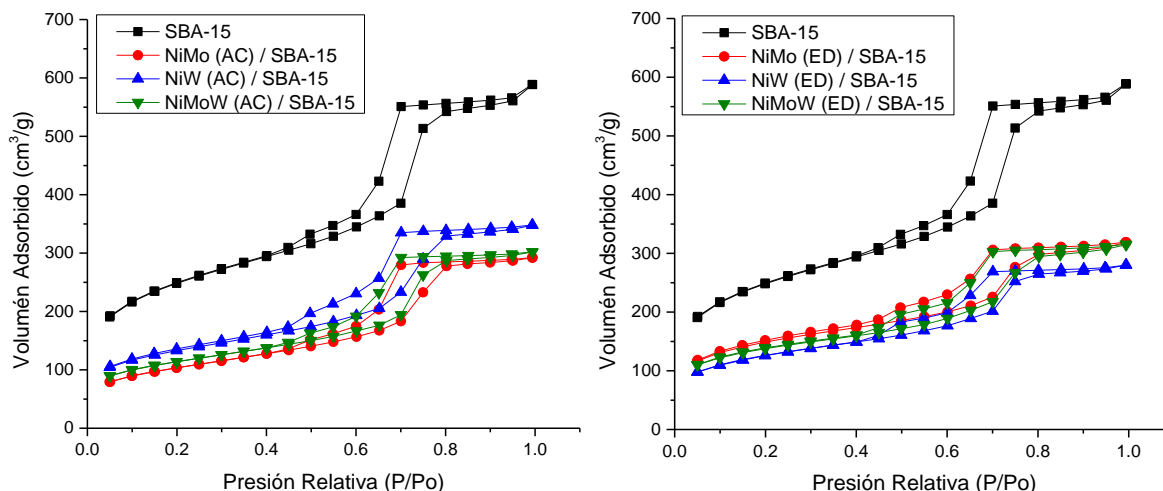


Figura 4.9. Isotherma de adsorción-desorción de catalizadores usando diferentes agentes quelantes.

En los catalizadores preparados con SBA-15 sin agente quelante (Figura 4.10) y usando ácido cítrico y EDTA (Figura 4.11), la distribución de poro tuvo un comportamiento bimodal debido a que se presentan dos picos lo que significa que poseen diferentes estructuras de poros.

Los dos tipos de mesoporos están separados en dominio, mientras que en los catalizadores con SBA-15 y ácido cítrico el dominio de los microporos es mucho más pequeño que los catalizadores con SBA-15 y EDTA, lo cual se atribuyó a una interconexión homogénea del sistema de mesoporos con comportamiento bimodal [71]. Mientras en los catalizadores sin agente quelante solo se observó que el diámetro de poro decrece lo cual puede producir mayor dominio a la microporosidad.

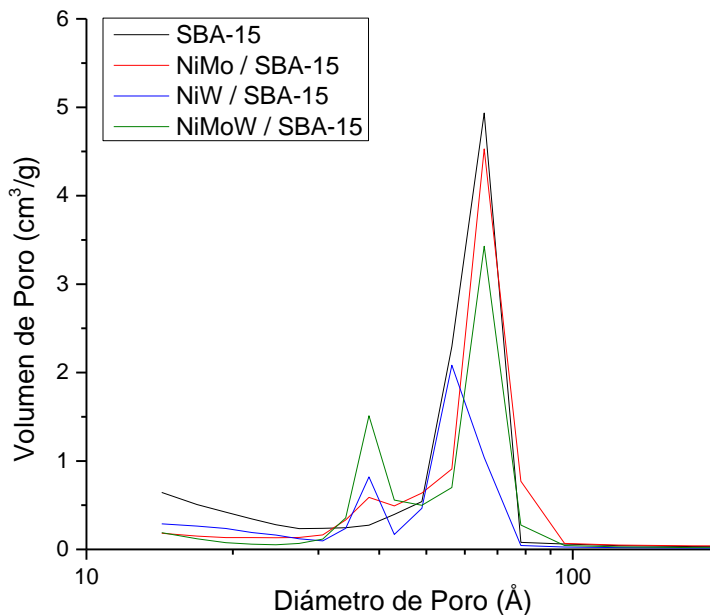


Figura 4.10. Distribución del poro de catalizadores sin agente quelante

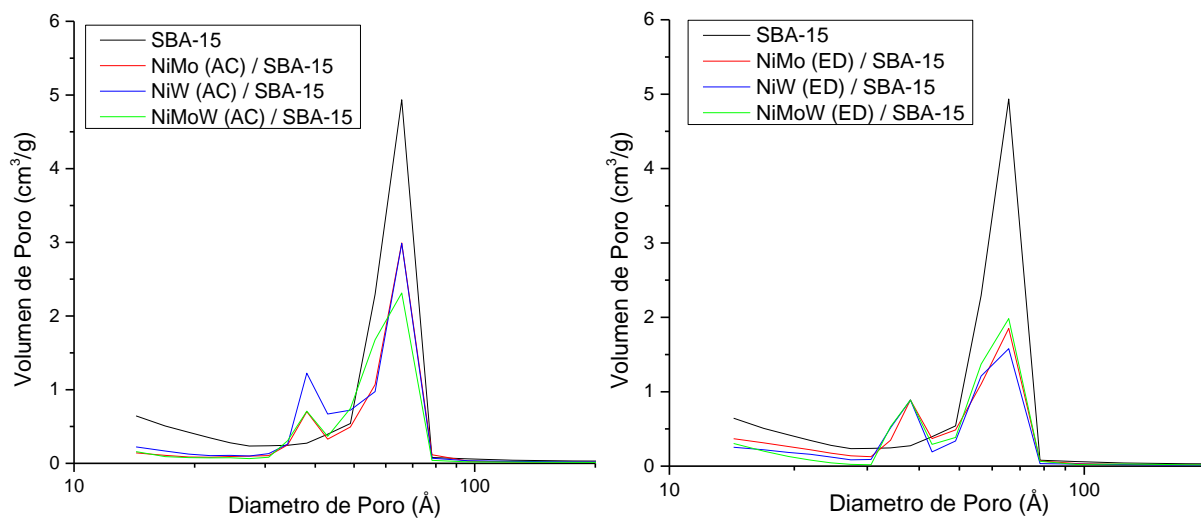


Figura 4.11. Distribución del poro de catalizadores usando diferentes agentes quelantes.

4.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de Rayos x a bajo ángulo ($1^\circ < 2\theta < 5^\circ$) de los catalizadores monometálicos impregnados con ácido cítrico y EDTA que se representan en las figuras 4.12 y 4.13 respectivamente. En todos los catalizadores se muestran las tres reflexiones asociados con la simetría de mesoporos hexagonal $p6mm$ que son (100),

(110) y (200). La preservación de las tres señales en los catalizadores es mantenido después de la deposición de las especies Ni, Mo y W con ácido cítrico y EDTA lo cual es asociado con el buen ordenamiento hexagonal de la estructura.

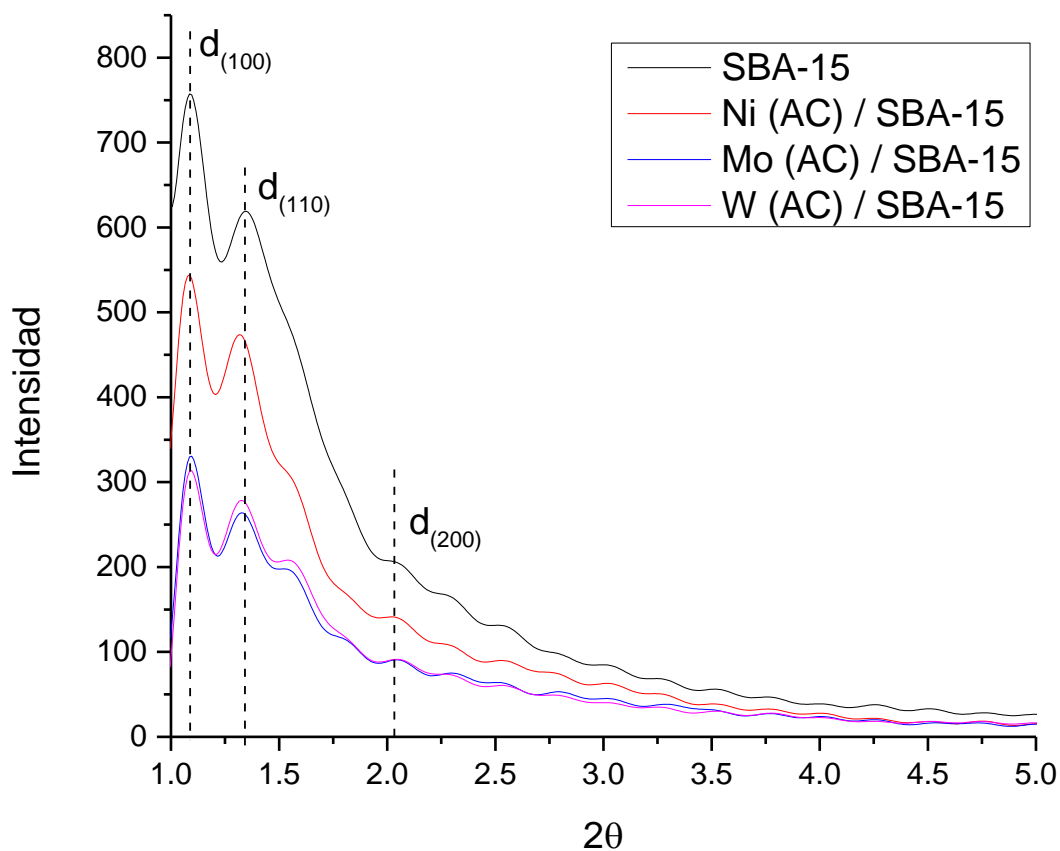


Figura 4.12. Difractograma de los catalizadores monometálicos usando ácido cítrico (AC) como agente quelante.

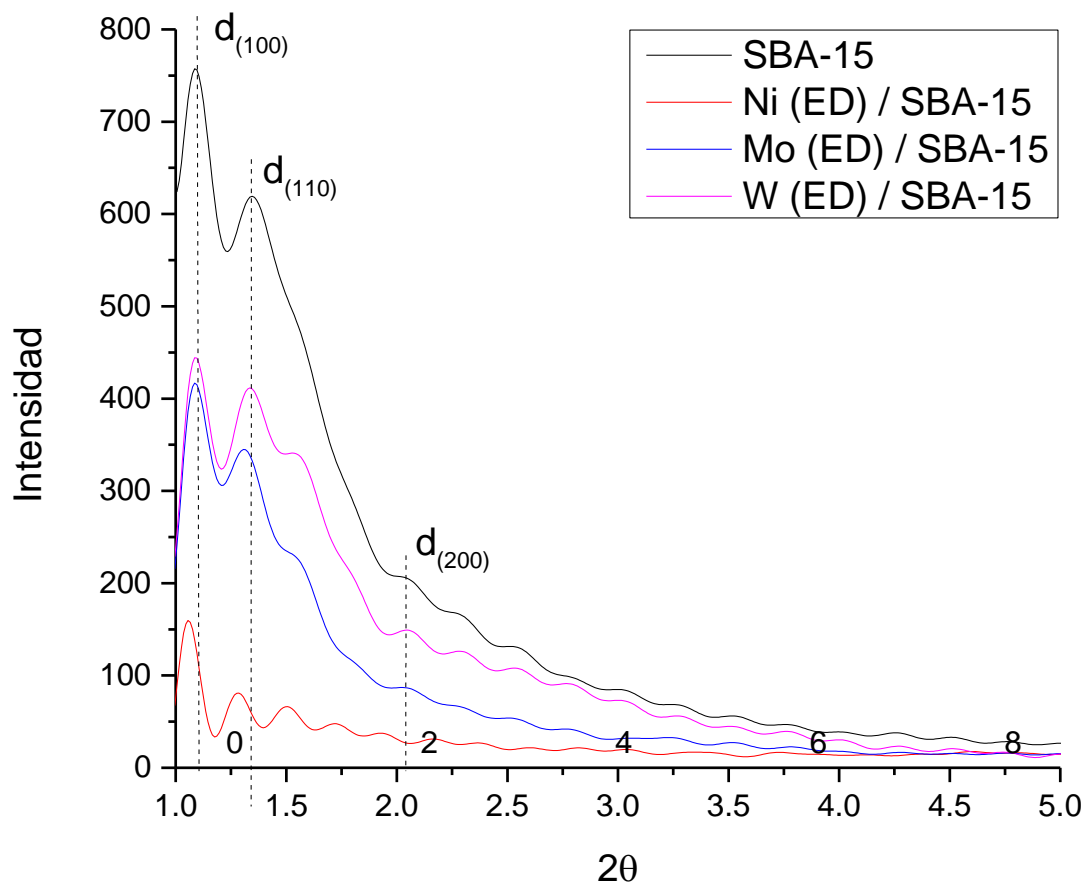


Figura 4.13. Difractograma de los catalizadores monometálicos usando EDTA (ED) como agente quelante.

En la figura 4.14, se aprecian los difractogramas de los catalizadores bimetalicos y trimetalicos utilizando ácido cítrico (AC). En dichos catalizadores se observo que desaparece el plano (200) lo cual indica que entre mayor deposición de metal va desapareciendo la simetría mesoporosa del soporte [72].

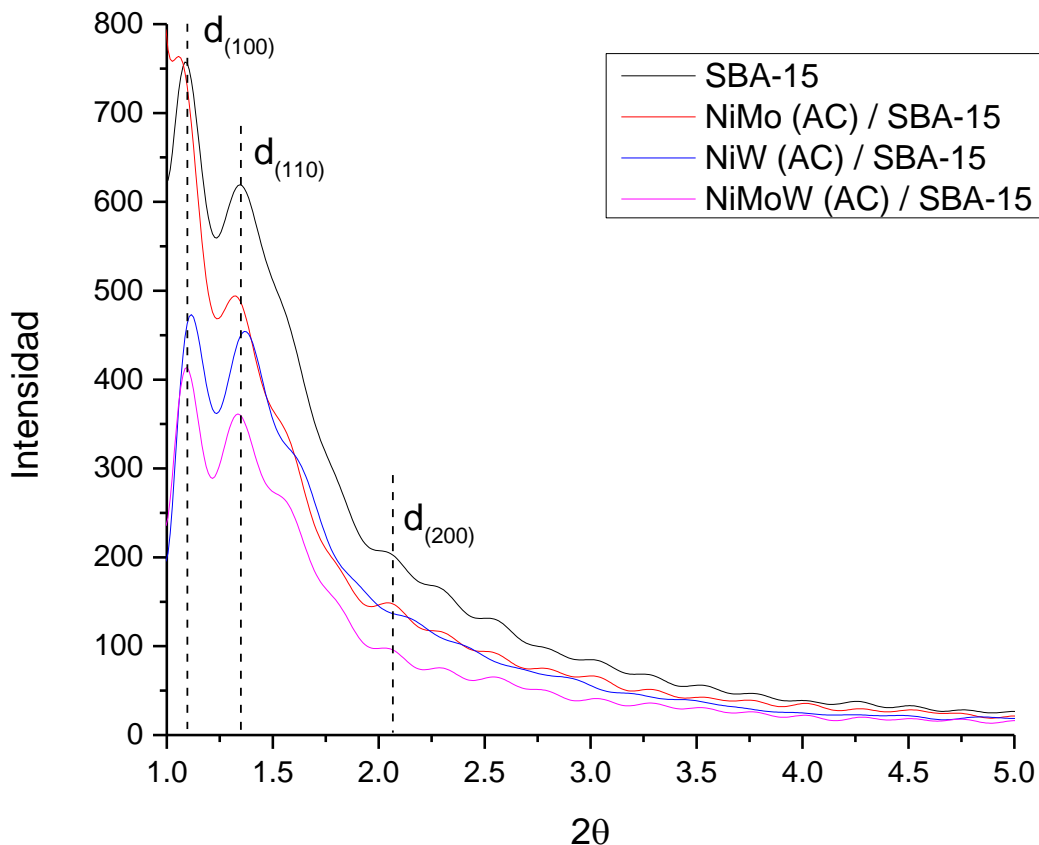


Figura 4.14. Difractograma de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos usando EDTA (ED) como agente quelante.

La incorporación de agentes quelantes en el proceso de impregnación no afectó la estructura del soporte debido a que en los catalizadores bimetálicos y trimetálicos usando EDTA (ED) que se ilustran en la figura 4.15, se mostró el mismo efecto de la disminución de intensidad de las señales de los planos (100), (110) y (200) ocasionado por la incorporación de los metales al soporte que en los catalizadores usando AC.

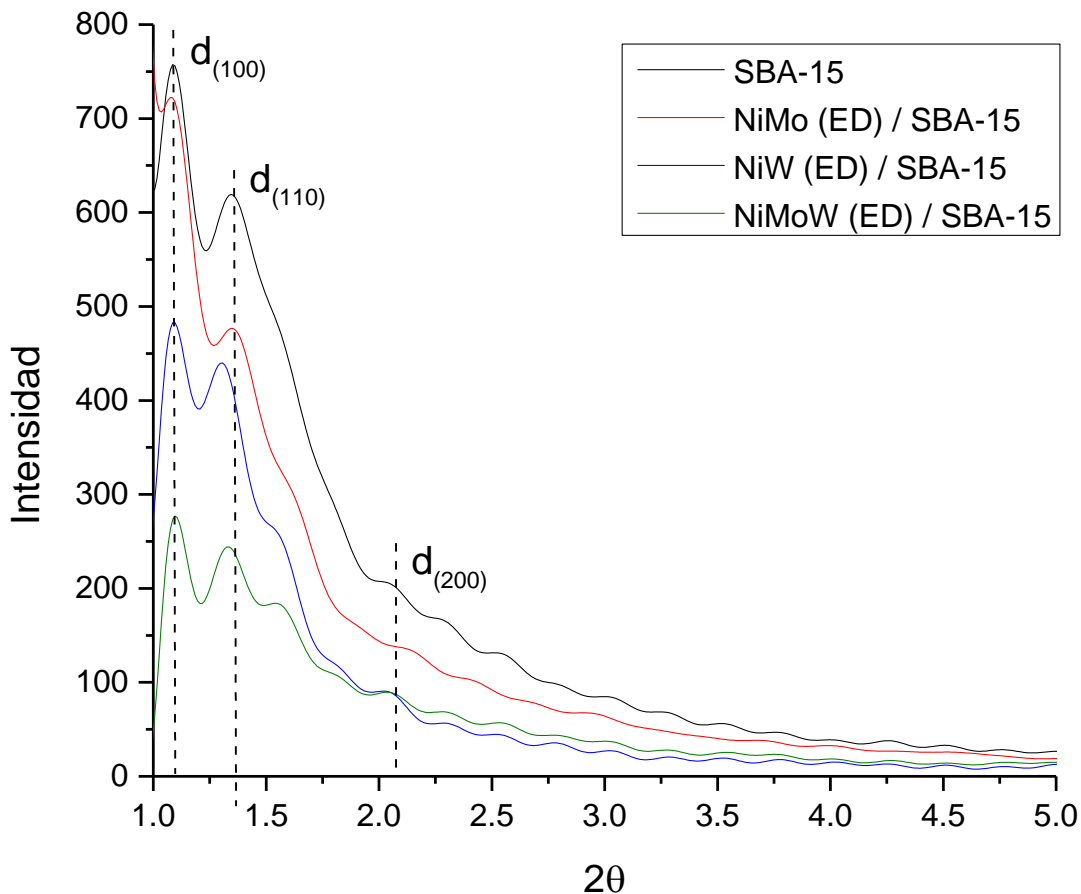


Figura 4.15. Difractograma de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos usando EDTA (ED) como agente quelante.

En la tabla 4.6 se presentan los valores del plano hkl (100), (110) y (200) que recaen en el plano 2θ de todos los catalizadores resultado de los difractogramas realizados. Todos los catalizadores presentaron el plano (100) en 1.09 aproximadamente lo cual indica la simetría de los mesoporos. En cambio, los planos (110) y (200) desaparecen o su intensidad fue menor cuando se depositan varios metales esto indica que los metales se depositaron en las paredes de los soportes, sino fuera el caso el difractograma indicaría alta intensidad en los picos de los planos (110) y (200).

Tabla 4.6. Valores de los planos hkl (100), (110) y (200) en la escala 2θ de los catalizadores preparados.

	2θ		
	$d_{(100)}$	$d_{(110)}$	$d_{(200)}$
SBA-15	1.09	1.35	2.05
Ni (AC) / SBA-15	1.09	1.32	2.04
Mo (AC) / SBA-15	1.09	1.33	2.07
W (AC) / SBA-15	1.09	1.33	2.07
Ni (ED) / SBA-15	1.05	1.28	1.96
Mo (ED) / SBA-15	1.09	1.31	2.07
W (ED) / SBA-15	1.09	1.30	2.08
NiMo (AC) / SBA-15	1.06	1.33	2.07
NiW (AC) / SBA-15	1.11	1.37	2.16
NiMoW (AC) / SBA-15	1.09	1.34	2.06
NiMo (ED) / SBA-15	1.08	1.34	2.15
NiW (ED) / SBA-15	1.09	1.30	2.05
NiMoW (ED) / SBA-15	1.10	1.35	2.05

Los difractogramas a ángulo amplio ($10^\circ < 2\theta < 65^\circ$) por WAXS a los catalizadores bimetálicos y trimetálicos con agente quelante (NiMo, NiW y NiMoW) soportados en SBA-15 utilizando ácido cítrico como agente quelante (Figura 4.16) donde todos los catalizadores muestran el mismo patrón a 23° denominado al plano (002) el cual es atribuido al soporte amorfo del SBA-15. No se observaron reflexiones amplias que pertenecen al óxido de níquel, molibdeno o tungsteno, resultando en la buena dispersión de las especies de óxidos metálicos depositados en el soporte ^[73].

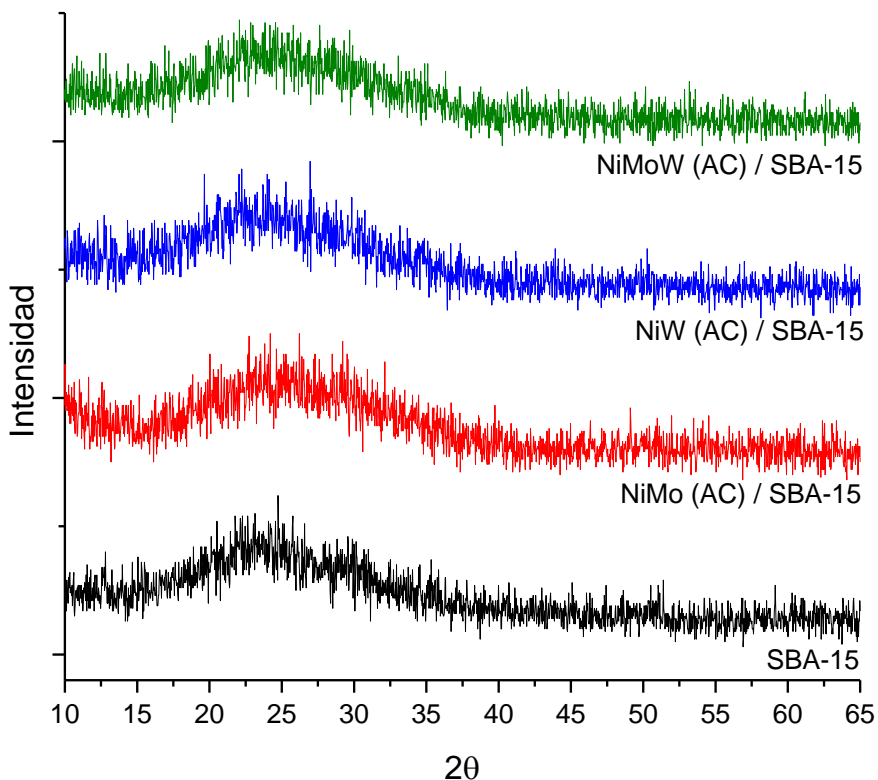


Figura 4.16. Difractograma de los catalizadores a amplio ángulo usando ácido cítrico (AC) en la impregnación.

En la figura 4.17 se presentan los difractogramas de los catalizadores utilizando EDTA en la impregnación en un intervalo de $10^\circ < 2\theta < 65^\circ$. Todos los catalizadores mostraron una gran señal a 23° correspondiente al plano (002) asociado a la estructura de silicio amorfa la cual prevalece después de la impregnación de los metales al soporte.

No se observó la formación de fases cristalinas β -NiMoO₄ y WO₄ la cual se mostrarían en el intervalo de 25° a 30° con un pico sobresaliente. El cual se observaría con pocas cargas de metal, en todos los catalizadores no se presentaron estas reflexiones de la fase lo que implica una buena dispersión de las especies Mo y W en los catalizadores dado que ambos agentes quelantes evitaron la aglomeración de las especies Ni-Mo, Ni-W sobre la superficie del SBA-15, indicado por Peña, L. y col ^[54]. Los agentes quelantes modifican las especies de metal en la solución de impregnación

y la interacción con el soporte lo que provoca una mejor dispersión de las especies metálicas sobre el SBA-15.

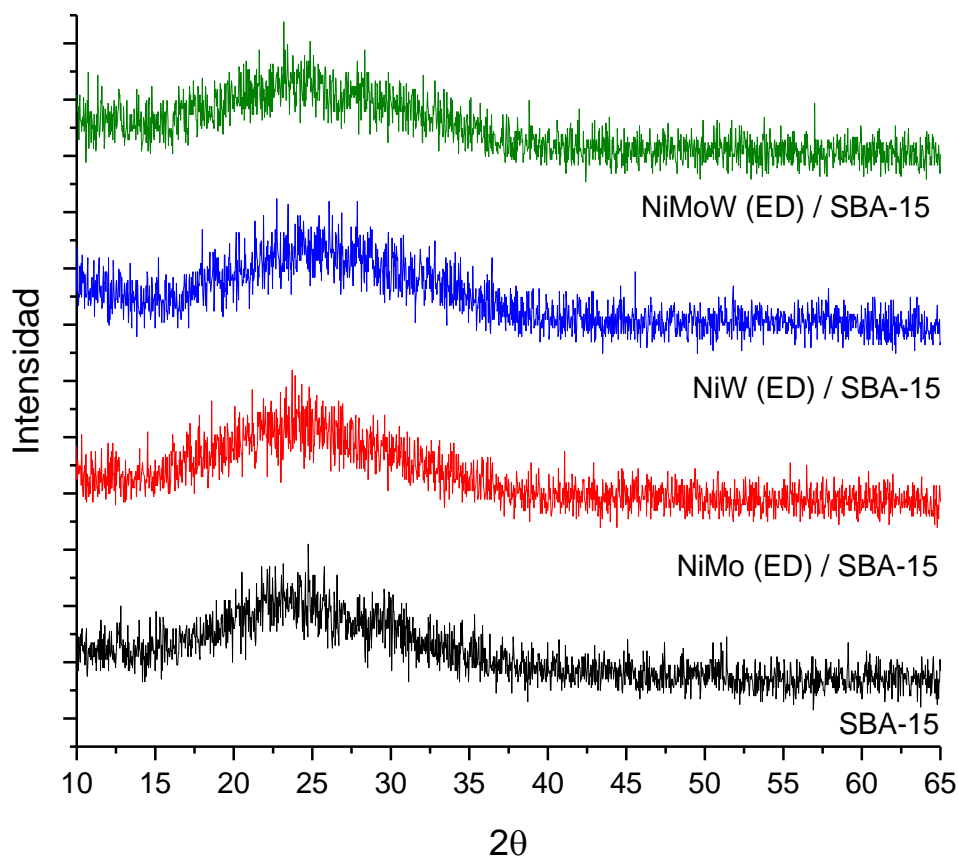


Figura 4.17. Difractograma de los catalizadores a amplio ángulo usando EDTA en la impregnación.

4.2.3. Espesor de pared (δ)

El espesor de pared para los catalizadores se calculó igual que para obtener el espesor del soporte a partir de las ecuaciones mencionadas en la sección 3.3.3 y se muestran en la tabla 4.7. El soporte presentó un espesor de pared de 51 Å. Los catalizadores impregnados con ácido cítrico y EDTA presentan un espesor de pared constante entre 46-53 Å.

Los catalizadores NiMo (ED) / SBA-15 y NiW (ED) / SBA-15 presentaron un mayor espesor de pared (53 Å y 54 Å respectivamente) en comparación con los demás catalizadores, lo cual les proporciona mayor estabilidad térmica e hidrotérmica adquiriendo un gran potencial como catalizadores.

Tabla 4.7. Espesor de pared de los catalizadores soportados en SBA-15.

	2 θ	Dp (Å)	d_{100} (Å)	a_o (Å)	δ (Å)
SBA-15	1.09	43	81	94	51
Ni (AC) / SBA-15	1.08	48	82	94	46
Mo (AC) / SBA-15	1.09	46	81	94	48
W (AC) / SBA-15	1.09	52	81	94	42
NiMo (AC) / SBA-15	1.06	51	83	96	45
NiW (AC) / SBA-15	1.11	48	80	92	44
NiMoW (AC) / SBA-15	1.09	48	81	94	46
Ni (ED) / SBA-15	1.05	44	84	97	53
Mo (ED) / SBA-15	1.09	47	81	94	47
W (ED) / SBA-15	1.09	46	81	94	48
NiMo (ED) / SBA-15	1.08	40	82	94	54
NiW (ED) / SBA-15	1.09	41	81	94	53
NiMoW (ED) / SBA-15	1.10	43	80	93	50

4.2.4. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de Infrarrojo fueron obtenidos para catalizadores calcinados (C) y no calcinados (NC). Los catalizadores no calcinados preparados con SBA-15 ácido cítrico se muestran en la figura 4.18, observándose bandas a 3331, 1615 y 786-794 cm^{-1} , las cuales se atribuyen al estiramiento de vibraciones (3331 cm^{-1}) y flexión (1615 cm^{-1}) de los grupos silanol (Si-OH) y de las moléculas de agua retenida [68].

La típica banda Si-O-Si esta alrededor de 1071 cm^{-1} que es de estiramiento, se encuentra en el intervalo 1080-1066 cm^{-1} , la banda de Si-O de flexión está en los catalizadores en el intervalo de 798-800 cm^{-1} la banda de balance de Si-O se encuentra en el rango de 446-450 cm^{-1} ; estas bandas son asociadas con la formación de cadena de sílice presente en los catalizadores. Las bandas confirman la estructura de sílice de la cual está conformada el SBA-15 reportado por Coyopol y col [69].

Además de estas bandas se observa una banda a 1427 cm^{-1} que se atribuyó al estiramiento de adsorción COO^- ($1430 - 1280\text{ cm}^{-1}$), mientras que la banda en 1340 cm^{-1} fue asociada al enlace del grupo carboxil $\text{C}=\text{O}$ [35]. Estas bandas se asocian a la aparición de ácido cítrico en la superficie del catalizador debido a que la formación principal del agente quelante es carbono.

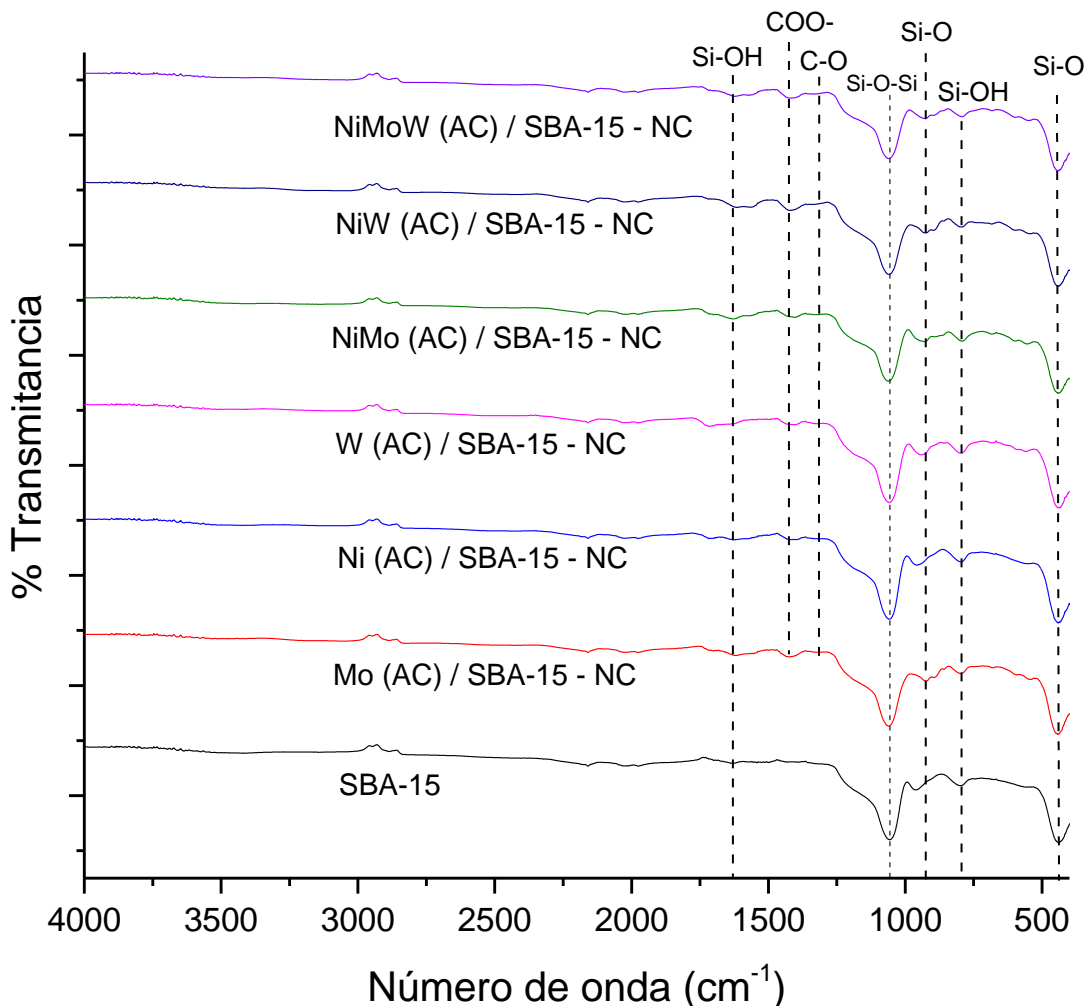


Figura 4.18. Espectro Infrarrojo de catalizadores no calcinados (NC) usando ácido cítrico (AC) como agente quelante.

Los catalizadores no calcinados usando EDTA como agente quelante se muestran en la figura 4.19 donde se muestran las bandas características del soporte sílice (SBA-15) en los intervalos previamente indicados.

Además de las bandas relacionadas al soporte SBA-15 se observó una banda a 1418 cm^{-1} que se relacionó al estiramiento de adsorción COO^- ($1430\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$), la banda a 1319 cm^{-1} fue asociada al enlace del grupo carboxil $\text{C}=\text{O}$ [35]. Las bandas mencionadas se observan en catalizadores con EDTA mostrando que existe aditivo presente en el catalizador debido a que el EDTA está formado principalmente por carbono reportado por Badoga y col [52].

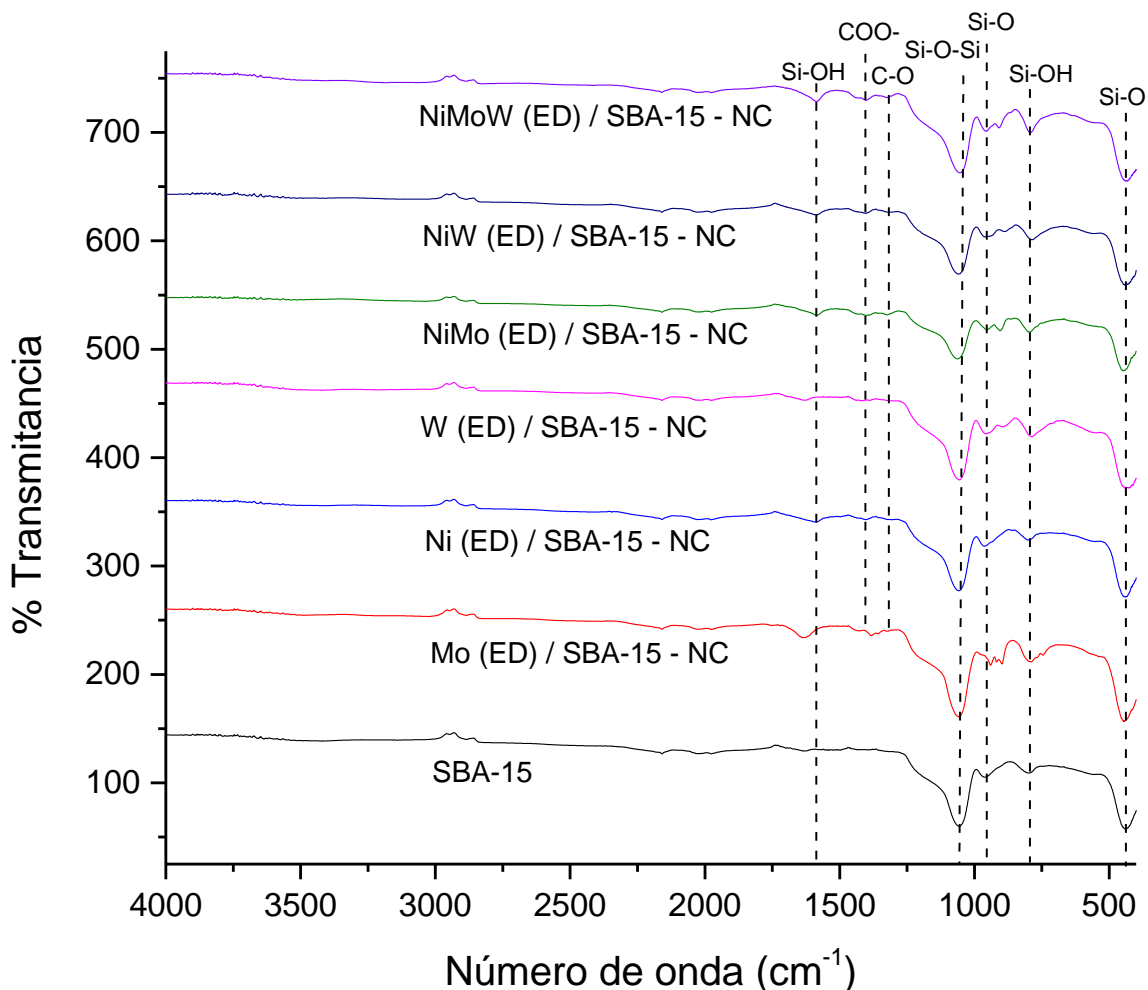


Figura 4.19. Espectro Infrarrojo de catalizadores no calcinados (NC) usando EDTA (ED) como agente quelante

Los espectros de los catalizadores calcinados preparados con ácido cítrico y EDTA se muestran en las figuras 4.20 y 4.21 respectivamente. Las bandas características del soporte silicio Si-OH estuvieron presentes en los intervalos $3435 -$

3300 cm^{-1} , que son de estiramiento y 1630-1615 cm^{-1} correspondiente a la flexión de las vibraciones de los grupos silanol.

La banda Si-O-S de estiramiento, se encuentra en el intervalo 1080-1066 cm^{-1} . La banda de Si-O de flexión está en el intervalo 798-800 cm^{-1} y la banda de balance de Si-O se encuentra en el intervalo de 446-450 cm^{-1} . En todos los catalizadores no se ven señales de bandas COO- y C=O, que son de los agentes quelantes confirmando que en el proceso de calcinación a 500°C se eliminan todo rastro del aditivo en el catalizador [60].

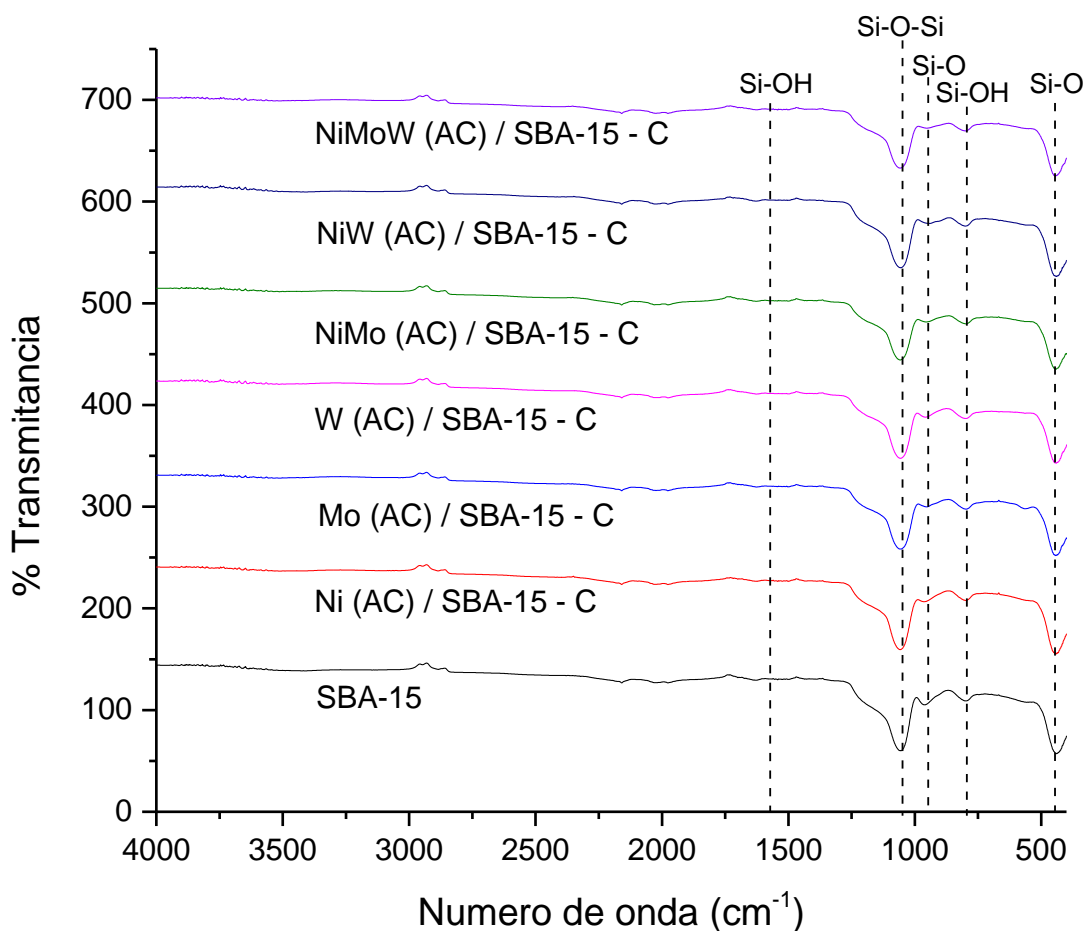


Figura 4.20. Espectro Infrarrojo de catalizadores calcinados (C) usando ácido cítrico (AC) como agente quelante.

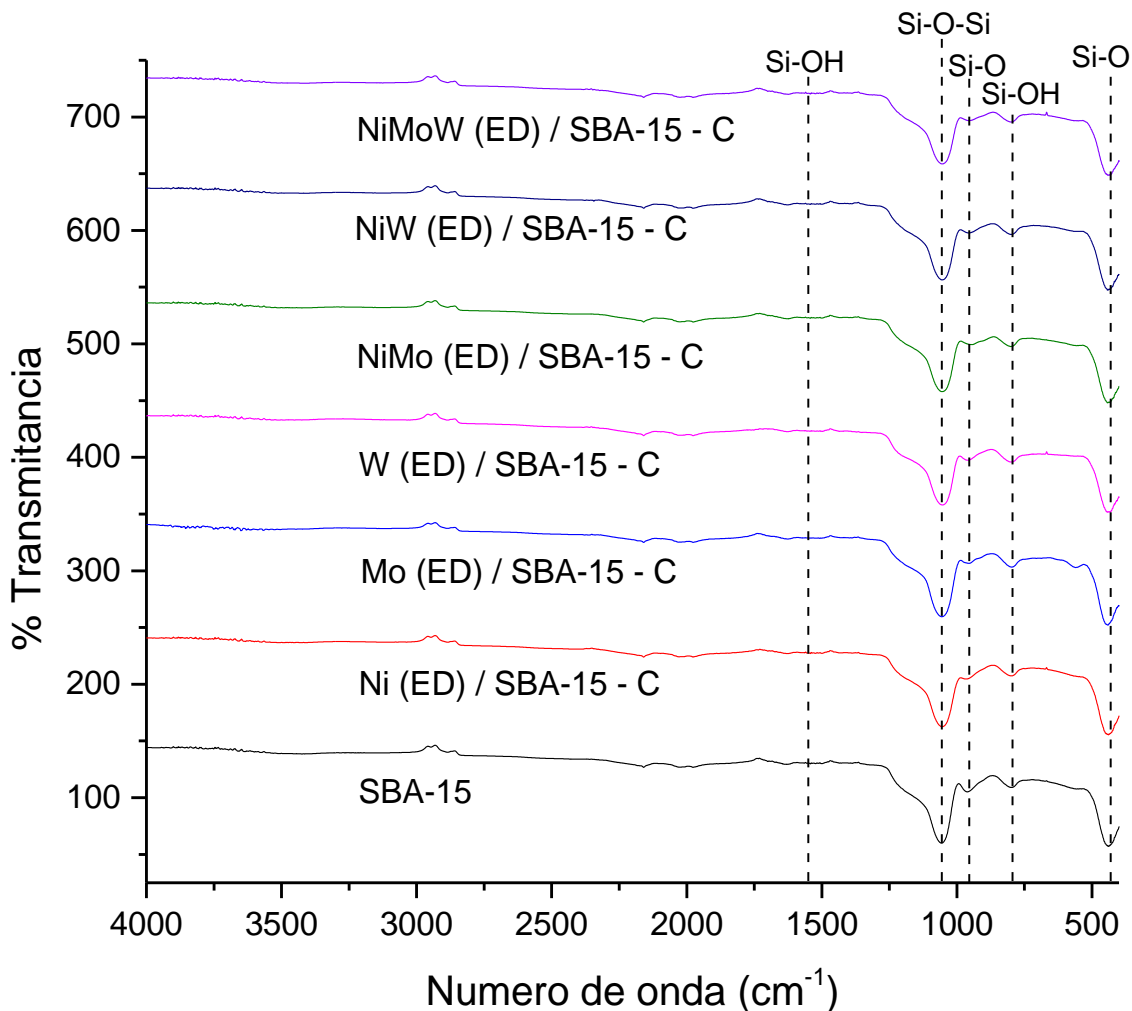


Figura 4.21. Espectro Infrarrojo de catalizadores calcinados (C) usando EDTA (ED) como agente quelante.

4.2.5. Absorción Atómica (AA)

En la tabla 4.8 se resumen los valores teóricos y reales del Ni, Mo y W de los catalizadores monometálicos. En todos los materiales se observó el porcentaje de metal que está debajo de lo esperado, teniendo una pérdida de cantidad de metal del 41% en Níquel (Ni), 35% en Molibdeno (Mo) y 23% de Tungsteno (W).

Tabla 4.8. Valores teóricos y reales del % de metal que está presente en los catalizadores monometálicos.

	% Ni		%Mo		% W	
	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico
Ni (AC) / SBA-15	2.54	4.37	-----	-----	-----	-----
Mo (AC) / SBA-15	-----	-----	6.71	10.26	-----	-----
W (AC) / SBA-15	-----	-----	-----	-----	16.00	19.67
Ni (ED) / SBA-15	2.43	4.37	-----	-----	-----	-----
Mo (ED) / SBA-15	-----	-----	6.50	10.26	-----	-----
W (ED) / SBA-15	-----	-----	-----	-----	13.49	19.67

En la tabla 4.9 se resumen los valores teóricos y reales de los catalizadores bimetalicos y trimetalicos, donde el porcentaje de metal está debajo de lo esperado, teniendo una pérdida del 40% en Níquel (Ni), 35% en Molibdeno (Mo) y 30% de Tungsteno (W) esto se puede deber al efecto del agente quelante o que no hubo una buena impregnación del metal sobre la superficie del soporte.

Tabla 4.9. Valores teóricos y reales del % de metal que está presente en los catalizadores bimetalicos y trimetalicos.

	% Ni		%Mo		% W	
	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico
NiMo (AC) / SBA-15	2.62	4.37	6.63	10.26	-----	-----
NiW (AC) / SBA-15	2.60	4.37	-----	-----	15.24	19.67
NiMoW (AC) / SBA-15	2.54	4.37	3.33	5.13	6.78	9.84
NiMo (ED) / SBA-15	2.38	4.37	6.08	10.26	-----	-----
NiW (ED) / SBA-15	2.47	4.37	-----	-----	14.88	19.67
NiMoW (ED) / SBA-15	2.66	4.37	3.52	5.13	6.79	9.84

En la tabla 4.10 se observa la relación molar real que tienen los catalizadores bimetalicos y trimetalicos los cuales está cercano al valor teórico 0.41. Al tener menor relación molar la actividad catalítica será menor pero se encuentra cerca de la relación molar deseada para los procesos de HDS que se quieren estudiar.

Tabla 4.10. Relaciones Molares reales y teóricos de los catalizadores.

	Relación Molar	
	Real	Teórico
NiMo (AC) / SBA-15	0.3925	0.41
NiW (AC) / SBA-15	0.3483	0.41
NiMoW (AC) / SBA-15	0.3768	0.41
NiMo (ED) / SBA-15	0.3902	0.41
NiW (ED) / SBA-15	0.3421	0.41
NiMoW (ED) / SBA-15	0.3810	0.41

4.2.6. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Visible (ERD Uv-Vis)

Los espectros de Reflectancia difusa de Uv-Visible (ERD Uv-Vis) de los catalizadores no calcinados (NC) y calcinados (C) fueron obtenidos en la región de 200-1100 nm. La espectroscopia permite confirmar la adsorción de las soluciones acuosas de nitrato de níquel, metatungstato de amonio y molibdato de amonio. Estos espectros son muy sensibles a la coordinación Ni, Mo y W, y su reemplazo de agua por otros ligantes (formación de complejos) para ser claramente distinguidos [72].

Las bandas de adsorción correspondientes a la carga de transferencia de las especies de óxido de molibdeno se observaron en la región de 200-400 nm, donde se examinan las posiciones de las bandas correspondientes a la simetría Mo tetraédrico (Td) a 260-280 nm y Mo octaédrico (Oh) a 300-320nm [74]. En la figura 4.22 se aprecia que todos los catalizadores monometálicos tanto calcinados y no calcinados tienen una banda ancha entre 200-400 nm, ésta corresponde a una simetría local de la especie Mo (IV) en su estado de coordinación y agregación. La banda fue debida a la carga de transferencia ligante-metal (LMTC) $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$.

El catalizador no calcinado Mo (ED) / SBA-15 - NC presenta dos bandas máximas a 264 y 307 nm. La primera banda fue asignada a la especie aislada de molibdeno coordinado tetraédrico Mo(Td) que también está presente en el catalizador Mo (AC) / SBA-15 - NC, mientras que la banda de 307 nm fue atribuida a la especie polimérica octaédrica Mo (Oh) lo cual existe una combinación de especies de

molibdeno en el catalizador no calcinado Mo (ED) / SBA-15-NC debido a la interacción del EDTA con el metal Mo^[54].

En los catalizadores calcinados existe solo la banda entre 200-400 nm característica de la especie Mo en estado octaédrico Mo (Oh), en 303 y 306 nm en los catalizadores Mo (AC) / SBA-15-C y Mo (ED) / SBA-15-C calcinados respectivamente [75].

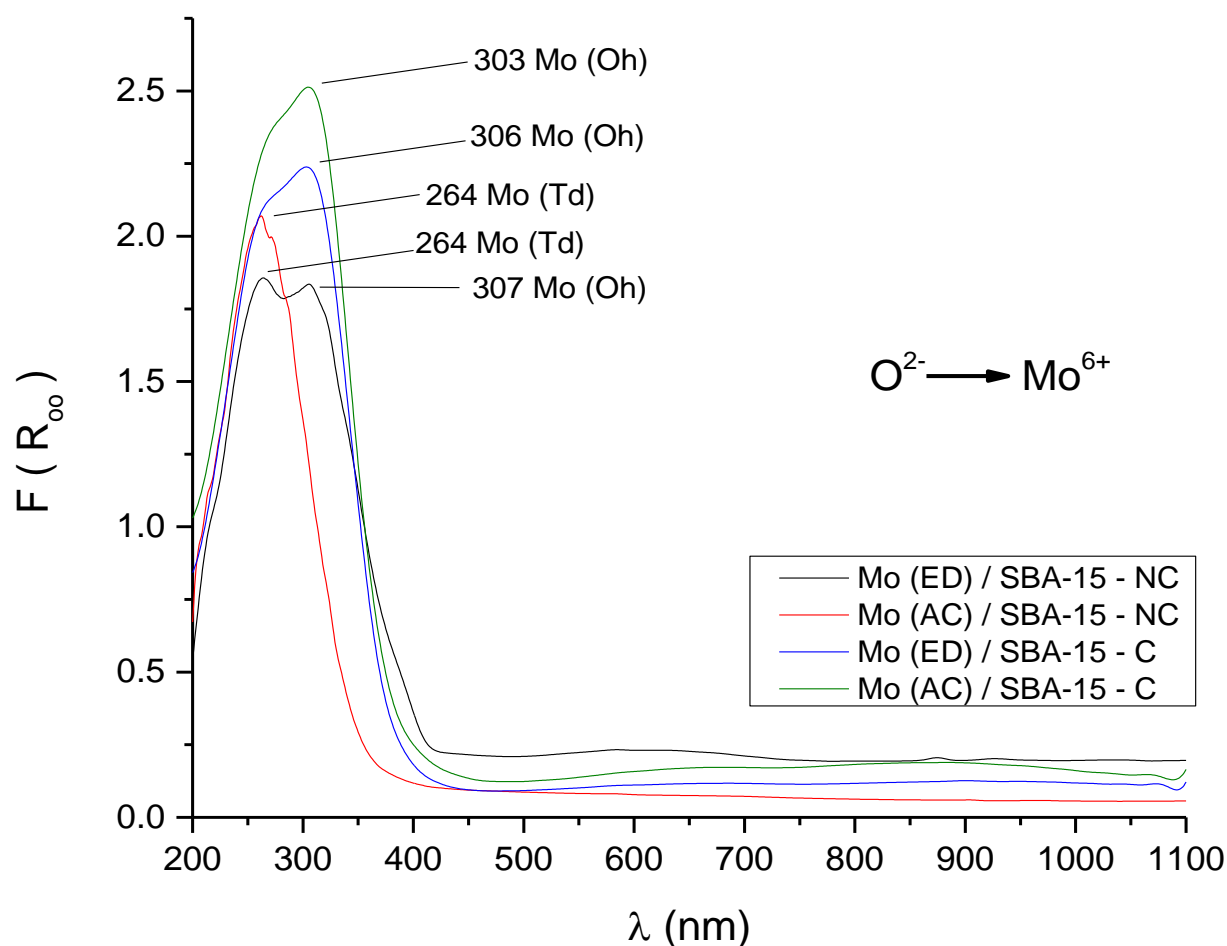


Figura 4.22. Espectro Uv-Vis de los catalizadores Mo / SBA-15 con diferentes agentes quelantes calcinados (C) y no calcinados (NC).

El níquel puede presentarse en complejos octaédricos, tetraédricos y cuadros de forma similar al Cu (II). En la región entre 300 y 1100 nm se puede determinar la

simetría local para los iones de níquel tanto en su forma tetraédrica como octaédrica [76]. Una simetría tetraédrica de Ni^{2+} puede estar asociada a una gran interacción Ni-soporte, en consecuencia estas especies de Ni^{2+} son difíciles de sulfurar y causan una disminución en la actividad.

En la figura 4.23 se presenta el espectro de los catalizadores no calcinados impregnados con níquel, en el cual el catalizador Ni (AC) / SBA-15-NC mostro bandas entre 375-398 nm y una amplia a 718 nm, la cual recae en las transiciones electrónicas d-d atribuidas a una especie octaédrica de níquel coordinada con agua $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Oh presentado por Iova y col [76].

La banda de adsorción alrededor de 200 nm estuvo presente en los catalizadores no calcinados Ni (AC) / SBA-15-NC y Ni (ED) / SBA-15-NC la cual se debe a la transición de nitratos y una coordinación de iones Ni^{2+} octaédrica. La formación de complejos Ni (II)-CA es común en catalizadores a pH=9 o básico que es consistente con la formación de un complejo Nicit_2^{4-} y con el hecho que el citrato es un ligante más fuerte que el agua [72].

La banda a 595nm en el catalizador Ni (ED) / SBA-15-NC se relaciona con la formación del complejo Ni(II)-EDTA la cual se atribuye a bandas a 580-600 nm a pH básico [77] que corresponde a la formación de iones de níquel con simetría tetraédrica $[\text{Ni}^{2+} 4\text{O}^{2-}]$. La banda ancha a 1012 nm confirmo el complejo níquel con el EDTA (Ni-EDTA) en el catalizador Ni(ED) / SBA-15-NC la cual aparece en catalizadores hidratados de complejos de níquel.

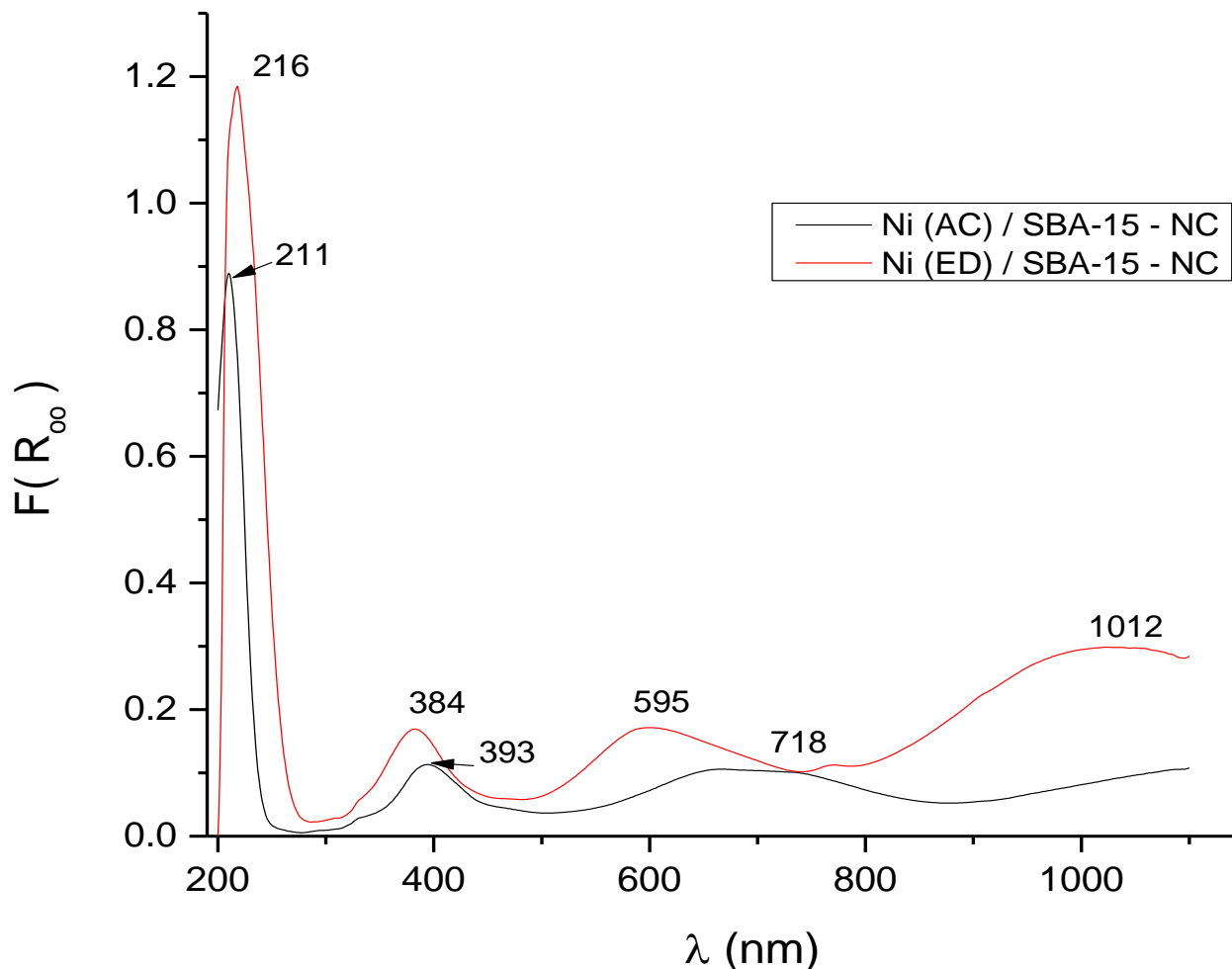


Figura 4.23. Espectro Uv-Vis de los catalizadores Ni / SBA-15 con diferentes agentes quelantes calcinados (C) y no calcinados (NC).

En los catalizadores W / SBA-15, las bandas entre 200-400 nm corresponden a las especies de óxido de tungsteno con simetría tetraédrica Td (260-280 nm) y simetría octaédrica Oh (300-320 nm). Todos los catalizadores tanto calcinados como no calcinados rondan en la región de 260-280nm que se ilustran en la figura 4.24, donde sus bandas con picos máximos fue característica de la carga de transferencia ligante-metal $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ indicando que las especies de W se encuentran en coordinación tetraédrica. El pico correspondiente a 296 nm del catalizador W (AC) / SBA-15-C puede tratarse de una espinela. Ésta se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígeno [78].

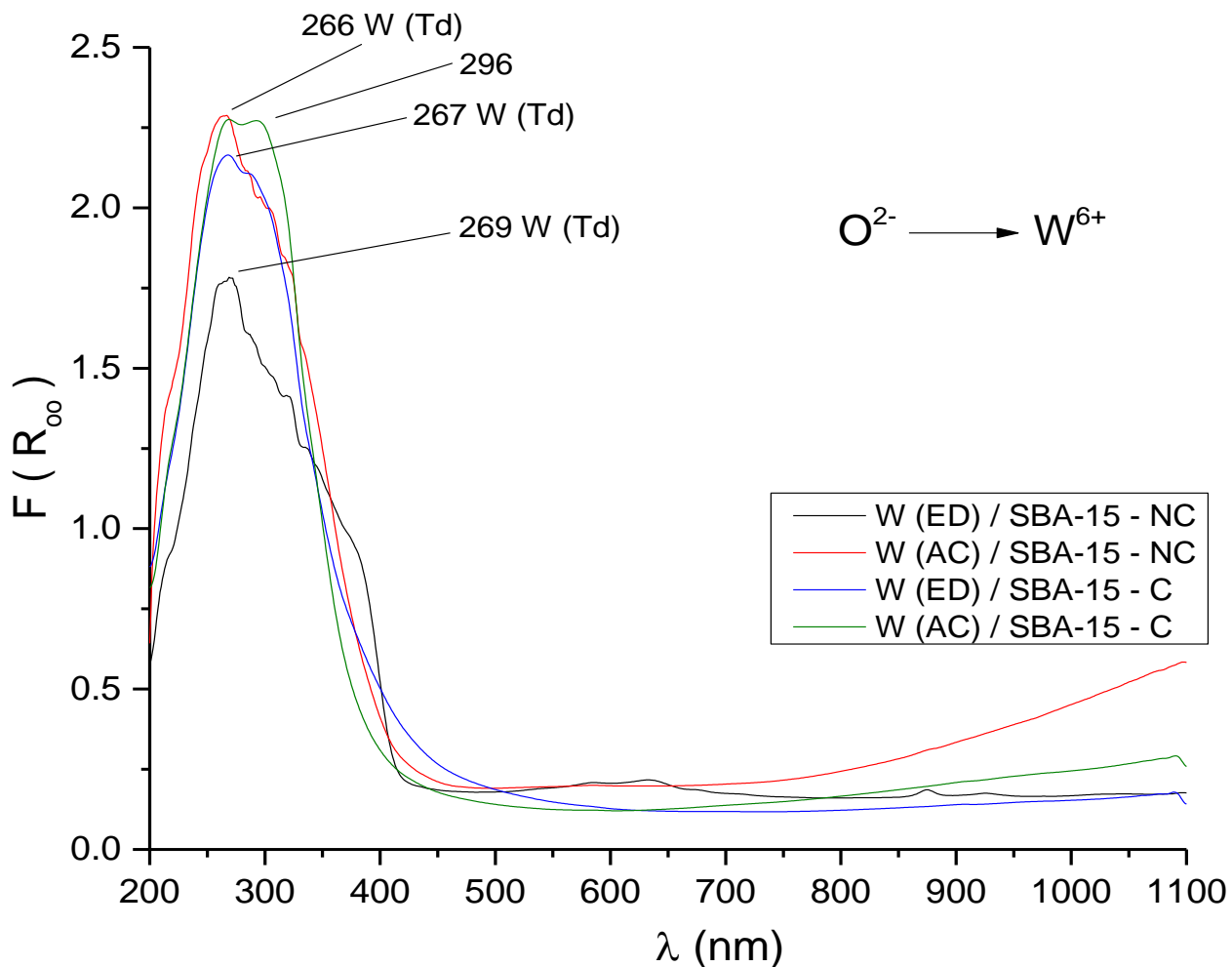


Figura 4.24. Espectro Uv-Vis de los catalizadores W / SBA-15 con diferentes agentes quelantes calcinados (C) y no calcinados (NC).

Los espectros de los catalizadores NiMo / SBA-15 no calcinados (NC) se representan en la figura 4.25 donde se observó que existen bandas entre la región de 200-400 nm. Estas bandas denotan la presencia de especies de Mo tetraédrico y octaédrico las cuales corresponden a carga de transferencia ligante-metal (LMTC) $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$. Las bandas de especies de NiMo / SBA-15-NC, NiMo (AC) / SBA-15-NC y NiMo (ED) / SBA-15-NC encontradas son de coordinación tetraédrica Mo (Td) debido a que esta se presenta en la región de 230-260 nm, con bandas representativas a 266, 260, 250 nm respectivamente.

La banda a 319 nm en el catalizador NiMo (ED) / SBA-15-NC es característico de especies de aglomerados poliméricas octaédricos coordinados, debido a que la banda de adsorción comúnmente se encuentra entre 300-320 nm.

Se amplía el intervalo de 350-1100 nm para observar la simetría local de los iones de níquel presentes en los catalizadores no calcinados. Es conocido que los catalizadores hidratados (no calcinados), los cationes de Ni^{2+} están presentes en complejos de especies de níquel octaédrico $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ localizadas en una interacción electrostática con la estructura del soporte [79].

El catalizador NiMo (AC) / SBA-15-NC presento bandas máximas a 665 y 722 nm que se interpretan como un complejo de níquel. Esto fue resultado de la interacción entre el Ni y el ácido cítrico dando una especie de níquel octaédrico coordinada con agua [80]. De igual manera, la banda a 399nm se interpreta como una banda representativa de Ni^{2+} Oh coordinada con agua $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ [76] la cual aparece en intervalos de 390-409nm y 650-730nm en catalizadores hidratados debido a la transición permitida de $T_{1g}(P) \leftarrow A_{2g}(F)$.

En el catalizador NiMo (ED) / SBA-15-NC se exhibe la banda a 595 nm correspondiente al complejo níquel con el EDTA la cual aparece en la región de 590-650nm [77], representando una especie de níquel tetraédrica ($Ni^{2+} 4O^{2-}$) correspondiente a la transición $T_{1P} \leftarrow T_1(F)$ y la banda a 771 nm a menor intensidad que simboliza una especie de níquel con simetría local octaédrica $Ni^{2+} 6O^{2-}$ reportada por Lepetit y col [79]. Mientras que la banda a 1013 nm se muestra de igual manera en el catalizador Ni (ED) / SBA-15-NC la cual representa un complejo de níquel con el EDTA (Ni-EDTA).

Entre tanto el catalizador NiMo / SBA-15-NC sin ningún agente quelante mostro bandas máximas a 722 y 787 nm que se interpretan como una especie de níquel con simetría local octaédrica que aparece entre 705-757 nm [79] correspondiente a la transición $T_{1g}(F) \leftarrow A_{2g}(F)$. Las especies de níquel octaédrico son deseadas más que

las tetraédricas, debido a que estas pueden ser fácilmente sulfuradas que las tetraédricas y mejoran la actividad catalítica.

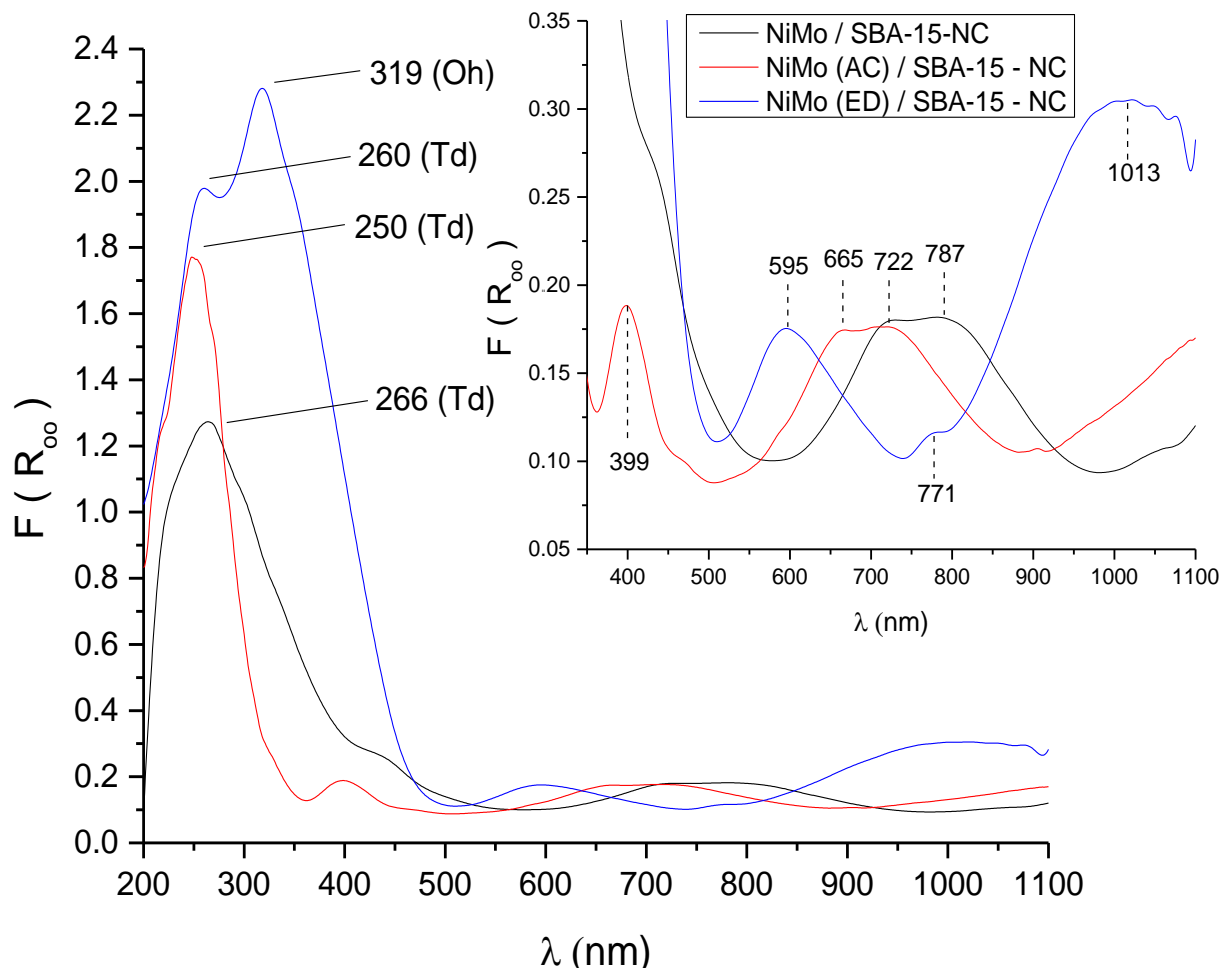


Figura 4.25. Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiMo / SBA-15 con diferentes agentes quelantes y sin agente quelante no calcinados (NC).

Los catalizadores calcinados (C) NiMo / SBA-15 con y sin agente quelante se perciben en la figura 4.26, donde se aprecia en los catalizadores NiMo (AC) / SBA-15-C y NiMo (ED) / SBA-15-C bandas en el intervalo 230-260 nm que son resultado de la carga de transferencia ligante-metal (LMTc) $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ en simetría tetraédrica.

El catalizador NiMo / SBA-15-C sin agente quelante muestra dos bandas a 267 y 307 nm, las cuales tienden más a ser especies de molibdeno en simetría local

octaédrica. Esto quiere decir que en los catalizadores con agente quelante aumenta la interacción entre el metal y el soporte que es provocado por una aglomeración de metal molibdeno resultando en especies tetraédricas.

Se amplía el espectro en un intervalo de 350-1100 nm para localizar la simetría local de las especies de níquel^[72]. En el catalizador NiMo / SBA-15-C sin agente quelante se observó una banda definida a 724 nm que simboliza especies de níquel con simetría local octaédrica ^[79]. Mientras que en el catalizador NiMo (AC) / SBA-15-C se presentó una banda a 416 nm y otra amplia a 747 nm las cuales se interpretan como especies de níquel en simetría local octaédrica, ambas bandas son debido a la coordinación de níquel con agua $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que aparece entre los intervalos de 390-409 nm y 650-730 nm^[76].

El catalizador NiMo (ED) / SBA-15-C solo presenta una banda a 722 nm producto de una simetría local de níquel octaédrico. Como resultado se observó que la interacción entre el molibdeno y el níquel es más fácil lo cual indica que la calcinación ayuda a la formación de más especies octaédricas de níquel en comparación de los catalizadores no calcinados ^[81].

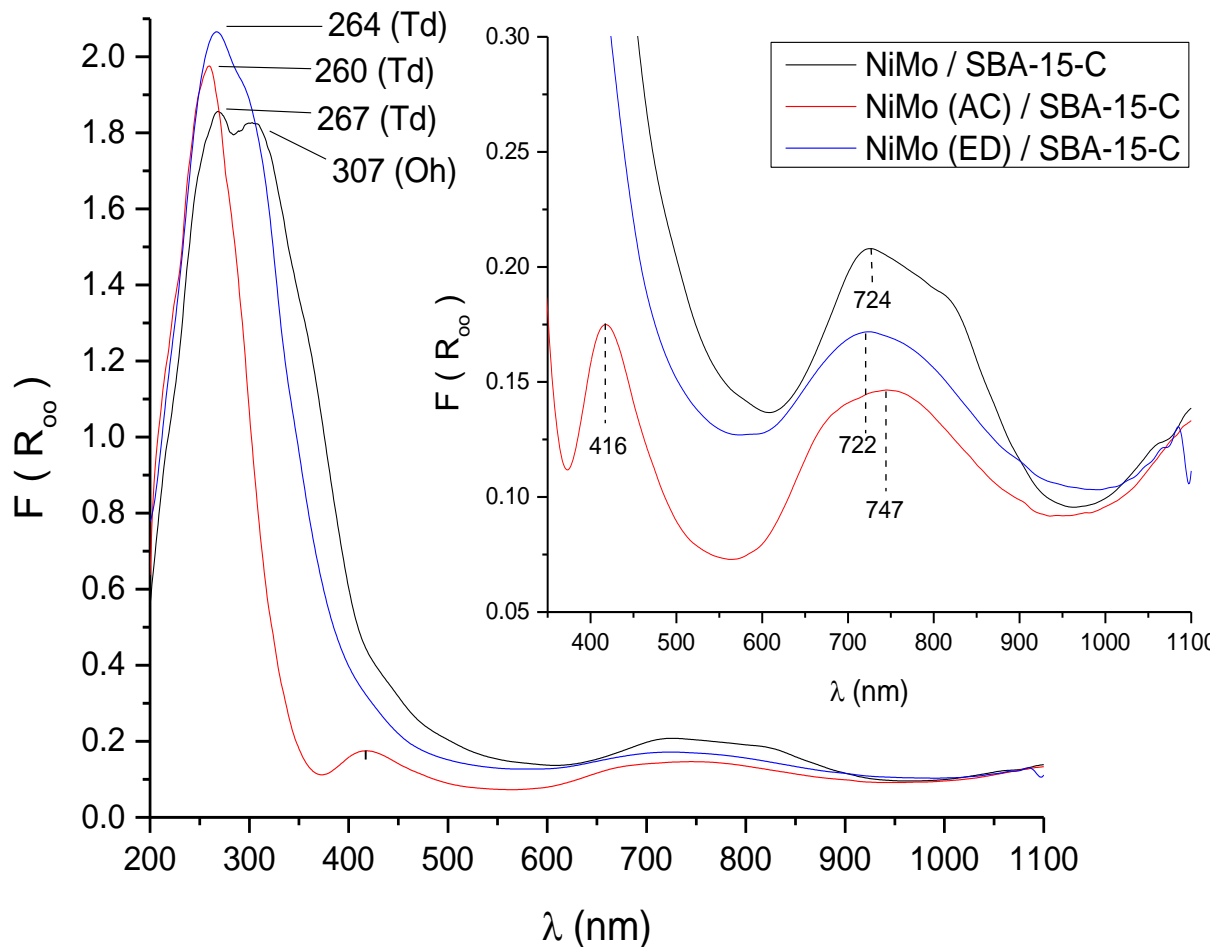


Figura 4.26. Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiMo / SBA-15 con diferentes agentes quelantes y sin agente quelante calcinados (C).

En la figura 4.27 se ilustran los espectros de los catalizadores no calcinados NiW / SBA-15 con y sin agente quelante. En el intervalo 200-400 nm se observo bandas de adsorción resultado de la transferencia de carga ligante-metal (LMTC) $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ [73].

Los catalizadores NiW (AC) / SBA-15-NC y NiW (ED) / SBA-15-NC muestran bandas de absorción a 267 nm que es resultado de especies de tungsteno con simetría local octaédrica mientras que el catalizador NiW / SBA-15-NC sin agente quelante revela dos bandas una a 260 nm y otra a 360 nm las cuales son consecuencia de especies de tungsteno de simetría local octaédrica y tetraédrica respectivamente.

Como efecto de la incorporación de agentes quelantes se definen las especies de tungsteno en simetría octaédrica.

Se amplió el intervalo de 350-1100 nm para verificar la simetría local de las especies de níquel en los catalizadores NiW-NC. En el catalizador NiW (AC) / SBA-15-NC se examinan bandas de absorción a 388 nm y 662-727 nm que son el resultado de las especies de níquel octaédrica coordinada con agua $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que se presenta en el intervalo de 390-409nm y 650-730nm^[76].

En el catalizador NiW (ED) / SBA-15-NC exhibe dos bandas, una banda a 1029 nm característica del complejo de níquel con EDTA (Ni-EDTA) y otra banda a 597 nm más definida la cual se atribuye a iones de níquel con simetría tetraédrica $[\text{Ni}^{2+} 4\text{O}^{2-}]$ la cual aparece entre 590-650nm descrita por Sheffer y col ^[80]. De igual manera el catalizador NiW / SBA-15-NC sin agente quelante expone una banda a 616 nm que se atribuye a la misma banda que el catalizador NiW (ED) / SBA-15-NC.

Se muestra que la adición del ácido cítrico mejora la aparición de especies de níquel con simetría octaédrica en el catalizador NiW.

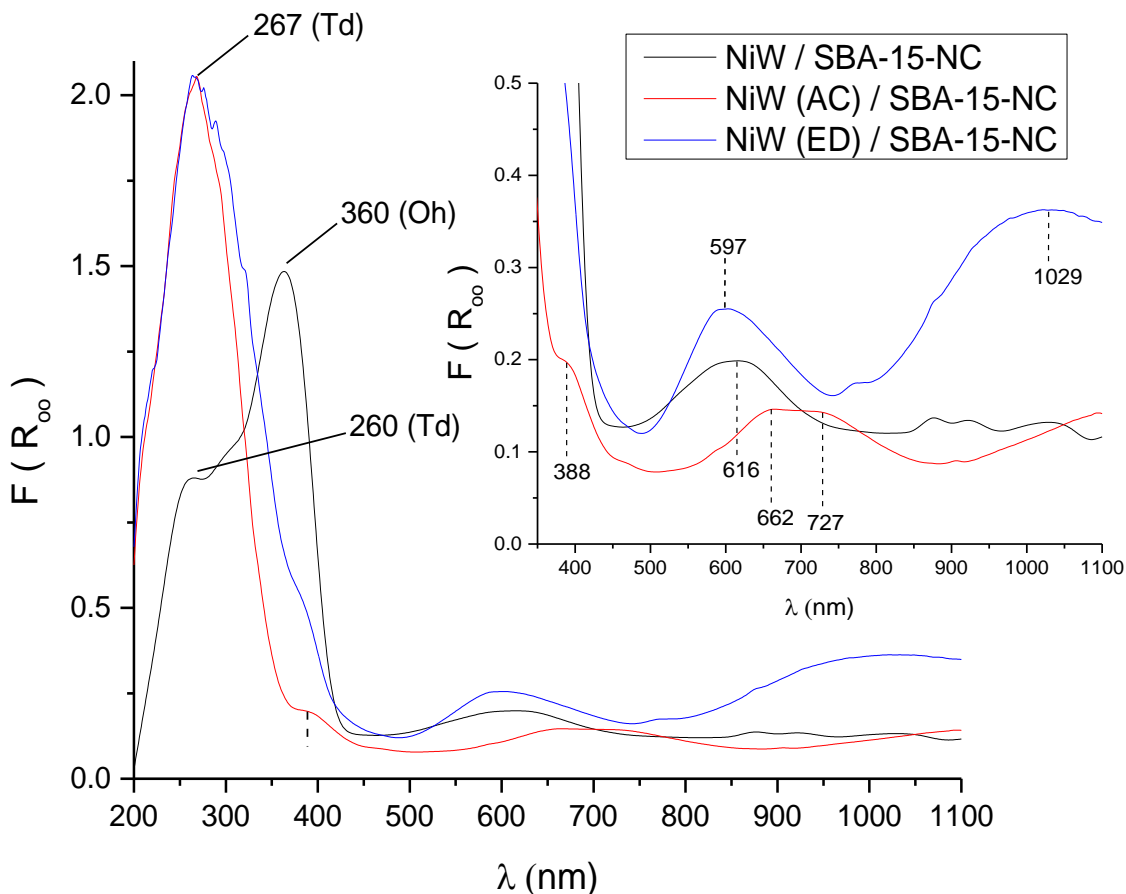


Figura 4.27. Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiW / SBA-15 con diferentes agentes quelantes y sin agente quelante no calcinados (NC).

En la figura 4.28, se presentan los espectros de los catalizadores NiW / SBA-15 calcinados con y sin agente quelante. Una banda de absorción a 200-400 nm consecuencia de la carga de transferencia ligante-metal $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$.

En donde los catalizadores NiW (ED) / SBA-15-C, NiW (AC) / SBA-15-C y NiW / SBA-15-C muestran bandas a 256, 267 y 258 nm, respectivamente que se localizan en el intervalo 230-260 nm que resulta de la aparición de especies de tungsteno con simetría tetraédrica. Se observa que las especies de tungsteno en simetría tetraédrica siguen apareciendo después de la calcinación esto puede deberse a la interacción entre el metal y el soporte.

Se analiza el intervalo de 350-1100 nm para localizar la simetría local de las especies de níquel. En el catalizador NiW (ED) / SBA-15-C se aprecia una banda a 411 nm y otra más amplia a 722-749 nm^[79], ambas son causadas por la presencia de especies de níquel con simetría octaédrica. La primera se debe a la especie de níquel coordinado con agua $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, la banda más ancha a pesar de ser especie de níquel octaédrica $[\text{Ni}^{2+} 6\text{O}^{2-}]$ ^[81] no tiene un pico máximo por lo que la especie no está bien definida.

El catalizador NiW (AC) / SBA-15-C tiene un pico máximo a 727 nm correspondiente a la especie de níquel con simetría octaédrica $[\text{Ni}^{2+} 6\text{O}^{2-}]$, mientras que el catalizador NiW / SBA-15-C sin agente quelante muestra un pico máximo a la misma intensidad (727nm). Ésta banda es asociada a una fuerte interacción entre el Ni-W^[81].

Por lo cual se concluye que el ácido cítrico es más favorable a crear especies de níquel con simetría octaédrica bien definidas que los catalizadores preparados con EDTA y sin agente quelante.

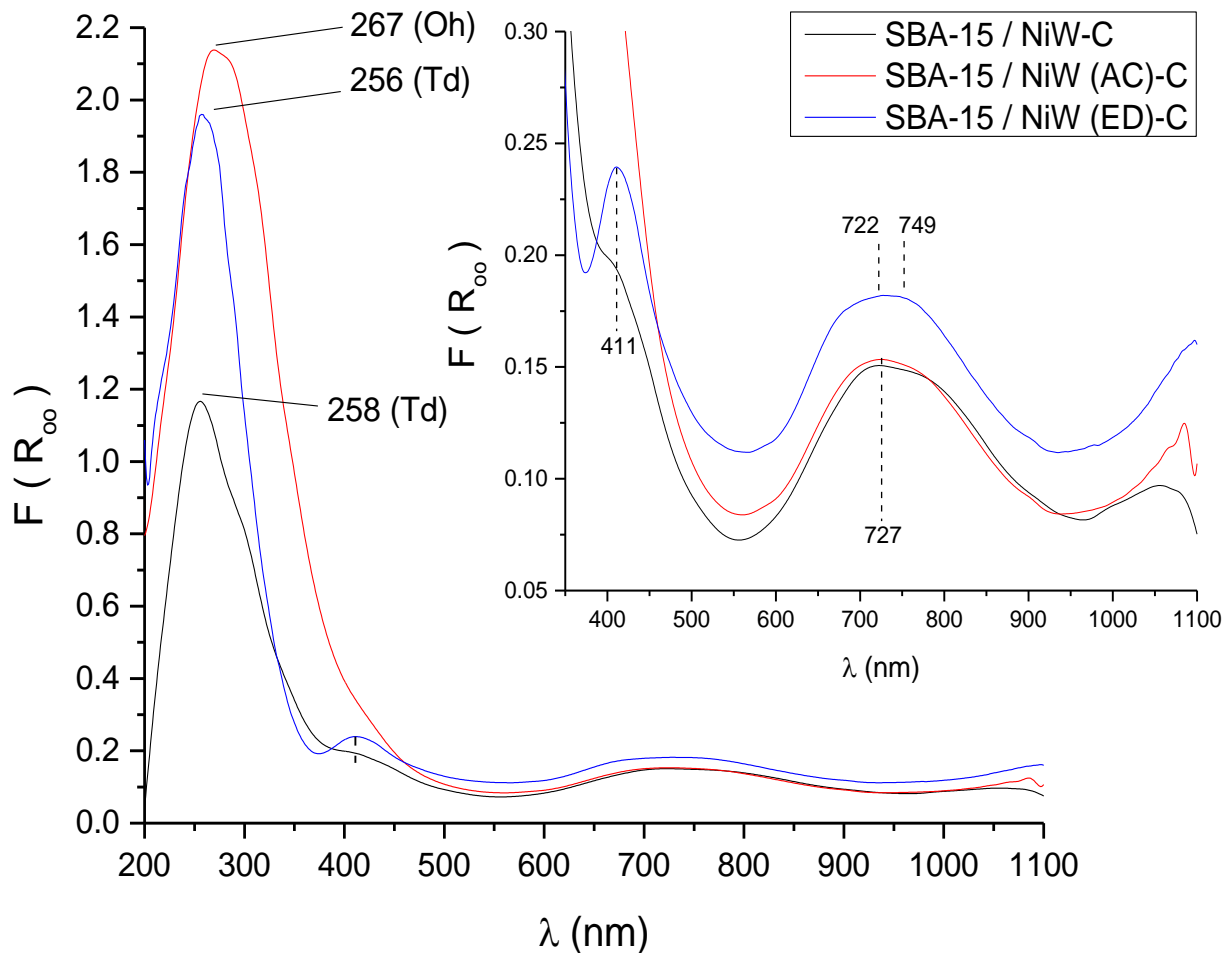


Figura 4.28. Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiW / SBA-15 con diferentes agentes quelantes y sin agente quelante calcinados (C).

En los catalizadores trimetálicos se percibe una mezcla de especies de óxidos de Mo y W en diferentes estados de coordinación entre 200-400nm por lo cual se enfocó en el intervalo de 400-1100nm [73].

En la figura 4.29 se muestra los espectros de los catalizadores trimetálicos no calcinados. En el catalizador NiMoW (AC) / SBA-15-NC se aprecian dos bandas ambas de especies de níquel octaédrica coordinada con agua $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que se presenta a 397 nm y 661-732 nm propuesto por Iova y Col [76]., para catalizadores hidratados. El catalizador NiMoW (ED) / SBA-15 muestra dos bandas una amplia a 583-624 nm y otra a 876 nm, ambas son causadas por iones de níquel con simetría tetraédrica $[\text{Ni}^{2+}$

4O²⁻] reportadas por Guevara-Lara y col ^[81]., lo cual es provocado por la débil interacción entre el metal y el soporte resultando una aglomeración de metales que disminuirá la actividad catalítica.

Mientras que en el catalizador NiMoW / SBA-15-NC sin agente quelante se presenta un pico definido a 693 nm que es resultado de una especie de níquel tetraédrica [Ni²⁺ 4O²⁻] ^[80]. Esto concluye que la incorporación de agentes quelantes al catalizador trimetálico sin calcinar no beneficia a la formación de especies octaédricas bien definidas lo cual ocasionará una disminución en la actividad catalítica.

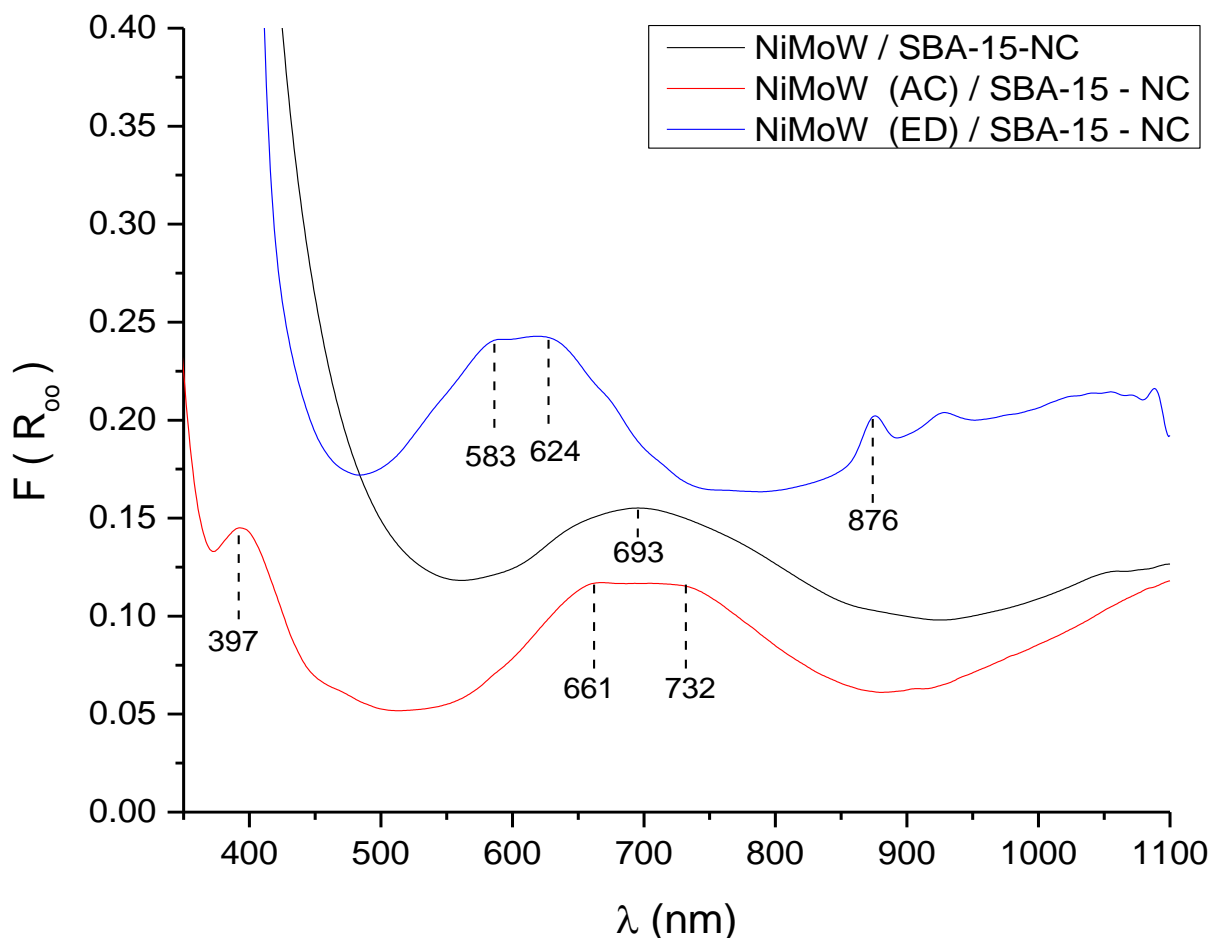


Figura 4.29. Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiMoW / SBA-15 con diferentes agentes quelantes y sin agente quelante no calcinados (NC).

Las bandas de los catalizadores trimetálicos calcinados fueron estudiadas, las cuales se muestran en la figura 4.30. Las bandas a 735-779, 743 y 727 nm en los catalizadores NiMoW / SBA-15-C, NiMoW (ED) / SBA-15-C y NiMoW (AC) / SBA-15-C respectivamente son indicativo que los iones Ni^{2+} están en una simetría octaédrica $[\text{Ni}^{2+} 6\text{O}^{2-}]$. Estas partículas están asociadas a una interacción cercana de Ni-Mo. La interacción entre especies Ni, Mo y W es más importante que entre Ni-soporte [73, 82, 83].

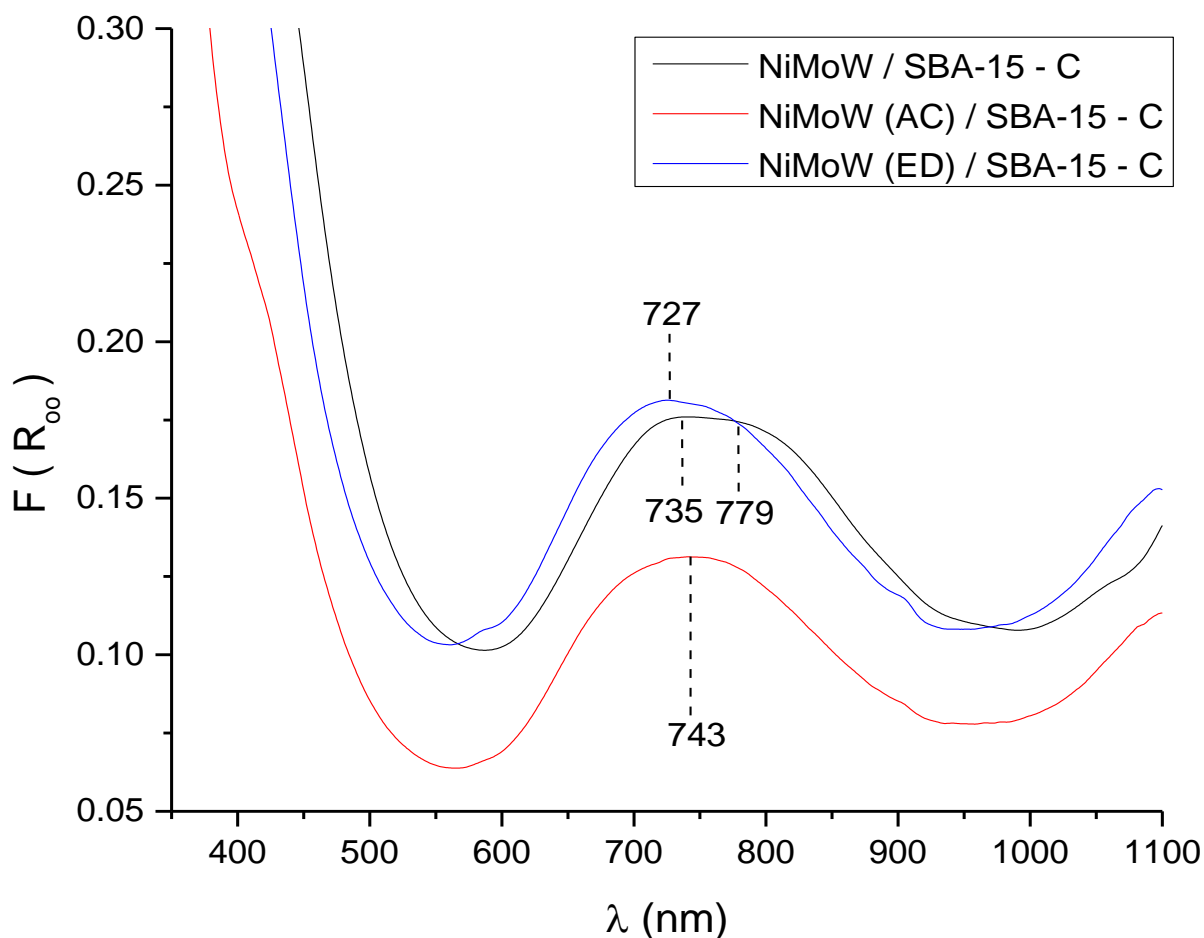


Figura 4.30. Espectro Uv-Vis de los catalizadores NiMoW / SBA-15 con diferentes agentes quelantes y sin agente quelante calcinados (C).

En la tabla 4.11 se describen los principales resultados de Uv-Visible en catalizadores bimetalicos y trimetalicos donde se aprecia que después del paso de la calcinación en los catalizadores hubo un ordenamiento de los iones de níquel Ni^{2+} que sugieren una transformación de la simetría de tetraédrica a octaédrica [84].

Tabla 4.11. Principales resultados de Uv-Visible.

Catalizadores	Simetría (Ni)
Catalizadores no calcinados (NC)	
NiMo / SBA-15	$Ni^{2+} 6O^{2-} Oh$
NiMo (AC) / SBA-15	$[Ni(H_2O)_6]^{+2} Oh$
NiMo (ED) / SBA-15	$Ni^{2+} 4O^{2-} Td$
NiW / SBA-15	$Ni^{2+} 4O^{2-} Td$
NiW (ED) / SBA-15	$Ni^{2+} 4O^{2-} Td$
NiW (AC) / SBA-15	$Ni(H_2O)_6]^{+2} Oh$
NiMoW / SBA-15	$Ni^{2+} 4O^{2-} Td$
NiMoW (AC) / SBA-15	$Ni(H_2O)_6]^{+2} Oh$
NiMoW (ED) / SBA-15	$Ni^{2+} 4O^{2-} Td$
Catalizadores calcinados (C)	
NiMo / SBA-15	$Ni^{2+} 6O^{2-} Oh$
NiMo (AC) / SBA-15	$[Ni(H_2O)_6]^{+2} Oh$
NiMo (ED) / SBA-15	$Ni^{2+} 6O^{2-} Oh$
NiW / SBA-15	$Ni^{2+} 6O^{2-} Oh$
NiW (ED) / SBA-15	$[Ni(H_2O)_6]^{+2} Oh$
NiW (AC) / SBA-15	$Ni^{2+} 6O^{2-} Oh$
NiMoW / SBA-15	$Ni^{2+} 6O^{2-} Oh$
NiMoW (AC) / SBA-15	$Ni^{2+} 6O^{2-} Oh$
NiMoW (ED) / SBA-15	$Ni^{2+} 6O^{2-} Oh$

4.2.7. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se realizaron a los catalizadores calcinados (C), esto con el fin de conocer la naturaleza de las fases de óxidos presentes sobre el soporte. Se estudian en la figura 4.31 los espectros de los catalizadores Mo (ED) / SBA-15 y Mo (AC) / SBA-15 donde se observan vibraciones localizadas a 274 y 817-863 cm^{-1} correspondientes al modo de deformación Mo-O-Mo y el modo de estiramiento Mo-O-Mo respectivamente^[85].

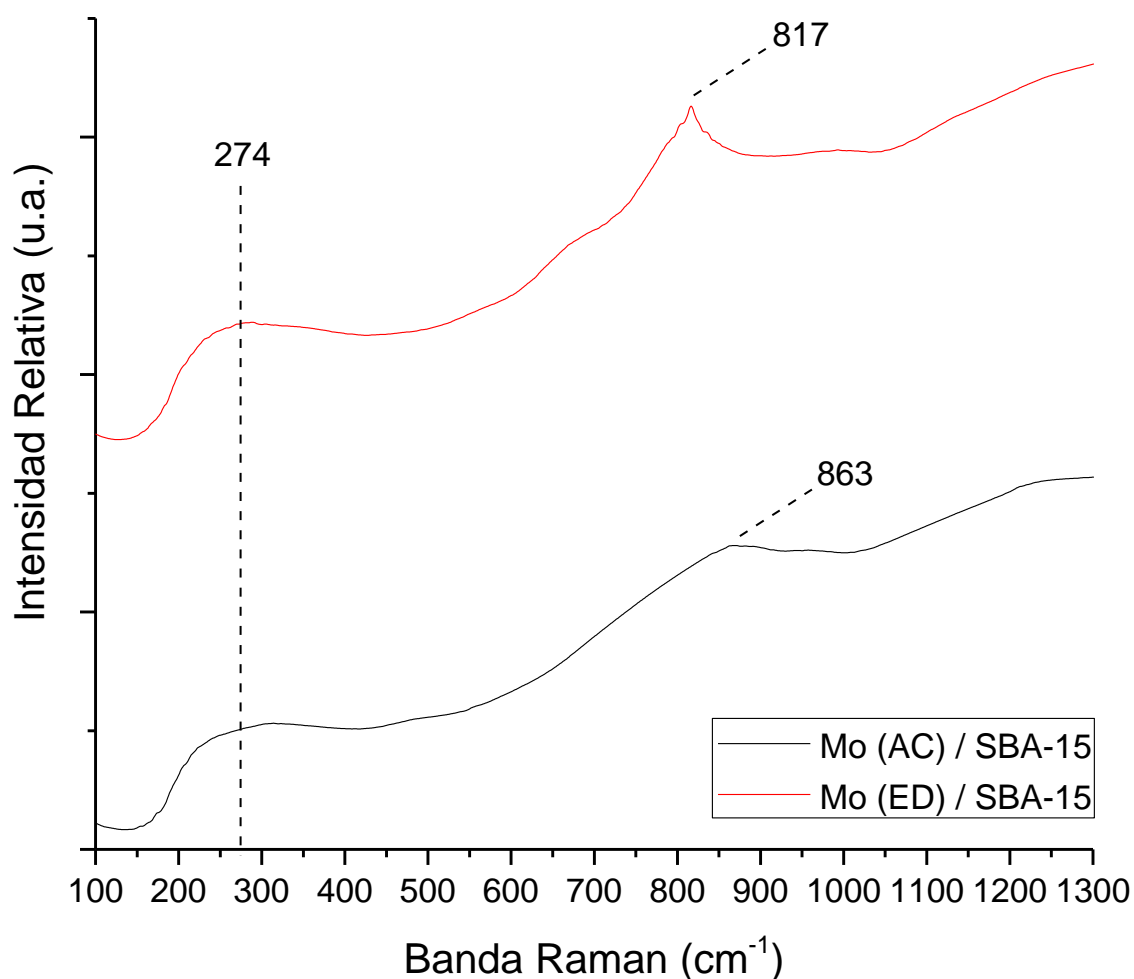


Figura 4.31. Espectro Raman de catalizadores Mo / SBA-15 con diferentes agentes quelantes.

Los espectros de los catalizadores W (AC) / SBA-15 y W (ED) / SBA-15 se muestran en la figura 4.32. La banda característica del soporte SBA-15 se encuentra en 407 cm^{-1} y las especies de monotungstato están ubicada en 233 cm^{-1} y 243 cm^{-1} en los catalizadores W (ED) / SBA-15 y W (AC) / SBA-15, respectivamente. La banda a 948 cm^{-1} fue atribuida a las vibraciones de estiramiento simétrico de la cadena $\text{W}=\text{O}$ de coordinación tetraédrica de la especie óxido WO_4^{2-} [86].

Mientras que la banda a 966 cm^{-1} es atribuida al estiramiento asimétrico vibracional de las especies dioxo $\text{W}(\text{=O})_2$ en el catalizador W (ED) / SBA-15. La presencia de las bandas a 809 y 747 cm^{-1} se asigna a WO_3 lo cual indica que las especies de tungsteno no están bien dispersas sobre el soporte.

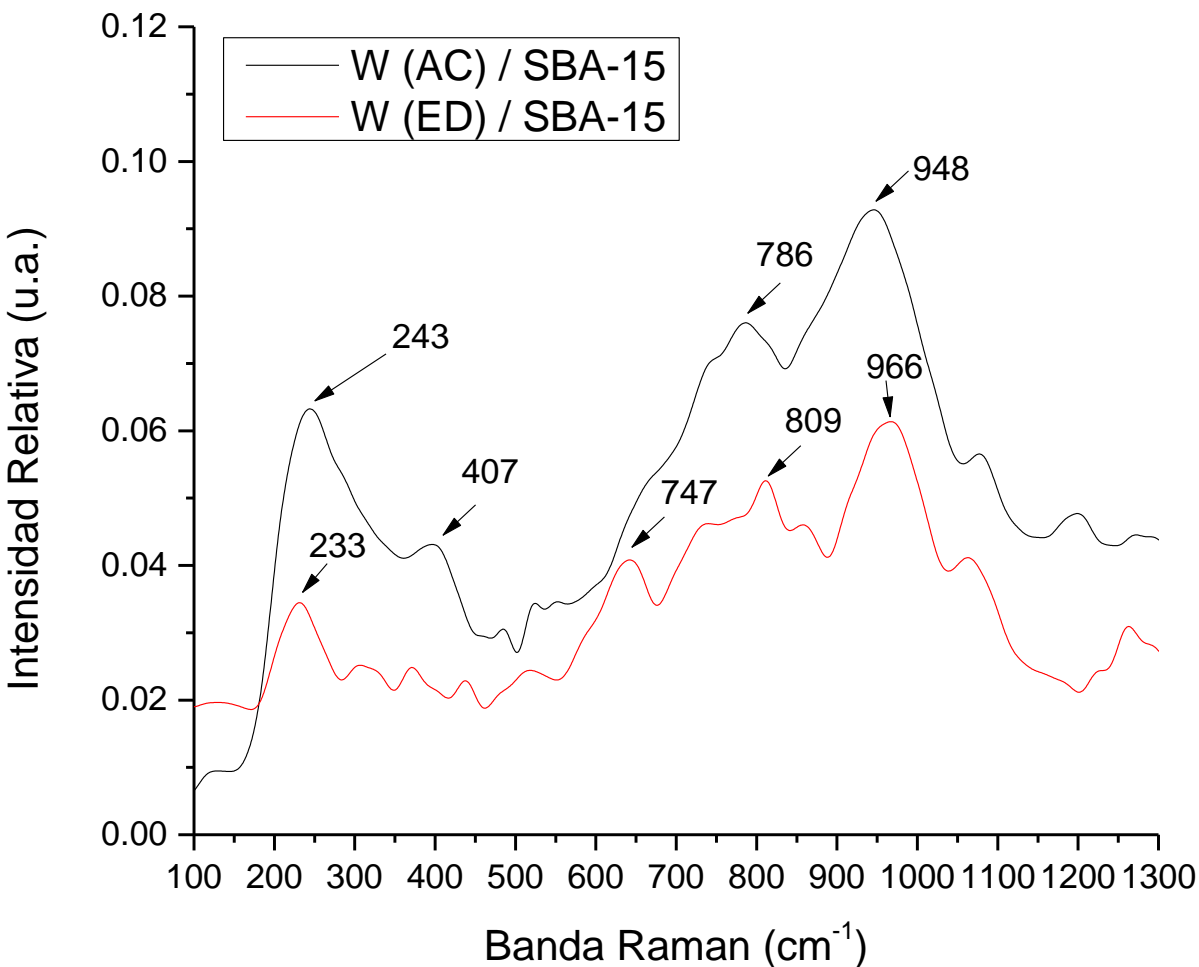


Figura 4.32. Espectro Raman de catalizadores W / SBA-15 con diferentes agentes quelantes.

Los espectros de los catalizadores NiMo / SBA-15, NiMo (ED) / SBA-15 y NiMo (AC) / SBA-15 se presentan en la figura 4.33. En el catalizador NiMo (ED) / SBA-15 presento bandas a 955, 819, 657, 346 cm^{-1} . La banda a 955 cm^{-1} puede ser descrita como largos grupos de polimolibdato tales como $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Las bandas relacionadas a 819 y 946 cm^{-1} (banda más intensa) son indicativos de presencia de alta dispersión de especies Mo^{6+} . Estas bandas están en la región de estiramiento terminal de simetría y asimetría Mo=O de especies polimolibdato [81].

En el catalizador NiMo (AC) / SBA-15 se muestra una banda amplia a 946 cm^{-1} correspondiente a especies de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ que aparecen en el intervalo de 946-951 cm^{-1} . La banda a 831 cm^{-1} muestra el estiramiento Mo-O-Mo de la especie de molibdato octaédrico descrito por La Parola y col [73, 87]. En el catalizador NiMo / SBA-15 sin agente quelante mostro bandas a 962, 824 y 711 cm^{-1} lo cual representa cristales de MoO_3 , esto demuestra una mala dispersión de óxido de Mo en el catalizador [88]. Las bandas alrededor de 310-380 cm^{-1} son los modos correspondientes al estiramiento de deformación del enlace terminal Mo=O.

En todos los catalizadores aparecen bandas a 1033, 1050 y 1098 cm^{-1} lo que exhibe la presencia de iones de nitrato que surgen del nitrato de níquel que no fueron removidos, en el catalizador NiMo (ED) / SBA-15 se ve con mayor presencia lo que pueda causar baja actividad en los procesos HDS.

La banda característica del SBA-15 se muestra a 432 y 484 cm^{-1} en el catalizador NiMo (ED) / SBA-15, 490 cm^{-1} en NiMo (AC) / SBA-15 y 453 cm^{-1} en NiMo / SBA-15, la banda a 432 y 453 cm^{-1} , fue atribuida a la cadena de sílice, mientras que las bandas a 484 y 490 cm^{-1} representan a anillos tetrasilano mostrando un modo de estiramiento Si-O-Si reportado por Thieleman y col [89].

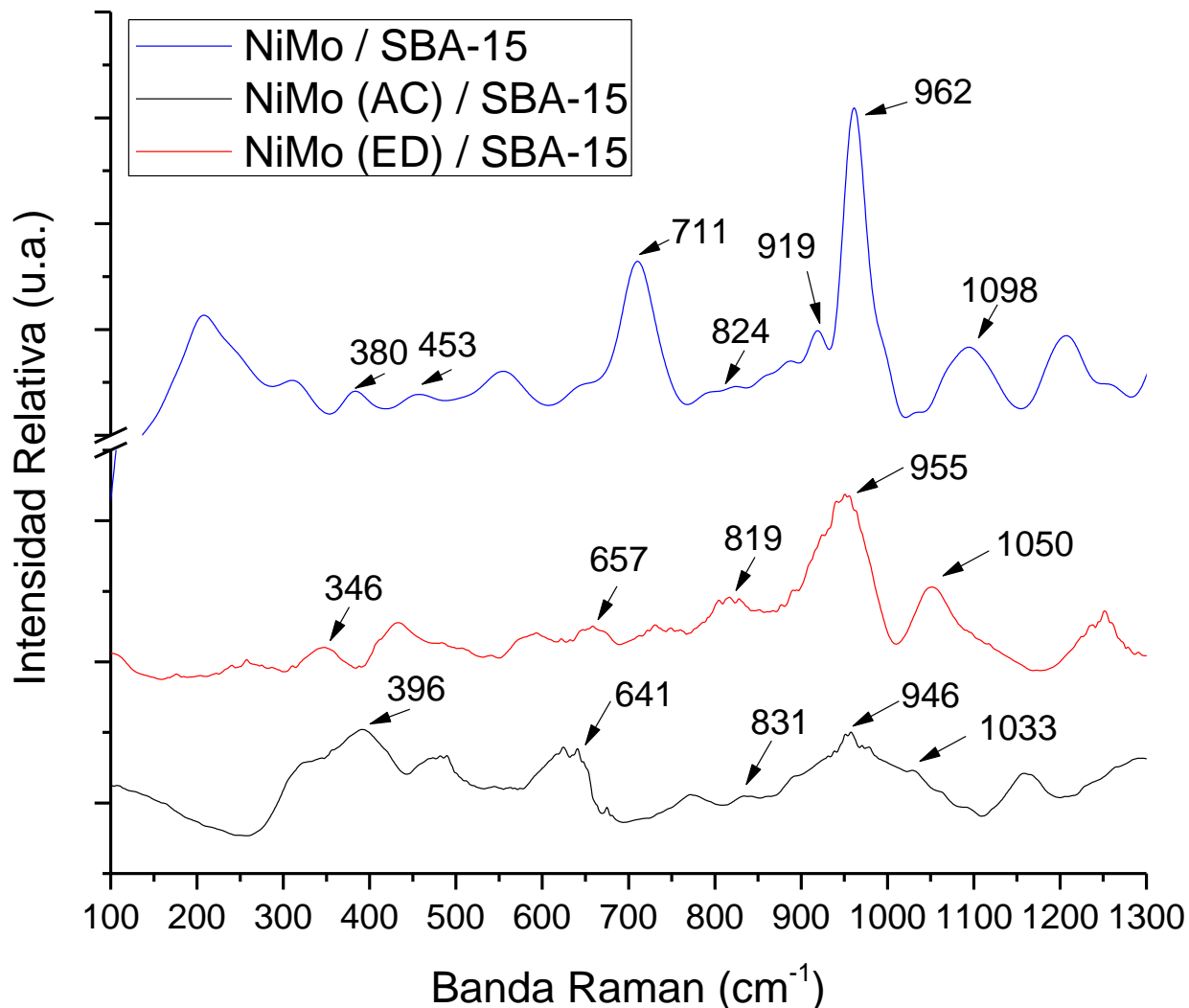


Figura 4.33. Espectros Raman de los catalizadores NiMo / SBA-15 (con y sin agente quelante)

Los espectros de los catalizadores NiW (AC) / SBA-15, NiW (ED) / SBA-15 y NiW / SBA-15 son ilustrados en la figura 4.34. En el catalizador NiW (AC) / SBA-15 se analiza un pico mayor a 952 cm⁻¹. La intensidad de la banda principal fue evidencia de la vibración de estiramiento simétrico W=O de la especie W₇O₂₄⁶⁻ teniendo W en la coordinación octaédrica, la señal a 943 cm⁻¹ puede ser debido a la vibración de estiramiento simétrico de enlaces W=O de la coordinación tetraédrica de especies de óxido de Tungsteno (WO₄²⁻).

La banda a 760 cm^{-1} ($730\text{-}740\text{ cm}^{-1}$) se relaciona a la vibración asimétrica del modo de estiramiento O-W-O, mientras que la banda aproximada a 531 cm^{-1} es asignada a los vínculos W-O-W encontradas en grupos de politungstatos solvatados.

En el catalizador NiW (ED) / SBA-15 se aprecia bandas amplias a 954, 923 y 688 cm^{-1} que son bandas relacionadas a la especie de $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [90]. La banda a 954 cm^{-1} están relacionadas a las especies de W, la banda pequeña a 923 cm^{-1} es atribuido a las vibraciones de estiramiento simétrico de la cadena W=O de coordinación tetraédrica de la especie oxido WO_4^{2-} [86].

En el catalizador NiW / SBA-15 sin agente quelante muestra bandas a 959, 820, 745, 520 cm^{-1} . La banda a 959 cm^{-1} ($924\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) asociada con pequeñas bandas a 745 y 820 cm^{-1} fueron relacionada a especies de tungsteno en simetría tetraédrica distorsionada por mutuas interacciones [91]. La principal banda alrededor de 959 cm^{-1} fue asignada a la vibración W=O de especies WO_4^{2-} descrita por Huirache-Acuña y col[86]. La presencia de especies WO_4^{2-} no es deseada debido a que representa una pobre dispersión lo que produce una baja actividad catalítica. La banda a 745 cm^{-1} corresponde a una banda débil de la vibración de modo de estiramiento O-W-O mientras que la banda aproximada a 520 cm^{-1} fue asignada a los vínculos W-O-W.

Las bandas en los catalizadores entre $1040\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ confirman la presencia de iones de nitrato que no fueron removidos. En el catalizador NiW (AC) / SBA-15 se muestra con mayor intensidad esa banda a 1049 cm^{-1} , mientras que la presencia del soporte SBA-15 se muestra en los catalizadores con agente quelante a 410 y 460 cm^{-1} en NiW (AC) / SBA-15 y NiW (ED) / SBA-15, respectivamente que se atribuyen a los anillos tetrasiloxano referentes al modo de estiramiento Si-O-Si.

La banda entre $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ en todos los catalizadores corresponde a bandas modo de flexión W-O-W de los puentes de oxígeno [86]. Los resultados expuestos son los reportados por Mendoza-Nieto y col[73].

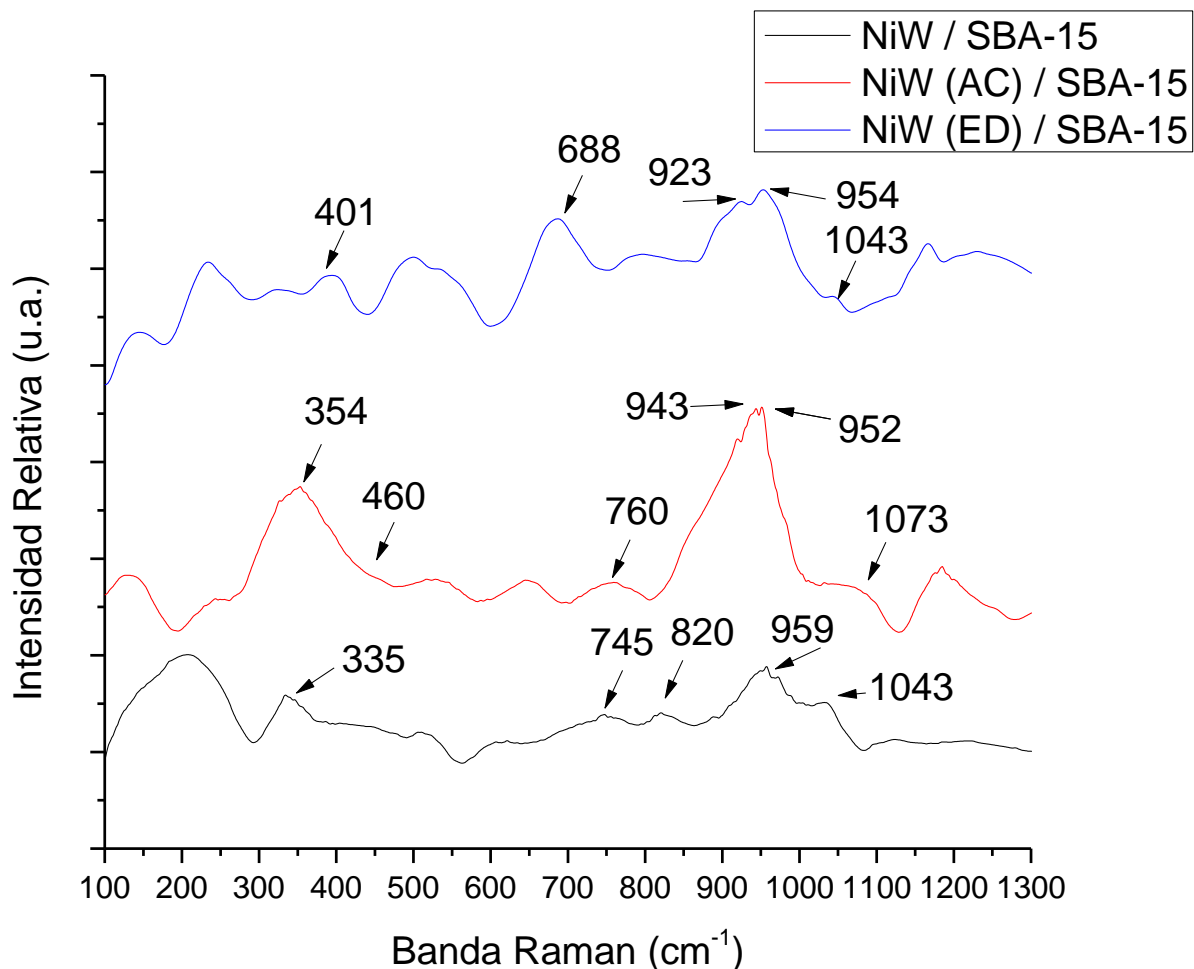


Figura 4.34. Espectros Raman de los catalizadores NiW/ SBA-15 con diferentes agentes quelantes.

Los espectros de los catalizadores trimetálicos NiMoW/ SBA-15, NiMoW (AC)/ SBA-15 y NiMoW (ED)/ SBA-15 son ilustrados en la figura 4.35. La posición e intensidad de la banda entre 900-1000 cm^{-1} indico la presencia de varias especies de W y Mo con diferentes simetrías, debido a que hay mayor % de sales de W que Mo (12.4% de WO_3 y 7.70% de MoO_3) [82].

La banda mostrada a 953 y 945 cm^{-1} en los catalizadores NiMoW (ED)/ SBA-15 y NiMoW (AC)/ SBA-15, respectivamente son asignadas a la presencia de W=O con estiramiento de vibración simétrico de la especie $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ la que se encuentra en coordinación octaédrica [92]. Por otra parte el catalizador NiMoW / SBA-15 exhibe una

bandas a 968, 569, 296 cm^{-1} que tienen similitud a lo reportado para un sólido NiWO_4 con exceso de WO_3 .

La banda a 233 cm^{-1} en el catalizador NiMoW (AC)/ SBA-15 es asociada al ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ en vibración modo Mo-O-Mo. La banda a 360 cm^{-1} (NiMoW (AC)/ SBA-15) y 331 cm^{-1} (NiMoW (ED)/ SBA-15) son del modo de flexión de Mo-O de la especie molibdato. Estas especies son fáciles de sulfurar y probablemente envuelvan en la generación de sitios activos. Esta banda a 330-360 cm^{-1} no la tiene el catalizador NiMoW/ SBA-15 sin agente quelante lo cual puede ocasionar una disminución en la actividad catalítica.

La banda correspondiente a la cadena sílice SBA-15 se aprecia en 458, 495 y 475 cm^{-1} en NiMoW/ SBA-15, NiMoW (ED)/ SBA-15 y NiMoW (AC)/ SBA-15, respectivamente. En el catalizador NiMoW (AC)/ SBA-15 se aprecia con poca intensidad esta banda concluyendo que hubo una buena interacción entre el soporte y los metales mientras que el catalizador NiMoW (ED)/ SBA-15 se aprecia esa banda a mayor intensidad lo que quiere decir que no hubo dispersión de los metales con el soporte lo cual puede indicar una baja actividad en la HDS lo que dificultaría la sulfuración de los catalizadores [82, 83, 92].

Concluyendo que el catalizador NiMoW (AC)/ SBA-15 obtendría mayor actividad catalítica debido a que presenta mayor interacción de metales con el soporte que el catalizador NiMoW (ED)/ SBA-15 y tiene un modo de flexión Mo-O que genera sitios activos en comparación con el catalizador NiMoW/ SBA-15 que no contiene este modo.

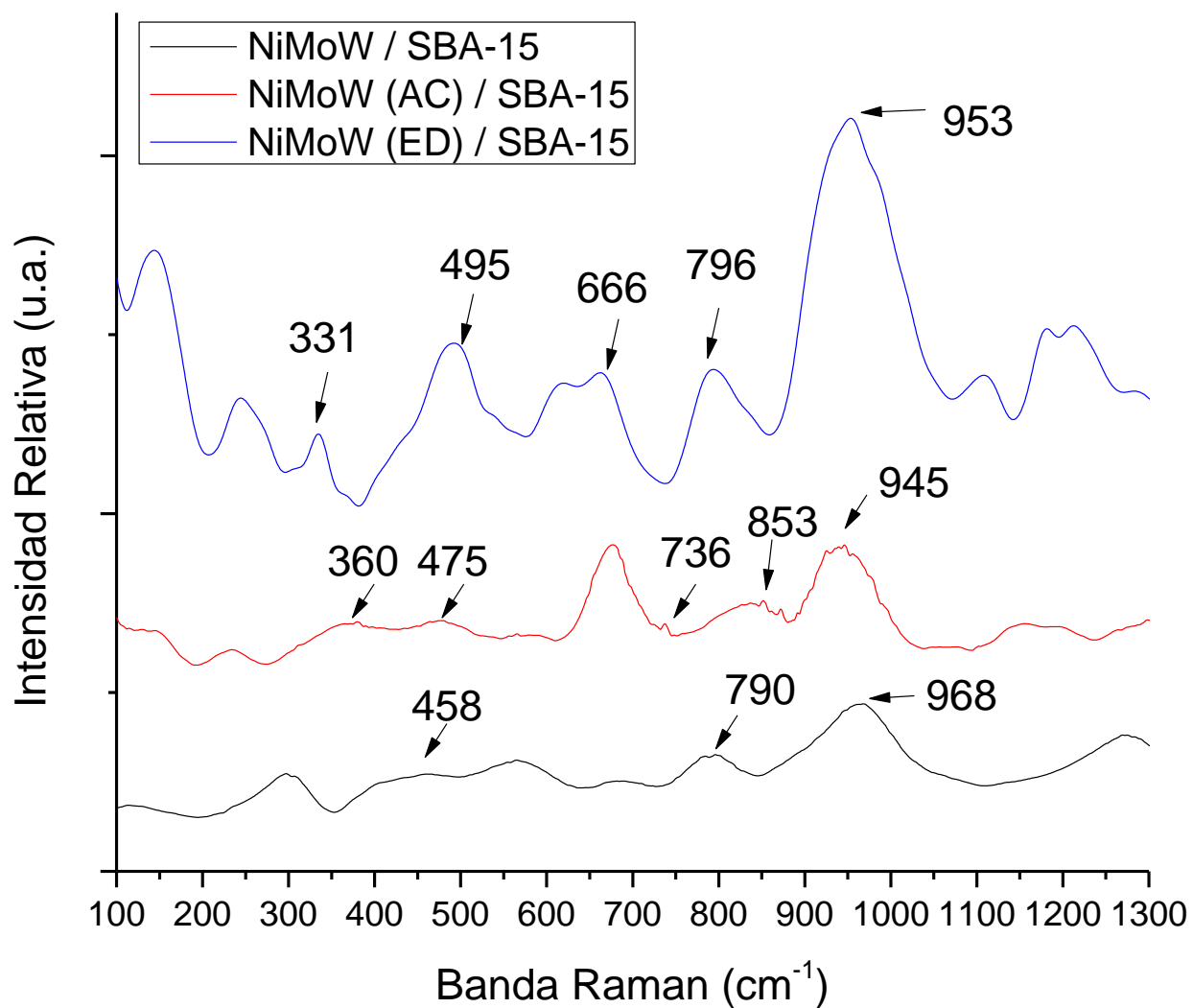


Figura 4.35. Espectros Raman de los catalizadores NiMoW/ SBA-15 (con y sin agentes quelantes).

Un resumen de los resultados de Espectroscopia Raman de los catalizadores bimetalicos y trimetalicos es visible en la tabla 4.12

Tabla 4.12. Principales resultados de Raman

Catalizadores	Simetría (Mo o W)
NiMo / SBA-15	MoO ₄ ²⁻
NiMo (AC) / SBA-15	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
NiMo (ED) / SBA-15	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻
NiW / SBA-15	WO ₄ ²⁻
NiW (ED) / SBA-15	W ₇ O ₂₄ ⁶⁻
NiW (AC) / SBA-15	W ₇ O ₂₄ ⁶⁻
NiMoW / SBA-15	WO ₄ ²⁻
NiMoW (AC) / SBA-15	W ₇ O ₂₄ ⁶⁻
NiMoW (ED) / SBA-15	W ₇ O ₂₄ ⁶⁻

4.3. Actividad catalítica

La actividad catalítica se llevó a cabo mediante la reacción de hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno (DBT). Esta reacción involucra dos mecanismos paralelos como se explicó en la sección 1.2.1. La desulfuración directa (DDS) produce bifenilo (BF) mientras que la reacción de producción de BP adicionada a una hidrogenación de uno de los anillos aromáticos produce ciclohexilbenceno (CHB).

Los catalizadores que fueron sulfurados y se probaron en reacción HDS del DBT fueron: NiMo / SBA-15, NiMo (AC) / SBA-15, NiMo (ED) / SBA-15, NiW / SBA-15 y NiMoW / SBA-15.

4.3.1. Conversión del DBT

Se presentan los resultados de la conversión del DBT a 300°C^[81] debido a que es la temperatura usada en los procesos industriales. En la figura 4.36 se ilustra la conversión del dibenzotiofeno obtenida en la evaluación catalítica. Se puede analizar

que el catalizador NiMo (AC) / SBA-15 aumenta el doble de la conversión del DBT en comparación del NiMo / SBA-15 sin agente quelante.

El catalizador NiMoW / SBA-15 presentó la mayor conversión del DBT esto debido a la combinación de metales (Mo y W) y que en su simetría local existen especies de níquel octaédrico lo cual ayudó a una mayor actividad catalítica, su similitud de simetría local de especies de níquel con NiMoW (AC) / SBA-15 y NiMoW (ED) / SBA-15 aumentaría en un porcentaje no tan significativo, como lo mostrado en espectroscopia Raman el catalizador SBA-15/ NiMoW (AC) tendría mayor conversión de DBT por generar mayor sitios activos.

Cabe mencionar que la adición de agentes quelantes aumenta la conversión del DBT hasta dos veces debido a que los catalizadores calcinados con agente quelante exhiben especies octaédricas en comparación de los catalizadores sin agente quelante en los cuales predominan especies tetraédricas. A pesar de que la estructura del NiMo (AC) / SBA-15 y NiMo (ED) / SBA-15 es la misma éste último tiene mayor área superficial y mayor volumen de poro que el catalizador usando ácido cítrico lo cual ayudó a una mayor conversión del DBT a la temperatura deseada aunque esta mejora es solo de un 2%.

El orden de los catalizadores con su respectiva conversión de DBT fue la siguiente: NiMoW / SBA-15 > NiMo (ED) / SBA-15 > NiMo (AC) / SBA-15 > NiW / SBA-15 > NiMo / SBA-15.

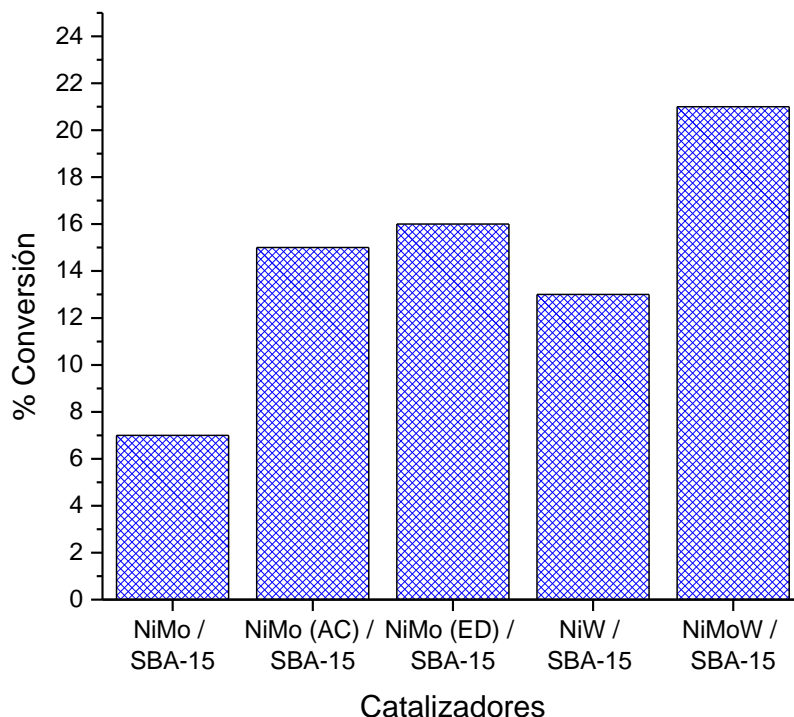


Figura 4.36. Conversión de DBT en catalizadores evaluados a 300°C

4.3.2. Selectividad del Bifenilo (BP) y Ciclohexilbenceno (CHB)

Todos los catalizadores presentan alta selectividad hacia el Bifenil (BP) debido a que son capaces de tomar la ruta de hidrodesulfuración directa a causa del rompimiento de los enlaces C-S del DBT como reporta Silva-Rodrigo y col ^[93].

El principal producto de la reacción HDS fue el BP producido por la ruta de desulfuración directa (DDS) el cual tiene una selectividad mayor del 85%, mientras que el ciclohexilbenceno (CHB) fue producido por la hidrogenación del BP por la ruta de DDS que tuvo menor selectividad. De acuerdo a los resultados mostrados no se obtuvo el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) ni el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) lo cual confirma que la reacción se llevó a cabo por la primera ruta (DDS). Los resultados de la selectividad se muestran en la tabla 4.13.

Tabla 4.13. Selectividad de BP, CHB y BP/CHB de catalizadores evaluados.

	% Selectividad		
	BP	CHB	* BP/CHB
NiMo / SBA-15	95	5	19
NiMo (AC) / SBA-15	85	15	6
NiMo (ED) / SBA-15	82	18	5
NiW / SBA-15	85	15	6
NiMoW / SBA-15	90	10	9

* BP/CHB = Relación entre bifenil y ciclohexilbenceno

El catalizador NiMo / SBA-15 presento la mayor selectividad a BP con un 95% mientras que el NiMo (ED) / SBA-15 exhibe la menor selectividad con 84%, lo cual da mayor selectividad al CHB en comparación de los otros catalizadores que es lo que se busca llegar a la estructura orgánica menos dañina al medio ambiente. No se puede predecir qué aspectos del catalizador realizan mayor selectividad al CHB debido a que no existe mucha diferencia. En la figura 4.37 se tiene un esquema detallado de la diferencia de selectividad entre el BP y CHB.

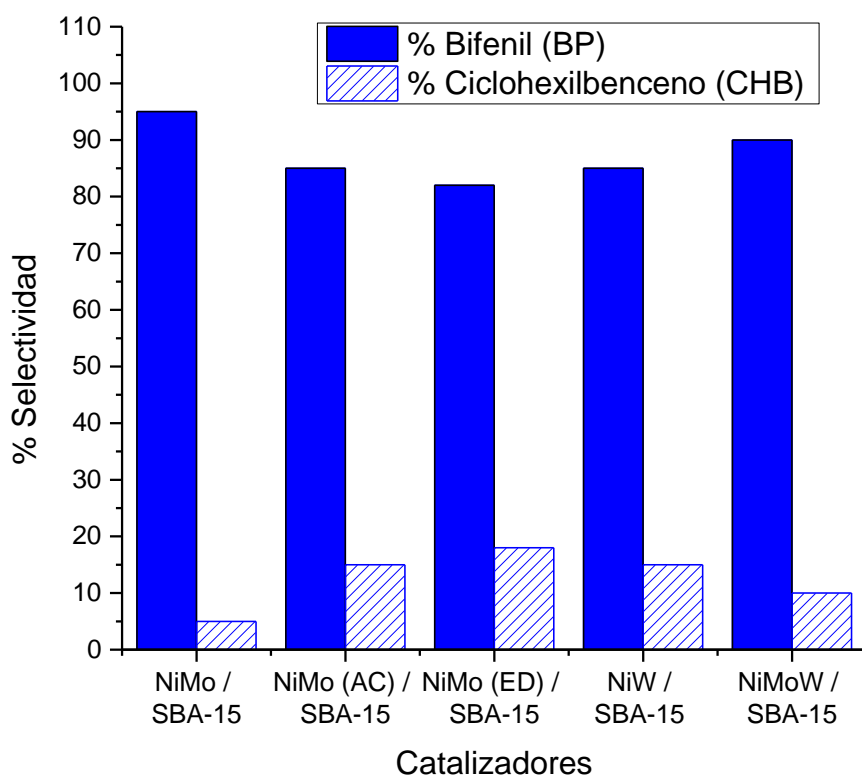


Figura 4.37. Selectividad del BP y del CHB de los catalizadores evaluados a T=300°C, P=30 Bar.

4.3.3. Velocidad de reacción

La velocidad de reacción se tomó a diferentes temperaturas (280°C, 300°C, 320°C, 340°C) y a la misma presión (P=30 bares) para los catalizadores evaluados los cuales se presentan en la figura 4.38. Se analiza que los catalizadores con agente quelante NiMo (AC) / SBA-15 y NiMo (ED) / SBA-15 aumento la velocidad de reacción con respecto al catalizador NiMo / SBA-15 hasta tres veces a una temperatura de 340°C.

Lo anterior se atribuyó a la baja dispersión del níquel en el catalizador NiMo / SBA-15 después de la calcinación y consecuentemente a la falta de interacción con las fases activas, causado por la fuerte interacción entre el promotor y el soporte. En el caso de los catalizadores NiMo (AC) / SBA-15 y NiMo (ED) / SBA-15 se observo una mayor velocidad de reacción esto se debe a la formación de la fases Ni-Mo-S Tipo II como resultado de la interacción metal-soporte y por consiguiente aumenta la actividad catalítica [94].

Se aprecia que el catalizador NiMoW / SBA-15 tiene la mayor velocidad de reacción. Esto se debe a la cantidad de metal depositada en el catalizador lo cual ayuda a una mayor conversión del DBT y parece estar de acuerdo con los resultados previos en Raman y ERD Uv-Vis los cuales muestran que el catalizador trimetálico interacciona bien el promotor con el metal.

El orden de los catalizadores con su respectiva velocidad de reacción fue la siguiente: NiMoW / SBA-15 > NiMo (AC) / SBA-15 > NiMo (ED) / SBA-15 > NiW / SBA-15 > NiMo / SBA-15. Con esto se confirma que entre mayor cantidad de metal a una relación atómica ideal (0.41) se observa mayor conversión del DBT y por consiguiente mayor velocidad de reacción.

El comienzo de la reacción de HDS es por debajo de 300°C con un incremento de la temperatura por encima de ese valor, la velocidad de reacción se eleva pero al ir

subiendo la temperatura de forma acelerada puede producirse deposición de coque, alto consumo de hidrógeno y un menor rendimiento de producto.

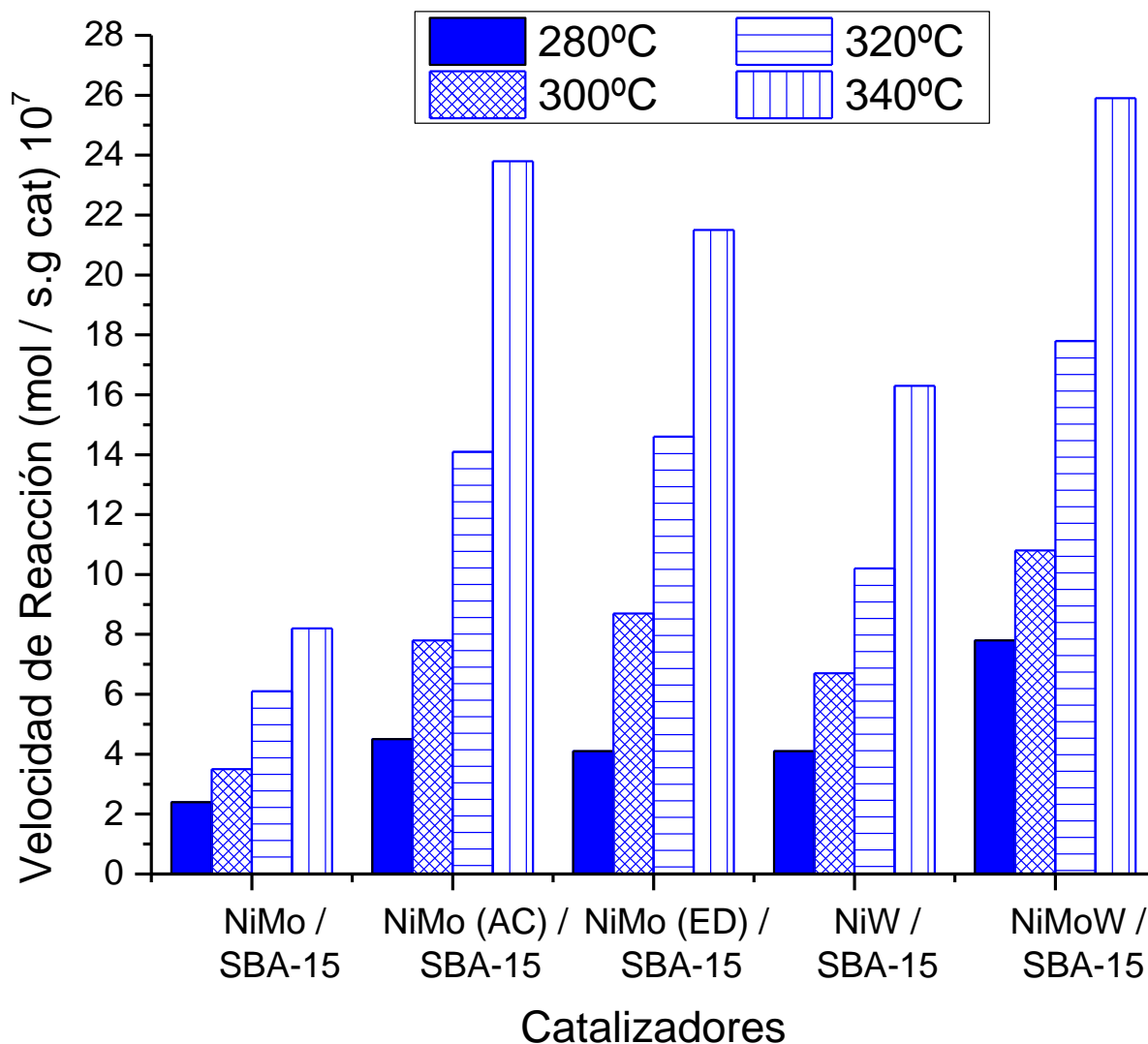


Figura 4.38. Velocidad de Reacción de los catalizadores evaluados.

4.3.4. Energía de activación

Con el fin de obtener la energía de activación se utilizaron las temperaturas a las cuales el catalizador se evaluó (T=280, 300, 320 y 340°C), el procedimiento para obtener este valor se describió en la sección 3.3.8. Los resultados de la energía de activación de cada catalizador evaluado se observan en la figura 4.39.

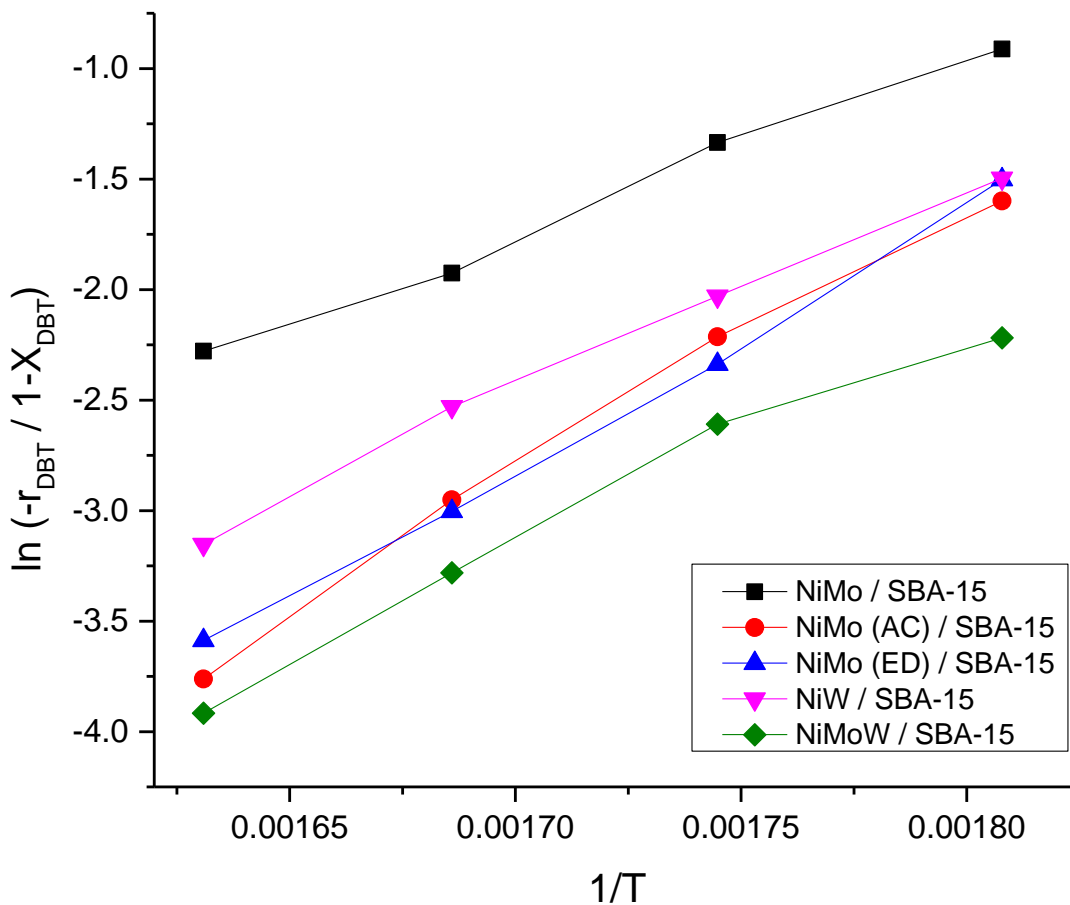


Figura 4.39. Determinación de la energía de activación.

En la figura 4.39 se muestran que los efectos de transferencia de masa son despreciables ya que el comportamiento es lineal, por esta razón se puede asegurar que se trabaja en un régimen controlado por la cinética y no por la velocidad de reacción. A partir de estos datos se realiza la estimación lineal utilizando la ecuación $m = E_a/R$ donde m es la pendiente y R es la constante de los gases. Los resultados de la energía de activación de cada catalizador se aprecian en la tabla 4.14.

Los resultados obtenidos muestran que los catalizadores SBA-15 / NiMo con agente quelante presentan mayor energía de activación donde NiMo (ED) / SBA-15 y NiMo (AC) / SBA-15 tienen mayor energía de activación que los demás.

A pesar de que el catalizador NiMoW / SBA-15 conduce a una mayor velocidad de reacción que todos, su energía de activación fue menor a los catalizadores con agente quelante esto confirma que el régimen trabajado es controlado por la cinética y no por la velocidad de reacción.

Si se considera la energía de activación, podemos notar que todos los catalizadores muestran valores cercanos entre 18-24 Kcal mol⁻¹ excepto el NiMo / SBA-15. En este caso, la baja energía de activación sugirió que hay una alta carga de Mo por lo que existe una débil interacción entre promotor-metal^[64] como se observa en los resultados de Raman.

Tabla 4.14. Energía de activación de los catalizadores evaluados

	Energía de Activación (Kcal/mol)
NiMo / SBA-15	15.8
NiMo (AC) / SBA-15	24.3
NiMo (ED) / SBA-15	23.4
NiW / SBA-15	18.4
NiMoW / SBA-15	19.4

En la tabla 4.15 se muestra un resumen de los resultados obtenidos de la evaluación de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

Tabla 4.15. Resultados de la reacción de HDS de DBT.

Catalizador	T (°C)	r x 10 ⁻⁷ (mol/s-g)	X _{DBT} (%)	% Selectividad			E _a (Kcal/mol)
				BP	CHB	BP/CHB	
NiMo / SBA-15	280	2.4	5	86	14	6	15.8
	300	3.5	7	95	5	19	
	320	6.1	11	91	9	10	
	340	8.2	16	92	8	12	
NiMo (AC) / SBA-15	280	4.5	9	87	13	7	24.3
	300	7.8	15	85	15	6	
	320	14.1	26	84	16	5	
	340	23.8	45	85	15	6	
NiMo (ED) / SBA-15	280	4.1	8	76	24	3	23.4
	300	8.7	16	82	18	5	
	320	14.6	27	82	18	5	
	340	21.5	40	87	13	7	
NiW / SBA-15	280	4.1	8	88	12	7	18.4
	300	6.7	13	85	15	6	
	320	10.2	19	87	13	7	
	340	16.3	31	89	11	8	
NiMoW / SBA-15	280	7.8	15	89	11	8	19.4
	300	10.8	20	90	10	9	
	320	17.8	33	90	10	9	
	340	25.9	49	93	7	13	

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

En relación con el objetivo general de esta investigación: se logró desarrollar catalizadores NiMoW soportados en SBA-15 utilizando diferentes agentes quelantes donde dichos catalizadores tuvieron un mejor desempeño en reacciones de HDS del DBT.

La síntesis del SBA-15 fue satisfactoria debido a que se obtuvieron catalizadores monometálicos, bimetálicos y trimetálicos donde se le añadió agentes quelantes (ácido cítrico y EDTA) a un pH=7 logrando promover mejor la conversión del DBT en reacción en comparación con catalizadores sin agente quelante.

En la técnica de fisisorción de Nitrógeno realizada al soporte y catalizadores se observó que el soporte SBA-15 tuvo una alta área superficial efecto del tratamiento hidrotérmico a 90°C lo cual fue benéfico para obtener altas propiedades texturales. En los catalizadores monometálicos se mostró que el efecto de agregar el metal disminuye el área superficial hasta un 30%, mientras que en los catalizadores bimetálicos y trimetálicos el efecto fue mayor debido a que en los catalizadores con ácido cítrico como agente quelante se observa una disminución del 51% comparado con los catalizadores usando EDTA el cual bajo un 49%, mientras que los catalizadores sin agente quelante solo bajo un 40%. Se observa que en las propiedades microporosas que el área microporosa baja al impregnarse los metales lo cual indica que los metales se incorporaron en las paredes de los microporos del soporte.

Las isothermas de adsorción-desorción de todos los catalizadores fueron del Tipo IV, la cual es característica de los materiales mesoporosos. En cuanto la histéresis de los catalizadores sin agente quelante se presentó histéresis H1 de la misma forma que en los catalizadores con agente quelante se mostró una el mismo tipo de histéresis

(H1) característico de materiales con morfología uniforme. Mientras que ambos catalizadores (con y sin agente quelante) exhibieron un comportamiento bimodal en la distribución de poros lo cual confirma que existen diferentes tipos de poro.

En el estudio de Difracción de Rayos X a bajo ángulo (SAXS) se muestra que todos los catalizadores muestran los tres picos característicos del SBA-15 lo cual significa que la incorporación de metales al soporte no modifica la estructura del soporte. Se realizó el estudio a amplio ángulo a los catalizadores bimetálicos y trimetálicos observándose que se muestra una banda a 23° característico del plano d_{002} de los materiales mesoporosos, no se exhiben bandas amplias lo cual se concluye que el agente quelante previene la formación de fases cristalinas β -NiMoO₄ y WO₄ implicando una buena dispersión de las fases activas sobre el soporte.

El estudio de espectroscopia Infrarroja (FTIR) a los catalizadores calcinados y no calcinados para definir el efecto de la calcinación de los catalizadores y conocer si la materia orgánica se descompone a 500°C. En los catalizadores no calcinados muestran los picos característicos del soporte e incluyen las bandas COO- y C=O significativo de material orgánico de los agentes quelantes, mientras que los catalizadores calcinados mostraron las bandas del soporte SBA-15 pero no presentaron las bandas significativas de material orgánico lo cual indica que no hay presencia de agentes quelantes a 500°C.

El espesor de pared en los catalizadores donde se presentaron el mismo espesor de pared (51 Å) excepto los catalizadores NiMo (ED) / SBA-15 y NiW (ED) / SBA-15 los cuales exhibieron mayor espesor de pared lo cual ayuda a sus propiedades térmicas e hidrotérmica.

En el estudio de Absorción atómica se mostró que los catalizadores preparados con ácido cítrico y EDTA pierden un porcentaje de metal al momento de la impregnación esto se debe a que el agente quelante afecta la dispersión de los metales

sobre el soporte pero la relación atómica queda cercana a 0.41 quedando en 0.39 siendo idónea para los procesos de HDS requeridos.

Por medio de la espectroscopia de Reflectancia difusa UV-vis se observó en los catalizadores no calcinados la formación de especies tetraédricas de molibdeno y tungsteno, mientras que se observaron más especies de níquel tetraédrico debido a la interacción del níquel con el metal. Los catalizadores calcinados mostraron la misma tendencia de especies tetraédricas de molibdeno y tungsteno en los catalizadores bimetálicos y trimetálicos con y sin agente quelante. En los catalizadores trimetálicos calcinados se observó la presencia de especies de níquel octaédricos donde el catalizador NiMoW / SBA-15 calcinados mostro una banda más definida lo cual aumentaría la actividad catalítica en comparación del catalizador trimetálico sin agente quelante que no mostró dicha banda definida.

Por la espectroscopia Raman se determinaron la presencia de especies en el cual se observaron especies de polimolibdato $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, metamolibdato $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y politungstato $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ observándose la aparición de iones níquel en los catalizadores NiMoW (ED) / SBA-15. En los catalizadores sin agente quelante predominaron la presencia de cristales MoO_3 en NiMo / SBA-15 y NiMoW / SBA-15 lo cual concluye que no hubo buena dispersión del metal sobre el soporte.

En la actividad catalítica se aprecia que los catalizadores seleccionados para reacción dieron como productos Bifenil (BP) y Ciclohexilbenceno (CHB) concluyendo que predominó la ruta de desulfuración directa (DDS). Los catalizadores con EDTA y ácido cítrico aumentaron hasta tres veces la conversión del DBT en comparación del catalizador sin agente quelante (NiMo / SBA-15), mientras que el catalizador trimetálico sin agente quelante fue el que mayor conversión de DBT obtuvo debido a la cantidad de metal en este por lo que sus propiedades puede aumentar con el uso de agentes quelantes.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

1. Estudio de evaluación socioeconómica del proyecto integral de calidad de combustibles, 2006, Secretaria de medio ambiente y recursos naturales: Mexico.
2. Schabron, J.F. y Speight, J.G., Rev.Inst.Franc.Petrole. (1997) 73-85.
3. Instituto-Mexicano-Del-Petroleo:(IMP). Tipos de Petroleo. Recuperado el 18 de octubre del 2014, de <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>
4. PMI:Comercio-Internacional. Tipos de Petroleo crudo. Recuperado el 18 de octubre del 2014, de <http://www.pmi.com.mx/Paginas/Tipoproducto.aspx?IdSec=14&IdPag=53>
5. Ancheyta, J. y Speight, J.G., Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua, ed. C. Press. Vol. 1. 2007. 344.
6. Moffat, S.C. y Adesina, A.A., Catalysis Letters. 37 (1996) 167-172.
7. Wauquier, J.P., El Refino del petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación, ed. E. Díaz-de-Santos 2004. 462.
8. Kabe, T., Aoyama, Y., Wang, D., Ishihara, A., Qian, W., Hosoya, M., y Zhang, Q., Applied Catalysis A: General. 209 (2001) 237-247.
9. Silva-Rodrigo, R., Hernández-López, F., Martínez-Juarez, K., Castillo-Mares, A., Melo Banda, J.A., Olivas-Sarabia, A., Ancheyta, J., y Rana, M.S., Catalysis Today. 130 (2008) 309-319.
10. Mičić, R., Marinković-Nedučín, R., Schay, Z., Nagy, I., Kiurski, J., y Kiss, E., Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 91 (2007) 85-92.
11. Topsøe, H., Applied Catalysis A: General. 322 (2007) 3-8.
12. Topsøe, H., y col., Catalysis Today. 107-108 (2005) 12-22.
13. Kibsgaard, J., Tuxen, A., Knudsen, K.G., Brorson, M., Topsøe, H., Lægsgaard, E., Lauritsen, J.V., y Besenbacher, F., Journal of Catalysis. 272 (2010) 195-203.
14. Topsøe, H. FCC pre-treatment catalysts TK-558 BRIM and TK-559 BRIM for ULS gasoline using BRIM Technology. Recuperado el 17 de Noviembre del 2014, de http://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_fcc_pretreat_cat_ptq.ashx_p_df
15. Topsøe, H., Clausen, B.S. y Massoth, F.E., Catalysis-Science and Technology. 11 (1996)
16. Breyse, M., Geantet, C., Afanasiev, P., Blanchard, J. y Vrinat, M., Catalysis Today. 130 (2008) 3-13.
17. Zuo, D., Li, D., Nie, H., Shi, Y., Lacroix, M., y Vrinat, M., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 211 (2004) 179-189.
18. Derouane, E.G., A Molecular View of Heterogeneous Catalysis: Proceedings of the First Franqui Colloquium 1996, Brussels.
19. Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T. y Terasaki, O., Journal of the American Chemical Society. 121 (1999) 9611-9614.
20. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. y Venturelli, B., Catalysis Today. 41 (1998) 207-219.

21. Di Renzo, F., Cambon, H. y Dutartre, R., *Microporous Materials*. 10 (1997) 283-286.
22. Jo, C., Kim, K. y Ryoo, R., *Microporous and Mesoporous Materials*. 124 (2009) 45-51.
23. Lourenço, J.P., Fernandes, A., Henriques, C. y Ribeiro, M.F., *Microporous and Mesoporous Materials*. 94 (2006) 56-65.
24. Wang, W., Qi, R., Shan, W., Wang, X., Jia, Q., Zhao, J., Zhang, C., y Ru, H., *Microporous and Mesoporous Materials*. 194 (2014) 167-173.
25. Taguchi, A. y Schüth, F., *Microporous and Mesoporous Materials*. 77 (2005) 1-45.
26. Laine, J., Brito, J., Gallardo, J. y Severino, F., *Journal of Catalysis*. 91 (1985) 64-68.
27. Stanislaus, A., Marafi, A. y Rana, M.S., *Catalysis Today*. 153 (2010) 1-68.
28. Lauritsen, J.V., Helveg, S., Lægsgaard, E., Stensgaard, I., Clausen, B.S., Topsøe, H., y Besenbacher, F., *Journal of Catalysis*. 197 (2001) 1-5.
29. Lauritsen, J.V., y col., *Journal of Catalysis*. 249 (2007) 220-233.
30. Startsev, A.N., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 152 (2000) 1-13.
31. Shimizu, T., Hiroshima, K., Honma, T., Mochizuki, T. y Yamada, M., *Catalysis Today*. 45 (1998) 271-276.
32. Valencia, D. y Klimova, T., *Catalysis Communications*. 21 (2012) 77-81.
33. Fujikawa, T., Kimura, H., Kiriya, K. y Hagiwara, K., *Catalysis Today*. 111 (2006) 188-193.
34. Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., Kato, M., Takenaka, S., y Yoshida, S., *Journal of Catalysis*. 204 (2001) 259-271.
35. Ryczkowski, J., *Vibrational Spectroscopy*. 43 (2007) 203-209.
36. Escobar, J., Barrera, M.C., de los Reyes, J.A., Toledo, J.A., Santes, V., y Colín, J.A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 287 (2008) 33-40.
37. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F. y Stucky, G.D., *Journal of the American Chemical Society*. 120 (1998) 6024-6036.
38. Kang, K.-K. y Rhee, H.-K., *Microporous and Mesoporous Materials*. 84 (2005) 34-40.
39. Bagshaw, S.A., *Structure Modification of MCM-41, HMS and MSU-X Mesoporous Silicates by ex-situ Post-synthesis Hydrothermal Treatment, in Studies in Surface Science and Catalysis, F.B.C.D.S.G. L. Bonneviot and S. Kaliaguine, Editors. 1998, Elsevier. p. 381-389.*
40. Kleitz, F., Schmidt, W. y Schüth, F., *Microporous and Mesoporous Materials*. 65 (2003) 1-29.
41. Johansson, E., *Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica. Nanostructure Materials Division Department of Physics, Chemistry and Biology 2010, Sweden: Linköping University*. 79.
42. Newalkar, B.L., Choudary, N.V., Turaga, U.T., Vijayalakshmi, R.P., Kumar, P., Komarneni, S., y Bhat, T.S.G., *Chemistry of Materials*. 15 (2003) 1474-1479.
43. Grecco, S.d.T.F., Rangel, M.d.C. y Urquieta-González, E.A., *Química Nova*. 36 (2013) 131-142.
44. Vradman, L., Titelman, L. y Herskowitz, M., *Microporous and Mesoporous Materials*. 93 (2006) 313-317.

45. Zukerman, R., Vradman, L., Titelman, L., Weidenthaler, C., Landau, M.V., y Herskowitz, M., *Microporous and Mesoporous Materials*. 116 (2008) 237-245.
46. Zhao, D., Peidong, Y., Qisheng, H., Bradley F, C. y Galen D, S., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 3 (1998) 111-121.
47. Klimova, T., Esquivel, A., Reyes, J., Rubio, M., Bokhimi, X., y Aracil, J., *Microporous and Mesoporous Materials*. 93 (2006) 331-343.
48. Lizama, L. y Klimova, T., *Applied Catalysis B: Environmental*. 82 (2008) 139-150.
49. Esquivel, G.M., Ramírez, J. y Gutiérrez-Alejandre, A., *Catalysis Today*. 148 (2009) 36-41.
50. Valencia, D., García-Cruz, I. y Klimova, T., Effect of citrate addition in NiMo/SBA-15 catalysts on selectivity of DBT hydrodesulfurization, in *Studies in Surface Science and Catalysis2010*, Elsevier. p. 529-532.
51. Li, H., Li, M., Chu, Y., Liu, F. y Nie, H., *Applied Catalysis A: General*. 403 (2011) 75-82.
52. Badoga, S., Mouli, K.C., Soni, K.K., Dalai, A.K. y Adjaye, J., *Applied Catalysis B: Environmental*. 125 (2012) 67-84.
53. Mendoza-Nieto, J.A., Vera-Vallejo, O., Escobar-Alarcón, L., Solís-Casados, D. y Klimova, T., *Fuel*. 110 (2013) 268-277.
54. Peña, L., Valencia, D. y Klimova, T., *Applied Catalysis B: Environmental*. 147 (2014) 879-887.
55. Zhao, D., J.Feng, Q.Huo y N.Melosh, *Science*. 279 (1998) 548-552.
56. Zuo, D., Li, D., Nie, H., Shi, Y., Lacroix, M., y Vrinat, M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 211 (2004) 179-189.
57. De Boer, J.H., B.C.Lippens, Linsen, G.G. y Broekhoff, J.C.P., *J. Colloid. Interface Sci*. 21 (1966) 405-414.
58. Clausen, B.S., Topsøe, 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. p. 315-344.
59. Ciesla, U. y Schüth, F., *Microporous Materials*. 27 (1999) 131-149.
60. Ryczkowski, J., *Catalysis Today*. 68 (2001) 263-381.
61. Morral F, J. y Molera P, *Metalurgia General* 1992, España.
62. Christy, A.A., Kvalheim, O.M. y Velapoldi, R.A., *Vibrational Spectroscopy*. 9 (1995) 19-27.
63. Stair, P.C., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 5 (2001) 365-369.
64. Mogica-Betancourt, J.C., López-Benítez, A., Montiel-López, J.R., Massin, L., Aouine, M., Vrinat, M., Berhault, G., y Guevara-Lara, A., *Journal of Catalysis*. 313 (2014) 9-23.
65. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. y Venturelli, B., *Catalysis Today*. 41 (1998) 207-219.
66. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W. y Moscou, L., *Pure & Appl. Chem*. 57 (1985) 603-619.
67. Limpo, J., Rubio, J. y Oteo, J.L., *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 32 (1993) 31-35.

68. Wang, X., Wang, P., Dong, Z., Dong, Z., Ma, Z., Jiang, J., Li, R., y Ma, J., *Nanoscale Research Letters*. 5 (2010) 1468-1473.
69. Coyopol, A., y col., *Journal of Nanomaterials*. 2012 (2012) 7.
70. Mendoza-Nieto, J.A., Robles-Méndez, F. y Klimova, T.E., *Catalysis Today*.
71. Zhang, F., Yan, Y., Meng, Y., Xia, Y., Tu, B., y Zhao, D., *Microporous and Mesoporous Materials*. 98 (2007) 6-15.
72. Klimova, T.E., Valencia, D., Mendoza-Nieto, J.A. y Hernández-Hipólito, P., *Journal of Catalysis*. 304 (2013) 29-46.
73. Mendoza-Nieto, J.A., Vera-Vallejo, O., Escobar-Alarcón, L., Solís-Casados, D. y Klimova, T., *Fuel*. 110 (2013) 268-277.
74. Fournier, M., Louis, C., Che, M., Chaquin, P. y Masure, D., *Journal of Catalysis*. 119 (1989) 400-414.
75. Weber, R.S., *Journal of Catalysis*. 151 (1995) 470-474.
76. Iova, F. y Trutia, A., *Optical Materials*. 13 (2000) 455-458.
77. Krot, K.A., de Namor, A.F.D., Aguilar-Cornejo, A. y Nolan, K.B., *Inorganica Chimica Acta*. 358 (2005) 3497-3505.
78. Cruz-Perez, A.E., Guevara-Lara, A., Morales-Ceron, J.P., Alvarez-Hernandez, A., Reyes, J.A.d.l., Massin, L., Geantet, C., y Vrinat, M., *Catalysis Today*. 172 (2011) 203-208.
79. Lepetit, C. y Che, M., *Journal of Physical Chemistry*. 100 (1996) 3137-3143.
80. Scheffer, B., Heijeinga, J.J. y Moulijn, J.A., *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4752-4759.
81. Guevara-Lara, A., Bacaud, R. y Vrinat, M., *Applied Catalysis A: General*. 328 (2007) 99-108.
82. Cervantes-Gaxiola, M.E., Arroyo-Albiter, M., Maya-Yescas, R., Rico-Cerda, J.L., Guevara-Lara, A., y Espino-Valencia, J., *Fuel*. 100 (2012) 57-65.
83. Cervantes-Gaxiola, M.E., Arroyo-Albiter, M., Pérez-Larios, A., Balbuena, P.B. y Espino-Valencia, J., *Fuel*. 113 (2013) 733-743.
84. Stencel, J.M., *Raman spectroscopy for catalysis 1990*, New York: Van Norstrand Reinhold.
85. Hu, H., Wachs, I.E. y Bare, S.R., *The Journal of Physical Chemistry*. 99 (1995) 10897-10910.
86. Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Rivera-Muñoz, E., Nava, R., Espino, J., y Fierro, J.L.G., *Applied Catalysis B: Environmental*. 92 (2009) 168-184.
87. La Parola, V., Deganello, G., Tewell, C.R. y Venezia, A.M., *Applied Catalysis A: General*. 235 (2002) 171-180.
88. Mestl, G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 158 (2000) 45-65.
89. Thielemann, J.P., Ressler, T., Walter, A., Tzolova-Müller, G. y Hess, C., *Applied Catalysis A: General*. 399 (2011) 28-34.
90. Ross-Medgaarden, E.I. y Wachs, I.E., *The Journal of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 15089-15099.
91. Dufresne, P., Payen, E., Grimblot, J. y Bonnelle, J.P., *The Journal of Physical Chemistry*. 85 (1981) 2344-2351.
92. Baserga, A., Russo, V., Di Fonzo, F., Bailini, A., Cattaneo, D., Casari, C.S., Li Bassi, A., y Bottani, C.E., *Thin Solid Films*. 515 (2007) 6465-6469.
93. Silva-Rodrigo, R., Castillo Jimenez, H., Guevara-Lara, A., Melo-Banda, J.A., Olivas Sarabia, A., Reyes de la Torre, A.I., Morteo Flores, F., y Castillo Mares, A., *Catalysis Today*.

94. Coulier, L., de Beer, V.H.J., van Veen, J.A.R. y Niemantsverdriet, J.W., Journal of Catalysis. 197 (2001) 26-33.

APENDICE A

CÁLCULOS DE IMPREGNACIÓN

Los cálculos para la impregnación de los catalizadores con las sales de Nitrato de níquel [Ni (NO₃)₂·6H₂O], Molibdato de amonio [(NH₄)₂MoO₄] y Metatungstato de amonio [(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·H₂O]

Pesos Moleculares

PM W = 183.84 g/mol	PM Ni = 58.71 g/mol	PM Mo = 95.94 g/mol
PM WO ₃ = 231.84 g/mol	PM NiO = 74.71 g/mol	PM MoO ₃ = 143.94 g/mol
PM Metatungstato = 2956.32 g/mol	PM Nitrato de níquel = 290.82 g/mol	PM Molibdato de amonio = 196.02 g/mol

Impregnación con 24.8% de WO₃

$$WO_3 = \frac{gWO_3}{gWO_3 + g_{soporte}} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$0.248 = \frac{gWO_3}{gWO_3 + g_{soporte}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Despejando gWO₃ de la ecuación anterior se obtiene:

$$gWO_3 = \frac{(0.248)(g_{soporte})}{(1 - 0.248)} \quad \text{Ecuación 3}$$

Para encontrar los gramos totales a pesar (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·H₂O

$$g_{Metatungstato} = gW \left(\frac{PM_{Metatungstato}}{(PM W)(12)} \right) \quad \text{Ecuación 4}$$

Impregnación con 15.4% de MoO₃,

$$MoO_3 = \frac{g_{MoO_3}}{g_{MoO_3} + g_{soporte}} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$0.154 = \frac{g_{MoO_3}}{g_{MoO_3} + g_{soporte}}$$

Despejando gMoO₃ de la ecuación anterior se obtiene

$$g_{MoO_3} = \frac{(0.154)(g_{soporte})}{(1 - 0.248)} \quad \text{Ecuación 6}$$

Para encontrar los gramos totales a pesar (NH₄)₂MoO₄

$$g_{\text{Molibdato}} = g_{Mo} \left(\frac{PM_{\text{Molibdato}}}{(PM_{Mo})(1)} \right) \quad \text{Ecuación 7}$$

Para la impregnación bimetálicos a una relación Molar de 0.41 donde:

$$\text{Relación atómica } \frac{Promotor}{Promotor+Metal} = 0.41$$

$$\frac{n_{Ni}}{n_{Ni} + n_X} = 0.41 \quad \text{Ecuación 8}$$

- X= nMo o nW

Se despeja para obtener los moles de Ni

$$n_{Ni} = \frac{(0.41)(n_X)}{(1 - 0.41)} \quad \text{Ecuación 9}$$

$$n_{Mo} = \frac{g_X}{PM_X} \quad \text{Ecuación 10}$$

Para obtener los gms de níquel

$$gNi = (PM Ni)(nNi) \quad \text{Ecuación 11}$$

Para obtener gms totales de Ni (NO₃)₂

$$gNi(NO_3)_2 = gNi \left(\frac{PM Ni(NO_3)_2}{PM Ni} \right) \quad \text{Ecuación 12}$$

Para el catalizador trimetálicos (NiMoW) se utilizan las mismas ecuaciones con la relación siguiente. Para WO₃=12.40%, MoO₃=7.70%

$$\frac{Promotor}{Promotor + Metal} = 0.41$$

$$\frac{Ni}{Ni + Mo + W} = 0.41$$

Se despeja para obtener los moles de Ni

$$\frac{nNi}{nNi + nMo + nW} = 0.41$$

APENDICE B

FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Teoría BET

Esta teoría es una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción, basada en un modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller.

Las hipótesis de fundamentales de la teoría BET son:

Existe un equilibrio de condensación- evaporación de multicapas moleculares en la superficie en todo intervalo de presión relativa. La adsorción sobre las moléculas mismas, es decir, de la segunda capa en adelante, hace intervenir los mismos parámetros para la licuefacción del gas.

Descrito de otra manera supone que la adsorción es física de muchas capas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas, son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores. Basándose en estas condiciones se obtiene, a través de una derivación cinética o estadística, la ecuación para la isoterma de BET, la cual se presenta en la ecuación 1:

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

Donde:

V_a = Es el volumen del gas adsorbido a la P en condiciones STP

V_m = Es el volumen a STP que se necesita de gas para cubrir la superficie con una monocapa completa

C = Es una constante que depende de la temperatura

P_o = Presión de saturación del adsorbato

Los datos se calculan a través de los datos experimentales V_a y P , y graficando $\frac{P}{V_a(P_0-P)}$ vs. P/P_0 . A las rectas resultantes se les calcula la pendiente y la ordenada al origen (intersección). Estas últimas se identifican de la ecuación como:

$$\text{Intersección} = \frac{1}{V_m C} \text{ y pendiente } \frac{C-1}{V_m C}$$

De estas dos ecuaciones es posible evaluar las dos constantes C y V_m , en particular el volumen de una monocapa completa, está dado por la ecuación 2:

$$V_m = \frac{1}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}} \dots (2)$$

El valor de V_m de así obtenido puede usarse para calcular el área específica (área que posee una interface existente en cierto medio o muestra, medida por gramos de muestra expresado generalmente en m^2/g) de un sólido. Para tener el valor de V_m son necesarios los datos experimentales V_a y P .

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos. Esta, es uno de los puntos de partida del método BET. En condiciones de equilibrio termodinámico habrá un número de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido. El número de moléculas se puede convertir a un volumen adsorbido V_a a condiciones normales de temperatura y presión mediante la ley de gases ideales, mostrada en la ecuación 3:

$$PV_a = N_a RT \dots (3)$$

Donde T y P corresponden a la temperatura ambiente y la presión atmosférica a nivel del mar, respectivamente. Manteniendo fija la temperatura es posible variar la presión del equilibrio P y para cada valor específico de la presión se tendrá un nuevo valor de V_a . Existen diversas formas de presentar una isoterma de adsorción, una de las más comunes consiste en graficar V_a contra P/P_o que se conoce como presión relativa del gas, donde:

P = Presión de equilibrio

P_o = Presión de saturación del gas

V_a = Volumen adsorbido a condiciones normales de temperatura y presión

Las isotermas de adsorción generalmente siguen una de las seis formas conocidas, las primeras cinco fueron clasificadas por Brunauer, Deming y Teller, la sexta es una adición reciente. La figura 1 muestra los distintos tipos de isotermas que se pueden obtener dependiendo la naturaleza del gas utilizado y del substrato sólido.

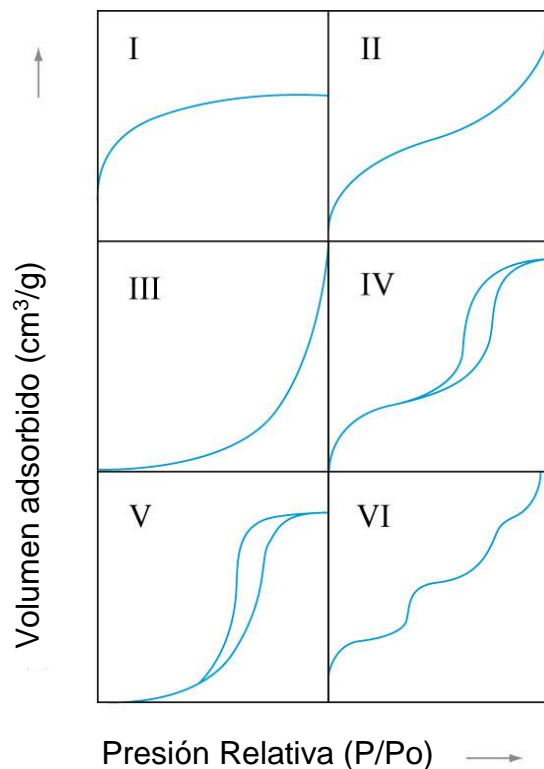


Figura 1. Tipos de isotermas de adsorción.

Isotermas tipo I: Sólidos microporosos

En 1918 Irving Langmuir dedujo la isoterma Tipo I empleando un modelo simplificado de la superficie de un sólido que cumple las siguientes características:

- La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes
- Sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición
- Su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas interactúan entre sí)

Así nace la isoterma hiperbólica de tipo I, también denominada isoterma de Langmuir, que es convexa hacia arriba y se aproxima asintóticamente a un valor límite cuando P/P_0 se aproxima a la unidad. Esta isoterma corresponde a una adsorción en monocapa y el valor al que tiende la isoterma corresponde al recubrimiento de la superficie por una monocapa. La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), aumenta rápidamente a baja presión ($P/P_0 < 10^{-3}$), y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal.

Este tipo de isoterma se presenta en sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas, como los carbones activados, zeolitas y ciertos óxidos porosos. En tales casos el valor de adsorción viene determinado por el volumen accesible de microporos más que por el área superficial interna. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.

Isotermas tipo II: Sólidos no porosos

Este tipo de isoterma es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la información de la primera capa. Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más

A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión.

Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas).

La ordenada del punto B da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular (capacidad de monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del ciclo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Isotermas tipo III: Interacción débil entre gas y sólido no poroso

Tanto las isotermas de tipo III como las de tipo V son características de interacciones muy débiles entre las partículas sólidas y el gas. La isoterma de tipo III corresponde a un sólido no poroso o macroporoso. Por el contrario la isoterma de tipo V es característica de sólidos microporosos o mesoporosos.

Ambas se caracterizan por iniciarse en el origen y por ser convexas hacia el eje de las presiones. En el caso de la isoterma de tipo III esta convexidad persiste a lo largo de toda la línea mientras que en la isoterma de tipo V existe un punto de inflexión en torno a una presión relativa $P/P_0 = 0,5$ o incluso superior, donde la isoterma invierte su curvatura y puede llegar a estabilizarse en la región de máxima presión relativa. En ocasiones puede existir una subida final.

Isotermas tipo IV: Sólidos mesoporosos

La isoterma de tipo IV es característica de sólidos mesoporos donde se produce adsorción en multicapas, que se refleja en una zona central de la isoterma ascendente a medida que se absorben más capas sobre la superficie del sólido. Otra propiedad de las isotermas de tipo IV es la posibilidad de desarrollar ciclos de histéresis, es decir, las curvas de adsorción y desorción no coinciden.

El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular, regida matemáticamente por la ecuación de Kelvin, que se desarrollará más adelante. Básicamente, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la garganta. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis.

Isotermas tipo V: Interacción débil entre gas y sólido mesoporoso

Las isotermas de tipo V se inician en el origen y son siempre convexas hacia el eje de las presiones hasta llegar a un punto de inflexión en torno a una presión relativa $P/P_0 = 0,5$ o incluso superior, donde la isoterma invierte su curvatura y puede llegar a estabilizarse en la región de máxima presión relativa. En ocasiones puede existir una subida final de la isoterma, cerca de la saturación, debido a fenómenos de adsorción en mesoporos y macroporos.

Este tipo de isotermas, de igual forma que la isoterma III, son características de interacciones muy débiles entre las partículas sólidas y el gas. La única diferencia reside en la porosidad del sólido. Mientras la isoterma de tipo III corresponde a un sólido no poroso o macroporoso. Por el contrario la isoterma de tipo V es característica de sólidos microporosos o mesoporosos

Isotermas tipo VI: Isoterma escalonada

Ya en 1948 Halsey postuló que si la superficie de un adsorbente no poroso es completamente uniforme o se acerca considerablemente, la isoterma debería tomar una forma escalonada en lugar de la forma ondular característica de la isoterma de tipo II.

El análisis de Halsey sí que tuvo en consideración las interacciones horizontales que despreciaba el modelo BET, así como la rápida disminución que sufre la energía de interacción con la distancia a la superficie del sólido. Debido a la gran diferencia de energía de interacción entre las sucesivas capas moleculares, cada capa se completa a una determinada presión relativa (P/P_0). Cada capa por lo tanto dará lugar a un nuevo escalón.

Histéresis

La desorción del adsorbato se alcanzó después de la saturación, siendo lo opuesto a la adsorción, pero la forma de evaporación de los mesoporos, usualmente toma lugar a presiones más bajas que la condensación del capilar dando una histéresis. Esto es debido a la forma de poro. El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular, regida matemáticamente por la ecuación de Kelvin

Tipos de Histéresis

La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isotermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. Se han definido cuatro tipos de ciclos de histéresis.

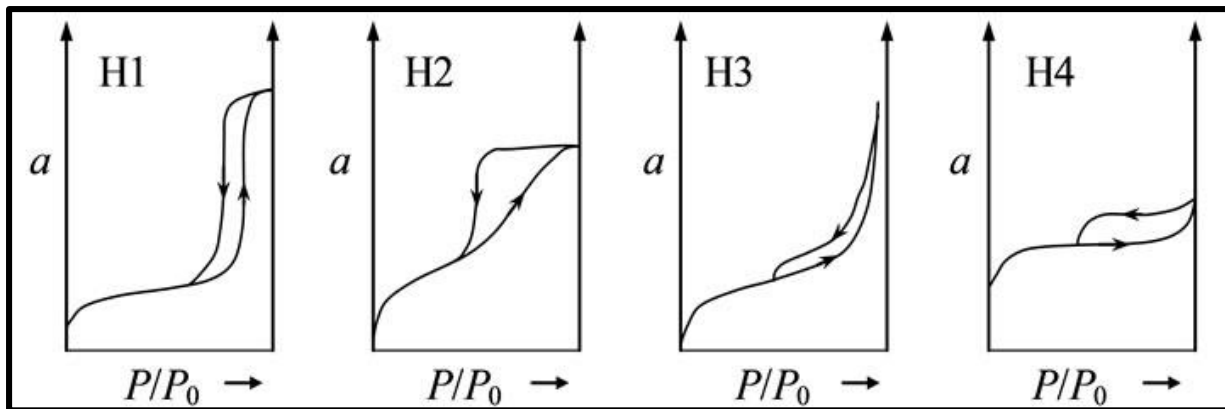


Figura 2: Tipos de ciclos de histéresis

Tipo H1:

Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente vertical y paralela. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme.

Tipo H2:

Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida como el gel de silicio. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1.

Tipo H3.

Este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija

Tipo H4:

Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación