



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CATALIZADORES DE NiW SOPORTADOS EN  
MATERIALES TIPO SBA-15 PARA  
HIDRODESULFURACIÓN PROFUNDA**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**KARLA DANIELA TEJEDA ESPINOSA**

**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2012**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. Martin Guillermo Hernández Luna

**VOCAL:** Dr. Rafael Herrera Nájera

**SECRETARIO:** Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

**1er. SUPLENTE:** Dr. Pedro Roquero Tejeda

**2° SUPLENTE:** M. en C. Ma. Guadalupe Lemus Barajas

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

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

### **ASESOR:**

---

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

### **SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

M. en I. Juan Arturo Mendoza Nieto

### **SUSTENTANTE:**

---

Karla Daniela Tejeda Espinosa

# Agradecimientos

A la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva por la asesoría y el continuo apoyo en la realización de este trabajo.

Al M. en I. Juan Arturo Mendoza Nieto por el constante apoyo durante todo este trabajo.

Al Dr. Martín Guillermo Hernández Luna por sus observaciones y comentarios en la revisión de esta tesis.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por sus observaciones y comentarios en la revisión de esta tesis.

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

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

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

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

Al proyecto PAPIIT IN-110609 por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

# Dedicatoria

*A ti*

*A mi madre por despertarme todos los días durante cinco años, prepararme el desayuno y apoyarme hasta el final.*

*A mi padre por llevarme a mi salón desde el primer día de clases, por los consejos y el apoyo.*

*A mis hermanos Mariana, Lala y Jhazar, los mejores hermanos en todo el universo.*

*A mi súper abuela Carmen, por todo el cariño.*

*A mis abuelos Sergio y Robertina que se fueron antes de que pudieran leer esto pero siempre estuvieron conmigo.*

*A mis primitos queridos Fer y Jess.*

*A todos mis tíos, por siempre estar al pendiente de mí.*

*A mi mejor amigo casi hermano Pepe, por ayudarme con las cosas de diseñador y estar conmigo en las buenas y en las malas durante diez años.*

*A mis compañeros de clase durante estos largos años de carrera ... Claudio, Diego (: , Efrenualdo, Florecita, Jenny, Julio el amigo de Pablo, Monch, Otho, Pablito ..., por todos esos momentos de estrés y risas que vivimos juntos.*

*A los integrantes del lab 222 Arturo, Arturote, Dra. Klimova, Oscar y Paty por la paciencia, enseñanza, apoyo y todos los buenos momentos.*

*A mis amigos de la prepa Anita, Edson, Libe, Marce, Sam, Terán y Tere.*

*A mis amigas de la secundaria Ilse (te dije que me graduaría) y Mely (te dije que te la dedicaría).*

# Índice

---

	<b>Página</b>
Resumen	1
Introducción	2
<b>1 Antecedentes</b>	
<b>1.1</b> Refinación del petróleo	5
<b>1.2</b> Hidrodesulfuración (HDS)	6
<b>1.2.1</b> Mecanismo de reacción de HDS	8
<b>1.3</b> Catalizadores	10
<b>1.3.1</b> Catalizadores para HDS	11
<b>1.4</b> Soporte SBA-15	11
<b>1.4.1</b> Síntesis	12
<b>1.4.2</b> Propiedades y características	13
<b>1.5</b> Fase activa y promotor	14
<b>1.5.1</b> Nuevos precursores de la fase activa heteropoliácidos	17
<b>1.5.2</b> Estructura de los HPA's	18
<b>2 Objetivos</b>	20
<b>3 Desarrollo experimental</b>	
<b>3.1</b> Síntesis del soporte SBA-15	21
<b>3.2</b> Modificación del soporte SBA-15	22
<b>3.3</b> Incorporación de la fase activa a los soportes	22
<b>3.4</b> Impregnación del promotor a los catalizadores de W	23
<b>3.5</b> Técnicas de caracterización	24
<b>3.5.1</b> Fisorción de N <sub>2</sub>	25
<b>3.5.2</b> Microscopía electrónica de barrido (SEM)	29

<b>3.5.3</b>	Difracción de rayos X de polvos (DRX)	
	y de ángulos bajos (DRX a.b.)	30
<b>3.5.4</b>	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	34
<b>3.5.5</b>	Reducción a temperatura programada (TPR)	35
<b>3.5.6</b>	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	36
<b>3.6</b>	Evaluación de la actividad catalítica	36
<b>4 Resultados y Discusión</b>		
<b>4.1</b>	Soportes	
	<b>4.1.1</b> Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
	<b>4.1.2</b> Fisorción de N <sub>2</sub>	39
	<b>4.1.3</b> Difracción de rayos X de polvos (DRX)	
	y de ángulos bajos (DRX a.b.)	42
	<b>4.1.4</b> Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	43
	<b>4.1.5</b> Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	44
<b>4.2</b>	Catalizadores de W	
	<b>4.2.1</b> Fisorción de N <sub>2</sub>	45
	<b>4.2.2</b> Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	49
<b>4.3</b>	Catalizadores de W promovidos con Ni	
	<b>4.3.1</b> Microscopía electrónica de barrido (SEM)	50
	<b>4.3.2</b> Fisorción de N <sub>2</sub>	51
	<b>4.3.3</b> Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)	55
	<b>4.3.4</b> Difracción de rayos X de polvos (DRX)	56
	<b>4.3.5</b> Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	57
	<b>4.3.6</b> Reducción a temperatura programada (TPR)	59
	<b>4.3.7</b> Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	61

---

<b>4.4</b> Evaluación catalítica	
<b>4.4.1</b> Reacción simultánea de HDS	65
<b>4.4.2</b> Selectividad	68
<b>4.4.3</b> Coeficiente de rapidez	72
Conclusiones	75
Bibliografía	77
Anexo I	81
Anexo II	84
Anexo III	86
Anexo IV	88

# Abreviaturas

---

$\alpha$  – Grado de reducción de especies oxidadas

$\delta$  – Espesor de pared [Å]

$a_o$  – Parámetro de celda [Å]

**Al-SBA-15** – Soporte de sílice modificado con aluminio

**BET** – Brunauer-Emmett-Teller

**BF** – Bifenilo

**CHB** - Ciclohexilbenceno

**CICA** – Centro de información y contaminación del aire

$d_{100}$  – Distancia interplanar (plano 1 0 0) [Å]

$D_{ads}$  – Diámetro de poro de adsorción [Å]

**DBT**- Dibenzotiofeno

**DCH** – Diciclohexilo

**4,6-DMDBT** – 4,6-Dimetildibenzotiofeno

**DMDCH** – Dimetildiciclohexilo

**DMBF** – Dimetildifenilo

**DRS** – Siglas en inglés de espectroscopía de reflectancia difusa (Diffuse Reflectance Spectroscopy)

**DRX** – Difracción de rayos X

**DRX a.b.** – Difracción de rayos X de ángulos bajos

**DSD** – Desulfuración directa

$E_g$  – Energía de borde [eV]

**EPA** – Agencia de protección ambiental

**HC** – Hidrocarburos

**HDN** – Hidrodesnitrogenación

**HDO** - Hidrodesoxigenación

**HDS** – Hidrodesulfuración

**HHDMDBT** – Hexahidrodimetildibenzotiofeno

**HID** - Hidrogenación

**HPA** – Heteropoliácido

**HRTEM** – Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

**HSiW** – Abreviatura del heteropoliácido  $H_4SiW_{12}O_{40}$

**HSiW/SBA-15** – Catalizador de W soportado en SBA-15

**HSiW/Al-SBA-15** Catalizador de W soportado en Al-SBA-15

**HSiW/Ti-SBA-15** – Catalizador de W soportado en Ti-SBA-15

**HSiW/Zr-SBA-15** – Catalizador de W soportado en Zr-SBA-15

**IUPAC** –Siglas de International Union of Pure and Applied Chemistry

**k** – Coeficiente de rapidez de reacción [ $L/g_{cat} s$ ]

**NO<sub>x</sub>** – Óxidos de nitrógeno

**MCHT** – Metilciclohexiltolueno

**NiHSiW/SBA-15** – Catalizador de W promovido con Ni soportado sobre SBA-15

**NiHSiW/Al-SBA-15** – Catalizador de W promovido con Ni soportado sobre Al-SBA-15

**NiHSiW/Ti-SBA-15** – Catalizador de W promovido con Ni soportado sobre Ti-SBA-15

**NiHSiW/Zr-SBA-15** – Catalizador de W promovido con Ni soportado sobre Zr-SBA-15

**S<sub>BET</sub>** - Área superficial BET [ $m^2/g$ ]

**S<sub>μ</sub>** – Área de microporos [ $m^2/g$ ]

**SBA-15** – Soporte mesoporoso de sílice con estructura mesoporosa ordenada

**SEM** – Siglas en inglés de microscopía electrónica de barrido

**SO<sub>x</sub>** – Óxidos de azufre

**TEM** – Siglas en inglés de microscopía electrónica de transmisión

**TEOS** - Tetraetilortosilicato

**THDBT** – Tetrahidrodibenzotiofeno

**THDMDBT** – Tetrahidrodimetildibenzotiofeno

**Ti-SBA-15** – Soporte de sílice modificado con titanio

**TPR** – Siglas en inglés de reducción a temperatura programada

**V<sub>p</sub>** – Volumen de poro [cm<sup>3</sup>/g]

**V<sub>μ</sub>** – Volumen de microporos [cm<sup>3</sup>/g]

**Zr-SBA-15** – Soporte de sílice modificado con zirconio

# Resumen

La contaminación causada por la liberación de óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) a la atmósfera, debida a la quema de combustibles con un alto porcentaje de azufre, es la principal problemática ambiental a resolver a corto plazo. Existen diversas alternativas para dar solución a esta problemática. Una alternativa viable es la disminución del contenido de azufre en combustibles fósiles.

Por lo anterior, los procesos de hidrotratamiento involucrados en la refinación del petróleo son de gran importancia para la calidad de gasolina y diesel. En particular el proceso de hidrodesulfuración (HDS), es la etapa encargada de eliminar la mayor cantidad de azufre de los compuestos refractarios presentes en el corte de crudo a tratar.

En el proceso de HDS es empleado el catalizador convencional de  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este catalizador no ha resultado útil para el tratamiento de corrientes con alto contenido de compuestos refractarios, tales como dibenzotiofenos sustituidos. En este trabajo se sintetizaron catalizadores de  $\text{NiW}$  soportados en materiales tipo SBA-15, como una alternativa para el reemplazo del catalizador convencional.

Para la preparación de los catalizadores se empleó como base el SBA-15, un soporte mesoporoso de sílice. El SBA-15 fue modificado vía injertado químico con heteroátomos: Al, Ti y Zr. Lo anterior con el objetivo de estudiar el efecto de la naturaleza del soporte sobre la actividad de los catalizadores de  $\text{NiW}$ , preparados a partir del heteropoliácido  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Los soportes tipo SBA-15 y los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de fisisorción de  $\text{N}_2$ , SEM, DRX de polvos y ángulos bajos, DRS, TPR y HRTEM. Posteriormente los catalizadores de W promovidos con Ni, fueron probados en la reacción simultánea de HDS para las moléculas azufradas DBT y 4,6-DMDBT.

Los resultados obtenidos muestran que los catalizadores de  $\text{NiW}$  soportados sobre (Al, Ti y Zr)-SBA-15, presentan una mayor actividad catalítica en comparación con el catalizador preparado sobre SBA-15 con W como fase activa y Ni como promotor. El catalizador de  $\text{NiHSiW}/\text{Zr-SBA-15}$  resultó ser el más activo de esta serie de catalizadores, para ambos compuestos refractarios.

# Introducción

---

La lluvia ácida, el efecto invernadero y el smog, son algunos de los efectos ambientales más comunes producidos por la contaminación atmosférica. Aunado a lo anterior, la industrialización y el crecimiento demográfico alrededor de todo el mundo han producido daños irreversibles sobre el planeta.

Diferentes fuentes móviles o estáticas, son responsables de emitir óxidos de C, N y S hacia la atmósfera, ocasionando contaminación ambiental. La principal fuente de emisión artificial de óxidos a la atmósfera, es la quema de combustibles fósiles en el sector industrial y en los motores de vehículos automotrices [1]. Los contaminantes gaseosos más comunes emitidos por fuentes móviles son: bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y ozono ( $\text{O}_3$ ).

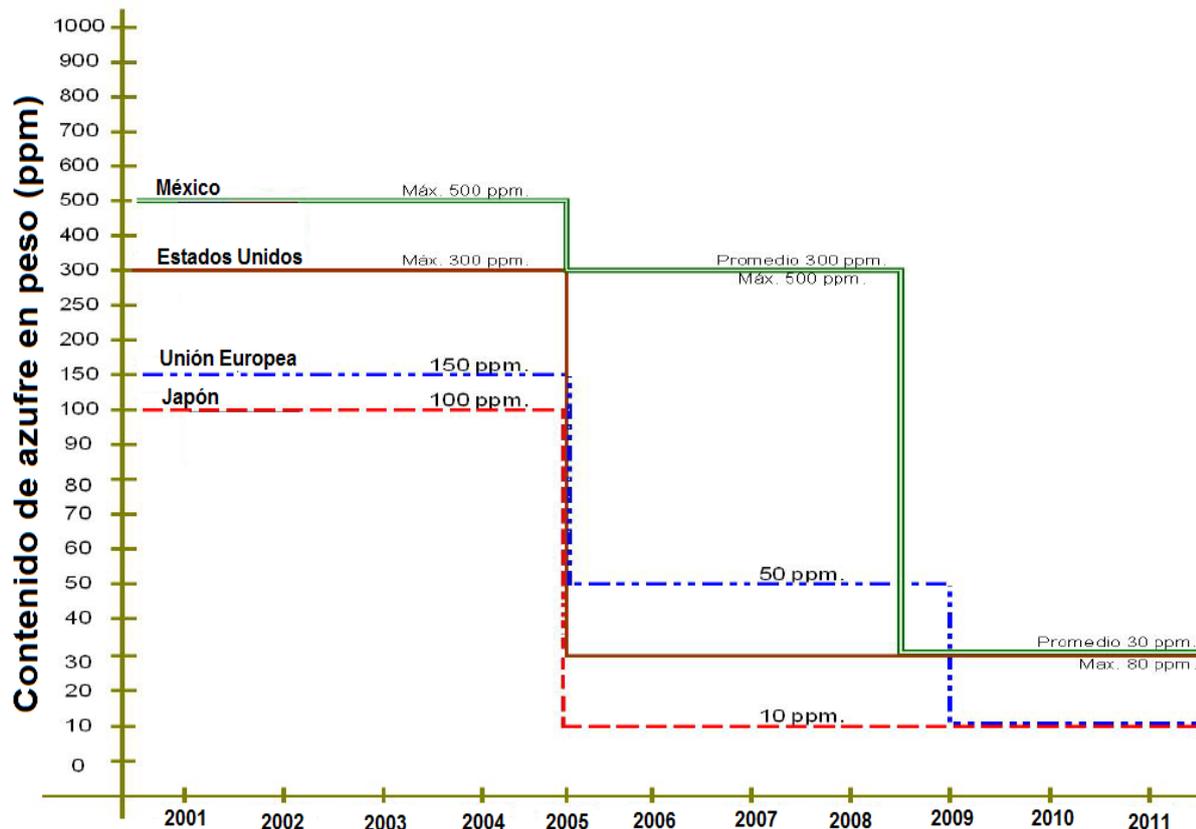
Actualmente, el reto está en disminuir las emisiones de óxidos de azufre ( $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ ), producidas en la combustión de combustibles fósiles en vehículos automotrices. Estos óxidos azufrados son los principales causantes de la lluvia ácida. Por lo anterior, los compuestos que contienen azufre deben ser removidos de los combustibles fósiles, para evitar de esta manera las emisiones de sus óxidos y minimizar los daños a la salud que estos óxidos mezclados con la humedad del ambiente ocasionan.

Debido a los efectos nocivos sobre la salud pública, se han implementado normas cada vez más estrictas, en cuanto al contenido máximo permitido de azufre en combustibles de todo el mundo. Por su parte Estados Unidos y su Agencia de Protección Ambiental (EPA) mediante su centro de información sobre contaminación del aire (CICA), se encarga de monitorear la calidad del aire estableciendo límites de exposición basados en la salud. Dentro de los contaminantes monitoreados en la frontera entre E.U.A. y México se encuentra el  $\text{SO}_2$  [2].

En México, la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) establece límites denominados Normas Ambientales para Aire.

En la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, se encuentran las especificaciones y parámetros que deben ser cumplidos para la producción, venta y distribución de combustibles fósiles, tales como gasolina y diesel con contenidos bajos de azufre [3].

En la **Figura 1**, se muestra un gráfico que ejemplifica la reducción gradual del contenido de azufre en combustibles fósiles desde el inicio del siglo XXI hasta la actualidad para México, Estados Unidos, Japón y la Unión Europea.



**Figura 1** Reducción de contenido de azufre en combustibles fósiles [4].

En la **Figura 1**, se observa que Japón ha marcado la pauta para la disminución del contenido de azufre, al lograr 10 ppm de azufre en el año 2005. Mismo contenido de azufre fue alcanzado por la Unión Europea hasta 2009. Por su parte, Estados Unidos disminuyó considerablemente el contenido de S de 300 a máximo 80 ppm, para el año 2005.

Por otro lado, los combustibles fósiles en México presentan dos reducciones principales en su contenido de azufre. La disminución más relevante se llevó a cabo a mediados del año 2008, en donde México redujo el contenido de S promedio de 300 ppm a 30 ppm. A pesar de lo anterior, el principal reto a corto

plazo de la refinación del crudo en México, debe ser alcanzar un contenido máximo de 10 ppm de S en combustibles fósiles.

Para cumplir con estas especificaciones ha sido necesario plantear alternativas que permitan resolver esta problemática ambiental, tales como:

- Reestructurar los procesos de tratamiento de petróleo existentes en las refinerías
- Invertir en nueva tecnología
- Desarrollar nuevos catalizadores capaces de cumplir con las regulaciones ambientales
- Implementar biocombustibles [5]

De las alternativas antes mencionadas, la implementación de nueva tecnología, así como la reconfiguración de los procesos de hidrotratamiento con los que actualmente se cuentan, presentan la desventaja de ser costosas. Por otro lado, el uso de biocombustibles representa una solución a largo plazo, ya que aun no se cuenta con la tecnología en los motores de los autos para utilizar este tipo de combustibles.

Por lo anterior, una alternativa para dar solución a esta problemática es la modificación o desarrollo de nuevos catalizadores destinados al tratamiento del crudo, en particular para la producción del combustible diesel. Esta alternativa presenta la ventaja que estos nuevos catalizadores, pueden ser utilizados bajo las condiciones de presión y temperatura actuales, además de que se evita modificar la infraestructura con la que cuentan actualmente las refinerías en México.

# Antecedentes

## 1.1 Refinación del petróleo

El petróleo es un combustible fósil y como tal, se le incluye en la lista de recursos no renovables. El petróleo está formado por materia orgánica, la cual consiste de la combinación de cuatro elementos principales: carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Éstos se encuentran acompañados por pequeñas cantidades de azufre, fósforo y otros elementos.

El petróleo es una mezcla de compuestos, que incluyen desde gases muy livianos como el metano ( $\text{CH}_4$ ) hasta semisólidos como las parafinas de alto peso molecular. El carbono y el hidrógeno son los responsables de la formación de los hidrocarburos que se encuentran en el petróleo. Además de éstos, el petróleo contiene otros compuestos químicos de origen orgánico que se caracterizan por tener en su molécula heteroátomos, tales como: oxígeno, nitrógeno y azufre.

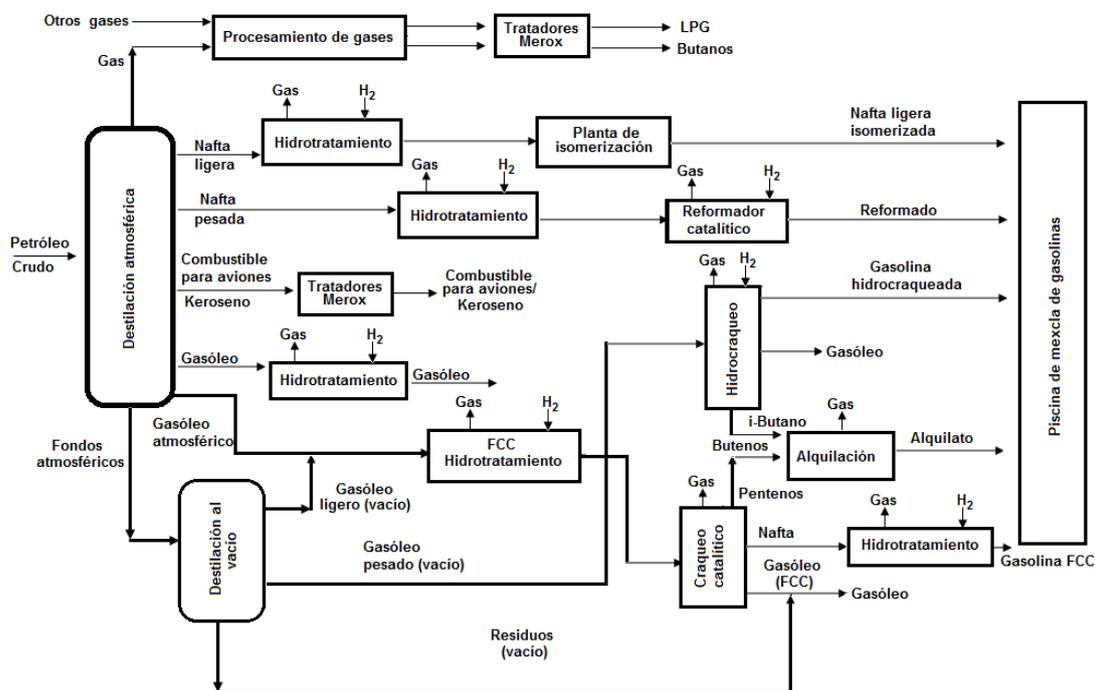
En particular, los compuestos azufrados en el crudo son los mercaptanos, disulfuros, compuestos cíclicos como el tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y derivados sustituidos. Dichos compuestos azufrados se encuentran presentes en todas las fracciones destiladas del petróleo y en los residuos. Su contenido en los combustibles debe ser reducido al mínimo, dado que durante la combustión producen  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ , que tiene un olor desagradable, son tóxicos y cuando entran en contacto con la humedad atmosférica, ésta se transforma en lluvia ácida que es corrosiva. Razones por las cuales durante el proceso de refinación se realizan diferentes tratamientos en los distintos tipos de combustibles para reducir el contenido de azufre.

Para satisfacer cada necesidad del mercado se requieren determinadas fracciones contenidas en el petróleo, que deben ser extraídas, refinadas y modificadas, utilizando una variedad de procesos que conforman en su conjunto una refinería.

Dentro de los procesos que conforman una refinería se encuentran: la destilación atmosférica y al vacío, cracking térmico y catalítico, reformación catalítica, procesamiento de residuos pesados, reducción de viscosidad, hidrocracking, hidrotreatmento, isomerización, reformación de naftas, alquilación, entre otros [6].

Los procesos de hidrotratamiento catalítico, son junto con el proceso de refinación del petróleo (cracking y reformación) de los más importantes. Siendo su aplicación cada vez mayor para satisfacer las diversas necesidades, incluyendo el procesamiento de las alimentaciones de crudo más pesadas, así como la introducción de combustibles más limpios.

En la **Figura 1.1**, se muestra una parte del esquema general de la refinación del petróleo, en donde se puede apreciar que los procesos de hidrotratamiento son empleados en diversas etapas del proceso de refinación del crudo.



**Figura 1.1** Esquema general de la refinación del petróleo [7].

## 1.2 Hidrodesulfuración (HDS)

Algunos tipos de procesos de hidrotratamiento utilizados para la remoción de aromáticos y heteroátomos de O, N y S son: la hidrogenación (HID), hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodesoxigenación (HDO).

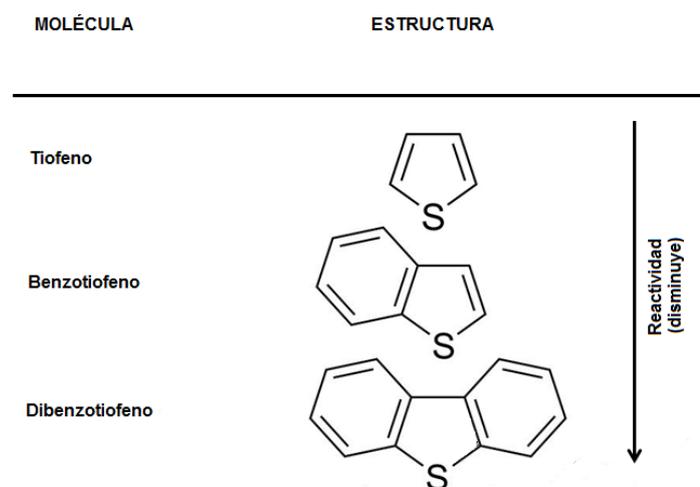
El proceso de HDS ha sido durante mucho tiempo un proceso de refinación, donde su principal propósito es remover al máximo el azufre presente en las alimentaciones provenientes de la reformación de naftas. Otro de sus

propósitos es remover el azufre de las fracciones más pesadas, para minimizar las emisiones de óxidos de azufre provenientes de las refinerías, plantas de energía, quema de combustibles, etc.

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) se lleva a cabo típicamente a una temperatura entre 300–400 °C y a una presión entre 25–150 atm, en presencia de un catalizador heterogéneo. El catalizador convencional de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el utilizado actualmente en las refinerías.

El incremento en las regularizaciones en cuanto a la calidad de aire, requieren remover los compuestos organosulfurados menos reactivos. Las recientes investigaciones en HDS se han dirigido a los compuestos tiofenicos, debido a que estos son los compuestos organosulfurados menos reactivos en el petróleo.

En la **Figura 1.2** se muestra la reactividad de algunos compuestos azufrados.

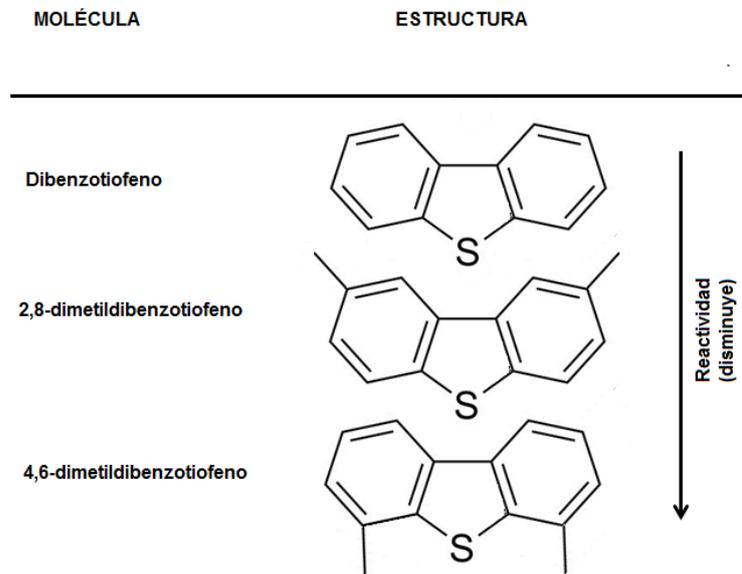


**Figura 1.2** Reactividad de compuestos heterocíclicos azufrados [8].

En la figura anterior (**Figura 1.2**), se observa que el compuesto organosulfurado menos reactivo es el dibenzotiofeno. Se ha estudiado el efecto de los sustituyentes (metilos) en la reactividad del dibenzotiofeno [9].

En la **Figura 1.3**, se encuentran registrados algunos compuestos de dibenzotiofenos metil-sustituidos. Los dibenzotiofenos metil-sustituidos han sido reconocidos como los compuestos azufrados, que son más lentos de convertir en las reacciones de HDS de las fracciones pesadas de los combustibles. De

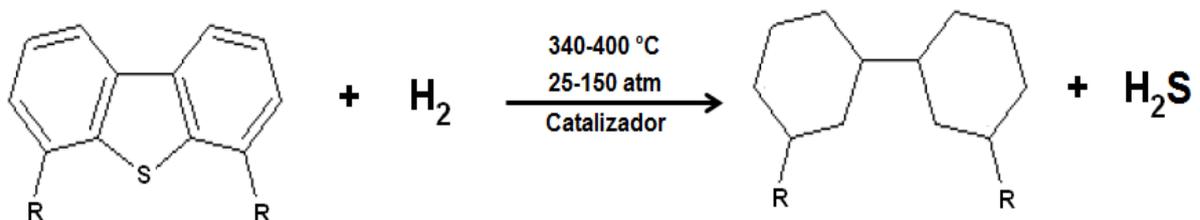
acuerdo a la **Figura 1.3**, el compuesto 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) es el que presenta la menor reactividad para la reacción de HDS.



**Figura 1.3** Reactividad de dibenzotiofenos metil-sustituidos [8].

### 1.2.1 Mecanismo de reacción de HDS

En la **Figura 1.4**, se muestra un esquema básico de la reacción de HDS para dibenzotiofenos sustituidos (DBT's), y se indican las condiciones de reacción (presión y temperatura) comúnmente usadas en el proceso industrial. Se observa que un compuesto azufrado puesto en contacto con hidrógeno y en presencia de un catalizador, bajo esas condiciones de operación, dan como resultado un compuesto libre de azufre y sulfuro de hidrógeno.



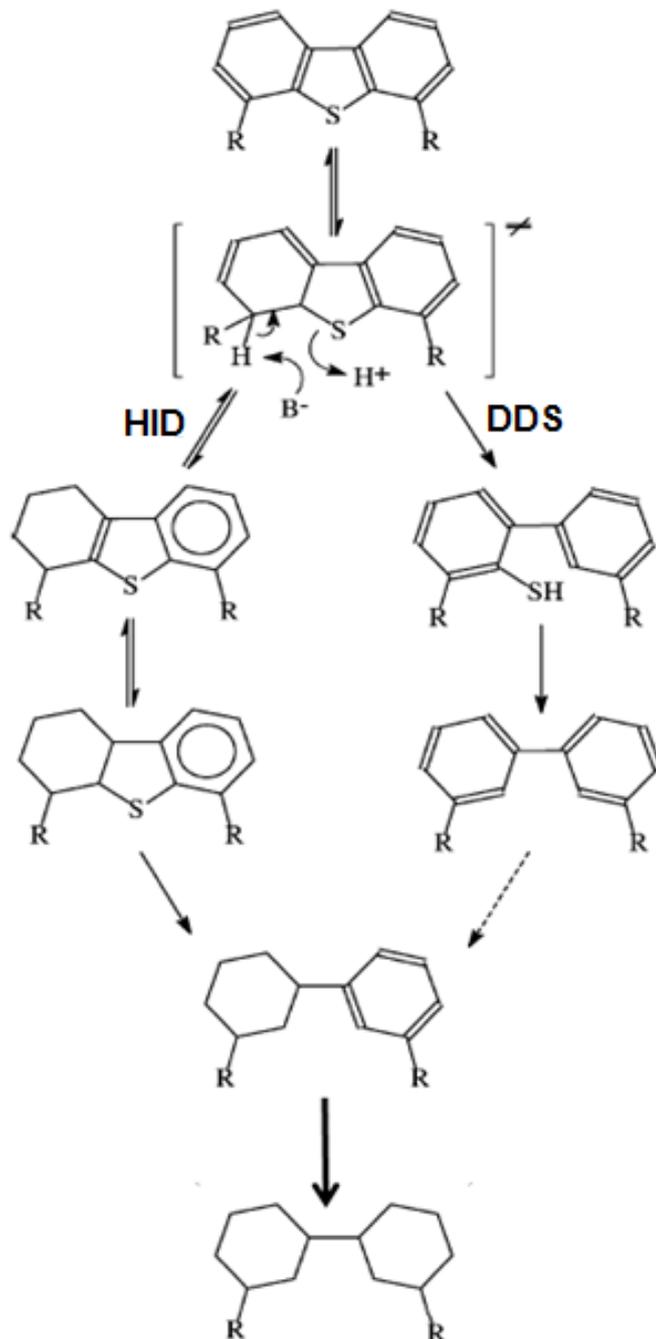
**Figura 1.4** Esquema general de la reacción de HDS [10].

Sin embargo, el mecanismo real de HDS es más complicado. Existen dos rutas posibles para llevar a cabo la hidrodesulfuración de compuestos refractarios, tales como DBT y 4,6-DMDBT:

-Hidrogenación (HID)

-Desulfuración directa (DSD)

Estas dos rutas ocurren simultáneamente durante el proceso de HDS. La ruta de DSD o hidrogenólisis permite la ruptura directa de los enlaces C-S, mientras que la ruta de HID involucra la hidrogenación de un ciclo aromático antes de la ruptura del enlace C-S (**Figura 1.5**) [10].



**Figura 1.5** Mecanismo de HDS para una molécula de DBT sustituida [10].

### 1.3 Catalizadores

La catálisis como un fenómeno químico debe satisfacer la barrera de energía; cuantificada como energía de activación. El fenómeno catalítico consiste de otro camino diferente para pasar de reactivos a productos en una reacción química que tendrá una energía de activación diferente. Este camino alterno presenta la característica de requerir menor energía de activación para que se lleve a cabo la reacción química. Las reacciones catalizadas involucran tres etapas principales: una adsorción transitoria (quimisorción) de uno o más de los reactivos, reacción superficial y desorción de los productos [11].

Un catalizador es una sustancia que participa en una reacción química modificando su rapidez, pero sin consumirse durante la misma.

Los catalizadores se encuentran conformados por 3 componentes principales:

- **Soporte:** Es una sustancia que proporciona un medio para la distribución de los componentes que forman parte del catalizador. Estos materiales, deben contar con algunas características, entre las que destacan las siguientes:
  - \* Inertes
  - \* Propiedades mecánicas, como resistencia a la compresión
  - \* Estabilidad térmica durante la reacción
  - \* Alta área superficial
  - \* Porosidad, incluyendo una distribución y tamaño de poro uniforme
- **Fase activa:** La fase activa es el elemento principal en cualquier catalizador, ya que es responsable de la actividad catalítica del mismo. De acuerdo a lo reportado en la literatura esta puede estar compuesta por Mo o W para los catalizadores de HDS.
- **Promotor:** Es una sustancia que agregada en pequeñas cantidades cambia la composición química del catalizador. En muchos casos el efecto del promotor es bastante claro al aumentar la actividad catalítica del mismo [11].

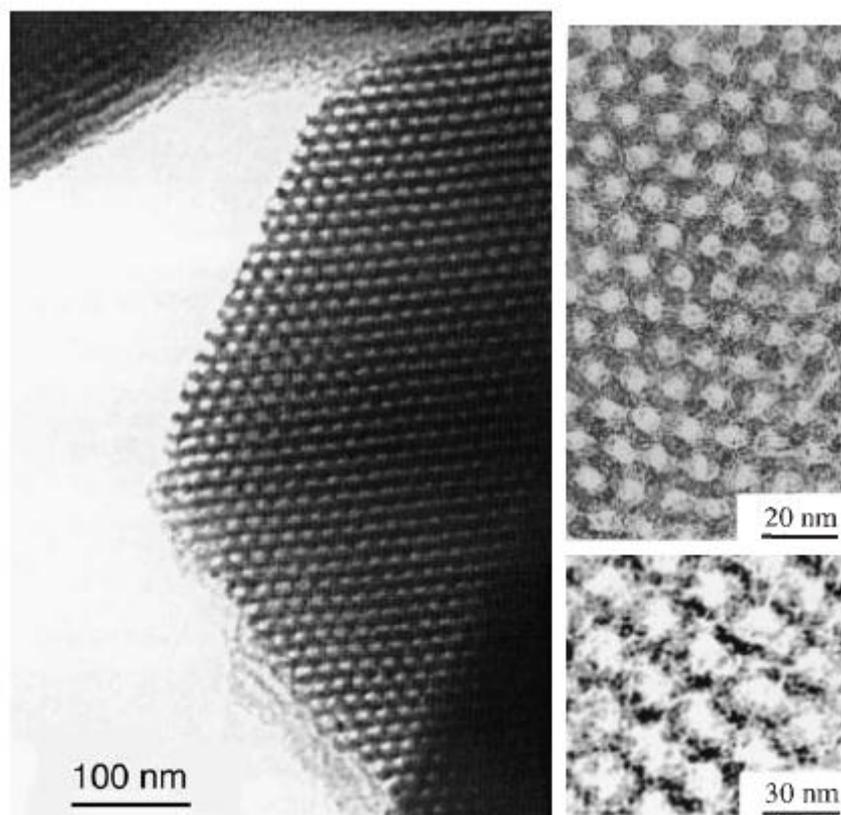
### 1.3.1 Catalizadores para HDS

En el caso de los catalizadores para HDS, entre los soportes comúnmente utilizados se encuentran el soporte convencional  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Recientemente, soportes nanoestructurados de sílice tales como el SBA-15 o MCM-41, han sido ampliamente probados para la formulación de nuevos catalizadores de HDS [9,10].

En general, para el proceso de HDS, los sulfuros de molibdeno y tungsteno ( $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ ), son empleados como fase activa, mientras que el Ni y Co son utilizados como promotores [12].

### 1.4 Soporte SBA-15

Los soportes mesoestructurados de  $\text{SiO}_2$  como lo son los materiales SBA-15 y MCM-41, presentan una nueva alternativa en cuanto a soportes mesoporosos para la preparación de catalizadores activos para la reacción de HDS.

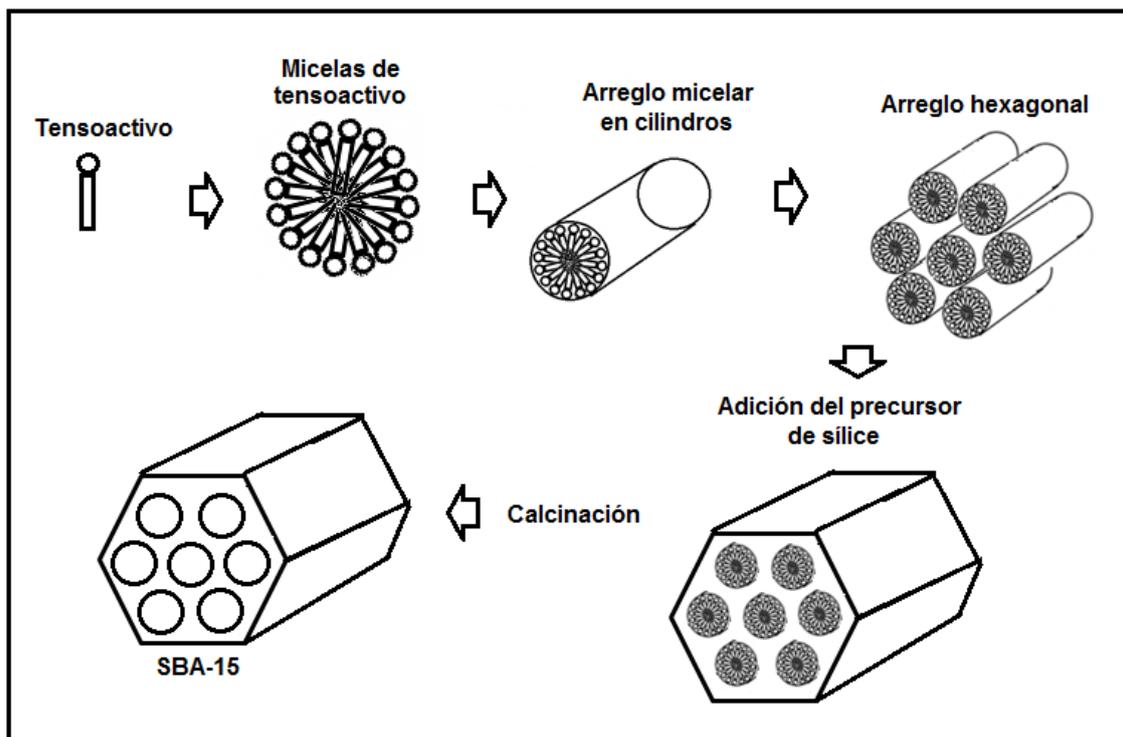


**Figura 1.6** Imágenes de TEM para el soporte mesoporoso SBA-15 [13,14].

En 1998 Zhao et al. [14], utilizaron copolímeros de tres bloques para sintetizar una familia de estructuras de sílica mesoporosas ordenadas llamadas SBA [6]. A esta familia pertenece el soporte SBA-15 (un material mesoporoso con arreglo hexagonal de mesoporos). En la **Figura 1.6**, se muestra una imagen obtenida en Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) del SBA-15, en donde se puede apreciar la estructura hexagonal de poros altamente ordenada que presenta el soporte a diferentes aumentos.

### 1.4.1 Síntesis

El soporte SBA-15 es sintetizado utilizando surfactantes oligoméricos no iónicos y copolímeros de bloque. En la **Figura 1.7**, se muestra un esquema general de síntesis para el SBA-15.



**Figura 1.7** Esquema general para la preparación del SBA-15 [15,16].

En la **Figura 1.7**, se muestran de manera general las etapas involucradas en la preparación del soporte SBA-15:

El primer paso involucra la formación de micelas (esferas) de tensoactivo. Posteriormente, estas micelas se enrollan en cilindros. Estos cilindros se agrupan formando de esta manera el arreglo hexagonal característico del

material mesoporoso de sílice SBA-15. La siguiente etapa consiste en adicionar el precursor de sílice. Generalmente como precursor de sílice es utilizado el tetraetilortosilicato (TEOS). Éste se agrega a la estructura hexagonal formada por el tensoactivo. Finalmente, se lleva a cabo la etapa de calcinación para eliminar el tensoactivo y conservar la estructura hexagonal.

#### 1.4.2 Propiedades y características

Los materiales mesoporosos de la familia SBA en general, presentan las siguientes características texturales: área superficial entre 700-1000 m<sup>2</sup>/g, diámetro de poro intermedio entre 10–100 Å y alta estabilidad térmica.

Para el caso del SBA-15 en la **Tabla 1.1**, se muestran sus características texturales. En dicha tabla, se observa que el SBA-15 es un material con alta área superficial por gramo de soporte ( $S_{\text{BET}}$ ). Además, este material presenta la característica de tener microporos alojados dentro de los poros ( $S_{\mu}$ ). Por lo anterior, estos materiales presentan una buena alternativa para su uso como soportes para numerosas aplicaciones industriales.

**Tabla 1.1** Características texturales del SBA-15 [14,16].

<b>Área superficial específica (<math>S_{\text{BET}}</math>)</b> [m <sup>2</sup> /g]	700 – 850
<b>Espesor de pared</b> [Å]	31–64
<b>Diámetro de poro</b> [Å]	60–80

Debido a estas características, los catalizadores soportados presentan una variedad más grande de aplicaciones. La fase activa por si misma presenta en general áreas superficiales bajas en comparación con la que se puede obtener cuando la fase activa es depositada en un soporte mesoporoso, como el SBA-15 [16].

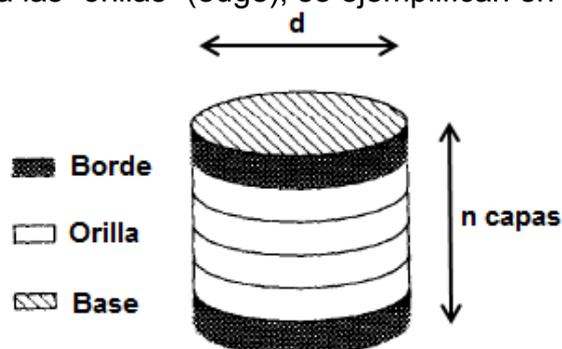
De investigaciones anteriores se sabe que los soportes mesoporosos, presentan facilidades para ser modificados. Se ha publicado que materiales del tipo SBA-15 modificados con algunos metales tales como Al, Ti y Zr vía

injertado químico y probados en reacciones para HDS, mejoraron considerablemente la actividad catalítica [17].

### 1.5 Fase activa y promotor

Para las reacciones de HDS, usualmente se utiliza sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) o sulfuro de tungsteno ( $\text{WS}_2$ ) como fase activa, teniendo como promotor Ni o Co. Existen diferentes teorías sobre la estructura de la fase activa, entre ellas se encuentran:

El modelo “Rim-Edge” (borde-orilla) propuesto por Daage y Chianelli [18]. Este modelo propone que la fase cristalina ( $\text{MoS}_2$ ), presenta dos tipos de sitios. Los discos asociados a los “bordes” tanto superior como inferior (rim) y los discos internos asociados a las “orillas” (edge); se ejemplifican en la **Figura 1.8**.



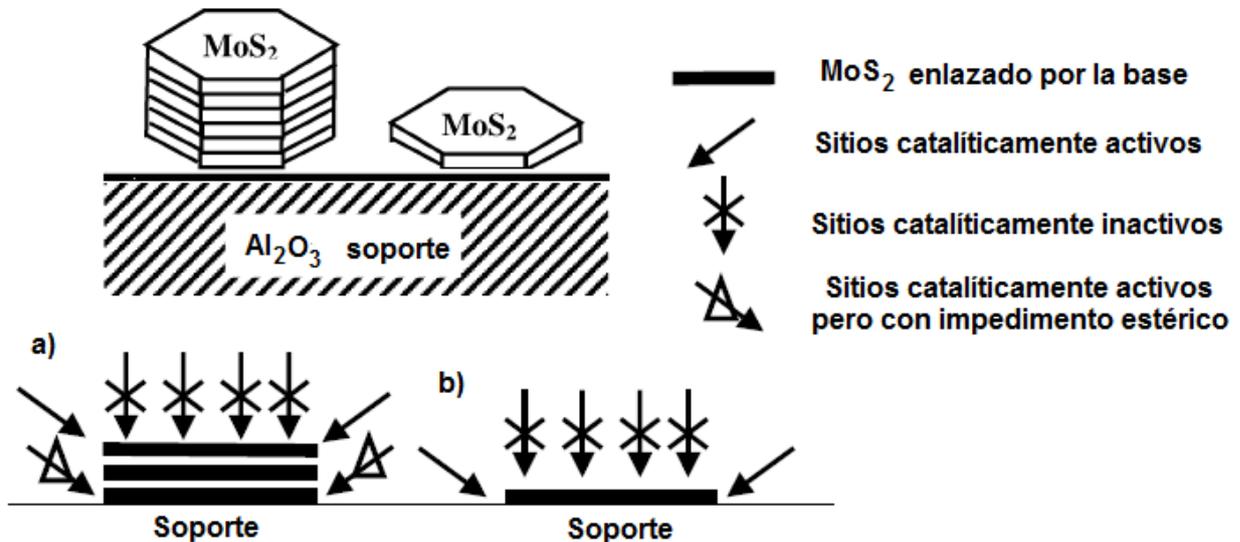
**Figura 1.8** Modelo “Rim-Edge” de una partícula de  $\text{MoS}_2$  [18].

Los autores de la teoría explican que las reacciones de hidrogenólisis o desulfuración directa (DSD), se llevan a cabo en ambos sitios (borde y orilla), mientras que la hidrogenación (HID) ocurre únicamente en los sitios tipo rim. Además, este modelo postula que la base de los sulfuros de molibdeno no son activos para la reacción de HDS.

Por otro lado, Sakashita et al. [19], obtuvieron evidencia de la relación entre la morfología, la orientación de los cristales de  $\text{MoS}_2$  en la superficie del soporte convencional ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) con la actividad y selectividad de la reacción de HDS.

En la **Figura 1.9**, se muestra un esquema que ejemplifica los sitios activos y no activos catalíticamente dependiendo de la morfología de la fase activa. En esta figura se observa que los sitios de la base superior se encuentran catalíticamente inactivos.

También se nota que partículas apiladas presentan sitios activos pero que presentan problemas del tipo estéricos para que los compuestos azufrados puedan adsorberse en estos sitios.



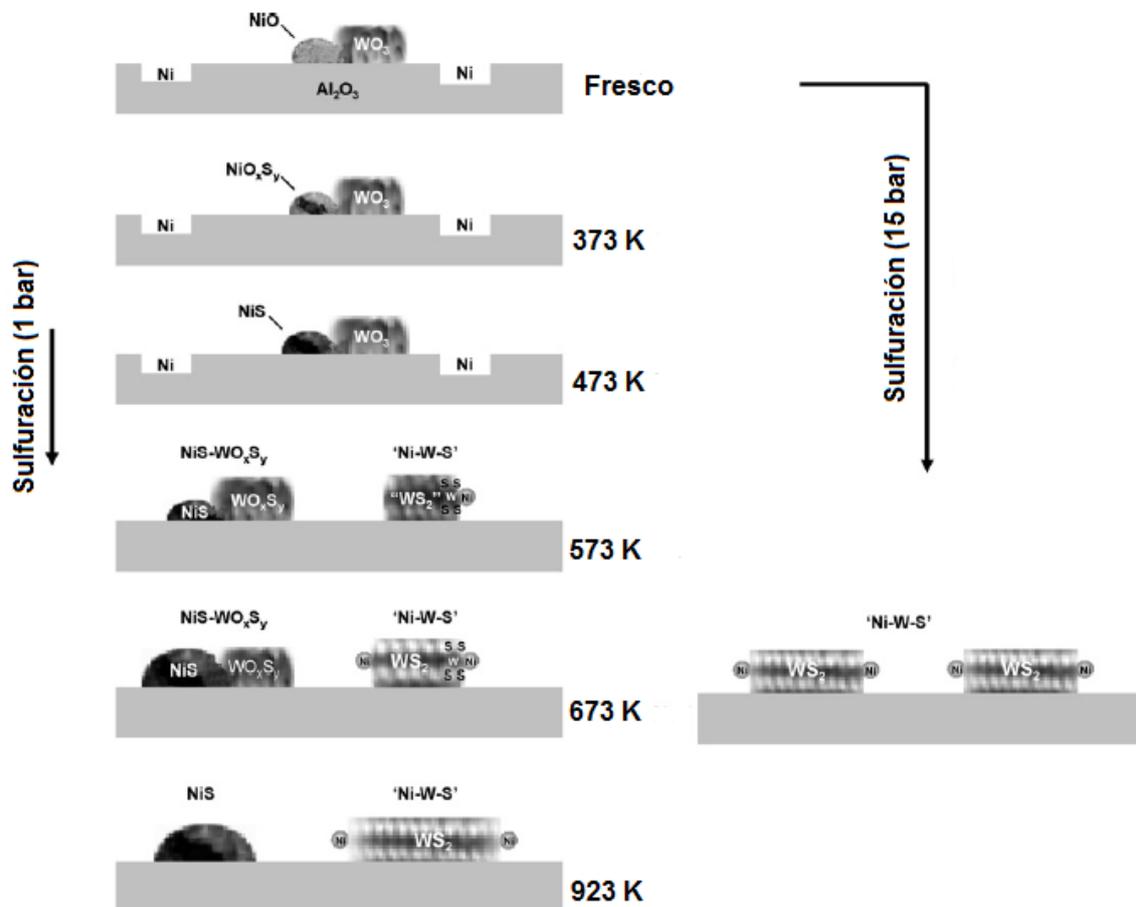
**Figura 1.9** Morfología y orientación de los cristales de MoS<sub>2</sub> soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a) cristales enlazados por la base (multicapas) b) cristales enlazados por la base [19].

Estudios en busca de la relación entre la estructura y la actividad de las fases cristalinas de catalizadores basados en Mo y promovidos con Ni, revelaron que la llamada estructura “Co(Ni)-Mo-S” propuesta por Topsoe et al. en 1980, es ahora aceptada como la estructura modelo para la fase activa [20].

Para este trabajo en particular se prepararon catalizadores de NiW; de acuerdo con la literatura es más difícil convertir los óxidos de tungsteno en la fase activa WS<sub>2</sub> que los óxidos de molibdeno en MoS<sub>2</sub>. Los procedimientos típicos de sulfuración tienden a resultar en fases oxido-sulfuradas (WO<sub>x</sub>S<sub>y</sub>) cerca de las capas de WS<sub>2</sub>.

La espectroscopía de Mössbauer muestra claramente que como una consecuencia de la baja sulfuración del W, las partículas de NiS se redispersan sobre los bordes de WS<sub>2</sub> cuando una parte de las fases de óxido de tungsteno se transforman en WS<sub>2</sub>; así que el Ni como promotor puede terminar en dos tipos de fases, la fase tipo “Ni-W-S” o bien en las fases tipo “NiS-WO<sub>x</sub>S<sub>y</sub>” (Figura 1.10). En contraste, los catalizadores de NiMo contienen en su mayoría fases “Ni-Mo-S” después del proceso de sulfuración.

Por lo anterior, en la **Figura 1.10** se ejemplifican dos rutas para la sulfuración de catalizadores de NiHSiW. La primera de estas rutas es llevada a cabo a presión atmosférica (1bar) y la otra a 15 bar de presión.



**Figura 1.10** Representación esquemática de la sulfuración de NiHSiW soportado en alúmina [21].

Como se observa la sulfuración a altas presiones (15 bar) y 673 K, ocasiona únicamente la formación de la fase “Ni-W-S”. Mientras que a presión atmosférica, dependiendo del tratamiento térmico se pueden tener diferentes fases depositadas en el soporte. El catalizador fresco al no ser sometido al proceso de sulfuración, presenta las fases oxidadas de Ni y W. A temperaturas bajas (373-473 K), la fase  $\text{WO}_3$  sigue presente, mientras que a temperaturas mayores se forma la fase “Ni-W-S”. Por su parte, las partículas de  $\text{NiO}_x\text{S}_y$  se observan a temperaturas bajas. Mientras la temperatura de sulfuración aumenta, se comienzan a formar las fases mixtas de  $\text{NiS-WO}_x\text{S}_y$ , que resultan ser inactivas para la reacción de HDS.

### 1.5.1 Nuevos precursores de la fase activa: heteropoliácidos

La naturaleza del precursor de la fase activa es importante en la actividad catalítica. Anteriormente, para la preparación de catalizadores de NiHSiW se utilizaban sales convencionales, tales como metatungstato de amonio  $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}]$  como precursor de la fase activa (W). Sin embargo, la presencia de iones  $\text{NH}_4^+$  puede interferir en la interacción sulfuros-promotor [12]. Debido a esto se optó por el uso de los precursores del tipo heteropoliácidos (HPA). Recientes estudios demuestran resultados prometedores en cuanto a la actividad catalítica en el uso de HPA's para la reacción de HDS [22]. Específicamente para este trabajo se eligió el uso del ácido tungstosilícico hidratado ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) como precursor de la fase activa de W.

Los heteropoliácidos (HPA's) y sus sales son una clase de ácidos útiles que tienen una combinación de hidrógeno, oxígeno y algún metal o no metal, que poseen numerosas aplicaciones prácticas y diversas ventajas. Uno de los aspectos más interesantes es el hecho de que pueden ser utilizados en varios tipos de reacciones en diferentes campos [23].

Las aplicaciones industriales de los HPA en catalizadores para reacciones de hidratación de isobutileno (utilizado posteriormente como materia prima para la producción del LLDPE) y polimerización del tetrahidrofurano (utilizado como elastómero) han resultado eficientes, limpios, no corrosivos y ahorradores de energía: procesos verdes [24].

Existen otras aplicaciones en reacciones de catálisis homogénea:

- Reacciones de hidratación de olefinas
- Esterificación y reacciones relacionadas
- Reacciones de condensación [25]

Así mismo, en reacciones de catálisis heterogéneas:

- Alquilación de parafinas
- Esterificación, hidrólisis y reacciones relacionadas
- Reacción de Diels-Alder [25]

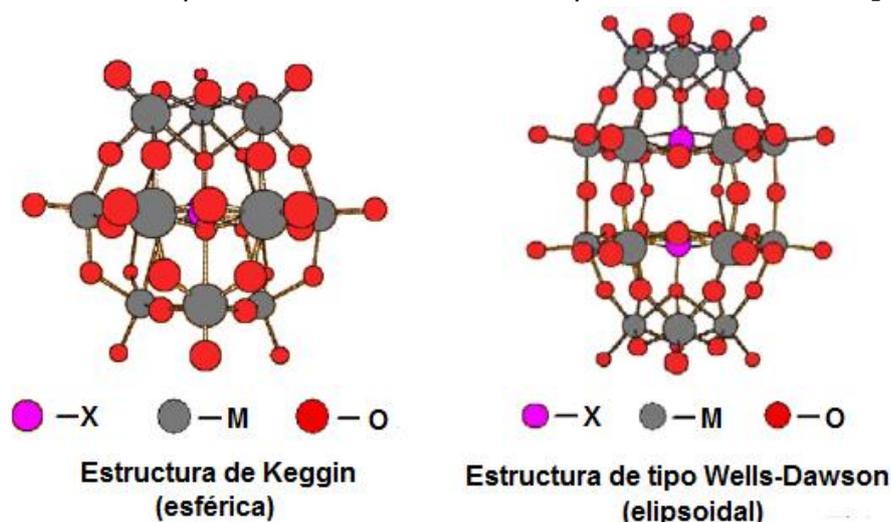
Esta última opción, da pauta para considerar como alternativa a los HPA's en la preparación de catalizadores heterogéneos, para la reacción de HDS de compuestos refractarios.

### 1.5.2 Estructura de los HPA's

Los HPA's son complejos ácidos protonados que incorporan aniones [26]. Tienen una amplia gama de tamaños, composiciones y arquitecturas [27], su estructura básica se denomina heteropolianion.

Existen dos tipos principales de estructuras de heteropolianiones que se muestran en la **Figura 1.11**. La estructura básica más conocida es el heteropolianion de Keggin, representado por la fórmula  $XM_{12}O_{40}^{x-8}$ , donde X es el átomo central ( $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$  entre otros), x el estado de oxidación y M el ion metálico ( $Mo^{6+}$  o  $W^{6+}$ ).

Algunos elementos de las familias I,II y XV han sido considerados como nuevos elementos para formar parte de los catalizadores. Recientemente se ha probado el efecto de la incorporación del fósforo en catalizadores para HDS, obteniendo resultados prometedores, en el desempeño de los mismos [28,29].

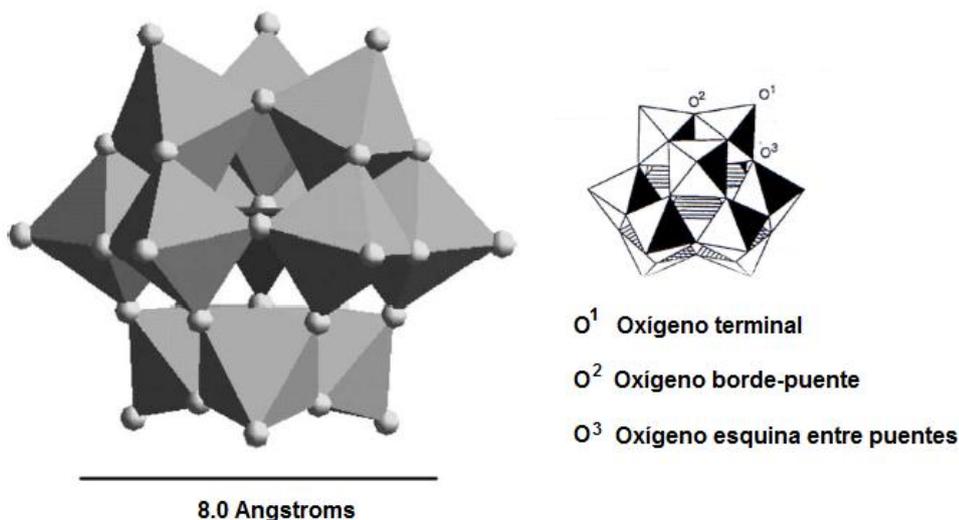


**Figura 1.11** Estructuras de los heteropolianiones de Keggin y Wells-Dawson [30].

La unidad de Keggin está compuesta por un tetraedro ( $XO_4$ ) rodeado por doce octaedros ( $MO_6$ ) distribuidos en cuatro trímeros, cada octaedro comparte dos bordes con dos octaedros del mismo trímero. La unidad de Keggin posee 3

tipos distintos de oxígenos como se puede apreciar en la **Figura 1.12**. Se puede apreciar que la unidad de Keggin presenta una forma esférica.

Otra estructura del tipo Wells-Dawson (**Figura 1.11**) que presenta forma elipsoidal. La fórmula general para este heteropolianion es  $X_2M_{18}$ . Esta estructura se compone de dos heteroátomos apilados uno encima de otro, y cada extremo se encuentra compuesto por una tapa de  $M_3O_{13}$ , con dos períodos de seis cinturones de metal rodeando a la molécula [30].



Los HPA's poseen acidez de Brönsted; más fuerte que un mineral. Los heteropoliaácidos más comunes de tipo Keggin se mencionan en la **Tabla 1.2**. Así mismo, en dicha tabla se muestran los datos de estabilidad térmica de cada uno de ellos. Estos HPA's presentan la siguiente tendencia decreciente respecto a la temperatura a la cual se descomponen: HPW>HSiW>HPMo>HSiMo, siendo este último el que se descompone a la menor temperatura (~350 °C).

**Tabla 1.2** Heteropoliaácidos del tipo Keggin.

Nombre	Abreviatura	Fórmula	Estabilidad térmica [°C]
Ácido silicotúngstico	HSiW	$H_4W_{12}SiO_{40}$	445
Ácido silicomolibdico	HSiMo	$H_4SiMo_{12}O_{40}$	350
Ácido fosfotúngstico	HPW	$H_3PW_{12}O_{40}$	465
Ácido fosfomolibdico	HPMo	$H_3PMo_{12}O_{40}$	375

# Objetivos

### Objetivo general

Estudiar el efecto de la naturaleza del soporte en catalizadores de NiW/M-SBA-15 sobre las características de las especies metálicas depositadas y su comportamiento en la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT.

### Objetivos particulares

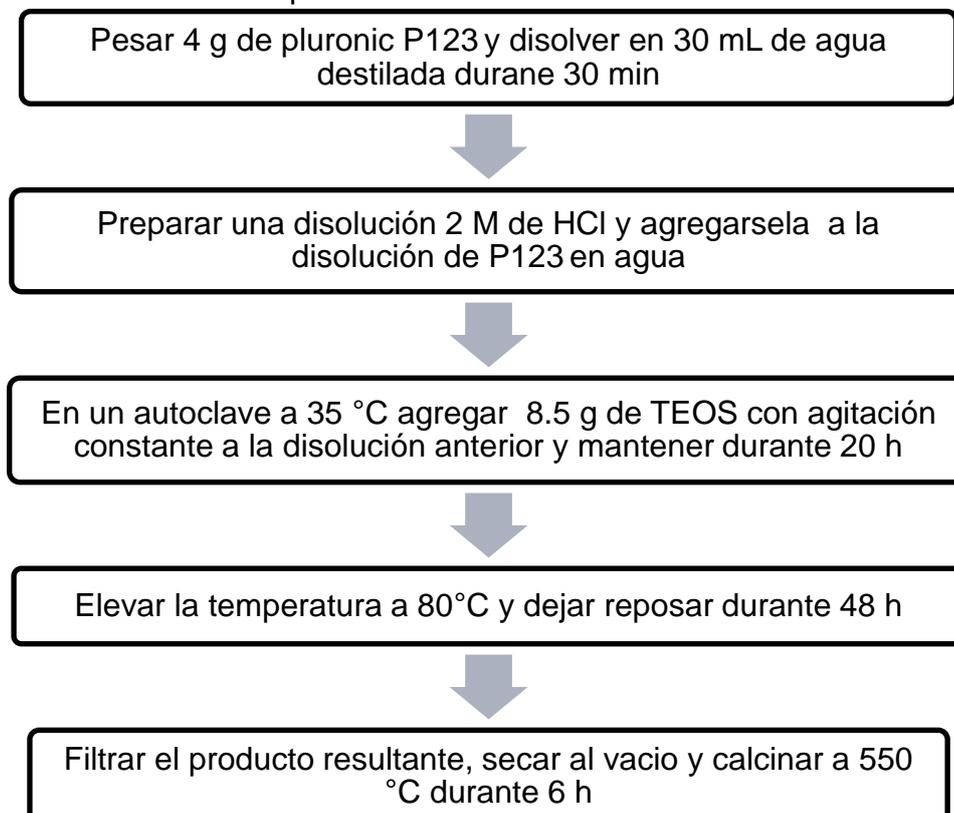
- ✓ Sintetizar el soporte de sílice SBA-15.
- ✓ Modificar el soporte SBA-15 vía injertado químico con Al, Ti y Zr.
- ✓ Preparar catalizadores de NiW soportados en materiales de tipo SBA-15 utilizando HSiW como precursor.
- ✓ Caracterizar los soportes y catalizadores de NiW mediante las siguientes técnicas:
  - Microscopía electrónica de barrido (SEM)
  - Fisisorción de N<sub>2</sub>
  - Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a. b.)
  - Difracción de rayos X (DRX de polvos)
  - Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)
  - Reducción a Temperatura Programada (TPR)
  - Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)
- ✓ Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores de NiW en la reacción simultánea de hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT.
- ✓ Determinar y comparar la selectividad de los catalizadores sintetizados.

# Desarrollo Experimental

En este capítulo, se describe el procedimiento experimental empleado para la síntesis de soportes y catalizadores desarrollados en este trabajo. También se incluye una breve descripción de las técnicas utilizadas en la caracterización de los mismos. Finalmente, se muestra la metodología empleada para la prueba de actividad catalítica en la reacción de HDS.

### 3.1 Síntesis del soporte SBA-15

Para la síntesis del soporte mesoporoso SBA-15 se siguió la metodología establecida por Zhao et al. [31]. El procedimiento se llevó a cabo con los siguientes pasos: se pesaron 4 g de pluronic P123 (Aldrich) y se disolvieron en 30 mL de agua destilada durante 30 min. Se preparó una disolución 2 M de ácido clorhídrico (Baker), la cual fue agregada a la disolución de P123 en agua. Posteriormente, en el autoclave a 35 °C de temperatura, fueron agregados 8.5 g de tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich), con agitación constante. Una vez agregado el TEOS, la temperatura se mantuvo constante a 35 °C durante 20 h. Transcurrido este tiempo se elevó la temperatura a 80 °C y se dejó reposar la mezcla durante 48 h. Por último, el sólido obtenido, fue filtrado al vacío y calcinado a 550 °C durante 6 h. En la **Figura 3.1**, se muestra un esquema con los pasos consecutivos del procedimiento.



**Figura 3.1** Esquema de síntesis del soporte SBA-15.

### 3.2 Modificación del soporte SBA-15

Una vez sintetizado el soporte mesoporoso SBA-15, fue modificado mediante el injertado químico de Al, Ti y Zr en forma de sus óxidos metálicos correspondientes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Para modificar el soporte SBA-15 vía injertado químico se preparó una solución de  $\text{Zr}(\text{i-PrO})_4$  y  $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$  (98% Aldrich) en etanol, para el caso del injertado químico con titanio y zirconio; mientras que para el aluminio se utilizó el  $\text{AlCl}_3$ .

El procedimiento para el injertado químico se describe a continuación: a 200 mL de etanol anhidro se agregó isopropóxido de Ti, Zr o  $\text{AlCl}_3$ , según correspondiera el caso. A esta disolución se le agregó 1 g de soporte y se mantuvo con agitación constante durante 3 h. El producto final se filtró al vacío y se dejó secar a temperatura ambiente por un día. Posteriormente, se calcinó a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 h con una rampa de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  [17].

Los soportes SBA-15 modificados con Al, Ti y Zr son denominados como: Al-SBA-15, Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15, respectivamente.

### 3.3 Incorporación de la fase activa a los soportes

Para el desarrollo de este trabajo, se prepararon cuatro catalizadores con base en tungsteno (W) como fase activa y soportados en SBA-15 y (Al, Ti, Zr)-SBA-15.

Para la síntesis de los catalizadores, se empleó el ácido tungstosílico hidratado ( $\text{H}_4\text{SiWO}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) como precursor de W.

Previamente, se determinó el volumen de líquido necesario para saturar los poros del soporte, el cual es denominado como: volumen de impregnación. Para esto se pesó 1 g de soporte, al que posteriormente se le agregó metanol anhidro (Aldrich) hasta humedecer por completo el soporte. El volumen ocupado será el volumen de la solución de HSiW en metanol necesario para impregnar 1 g del soporte.

Para la incorporación de W en los soportes, se utilizó el método impregnación incipiente, para lo cual se disolvió el HSiW en 10 mL de metanol anhidro. Posteriormente, se procedió a incorporar la solución en el soporte. La disolución del HSiW fue agregada al soporte correspondiente hasta completar el volumen de impregnación medido previamente. Finalmente, se dejó reposar a temperatura ambiente durante 12 h, para posteriormente ser calcinados a 350 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

Los catalizadores de W no promovidos fueron denominados como HSiW/Soporte, como se enlista en la **Tabla 3.2**.

### 3.4 Impregnación del promotor a los catalizadores de W

Como último paso en la síntesis de los catalizadores, se impregnó el promotor, en este caso Ni. Para lo cual se determinó el volumen de impregnación correspondiente a los catalizadores con base en W.

Se preparó una disolución de nitrato de níquel en 10 mL de metanol anhidro. De esta disolución se tomó el volumen correspondiente al volumen de impregnación medido para cada catalizador de W.

De igual forma que para la impregnación del HPA, se utilizó el método de impregnación incipiente para depositar el NiO sobre los catalizadores de W previamente sintetizados. Una vez impregnados los catalizadores promovidos con Ni, se calcinaron a 350 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. La **Tabla 3.1** muestra la composición nominal establecida en el desarrollo de los catalizadores impregnados sucesivamente con W y Ni:

**Tabla 3.1** Composición de catalizadores.

	Composición nominal [% en peso]
<b>Soporte</b>	77.7
<b>Fase activa [WO<sub>3</sub>]</b>	19.3
<b>Promotor [NiO]</b>	3.0

La nomenclatura que se utilizará de aquí en adelante para denominar a cada soporte y catalizador de NiW sintetizado en este trabajo se presenta en la **Tabla 3.2**.

**Tabla 3.2** Nomenclatura de soportes y catalizadores.

<b>Nombre del soporte o catalizador</b>	<b>Nomenclatura</b>
Soporte de sílice	SBA-15
Soporte de sílice modificado con aluminio	Al-SBA-15
Soporte de sílice modificado con titanio	Ti-SBA-15
Soporte de sílice modificado con zirconio	Zr-SBA-15
Catalizador de W soportado en SBA-15	HSiW/SBA-15
Catalizador de W soportado en Al-SBA-15	HSiW/Al-SBA-15
Catalizador de W soportado en Ti-SBA-15	HSiW/Ti-SBA-15
Catalizador impregnado con W sobre Zr-SBA-15	HSiW/Zr-SBA-15
Catalizador de W promovido con Ni soportado en SBA-15	NiHSiW/SBA-15
Catalizador de W promovido con Ni soportado en Al-SBA-15	NiHSiW/Al-SBA-15
Catalizador de W promovido con Ni soportado en Ti-SBA-15	NiHSiW/Ti-SBA-15
Catalizador de W promovido con Ni soportado en Zr-SBA-15	NiHSiW/Zr-SBA-15

### 3.5 Técnicas de caracterización

La caracterización de soportes y catalizadores se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas:

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Fisisorción de N<sub>2</sub>
- Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a. b.)
- Difracción de rayos X (DRX de polvos)
- Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

- Reducción a Temperatura Programada (TPR)
- Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

### 3.5.1 Fisorción de $N_2$

La mayor parte de los procesos de transformación química se llevan a cabo en dos o más fases, por lo que los sistemas de catálisis heterogénea se vuelven de gran interés para los procesos industriales. En este trabajo se utilizó un sistema catalítico sólido-líquido-gas, en donde el sólido es un material poroso utilizado como soporte para el desarrollo de catalizadores. Las propiedades texturales tanto de los soportes y catalizadores tales como el área superficial ( $S_{BET}$ ), área de microporos ( $S_{\mu}$ ), volumen total de poros ( $V_p$ ), volumen de microporos ( $V_{\mu}$ ), diámetro de poro de adsorción ( $D_{ads}$ ) y de desorción ( $D_{des}$ ); son de gran importancia para la comprensión del fenómeno de una reacción catalizada, ya que ésta se lleva a cabo en la superficie del sólido.

Bajo las condiciones adecuadas de presión y temperatura un gas será adsorbido en un sólido cubriendo por completo la superficie del mismo. Si las fuerzas involucradas en la adsorción son de tipo Van der Waals se trata de una adsorción física. Esta técnica es útil para determinar el área superficial total y el volumen del poro de un material [32].

La fisorción de  $N_2$ , fue empleada en este trabajo para determinar las características texturales de soportes y catalizadores sintetizados. Las mediciones se llevaron a cabo en el equipo ASAP 2020 de Micromeritics.

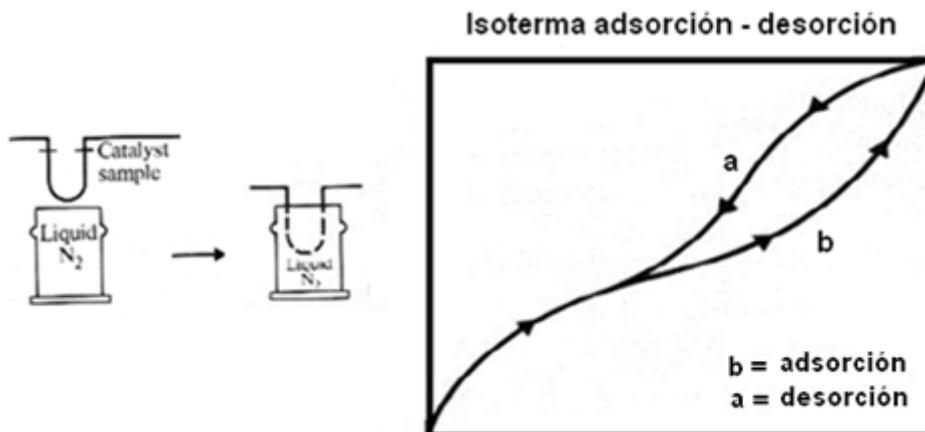
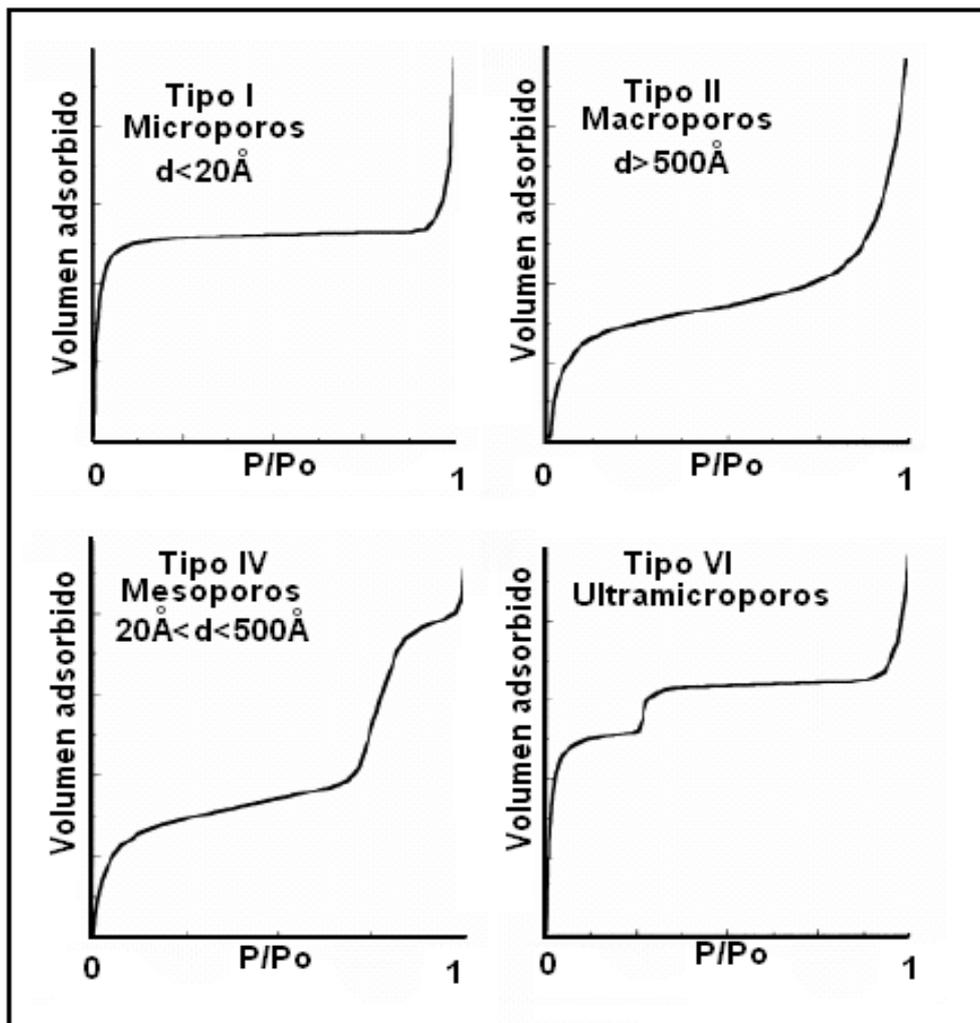


Figura 3.2 Esquema general de fisorción [32].

El procedimiento general para la fisisorción de  $N_2$ , consiste en la degasificación de la muestra a  $270\text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$ . Posteriormente, se lleva a cabo la adsorción de  $N_2$  a la temperatura de  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  y presiones menores a la presión atmosférica, en un intervalo de presión relativa ( $P/P_0$ ) entre cero y uno.

En esta etapa, es donde se obtiene la isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$ . La **Figura 3.2**, muestra un esquema general para la fisisorción de una muestra sólida de catalizador, con  $N_2$  como adsorbente, así como el tipo de gráfica que se puede obtener de los resultados.

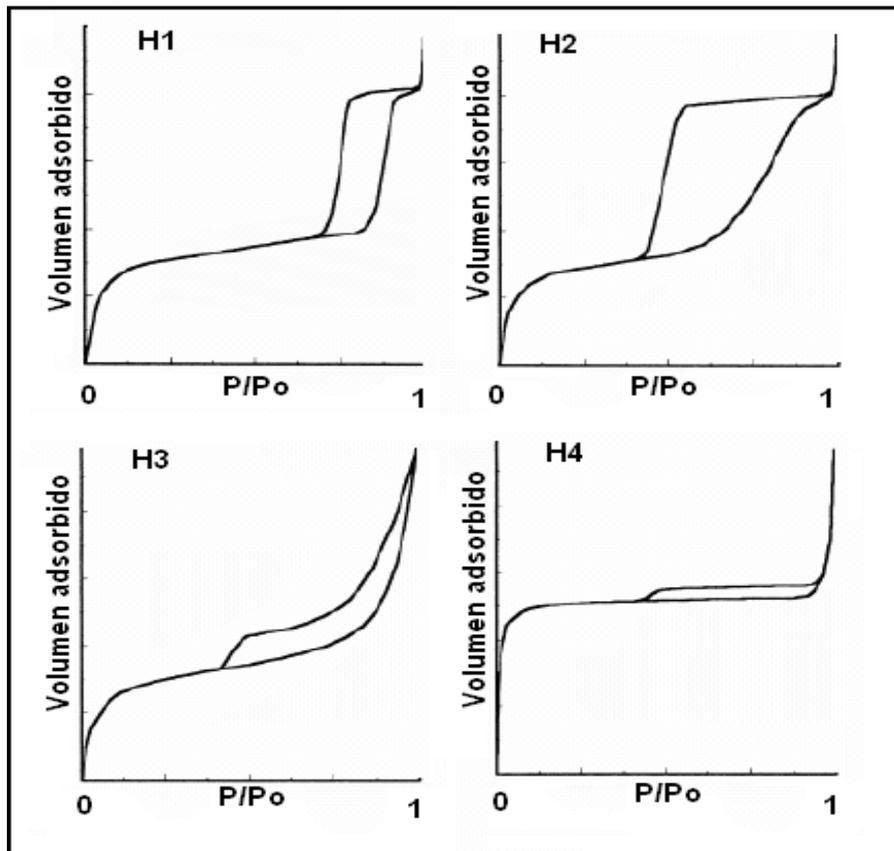
La forma de la isoterma depende directamente de las características de los poros del material. Según la clasificación de la IUPAC, existen cuatro diferentes tipos de isotermas relacionadas con el diámetro del material (**Figura 3.3**).



**Figura 3.3** Tipos de isotermas donde  $d$ = diámetro de poro [33].

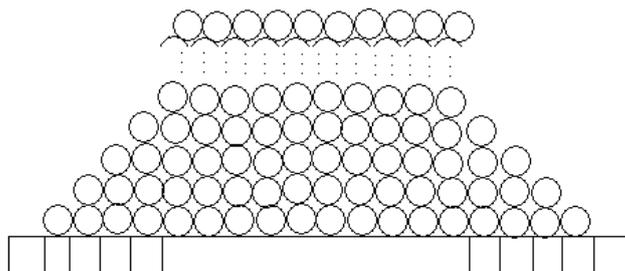
Los materiales mesoporosos, presentan un fenómeno llamado histéresis, el cual se encuentra relacionado con la forma que poseen los poros.

Estos cambios en las curvas de adsorción-desorción, se deben a que la forma en que los poros se llenan es diferente a la que se vacían del gas adsorbido. En la **Figura 3.4**, se muestran las isothermas de adsorción-desorción que ejemplifican los tipos de histéresis.



**Figura 3.4** Tipos de histéresis [33].

La histéresis H1 se relaciona con poros cilíndricos, mientras que la H2 está relacionada con sólidos que presentan una distribución de poros desordenada. Los tipos de histéresis H3 y H4, representan poros en forma de rendijas de maneras ordenada y desordenada, respectivamente.



**Figura 3.5** Modelo multicapas de la ecuación de BET.

Brunauer, Emmett y Teller utilizaron el concepto de Langmuir para encontrar una relación entre el volumen del gas adsorbido físicamente y el área superficial total del adsorbente.

La ecuación BET en su forma lineal derivada de un tratamiento matemático [34]; se muestra en la **Ec. 3.1**. En el **Anexo I** se muestra el desarrollo matemático, basado en modelo de multicapas mostrado en la **Figura 3.5**.

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c - 1)}{cV_m} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ec. (3.1)}$$

Donde:

**P** = Presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas

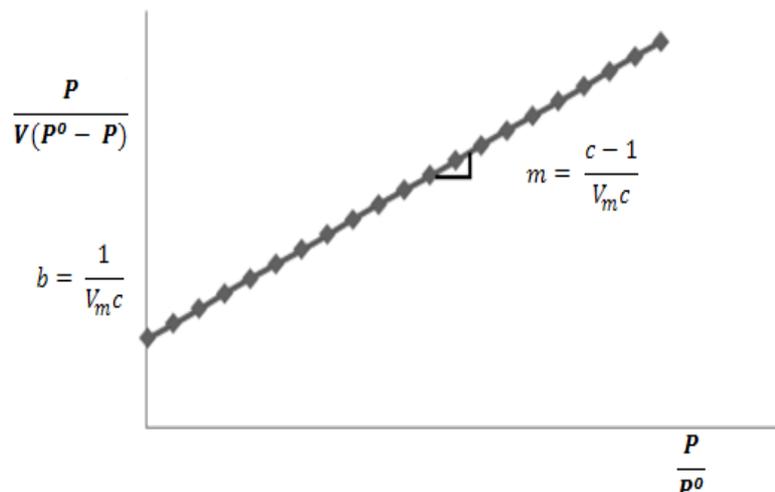
**P<sub>o</sub>** = Presión de saturación del gas

**V** = Volumen de gas adsorbido

**V<sub>m</sub>** = Volumen que corresponde a una cantidad de gas si esta estuviera colocada en una monocapa

**C** = Constante de BET, relación entre constantes ( $C=K_1/K$ ) donde  $K_1$  es la constante de equilibrio de formación de la primera capa y  $K$  constante de equilibrio de licuefacción.

De los datos experimentales, se obtienen los valores de volumen y presión que posteriormente se grafican como se muestra en la **Figura 3.6**.



**Figura 3.6** Tratamiento de datos para la forma lineal de la ecuación BET.

Del gráfico 3.6, se obtienen los valores de la pendiente  $m$  y la ordenada al origen  $b$ , que se utilizan para calcular  $V_m$  de acuerdo con la **Ec. 3.2**:

$$V_m = \frac{1}{m + b} \quad \text{Ec.(3.2)}$$

El valor de  $V_m$  se utiliza para calcular el valor de  $S_{BET}$  usando la **Ec. 3.3**.

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V} N_0 \alpha \quad \text{Ec.(3.3)}$$

Donde:

$V$  = Volumen del gas a condiciones estándar de presión y temperatura

$N_0$  = Número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol)

$\alpha$  = superficie que ocupa una molécula de gas adsorbida (para una molécula de  $N_2$  es de  $1.6 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>/molécula)

### 3.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy), consiste en un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada en un microscopio electrónico, como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones [35].

Esta técnica, es empleada para el análisis elemental de la superficie sólida proporcionando información sobre la morfología y análisis químico del sólido. Por lo que, en este trabajo se utilizó para determinar la composición química de soportes y catalizadores.

Todos los análisis se realizaron en el microscopio de barrido marca JEOL 5900 LV equipado con el aditamento OXFORD ISIS para el análisis químico.

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

Los materiales en general, pueden ser clasificados como amorfos o cristalinos. Un material cristalino es un arreglo regular de átomos en 3 dimensiones, mientras que un material amorfo no presenta arreglo alguno.

La técnica de difracción de rayos X (DRX), permite determinar de manera cualitativa a partir de una muestra las longitudes y ángulos de enlace de una molécula en estado sólido. Una variante de esta técnica es DRX de polvos que permite distinguir si un material es amorfo o cristalino.

Cada átomo en un cristal dispersa rayos X en todas direcciones, debido a que hasta el más pequeño cristal contiene un largo número de átomos organizados de una manera regular y repetitiva.

La posición de los rayos difractados por un cristal depende únicamente del tamaño y la forma de la unidad repetitiva del cristal. Las intensidades de los rayos dependen del tipo de átomos en el cristal y la localización de los mismos en la unidad fundamental repetitiva [36].

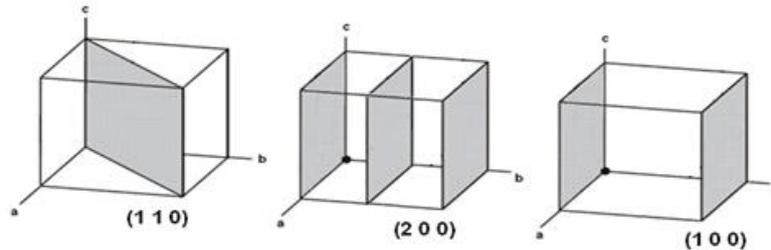
Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa los átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde nuevamente una fracción es dispersada y la que queda pasa la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red.

Los requisitos para la difracción de rayos X son:

- El espaciado entre las capas de átomos debe ser aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.

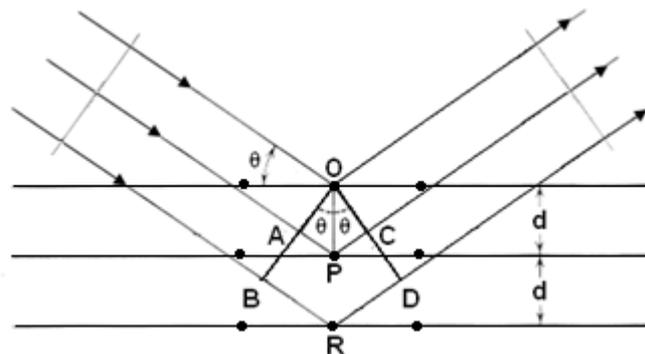
- Los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular [36].

En un cristal hay varios planos que proporcionan señales en el difractograma. Las señales en el difractograma están relacionadas con distancias entre los planos cristalográficos. Los planos en los cristales están representados por los índices de Miller ( $h,k,l$ ) en la **Figura 3.7**, donde  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los recíprocos de las intersecciones de los planos en un cristal de ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ .



**Figura 3.7** Planos mostrando índices de Miller  $h,k,l$

Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se observa en la **Figura 3.8**, en donde se muestra cuando un haz de radiación choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ .



**Figura 3.8** Difracción de rayos X.

Como consecuencia de la interacción entre la radiación de los átomos localizados en O, P y R y la radiación incidente se presenta el fenómeno de dispersión. Si la distancia:

$$AP + PC = n\lambda \quad \text{Ec.(3.4)}$$

Donde  $n$  es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X.

$$AP = PC = d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Ec.(3.5)}$$

En la **Ec. 3.5**,  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal son:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Ec.(3.6)}$$

A esta ecuación se le conoce como ecuación de Bragg. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición.

$$\operatorname{sen} \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Ec.(3.7)}$$

El ángulo de barrido es una de las diferencias entre la técnica de DRX de polvos y de ángulos bajos, siendo de  $0.5^\circ$  a  $10^\circ$  para DRX de polvos y de  $3^\circ$  a  $80^\circ$  para ángulos bajos.

Cada compuesto tiene su patrón de difracción característico. Existe un registro de difractogramas de diferentes compuestos conocido como JCPDS (Join Committe of Powder Diffraction Standards), contra el que se comparan los datos experimentales (distancia entre planos e intensidad relativa con las tarjetas). Si concuerdan entonces se establece que se tiene esa fase cristalina en el soporte o catalizador, según corresponda.

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

La técnica de DRX de a.b. permite caracterizar la periodicidad de la estructura porosa en los materiales mesoporosos ordenados, por ejemplo en materiales de tipo SBA-15 y determinar las distancias entre los planos. Estos datos en combinación con los resultados obtenidos de la fisisorción de  $\text{N}_2$ , permite calcular el espesor de la pared ( $\delta$ ) de los soportes mesoporosos.

Los soportes sintetizados en este trabajo, presentan un arreglo hexagonal de poros, para lo cual se emplea la **Ec.3.8**:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec.(3.8)}$$

Para poder calcular el espesor de la pared  $\delta$ , se emplea el plano (1 0 0), en el que sus correspondientes índices de Miller son  $h=1$ ,  $k=1$  y  $l=0$ . Sustituyendo estos valores en la **Ec.3.8**, se tiene una nueva expresión (**Ec.3.9**), a la cual se le resta el diámetro de poro de adsorción ( $D_{ads}$ ), obtenido mediante la técnica de fisorción de  $N_2$ . Finalmente, el valor del espesor de la pared se calcula mediante la **Ec. 3.9** [35].

$$\delta = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} - D_{ads} \quad \text{Ec.(3.9)}$$

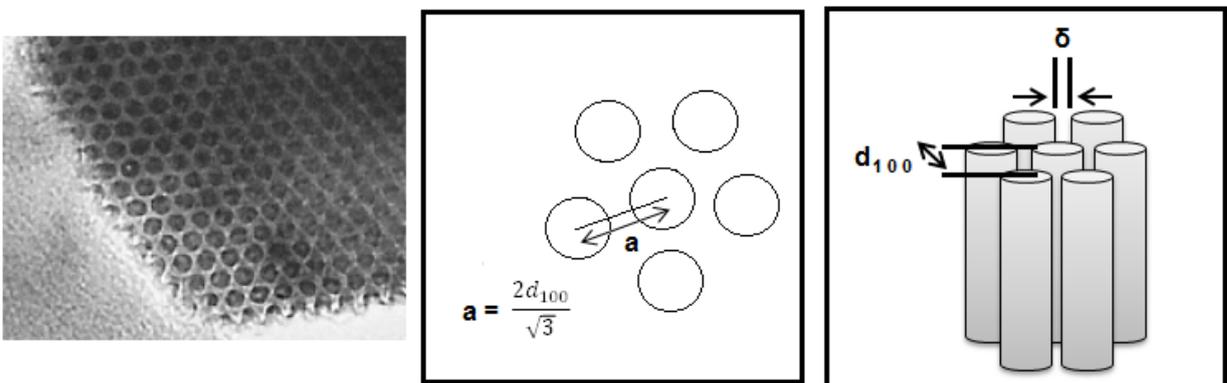
Donde:

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

$a, c$  = Parámetros de celda (Å)

$D_{ads}$  = Diámetro de poro (Å)

$\delta$  = Espesor de la pared del poro (Å)



**Figura 3.9** Representación del arreglo hexagonal del soporte mesoporoso SBA-15.

En la **Figura 3.9** se presenta la estructura del soporte mesoporoso de SBA-15, en la cual se representan el parámetro de celda ( $a$ ) que es la distancia entre los centros de dos poros continuos y el espesor de pared ( $\delta$ ) que separa dos poros adyacentes.

### 5.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

El método de reflectancia difusa UV-Vis permite caracterizar los soportes y catalizadores, con la finalidad de obtener información sobre la coordinación de las especies presentes en la superficie del sólido.

La reflectancia difusa ocurre cuando un haz de radiación incide con la superficie de un polvo finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo hay muchas superficies como estas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión.

Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos. El más utilizado de los modelos lo desarrollaron Kubelka y Munk. Fuller y Griffiths, en su discusión sobre este método demostraron que la intensidad de la reflectancia relativa para una potencia de  $f(R^{\infty})$  viene dada por la **Ec.3.10**

$$f(R^{\infty}) = \frac{(1 - R^{\infty})^2}{2R^{\infty}} = \frac{K}{S} \quad \text{Ec.(3.10)}$$

Donde  $R^{\infty}$  es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente como el cloruro de potasio finamente pulverizado, K es el coeficiente de absorción molar del analito y S es el coeficiente de dispersión [35].

Para determinar la energía de borde, es necesario trazar una línea que se ajuste a la zona de baja energía de los espectros de reflectancia difusa obtenidos.

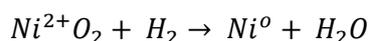
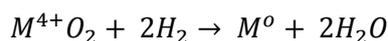
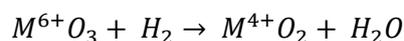
Los espectros de DRS fueron obtenidos en un espectrómetro Cary (5E) UV-Vis-NIR marca Varian con aditamento Herrick Praying Mantis.

### 5.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Por las siglas en inglés Temperature Programmed Reduction (TPR), es una técnica basada en reacciones oxido-reducción. Esta técnica es utilizada para la caracterización de sólidos mediante el registro del incremento lineal de la temperatura en la reducción de los compuestos presentes en el sólido.

La técnica consiste en exponer al catalizador en su estado oxidado a una corriente de gas en este caso una mezcla Ar/H<sub>2</sub>, promoviendo así la reducción de las especies metálicas presentes en el catalizador.

Las etapas de reducción de las especies metálicas presentes en el catalizador, se muestran a continuación:



Donde M se refiere al metal en cuestión, W para este trabajo.

Mediante esta técnica se obtienen los perfiles de reducción de las especies metálicas presentes en el catalizador. Las señales obtenidas en el termograma pueden ser relacionadas con las diferentes etapas de reducción de las especies químicas presentes en el sólido.

Esta técnica, permite conocer a su vez la cantidad de H<sub>2</sub> consumido durante las reacciones de oxidación, ya que esta cantidad se encuentra relacionada con el área bajo la curva de los perfiles obtenidos. A partir de estos consumos experimentales se puede estimar el valor del parámetro  $\alpha$  mediante la **Ec.3.11**:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo } H_2 \text{ experimental}}{\text{Consumo de } H_2 \text{ teórico}} \quad \text{Ec.(3.11)}$$

Donde el consumo teórico de H<sub>2</sub> tiene un valor de 64.39 mL para los catalizadores con base en W que fueron sintetizados en este trabajo. El parámetro  $\alpha$ , se encuentra relacionado con la fracción de especies oxidadas que pueden ser reducidas en presencia de hidrógeno.

Esta técnica se llevó a cabo en el equipo AutoChem II 2920, que cuenta con un detector de conductividad térmica de Micromeritics. El intervalo de temperatura utilizado fue de temperatura ambiente a 1000 °C.

### **5.3.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)**

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica mediante la cual un haz de electrones se transmite a través de una muestra, dicha interacción de los electrones forman una imagen. El microscopio electrónico consta de una fuente de emisión de electrones y un conjunto de lentes que permiten obtener las imágenes.

Por las siglas en inglés High-resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) es una variante de TEM, debido a la alta resolución permite la proyección de imagen de la estructura cristalográfica de una muestra amplificada. Esta técnica permite conocer la morfología de las fases sulfuradas [35].

Mediante la técnica HRTEM es posible determinar el tamaño y apilamiento de los cristales de la fase activa presente en los catalizadores ( $WS_2$ ), mediante el análisis de las micrografías obtenidas con esta técnica.

Para esta técnica se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

## **5.4 Evaluación de la actividad catalítica**

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en este trabajo, se requirió en primera instancia de la activación de los mismos en un reactor en forma de "U". Este paso consta de tres etapas: la primera es hacer pasar un flujo de  $N_2$  al catalizador dentro del reactor, la segunda es un flujo de  $H_2S$  durante 4 h a 400 °C y finalmente repetir la etapa de flujo de  $N_2$  hasta llegar a temperatura ambiente.

Una vez activados los catalizadores con base en W y promovidos con Ni, estos fueron probados en la reacción simultánea de HDS del dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en un reactor batch cargado con H<sub>2</sub> a 700 Psi a 300 °C durante 8 h.

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

# Resultados y Discusión

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos con las técnicas de caracterización abordadas en el Capítulo 3 para soportes y catalizadores de NiW. También se muestran los resultados de actividad y selectividad, obtenidos para cada catalizador en la reacción de HDS. Así como la discusión de resultados.

## 4.1 Soportes

### 4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta prueba se realizó con la finalidad de conocer la composición química de los soportes modificados con Al, Ti y Zr. Por lo que en la **Tabla 4.1**, se presentan los porcentajes de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{M}_x\text{O}_y$ .

**Tabla 4.1** Composición química de los soportes modificados, donde M = Al, Ti o Zr.

Soporte	% peso de $\text{SiO}_2$	% peso de $\text{M}_x\text{O}_y$	átomos metálicos/ $\text{nm}^2$
Al-SBA-15	94	6	1.89
Ti-SBA-15	87	13	1.12
Zr-SBA-15	81	19	1.91

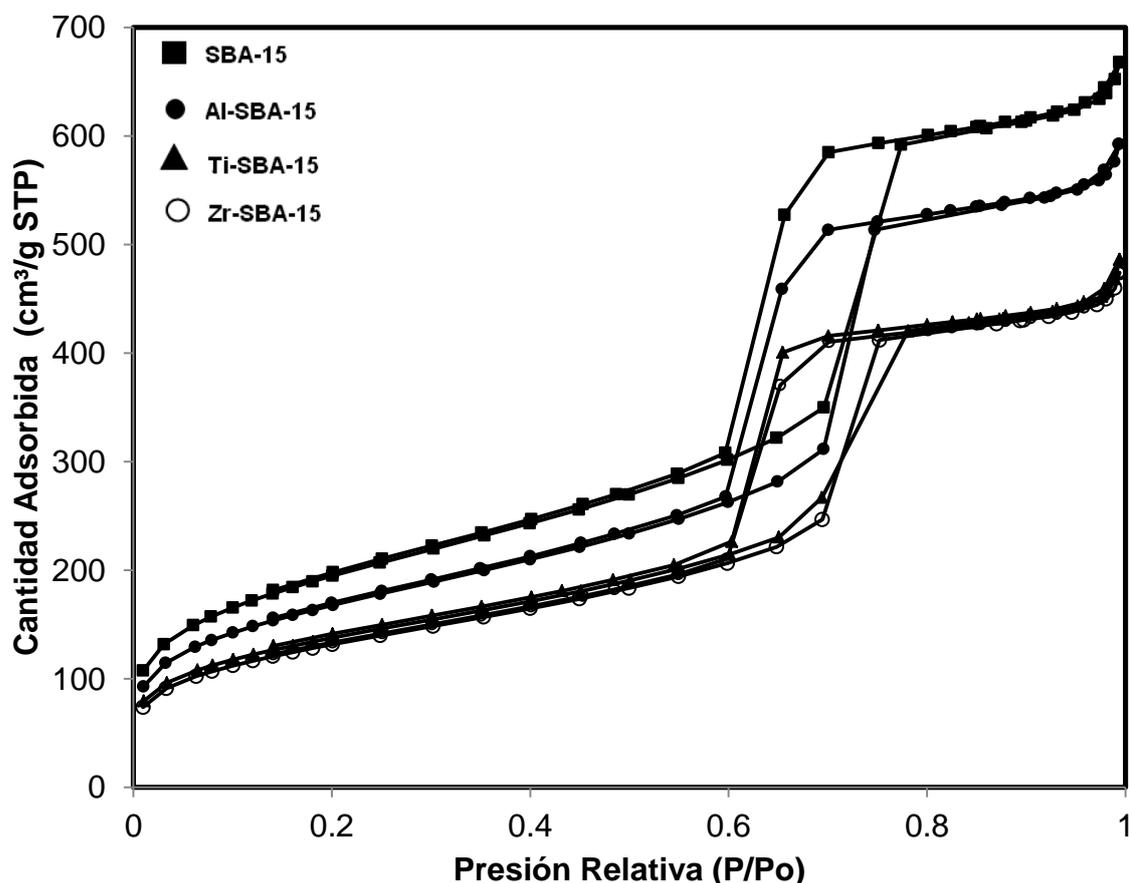
En la **Tabla 4.1**, se observa que el soporte modificado con Zr es el que presenta el mayor porcentaje en peso de óxido injertado en la superficie con un 19 % de  $\text{ZrO}_2$ . Así, el porcentaje de óxido injertado sobre la superficie del SBA-15, presenta el siguiente orden en forma decreciente: Zr-SBA-15 > Ti-SBA-15 > Al-SBA-15.

Al comparar la cantidad de átomos metálicos por  $\text{nm}^2$  de superficie, se observa que los soportes modificados con Al y Zr presentan un valor aproximado a 1.9 átomos metálicos/ $\text{nm}^2$ ; mientras que el soporte Ti-SBA-15, es el que presenta la menor cantidad de átomos por  $\text{nm}^2$ .

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

La isoterma de adsorción-desorción para el soporte SBA-15, al igual que las correspondientes a los soportes modificados con Al, Ti y Zr se muestran en la **Figura 4.1**. La forma de la isoterma depende en gran medida de las características del soporte, en este caso las isotermas para todos los soportes mesoestructurados SBA-15 mostrados en la **Figura 4.1** son del tipo IV según la IUPAC. Este tipo de isotermas corresponde a un material mesoporoso con un diámetro de poro entre 20 y 500 Å.

En estos materiales se presenta un fenómeno característico: la histéresis. En la **Figura 4.1** se observa que la forma de la histéresis para el SBA-15 es del tipo H1 correspondiente a poros cilíndricos con tamaño de poro uniforme.



**Figura 4.1** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del soporte SBA-15 y soportes modificados (Al, Ti, Zr)-SBA-15

En la **Figura 4.1**, se aprecia que el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido a condiciones STP de los soportes modificados vía injertado químico, es menor en

comparación al volumen adsorbido por el soporte inicial SBA-15. Sin embargo, se observa que las isotermas de adsorción-desorción de los soportes modificados (Al, Ti y Zr)-SBA-15 conservan el tipo de isoterma e histéresis que posee el soporte de partida SBA-15. Lo anterior indica que el injertado químico de los óxidos metálicos al soporte, no modifica el arreglo y estructura porosa del soporte, además la forma de los poros se conserva.

La técnica de fisisorción de  $N_2$  también fue utilizado para determinar permite determinar las características texturales de los soportes, tales como: área superficial ( $S_{BET}$ ), área de microporos ( $S_{\mu}$ ), volumen total de poros ( $V_p$ ), volumen de microporos ( $V_{\mu}$ ) y diámetro de poro de adsorción y desorción ( $D_{ads}$  y  $D_{des}$ ).

En la **Tabla 4.2**, se reportan las propiedades texturales de los soportes. Se nota que el soporte de partida SBA-15, es el que presenta los valores más altos de propiedades texturales ( $S_{BET}$  y  $V_p$ ) de esta serie de soportes. Este soporte presenta un valor alto de área superficial ( $\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ ), además de que presenta la particularidad de tener microporos alojados en los poros.

Se observa en la **Tabla 4.2** que el área superficial específica ( $S_{BET}$ ) y el área de microporos ( $S_{\mu}$ ) de los soportes modificados con Al, Ti y Zr, presentan una disminución en comparación con el soporte SBA-15. El valor del área superficial presenta el siguiente orden decreciente para los soportes sintetizados: SBA-15>Al-SBA-15>Ti-SBA-15>Zr-SBA-15.

El soporte modificado con Zr es el que presentó la disminución más significativa de entre los tres soportes modificados preparados en este trabajo. Los resultados anteriores concuerdan con los datos obtenidos en SEM (**Tabla 4.1**), ya que el soporte modificado con Zr, fue el que presentó el mayor porcentaje de óxido metálico injertado sobre la superficie (19%).

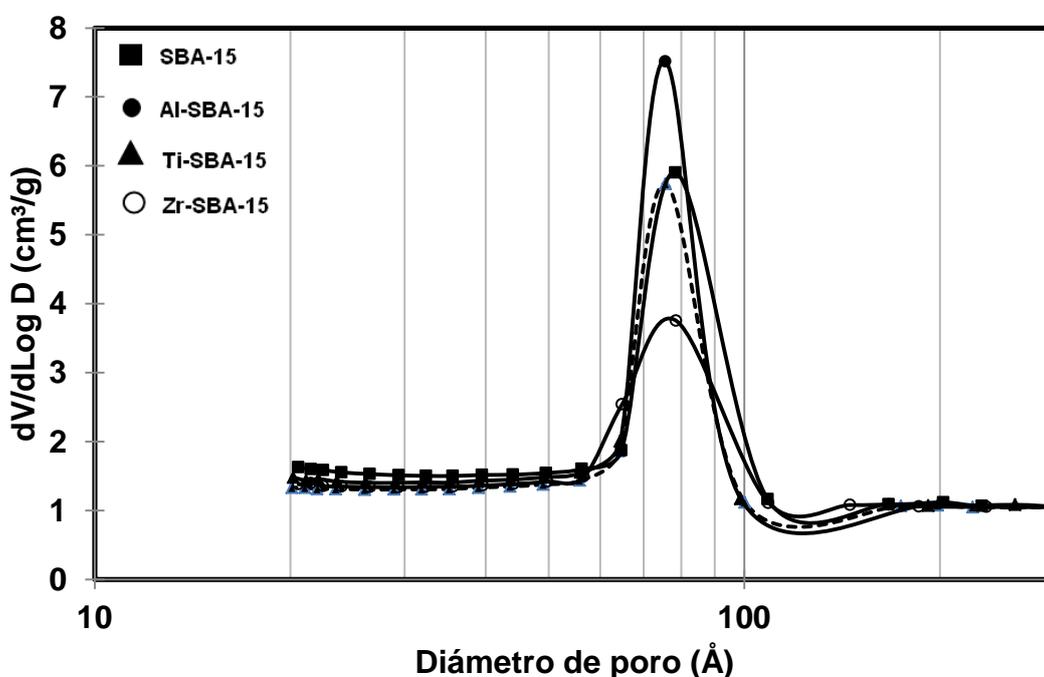
En general, todas las propiedades texturales de los soportes modificados reportadas en la **Tabla 4.2** presentan una disminución debido al aumento en la densidad de los materiales tras la incorporación de los óxidos metálicos sobre la superficie del soporte.

Tabla 4.2 Características texturales de los soportes.

Soporte	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{\mu}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_p$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_u$ [cm <sup>3</sup> /g]	$D_{\text{ads}}$ [Å]
SBA-15	707	56	0.980	0.017	78
Al-SBA-15	609	48	0.864	0.014	78
Ti-SBA-15	526	47	0.758	0.015	75
Zr-SBA-15	498	54	0.699	0.019	76

El diámetro de poro para el soporte modificado Al-SBA-15 presenta el mismo valor que para el SBA-15. Esto puede explicarse con base a los resultados de SEM, donde el soporte modificado con aluminio resultó ser el que tiene menor porcentaje de óxido injertado en la superficie (6%). Por otro lado, los otros dos soportes modificados cuyo diámetro de poro disminuyó en 3 y 2 Å para Ti-SBA-15 y el Zr-SBA-15, respectivamente.

Como complemento de esta técnica en la **Figura 4.2**, se presenta la gráfica de distribución de tamaño de poro de adsorción para cada uno de los soportes sintetizados. Se observa que estos materiales mesoporosos presentan distribuciones de tamaño de poro estrechas entre 65 y 95 Å.



**Figura 4.2** Distribución de volumen de poro de adsorción ( $D_{\text{ads}}$ ) para los soportes tipo SBA-15.

Se observa una disminución en el diámetro de poro con la incorporación de Al, Ti y Zr al soporte de SBA-15. El valor del diámetro de poro promedio para estos materiales se encuentra entre 75 y 78 Å. Los valores puntuales de diámetro promedio se reportan en la **Tabla 4.2** para cada soporte.

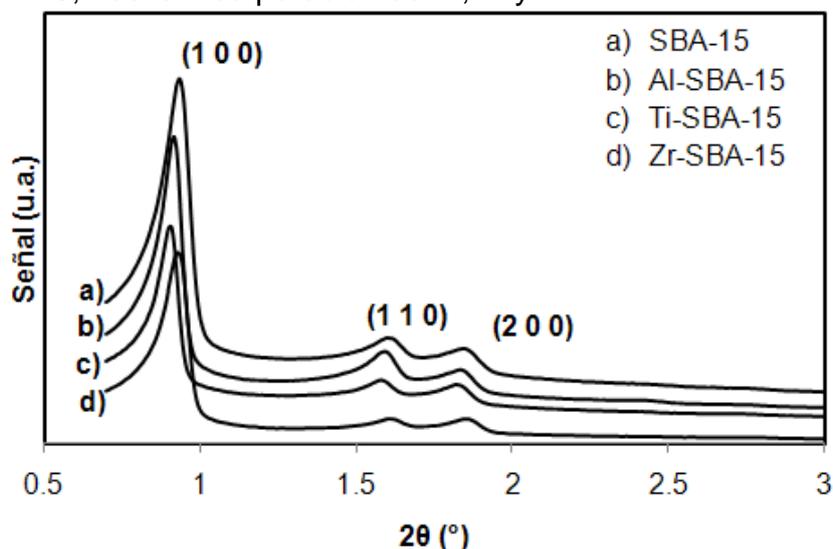
La disminución del tamaño de poro en los soportes modificados, puede ser debida que tras el injertado químico, los óxidos metálicos incorporados sobre la superficie, fueron depositados dentro de los poros, provocando un taponamiento de estos y por tanto una disminución en el tamaño de los poros.

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

Esta técnica permite determinar el arreglo hexagonal de los poros del material mesoporoso SBA-15 y de los soportes modificados.

Los patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a. b.) de los soportes sintetizados, se muestran en la **Figura 4.3**.

Se observa que el soporte SBA-15 presenta las tres reflexiones características de los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), relacionadas al arreglo hexagonal de los mesoporos. Además, se nota que los soportes modificados con Al, Ti y Zr presentan las reflexiones características del arreglo hexagonal, con lo que se confirma que estos materiales conservan el arreglo hexagonal del soporte de partida SBA-15, tras la incorporación de Al, Ti y Zr.



**Figura 4.3** Difractogramas de ángulos bajos de los soportes.

La **Figura 4.3** muestra evidencia que concuerda con los resultados obtenidos en fisisorción de nitrógeno; que el injertado de los óxidos metálicos al soporte no modifica la estructura de los poros y su ordenamiento.

Combinando los resultados obtenidos por las técnicas de fisisorción de  $N_2$  ( $D_{ads}$ ) y DRX a.b. de los soportes, se puede determinar el espesor de la pared ( $\delta$ ) para estos materiales. Para el cálculo de  $\delta$  se uso de la **Ec 3.9**. Dichos valores de  $\delta$  se reporta en la **Tabla 4.3**.

**Tabla 4.3.** Parámetros de celda (a) y espesor de pared ( $\delta$ ) para los soportes.

Soporte	$2\theta$ [°]	$d_{100}$ [Å]	A [Å]	$D_{ads}$ [Å]	$\Delta$ [Å]
SBA-15	0.94	94.9	109.6	78	31
Zr-SBA-15	0.93	94.9	110.0	78	31
Al-SBA-15	0.92	95.9	111.0	75	35
Ti-SBA-15	0.91	95.9	110.7	76	35

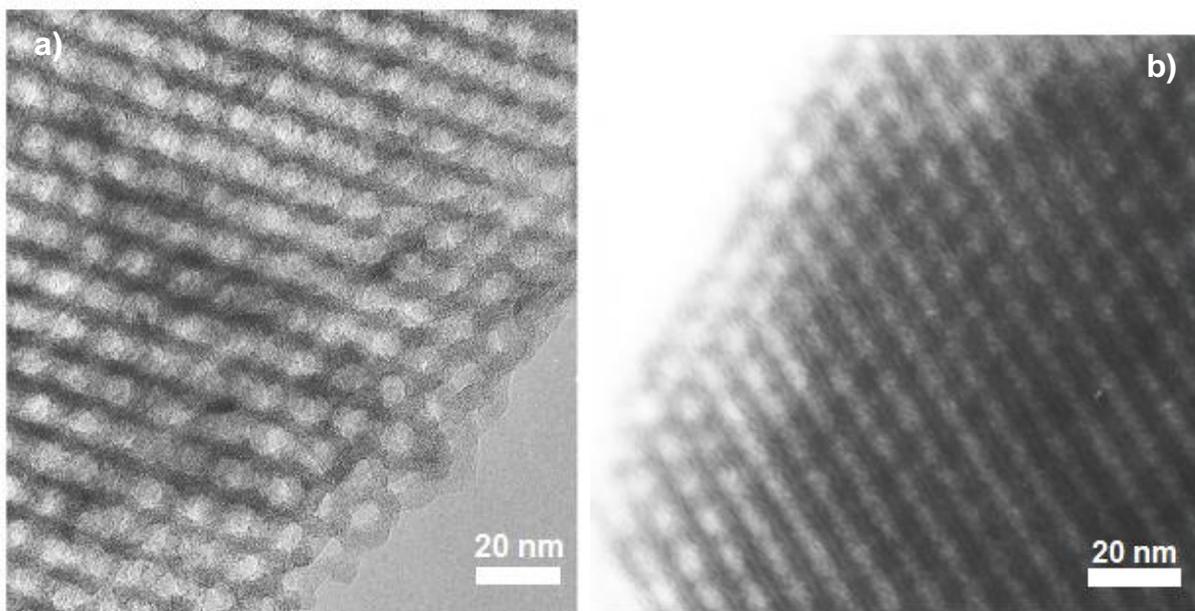
En la **Tabla 4.3**, se observa que el valor del parámetro de celda (a) para estos soportes oscila entre 110-111 Å y que el espesor de la pared de los poros ( $\delta$ ), presenta un aumento para los soportes modificados con Al, Ti y Zr al compararlo con el valor del SBA-15. Esto confirma que los óxidos metálicos injertados químicamente, se alojaron en la cavidad interna de los poros aumentando el espesor de la pared de los mismos.

#### 4.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión, fue utilizada para confirmar que tras la incorporación de Al, Ti y Zr al soporte de sílice SBA-15, el arreglo hexagonal de poros se conserva en los soportes modificados (Al, Ti y Zr)-SBA-15.

En la **Figura 4.4**, a manera de ejemplo se muestran imágenes de TEM para el soporte SBA-15 y para el soporte modificado Ti-SBA-15. En dicha figura se observa que el arreglo hexagonal de poros ordenados característico del soporte de partida SBA-15, se conservó posterior al injertado químico de Ti sobre la superficie del material mesoporoso (Ti-SBA-15). De igual forma en los

soportes modificados con Al y Zr, se observó que el arreglo hexagonal fue preservado durante la etapa de síntesis de soportes modificados.



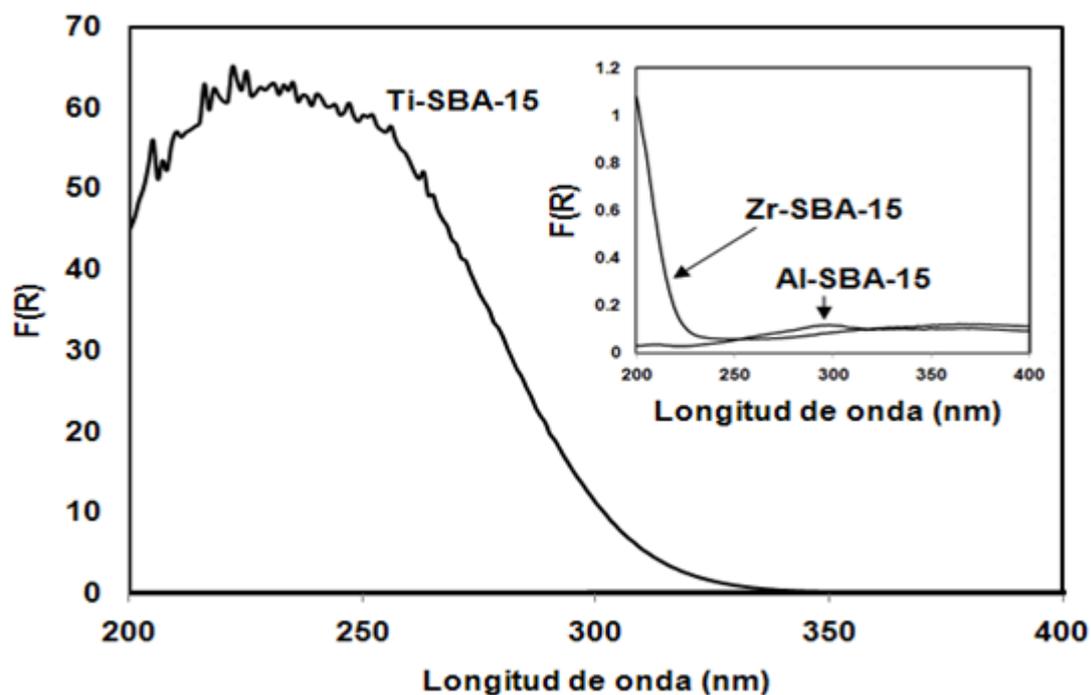
**Figura 4.4** Micrografía de TEM para el soporte de sílice pura SBA-15 (a) y el soporte modificado Ti-SBA-15 (b).

#### 4.1.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Esta técnica fue utilizada para conocer la distribución de las especies metálicas injertadas en los soportes.

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa para los soportes modificados con Al, Ti y Zr, se muestran en la **Figura 4.5**. El soporte SBA-15 no presentó señal en la región de UV-Vis. En el **Anexo II**, se muestra el procedimiento para calcular la energía de borde ( $E_g$ ) a partir de los espectros de UV-Vis.

En la **Figura 4.5**, se muestran los espectros de los soportes de (Al,Ti,Zr)-SBA-15, se observa que el espectro del soporte de Ti-SBA-15 resultó ser el más intenso. Este espectro presenta una señal intensa entre 200 y 270 nm, la cual puede ser asociada a la especie  $Ti^{+4}$  presente en el soporte modificado Ti-SBA-15 en alguno de sus estados de coordinación (tetraédrica u octaédrica), o bien como especie dispersa o especie aislada [37]. Por otro lado, los espectros de los soportes injertados con Al y Zr presentan una señal poco intensa.



**Figura 4.5** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de soportes modificados con Al, Ti y Zr.

Para este trabajo se calcularon las  $E_g$  correspondientes al Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 (Tabla 4.4).

**Tabla 4.4** Energía de borde ( $E_g$ ) de los soportes modificados con titanio y zirconio.

Soporte	$\lambda$ [nm]	$E_g$ [eV]
Ti-SBA-15	308	4.0
Zr-SBA-15	225	5.5

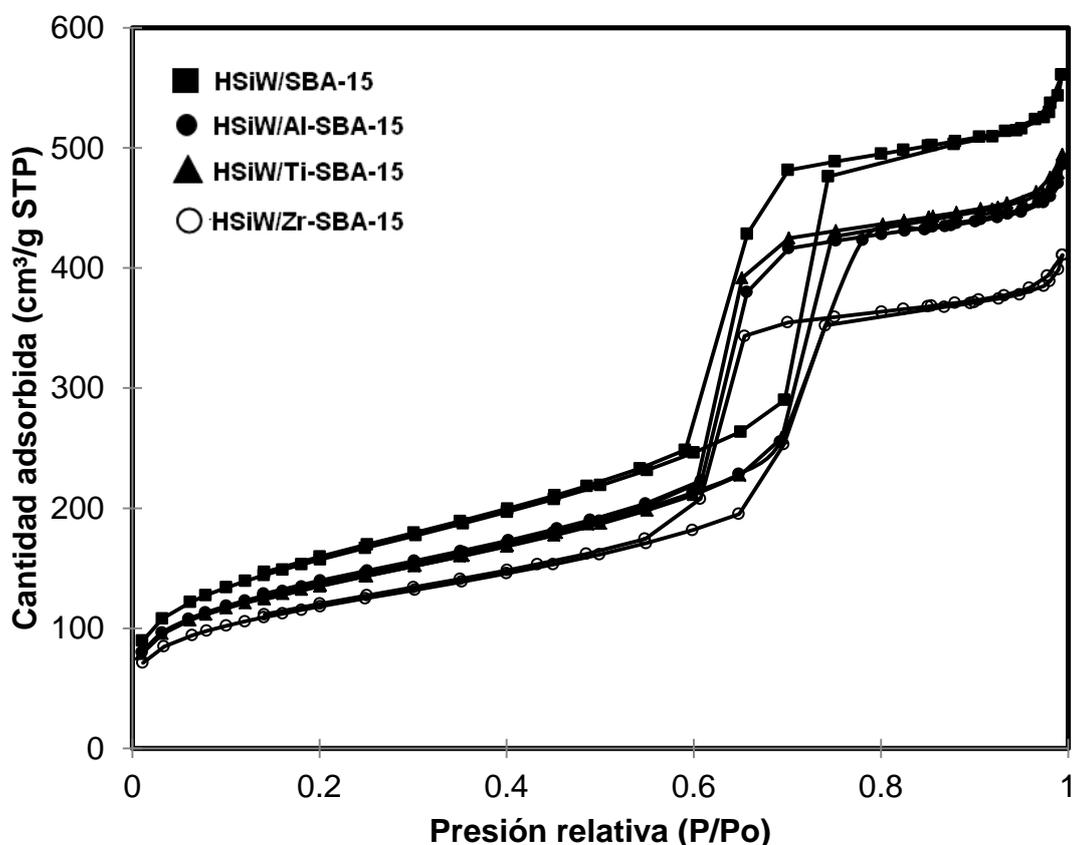
## 4.2 Catalizadores de W

### 4.2.1 Fisorción de $N_2$

Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  en los catalizadores impregnados con W (HSiW) se muestran en la **Figura 4.6**.

En la **Figura 4.6** se observa que la forma de la isoterma tipo IV se conserva una vez incorporado el W a los soportes SBA-15 y (Al, Ti y Zr)-SBA-15. La histéresis tipo H1 sigue presente en todos los catalizadores de HSiW.

En dicha figura se observa que el catalizador HSiW/Zr-SBA-15 es el que muestra la disminución más considerable de volumen de N<sub>2</sub> adsorbido con respecto al obtenido con el catalizador de HSiW/SBA-15. Los catalizadores de HSiW/Ti-SBA-15 y HSiW/Al-SBA-15 presentan volúmenes similares de N<sub>2</sub> adsorbido, a lo largo de todo el intervalo de presión relativa.



**Figura 4.6** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores de W.

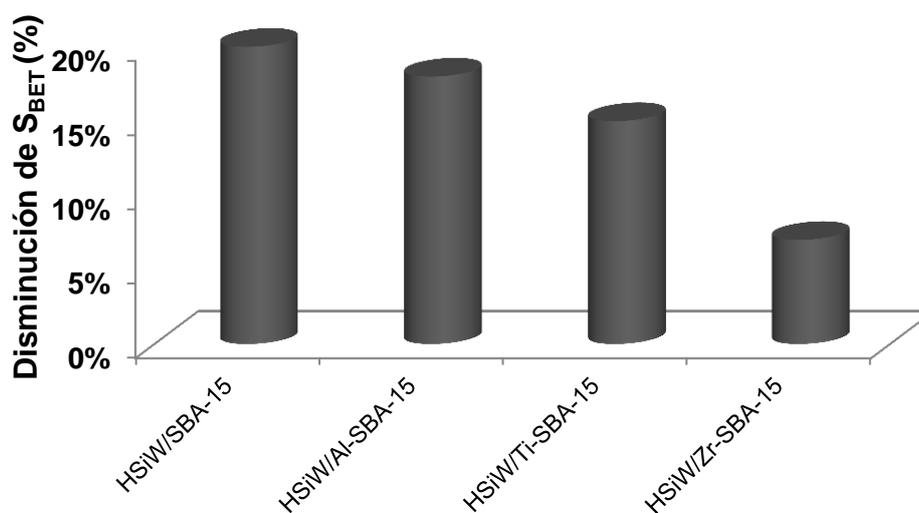
En la **Tabla 4.5**, se reportan las propiedades texturales de los catalizadores de HSiW, se nota que el catalizador de W soportado sobre SBA-15, es el que presenta los valores  $S_{BET}$ ,  $V_p$ ,  $D_{ads}$  más altos. Se observa que al depositar partículas de WO<sub>3</sub> sobre los soportes sintetizados, exceptuando al área de microporos ( $S_{\mu}$ ), ocurre una disminución en todas las características texturales de los catalizadores no promovidos, en comparación con las características texturales de sus respectivos soportes de partida reportadas en la **Tabla 4.2**.

Debido al depósito de partículas de  $WO_3$  sobre los soportes tipo SBA-15, la propiedad textural área de microporos ( $S_\mu$ ), mostró un aumento debido a la microporosidad brindada por el óxido de tungsteno.

**Tabla 4.5** Características texturales de los catalizadores de HSiW.

Catalizador de HSiW soportado en	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_\mu$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_p$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_\mu$ [cm <sup>3</sup> /g]	$D_{ads}$ [Å]
SBA-15	569	53	0.810	0.017	78
Al-SBA-15	497	66	0.703	0.025	78
Ti-SBA-15	487	67	0.715	0.026	76
Zr-SBA-15	424	67	0.592	0.027	77

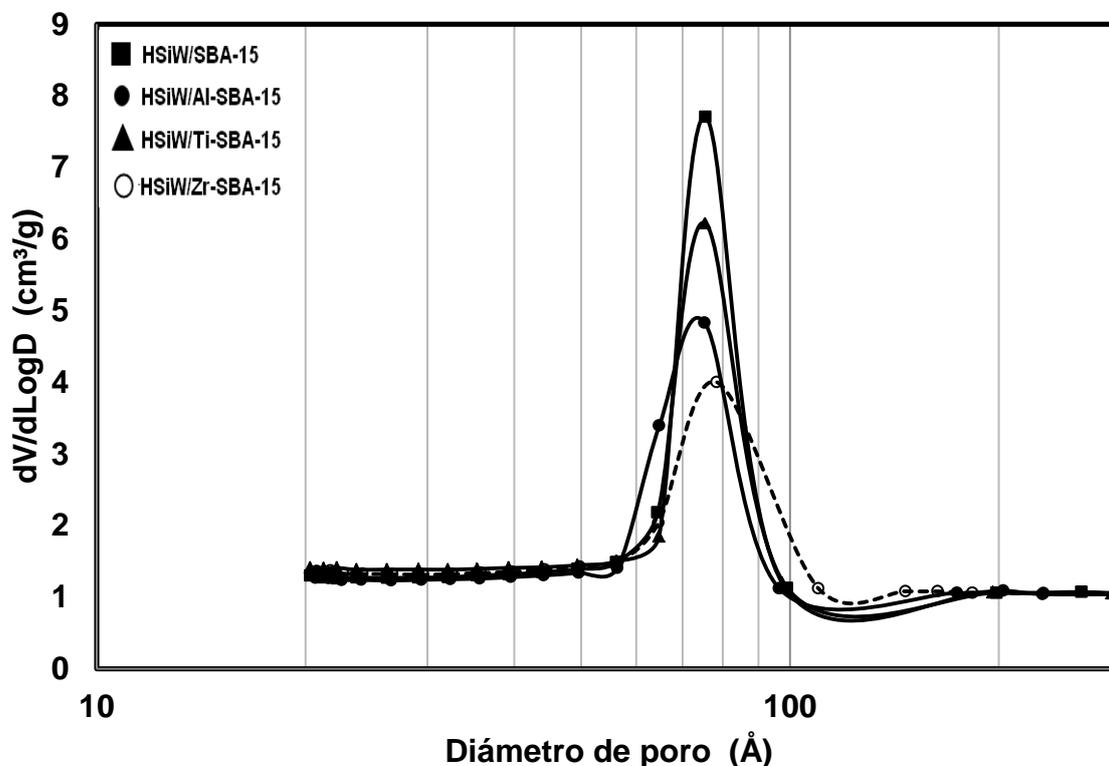
En la **Figura 4.7**, se muestra un gráfico de barras que indica el porcentaje de disminución del área superficial de los catalizadores de HSiW con respecto a sus respectivos soportes modificados.



**Figura 4.7** Porcentaje de disminución de área superficial de catalizadores de W (%).

En la **Figura 4.7**, se observa que el porcentaje de disminución del área superficial entre soportes y catalizadores no promovidos presenta el siguiente orden descendiente: HSiW/SBA-15 > HSiW/Al-SBA-15 > HSiW/Ti-SBA-15 > HSiW/Zr-SBA-15. El catalizador HSiW/Zr-SBA-15 es el que presenta la menor disminución de área superficial (9%), tomando como referencia el área superficial de su soporte de partida.

Para complementar los resultados obtenidos por la fisisorción de  $N_2$  en la **Figura 4.8**, se presenta el gráfico de distribución de tamaño de poro de adsorción ( $D_{ads}$ ) para los catalizadores de W.



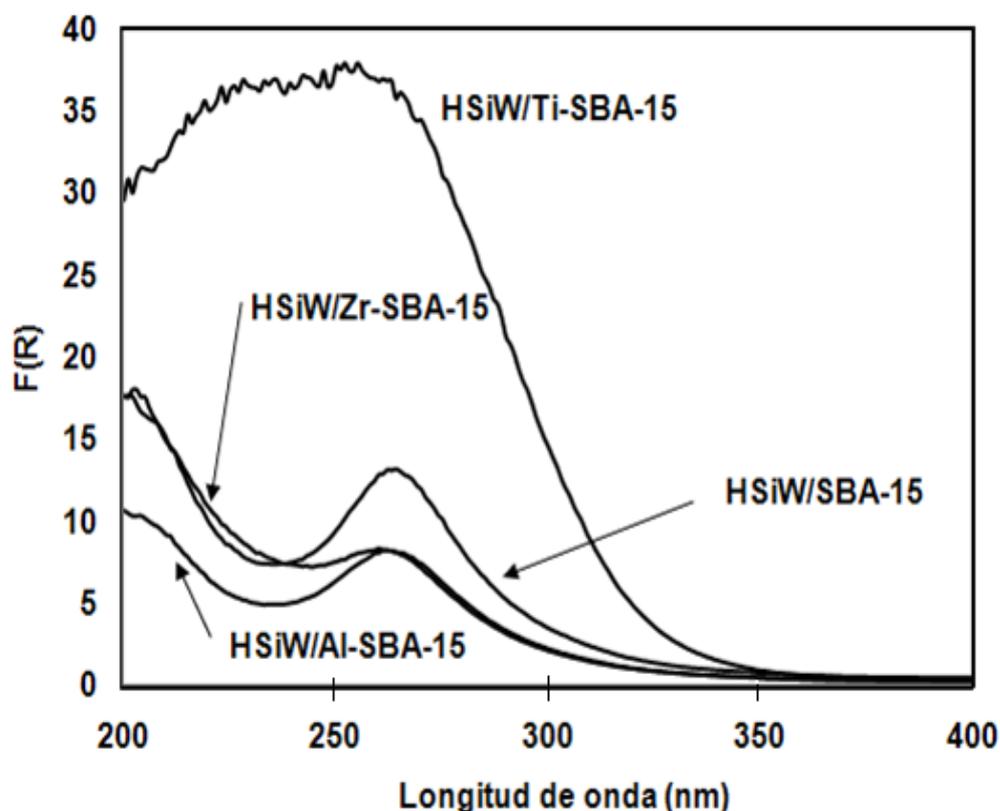
**Figura 4.8** Distribución de volumen de poro de adsorción ( $D_{ads}$ ) de los catalizadores de W.

Se observa en la **Tabla 4.5** y en la **Figura 4.8**, que el diámetro de poro de los catalizadores preparados con W presentan una distribución de tamaño uniforme y homogénea.

Al comparar ésta característica textural de los catalizadores de W no promovidos, con el diámetro de poro de sus soportes de partida reportados en la **Tabla 4.2**; se observa que el  $D_{ads}$  sufre una disminución en el tamaño debida a que durante la incorporación del óxido de tungsteno, estas partículas se alojan dentro de los poros, ocasionando un taponamiento de estos y consecuentemente de los microporos dentro de los poros.

#### 4.2.2 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa para los diferentes catalizadores de W sintetizados sobre los soportes tipo SBA-15, se muestran en la **Figura 4.9**.



**Figura 4.9** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores de W.

En la **Figura 4.9**, se observa que la señal más intensa en el espectro de reflectancia difusa UV-Vis corresponde al catalizador HSiW/Ti-SBA-15. Los catalizadores de HSiW sintetizados sobre SBA-15 y (Al, Zr)-SBA-15 presentan la siguiente tendencia decreciente en la intensidad de sus espectros: HSiW/SBA-15 > HSiW/Zr-SBA-15 > HSiW/Al-SBA-15.

Utilizando los espectros de reflectancia difusa de UV-Vis se puede calcular la energía de borde ( $E_g$ ). En el **Anexo II** se muestra un ejemplo del cálculo de  $E_g$ . La energía de borde proporciona información sobre la dispersión de las especies de W presentes en los catalizadores HSiW. Los valores calculados de  $E_g$  para los catalizadores se muestran en la **Tabla 4.6**.

**Tabla 4.6** Energía de borde ( $E_g$ ) de los catalizadores de W.

Catalizador de HSiW soportado en	$\lambda$ [nm]	$E_g$ [eV]
SBA-15	300	4.1
Al-SBA-15	302	4.1
Ti-SBA-15	322	3.9
Zr-SBA-15	302	4.1

La serie de catalizadores de tungsteno presentan valores para la energía de borde de alrededor 4 eV.

El tungsteno en su estado de oxidación  $6^+$ , se puede encontrar coordinado en forma tetraédrica (~250 nm) o bien en forma octaédrica (260-370 nm). En la **Figura 4.9**, se observa la presencia de estas dos fases. La proporción en la que se encuentran estas especies octaédricas y tetraédricas depende del soporte empleado, en la síntesis de los catalizadores de HSiW [37].

### 4.3 Catalizadores de W promovidos con Ni

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

Mediante la microscopía electrónica de barrido se determinó la composición química en porcentaje en peso, de los catalizadores de W promovidos con Ni (NiHSiW).

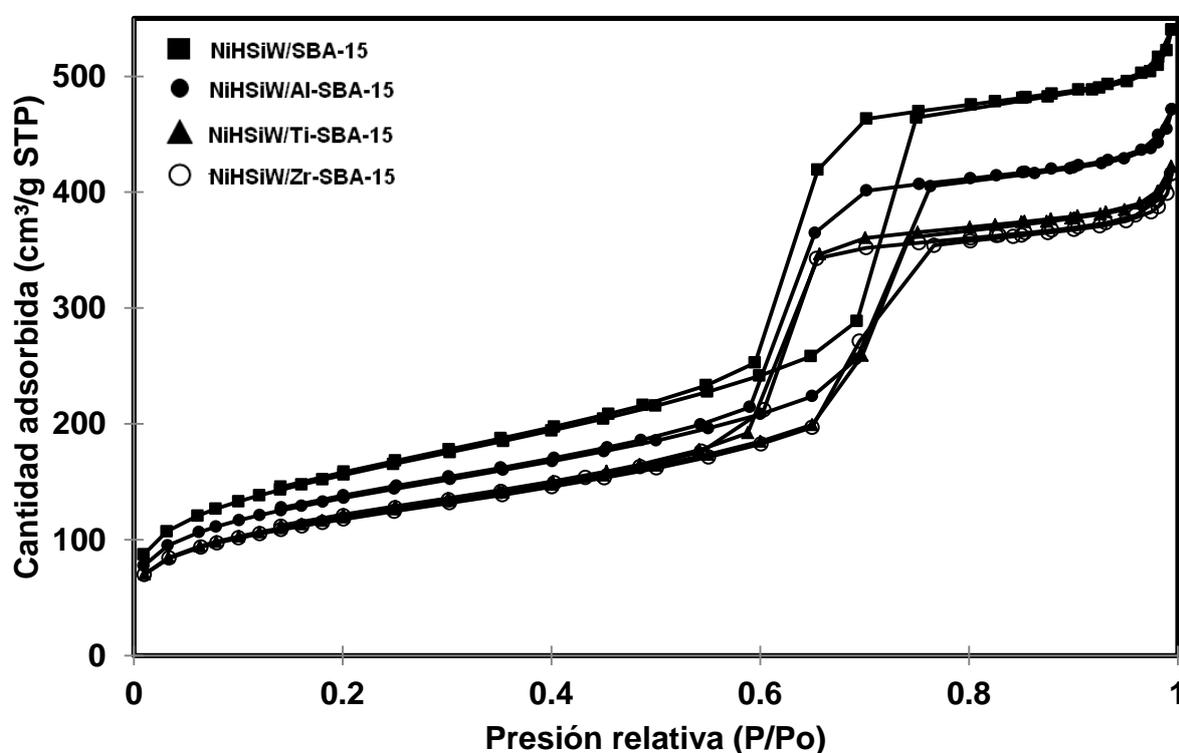
En la **Tabla 4.7**, se muestra el porcentaje en peso de la fase activa y el promotor presente en cada catalizador promovido con níquel. Comparando estos resultados con la **Tabla 3.1** de la composición nominal propuesta para este trabajo (19.3% peso de  $WO_3$  y 3.0 % en peso de NiO) se observa que se obtuvieron composiciones cercanas a las establecidas para ambos óxidos (W o Ni).

**Tabla 4.7** Composición química de los catalizadores de W promovidos.

Catalizador de NiHSiW soportado en	% peso de $WO_3$	% peso de NiO
SBA-15	17.7	2.8
Al-SBA-15	18.8	3.1
Ti-SBA-15	17.7	3.2
Zr-SBA-15	17.5	2.9

### 4.3.2 Fisisorción de $N_2$

En la **Figura 4.10**, se muestran las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores de W promovidos con Ni. Se observa que la forma de la isoterma de tipo IV y la histéresis H1 se conservan en todos los catalizadores de W después de haber sido impregnados con Ni como promotor. Lo anterior indica que la naturaleza mesoporosa del soporte se conservó a lo largo de todo el proceso de síntesis de los catalizadores de NiHSiW.

**Figura 4.10** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  en los catalizadores NiHSiW.

Los catalizadores NiHSiW/Ti-SBA-15 y NiHSiW/Zr-SBA-15 presentan volúmenes similares de N<sub>2</sub> adsorbido a lo largo de todo el intervalo de presión relativa (P/P<sub>0</sub>). Además, estos catalizadores presentan la disminución de N<sub>2</sub> adsorbido más considerable respecto al catalizador sintetizado sobre el soporte mesoporoso de sílice pura SBA-15 (NiHSiW/SBA-15).

Esto se aprecia tanto en los datos de S<sub>BET</sub> reportados en la **Tabla 4.8**, así como en la posición de las isotermas en la **Figura 4.10**.

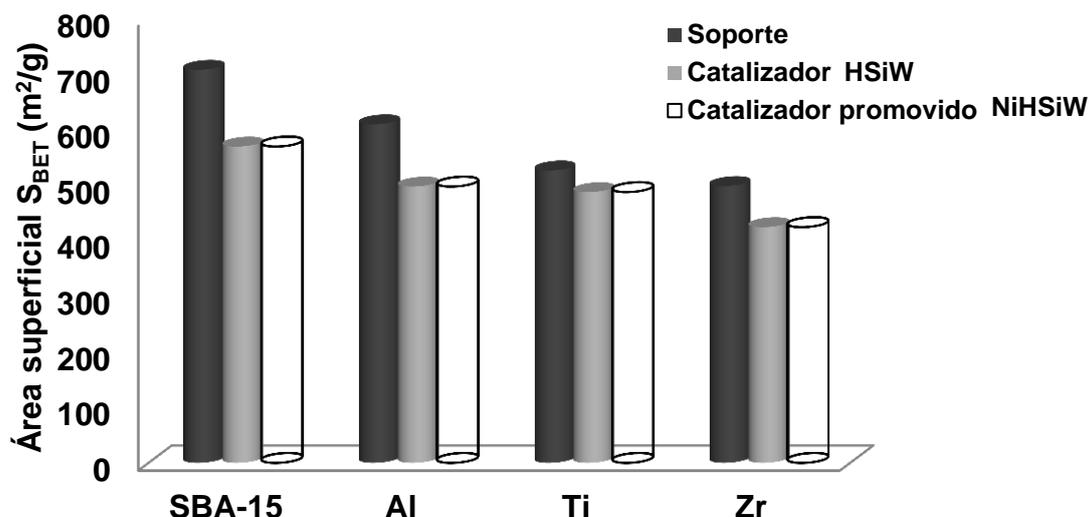
A continuación en la **Tabla 4.8**, se presentan las características texturales de los catalizadores de NiHSiW soportados en materiales tipo SBA-15.

**Tabla 4.8** Características texturales de los catalizadores de W promovidos con Ni.

Catalizador de NiHSiW soportado en	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	S <sub>μ</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>μ</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	D <sub>ads</sub> [Å]
SBA-15	563	56	0.779	0.018	77
Al-SBA-15	490	62	0.670	0.022	77
Ti-SBA-15	429	61	0.600	0.023	75
Zr-SBA-15	422	62	0.590	0.024	75

En la **Tabla 4.8**, se observa que los catalizadores de W promovidos, presentan valores de propiedades texturales menores en comparación con las propiedades texturales obtenidas para los catalizadores de W, reportados en la **Tabla 4.5**. El área superficial específica (S<sub>BET</sub>), V<sub>p</sub> y D<sub>ads</sub> presentan la siguiente tendencia decreciente: NiHSiW/SBA-15 > NiHSiW/Al-SBA-15 > NiHSiW/Ti-SBA-15 > NiHSiW/Zr-SBA-15.

Comparando los resultados obtenidos de área superficial de soportes y catalizadores no promovidos HSiW y promovidos NiHSiW, en la **Figura 4.11** se muestra un gráfico de barras que presenta una comparación de los valores de área superficial a lo largo del proceso de síntesis de los catalizadores, basado en la impregnación sucesiva del HPA (H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) y NiO.



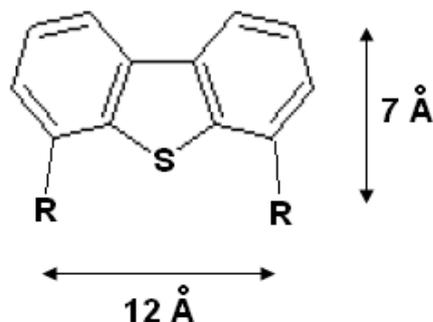
**Figura 4.11** Comparación de área superficial de soportes y catalizadores de HSiW y NiHSiW.

La disminución más notoria en el proceso de síntesis de los catalizadores, fue durante la impregnación de la fase activa ( $\text{WO}_3$ ), esto debido a la alta carga incorporada de W (19.3 %). En contraste, en la etapa de síntesis de los catalizadores promovidos NiHSiW se depositó 3 % de NiO de los soportes. En esta etapa se obtuvieron valores de área superficial específica similar a los obtenidos en los catalizadores de HSiW.

En la **Figura 4.11** se nota que el catalizador soportado en Ti-SBA-15, fue el que presentó el menos porcentaje de disminución al depositar en el soporte Ti-SBA-15 los óxidos de W y Ni, en comparación con los otros tres catalizadores de NiHSiW sintetizados en este trabajo. El diámetro de poro de adsorción prácticamente no se cambió tras la incorporación de Ni a los catalizadores de HSiW.

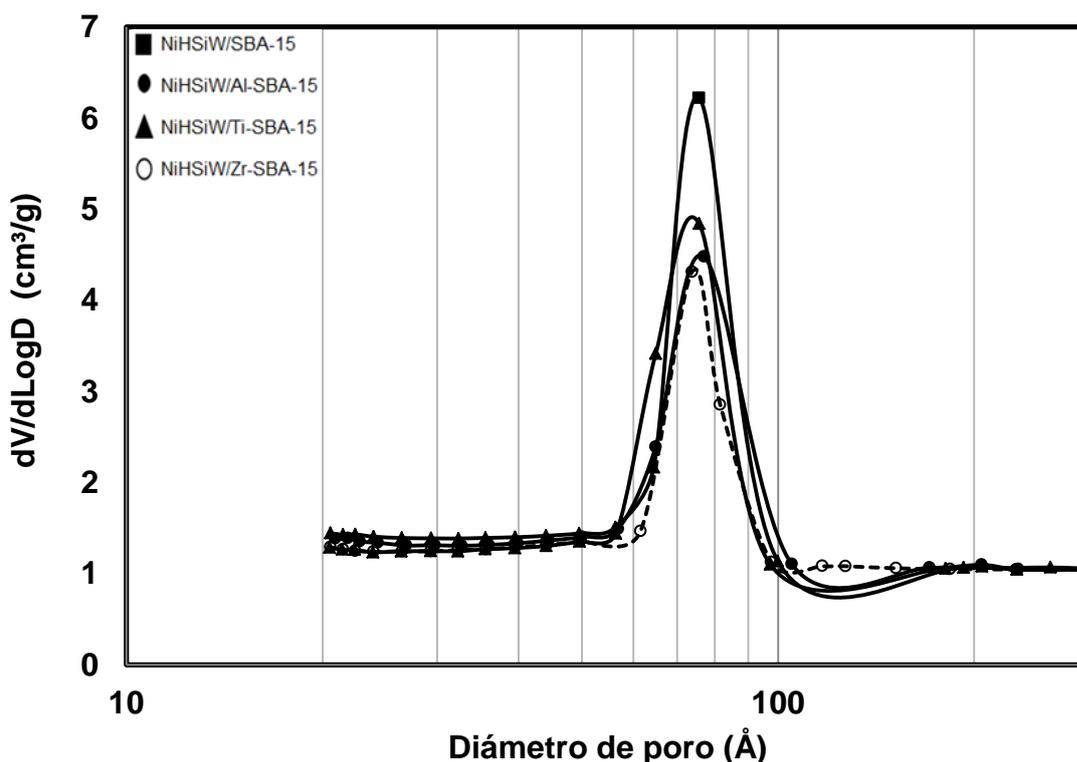
El diámetro de poro de los catalizadores, es un factor importante, ya que para la reacción de HDS este debe ser adecuado al tamaño de los reactivos. En este trabajo, se realizaron reacciones con dibenzotiofeno (DBT) y dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En la **Figura 4.11**, se muestra una figura del tamaño de una molécula azufrada de este tipo.

Como se observa en la **Figura 4.12**, se requiere que el catalizador tenga un diámetro de poro mayor a 50 Å para que los reactivos puedan entrar en los poros y que se lleve a cabo la reacción de HDS. Los catalizadores de NiHSiW preparados en este trabajo son adecuados para la reacción de HDS de estos compuestos azufrados, ya que todos presentan un diámetro de poro superior a 50 Å.



**Figura 4.12** Dibenzotiofeno sustituido (R=H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

Como complemento en la **Figura 4.13**, se presenta la distribución de tamaño de poro de adsorción de los catalizadores de HSiW promovidos con Ni.



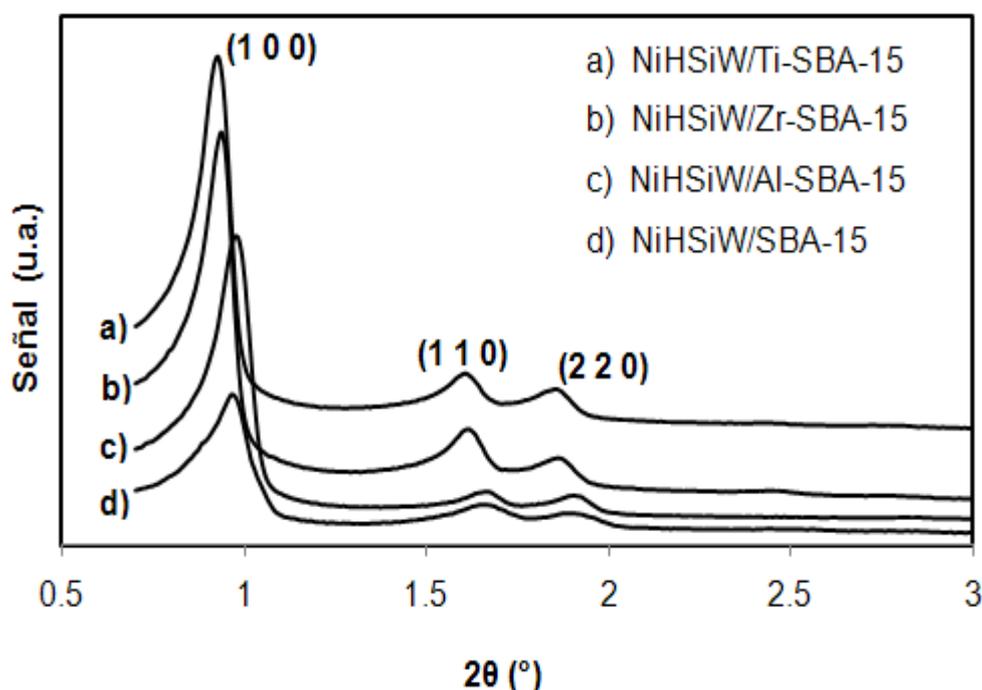
**Figura 4.13** Gráfica de distribución de tamaño de poro de adsorción de los catalizadores de W promovidos con Ni.

En la **Figura 4.13**, se observa que todos los catalizadores promovidos presentan distribuciones de tamaño de poro uniformes y homogéneas con

diámetro de poro promedio entre 75 y 77 Å. Lo que indica que las especies metálicas depositadas sobre los soportes ( $\text{WO}_3$  y NiO) recubrieron una parte de las paredes de los poros de los soportes de partida.

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

Los patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de los catalizadores de NiW sintetizados, se muestran en la **Figura 4.14**. Se puede observar que tras depositar óxido de Ni sobre los catalizadores de W, los catalizadores promovidos con Ni conservan el arreglo hexagonal del soporte tipo SBA-15. Lo anterior se confirma, ya que se observan las tres reflexiones características de los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) relacionados con el arreglo hexagonal de mesoporos de SBA-15.



**Figura 4.14** Difractogramas de ángulos bajos de los catalizadores NiHSiW.

Combinando los resultados obtenidos en las técnicas de fisisorción de  $\text{N}_2$  ( $D_{\text{ads}}$ ) y DRX a.b. de los catalizadores de W promovidos con Ni, fue determinado el espesor de la pared ( $\delta$ ) para estos materiales. Para el cálculo de  $\delta$  se utilizó la **Ec 3.1**. Los valores de  $\delta$  se reportan en la **Tabla 4.9**.

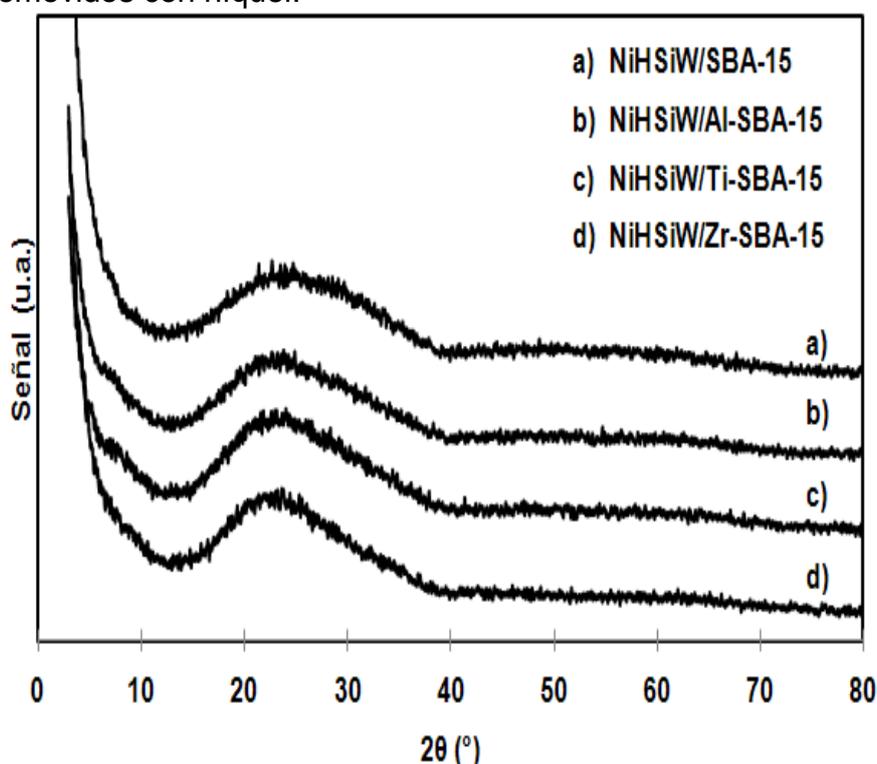
**Tabla 4.9.** Parámetro de celda (a) y espesor de pared para los catalizadores de NiHSiW.

Catalizador de NiHSiW soportado en	$2\theta$ [°]	$d_{100}$ [Å]	a [Å]	$D_{ads}$ [Å]	$\delta$ [Å]
SBA-15	0.97	91.9	106.2	76	31
Al-SBA-15	0.94	94.9	109.6	77	33
Ti-SBA-15	0.93	94.9	109.6	76	34
Zr-SBA-15	0.94	94.9	109.6	78	32

En la **Tabla 4.9**, se observa que el parámetro de celda (a) para los catalizadores de NiHSiW oscila entre los 106-110 Å. Los catalizadores de W sintetizados sobre los soportes modificados (Al, Ti y Zr)-SBA-15, presentan valores mayores de espesor de pared ( $\delta$ ), en comparación al catalizador de NiHSiW/SBA-15.

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

La técnica de DRX de polvos se utilizó para determinar la presencia de fases cristalinas de óxido de tungsteno o níquel presentes en los catalizadores de HSiW promovidos con níquel.



**Figura 4.15** Difractogramas de DRX de polvos de los catalizadores NiHSiW.

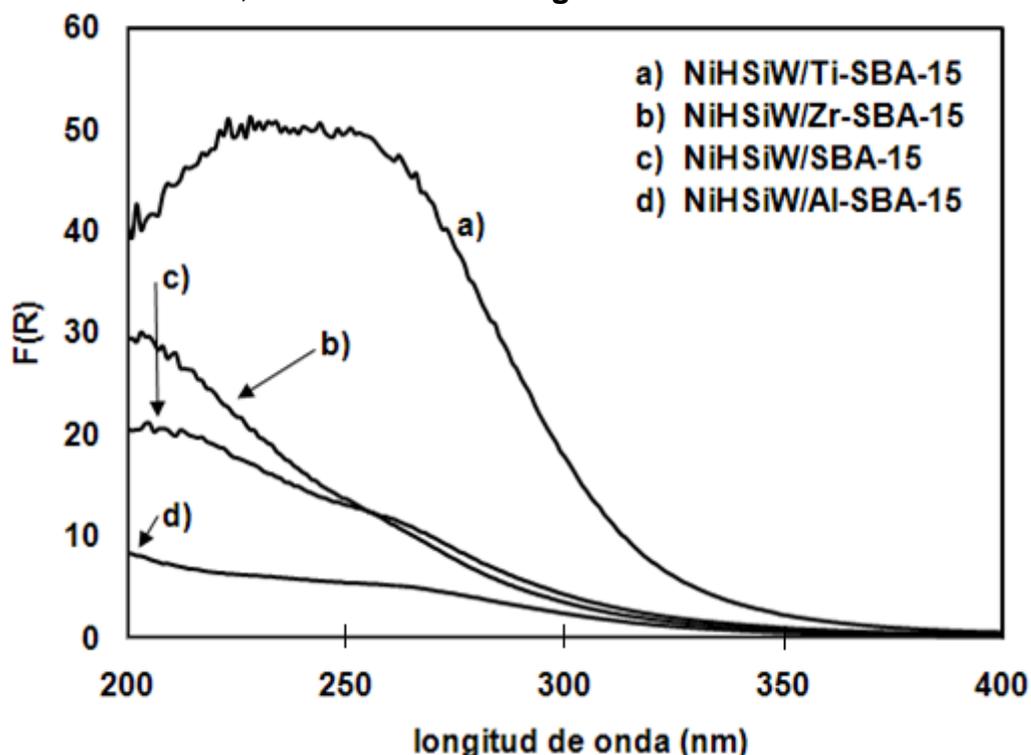
En la **Figura 4.15**, se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores de W promovidos. En los difractogramas de los catalizadores de W sintetizados en este trabajo, no se observa la presencia de fases cristalinas de  $\text{WO}_3$  o  $\text{NiO}$ .

Por lo anterior, se puede decir que la incorporación sucesiva de los óxidos metálicos de W y Ni sobre los soportes tipo SBA-15, es un método útil para la síntesis de catalizadores con partículas dispersas sobre la superficie del soporte, impidiendo así la formación de cristales con tamaño superior a 50 Å.

#### 4.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

La técnica de espectroscopia de reflectancia difusa de UV-Vis para los catalizadores de NiHSiW fue empleada para conocer la coordinación (octaédrica o tetraédrica) de las especies de W presentes en cada catalizador

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores de HSiW promovidos con Ni, se muestran en la **Figura 4.16**.



**Figura 4.16** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores NiHSiW.

La señal del espectro de reflectancia difusa de UV-Vis del catalizador del NiHSiW/Ti-SBA-15 a) resultó ser la más intensa para esta serie de catalizadores. Todos los catalizadores de NiHSiW presentan una mezcla de especies octaédricas y tetraédricas de W, dependiendo del soporte. Al comparar los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores no promovidos (HSiW), reportados en la **Figura 4.9**, con los obtenidos con los catalizadores de NiHSiW, se observa que al adicionar Ni se obtuvieron espectros más intensos en la región de 200-250 nm.

Las energías de borde calculadas utilizando los espectros de reflectancia de UV-Vis de los catalizadores promovidos con níquel de la **Figura 4.16** se reportan en la **Tabla 4.10**.

**Tabla 4.10** Energías de borde de los catalizadores NiHSiW.

Catalizadores de NiHSiW soportados en	$\lambda$ [nm]	$E_g$ [eV]
SBA-15	323	3.8
Al-SBA-15	348	3.6
Ti-SBA-15	322	3.9
Zr-SBA-15	309	4.0

Los catalizadores promovidos con Ni, presentan el siguiente orden en forma decreciente de acuerdo al valor de energía de borde: NiHSiW/Zr-SBA-15 > NiHSiW/ Ti-SBA-15 > NiHSiW/SBA-15 > NiHSiW/Al-SBA-15. En el mismo orden disminuye la dispersión de los precursores oxidados de Ni y W.

Siendo los catalizadores NiHSiW/Ti-SBA-15 y NiHSiW/Zr-SBA-15 los que tienen el valor de la energía de borde más alto, relacionada con una dispersión de las especies oxidadas de W y Ni incorporadas sobre los soportes de tipo SBA-15.

### 4.3.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La técnica de TPR para los catalizadores promovidos con níquel (NiHSiW), fue empleada para determinar la temperatura en la que las especies oxidadas de W y Ni se reducen en presencia de H<sub>2</sub>.

En la **Figura 4.17**, se muestran los termogramas de reducción de los catalizadores de W promovidos con níquel, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.

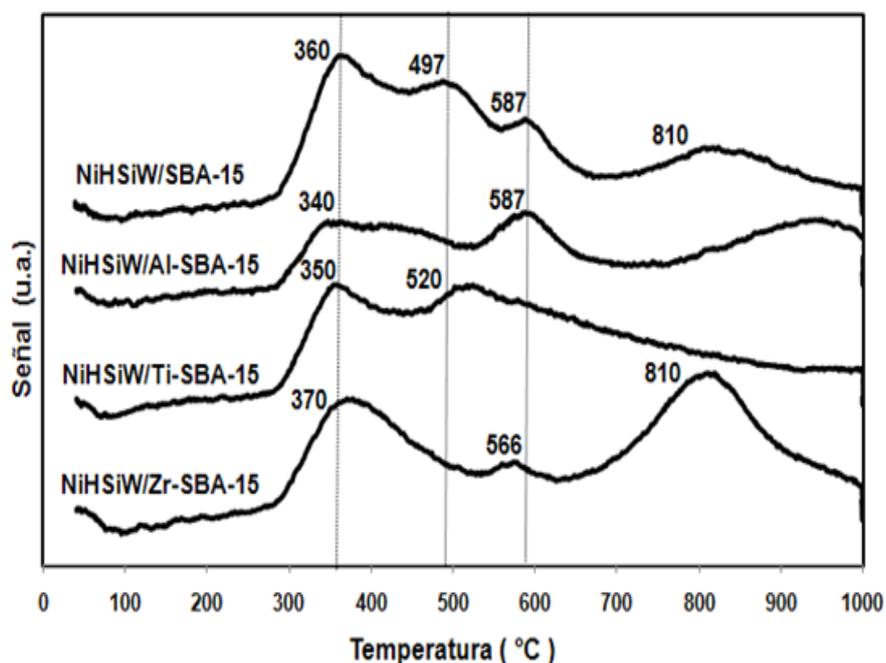
Los perfiles de temperatura de los catalizadores de NiHSiW, mostrados en la **Figura 4.17**, presentan diferentes picos de reducción dependiendo del soporte. Para el análisis de estos termogramas, se pueden marcar las siguientes regiones: (340-380 °C), (380-500 °C), (500-600 °C) y (600-1000 °C), relacionados con las diferentes etapas de reducción del WO<sub>3</sub>.

De acuerdo con la literatura, la reducción de las especies de óxido de tungsteno se lleva a cabo a través de tres etapas principales:

<b>540 °C</b>	WO <sub>3</sub> --> WO <sub>3-x</sub> , (0<x<1)*
<b>750°C</b>	WO <sub>3-x</sub> , (0<x<1) --> WO <sub>2</sub>
<b>mayor a 900°C</b>	WO <sub>2</sub> --> W <sup>0</sup>

\*corresponde a una variedad de sub-óxidos[38].

Se ha encontrado que las especies de WO<sub>3</sub> dispersadas en un soporte que se encuentran en coordinación octaédrica, se reducen a temperaturas entre los 300-600°C, correspondientes a las regiones identificadas en el termograma de la **Figura 4.17** entre los 340 a ~ 600°C; mientras que las especies en coordinación tetraédrica que poseen fuertes interacciones con el soporte, son más difíciles de reducir, requiriendo de temperaturas alrededor de los 900-1000°C.



**Figura 4.17** Termogramas de reducción de los catalizadores NiHSiW.

Como complemento de esta técnica de la **Tabla 4.11**, se presentan los resultados del consumo experimental de  $H_2$  obtenido para los catalizadores promovidos. Estos resultados se muestran en la **Tabla 4.11**, en dos intervalos de temperatura: 200-650 °C y 650-1000 °C. Además, se registran los valores del parámetro de grado de reducción ( $\alpha$ ), calculados a partir de la **Ec. 3.11** para cada catalizador. Se observa que todos los catalizadores presentan porcentajes de reducción de especies oxidadas superiores al 60%, excepto para el catalizador de NiW soportado en Al-SBA-15 que presentó únicamente el 54 % de porcentaje de reducción de especies oxidadas en presencia de  $H_2$ .

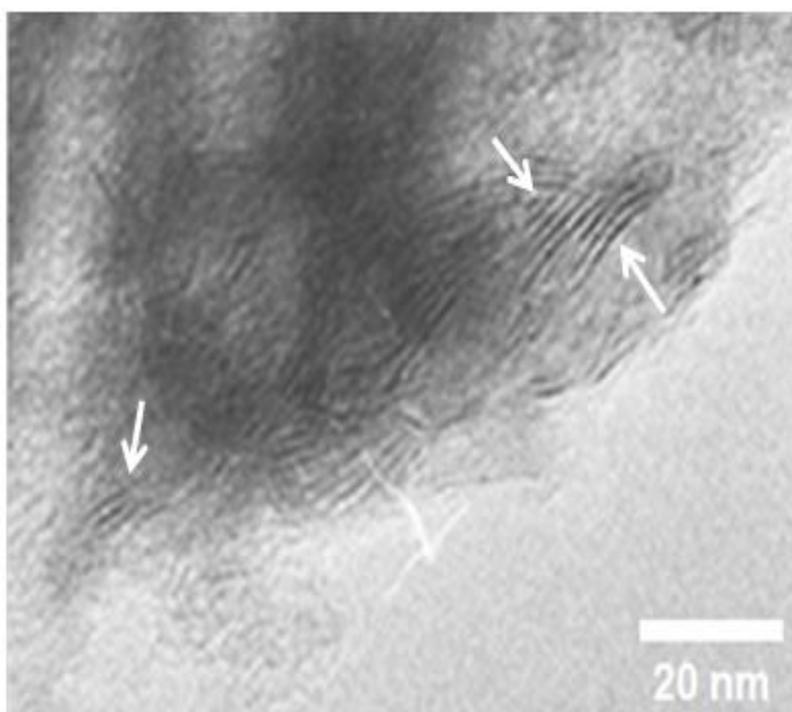
**Tabla 4.11** Grados de reducción de los catalizadores promovidos.

Catalizador de	200-650 °C	650-1000 °C	Consumo total de $H_2$ [mL/g <sub>cat</sub> ]	$\alpha$
NiHSiW soportado En	Consumo de $H_2$ [mL/g <sub>cat</sub> ]	Consumo de $H_2$ [mL/g <sub>cat</sub> ]		
SBA-15	30.45	11.05	41.50	0.64
Al-SBA-15	17.79	17.31	35.01	0.54
Ti-SBA-15	28.46	15.39	43.85	0.68
Zr-SBA-15	17.88	22.44	40.32	0.63

El cálculo de  $\alpha$ , se realizó utilizando como consumo teórico de  $H_2$  64.39 mL por gramo de catalizador (**Anexo IV**).

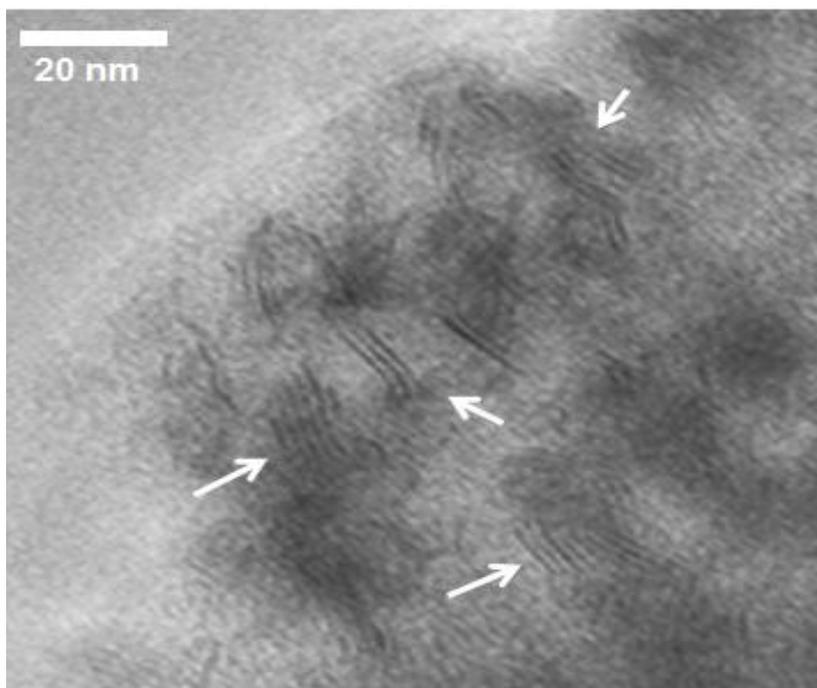
#### 4.3.7 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Mediante la técnica de HRTEM, se caracterizaron los catalizadores de NiHSiW en su estado sulfurado. De ésta técnica se obtuvieron las micrografías de los catalizadores promovidos, las cuales se muestran en las **Figuras** 4.18–4.21 para los catalizadores sintetizados sobre SBA-15 y (Ti, Zr y Al)-SBA-15, respectivamente.

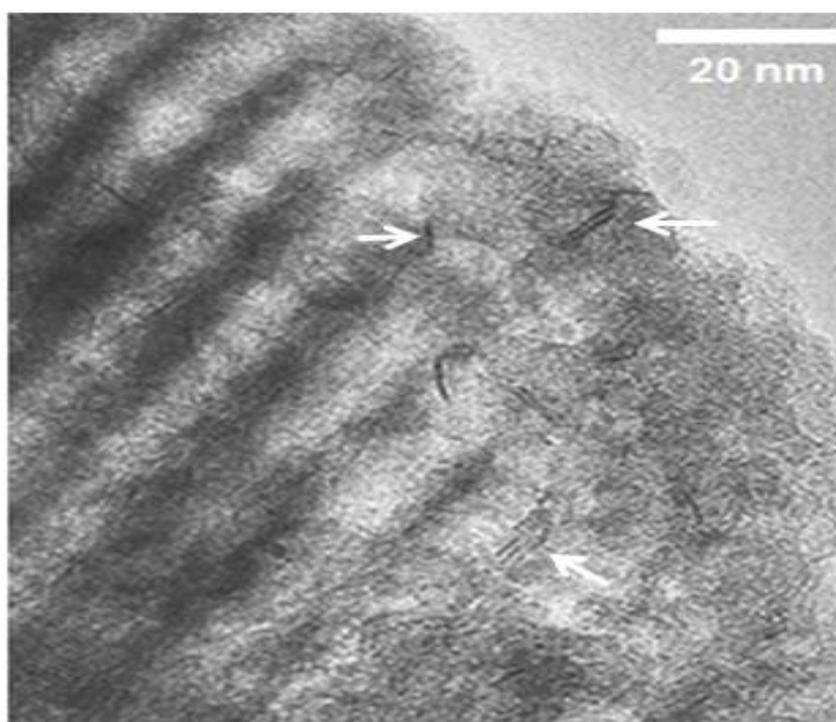


**Figura 4.18** Micrografía de HRTEM del catalizador NiHSiW/SBA-15.

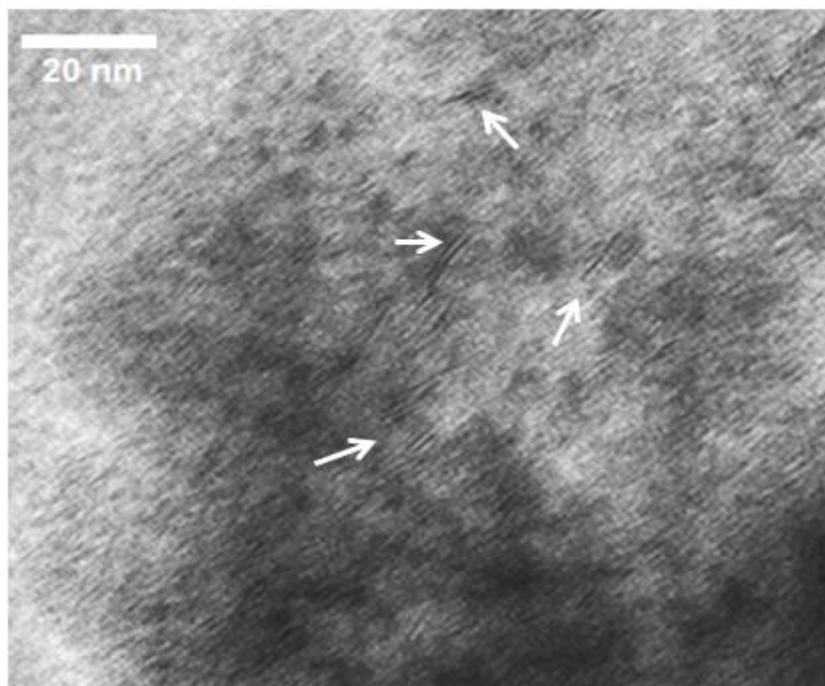
En las micrografías se pueden apreciar los cristales de los sulfuros de tungsteno ( $WS_2$ ) presentes en el catalizador sulfurado. Estos como se pueden apreciar en las micrografías presentan una longitud y apilamiento, dependiendo del soporte sobre el cual fueron depositadas las especies de tungsteno.



**Figura 4.19** Micrografía de HRTEM del catalizador NiHSiW/Ti-SBA-15.

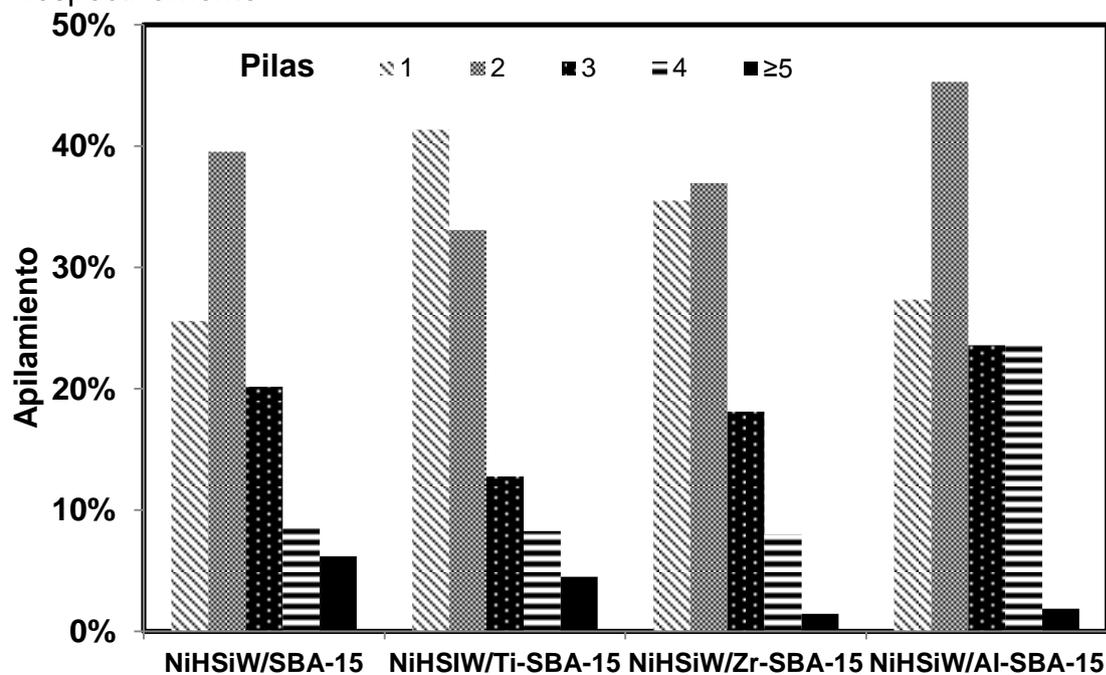


**Figura 4.20** Micrografía de HRTEM del catalizador NiHSiW/Zr-SBA-15.



**Figura 4.21** Micrografía de HRTEM del catalizador NiHSiW/Al-SBA-15.

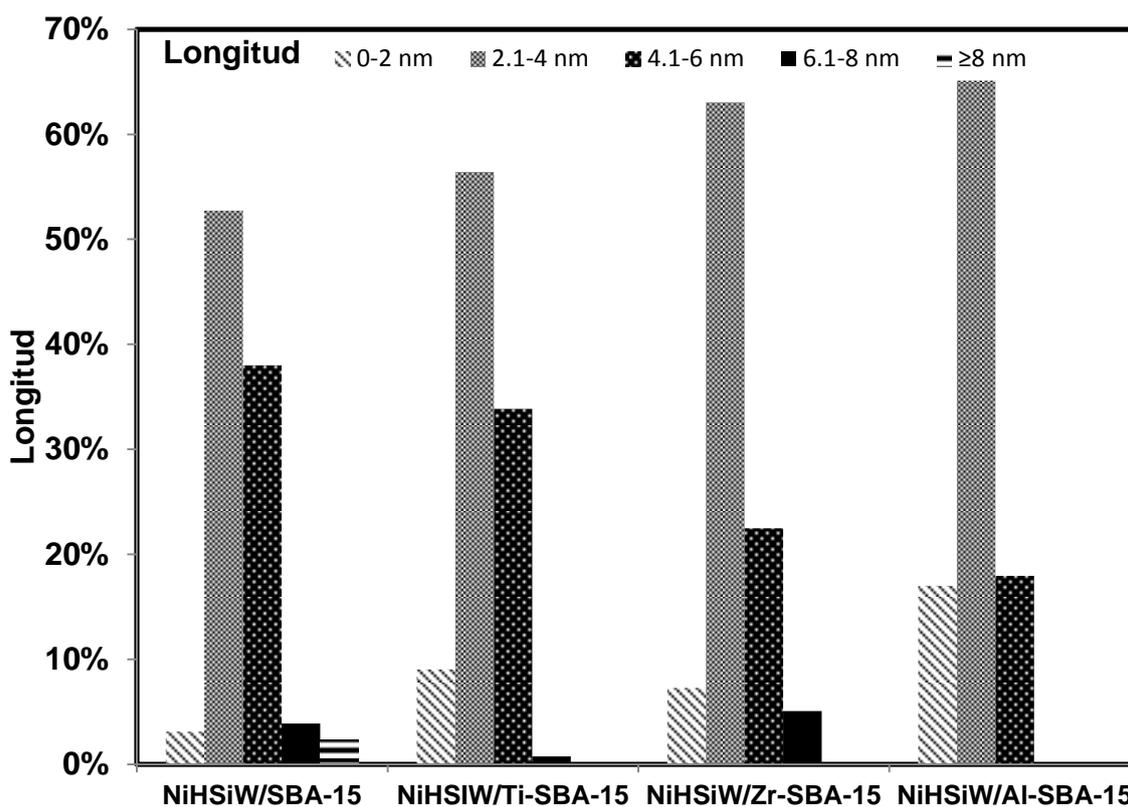
Las flechas colocadas en cada micrografía muestran la ubicación de los sulfuros de tungsteno presentes en cada catalizador. Una vez identificados los cristales de  $WS_2$  de manera cualitativa, se analizan características cuantitativas de los sulfuros tales como longitud y apilamiento. Los resultados obtenidos de longitud y apilamiento de los sulfuros se muestran en las **Figuras 4.22** y **4.23**, respectivamente.



**Figura 4.22** Apilamiento de  $WS_2$  en los catalizadores NiHSiW.

En la **Figura 4.22**, se observa que en general, los catalizadores de HSiW promovidos con Ni, excepto el modificado con Al tienen predominantemente sulfuros de 1 a 2 pilas, mientras que el NiHSiW/Al-SBA-15 tiene sulfuros que tienen entre 1 y 4 pilas en su mayoría.

Los catalizadores modificados con Al, Ti y Zr presentaron un porcentaje mayor de sulfuros con una pila y una cantidad menor de sulfuros con 5 pilas respecto al catalizador con el soporte no modificado (SBA-15).



**Figura 4.23** Longitud de  $WS_2$  en los catalizadores NiHSiW.

De acuerdo con la **Figura 4.23**, los catalizadores de W preparados sobre los soportes modificados con Al, Ti y Zr, presentan sulfuros de tungsteno de menor longitud en comparación con el catalizador NiHSiW/SBA-15. Se observa que el porcentaje de sulfuros entre 21 y 40 Å de longitud es mayor en los catalizadores soportados en (Al, Ti y Zr)-SBA-15. Así mismo, se observa que el porcentaje de  $WS_2$  con longitudes mayores a 4.1 nm es mayor en el catalizador soportado en SBA-15.

En la **Tabla 4.12**, se muestran los valores promedio del número de pilas y tamaño de los sulfuros de W presentes en los catalizadores promovidos con Ni.

**Tabla 4.12** Promedio de longitud y apilamiento de WS<sub>2</sub> en los catalizadores de HSiW promovidos con Ni.

Catalizador de NiHSiW soportado en	Longitud [Å]	Apilamiento
SBA-15	41.2	2.3
Ti-SBA-15	33	2.0
Zr-SBA-15	32	2.0
Al-SBA-15	29	2.5

Como se observa en la **Tabla 4.12**, en promedio los catalizadores de NiHSiW presentan sulfuros poco apilados (~ 2 pilas). También se nota que el catalizador preparado sobre el soporte modificado con Al presenta una disminución en la longitud de los WS<sub>2</sub> de aproximadamente 10 Å en comparación con el catalizador soportado en SBA-15.

El tamaño de los sulfuros de W presentes en los catalizadores preparados presentan el siguiente orden decreciente: NiHSiW/SBA-15 > NiHSiW/Ti-SBA-15 ≈ NiHSiW/Zr-SBA-15 > NiHSiW/Al-SBA-15.

Con base en los resultados de caracterización de HRTEM de los sulfuros de tungsteno, se puede establecer que los catalizadores preparados sobre soportes tipo SBA-15 modificados con Al, Ti y Zr, presentan especies sulfuradas más dispersas, en comparación a las presentes en el catalizador NiHSiW/SBA-15.

## 4.4 Evaluación catalítica

### 4.4.1 Reacción simultánea de HDS

Los catalizadores sintetizados en este trabajo fueron probados catalíticamente en la reacción simultánea de hidrodesulfuración (HDS) de las moléculas azufradas DBT (dibenzotiofeno) y 4,6-DMDBT (4,6-dimetildibenzotiofeno).

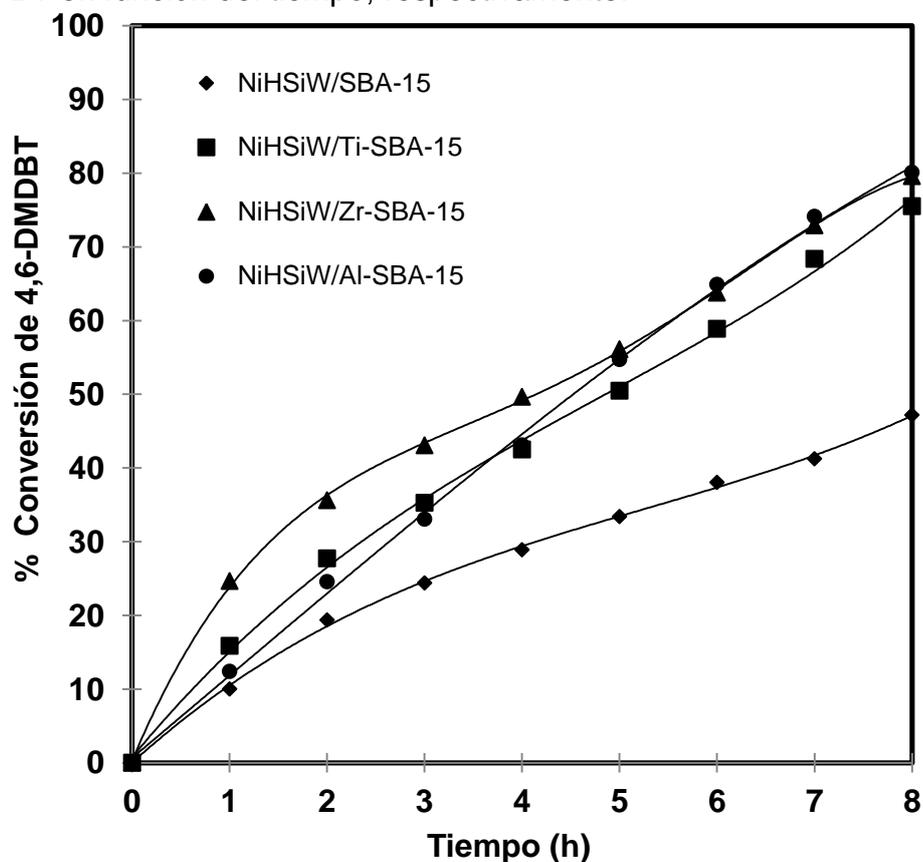
En la **Tabla 4.13**, se presentan los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores de NiHSiW, en donde se reportan los porcentajes de conversión

de cada uno de los compuestos refractarios a la mitad del tiempo de la reacción (4 h) y al término de la misma (8 h).

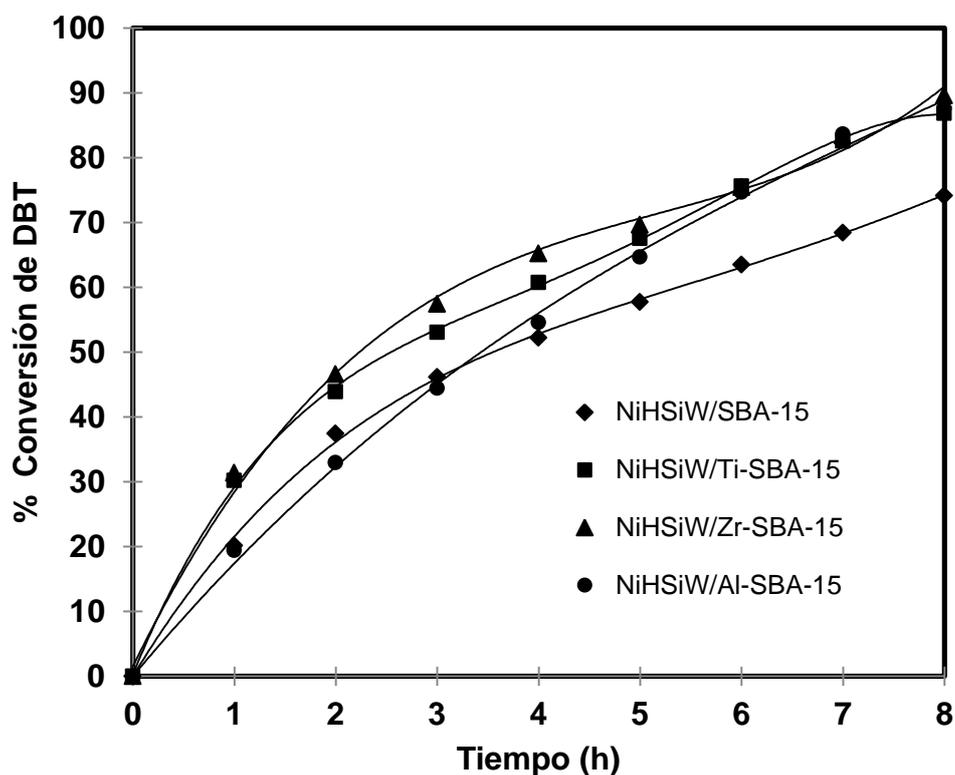
**Tabla 4.13** Porcentaje de conversión de DBT y 4,6-DMDBT obtenidos con los catalizadores de NiHSiW.

Catalizador de NiHSiW soportado en	Tiempo [h]	Conversión DBT [%]	Conversión 4,6-DMDBT [%]
SBA-15	4	51	29
	8	74	47
Al-SBA-15	4	46	34
	8	88	80
Ti-SBA-15	4	59	40
	8	87	76
Zr-SBA-15	4	61	45
	8	89	80

En las Figuras 4.24 y 4.25, se muestran las curvas de conversión de DBT y 4,6-DMDBT en función del tiempo, respectivamente.



**Figura 4.24** Curva de porcentaje de conversión para 4,6-DMDBT.



**Figura 4.25** Curva de porcentaje de conversión para DBT.

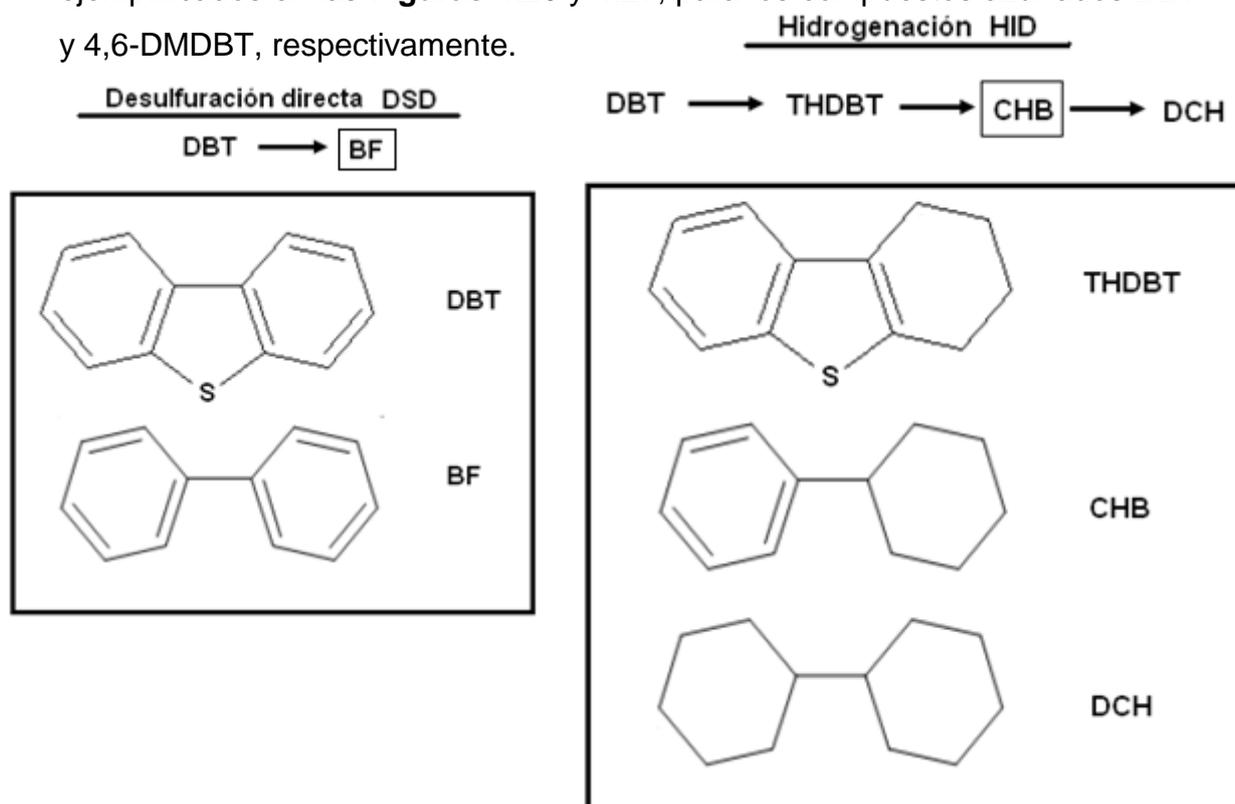
De acuerdo con las **Figuras 4.24** y **4.25**, NiHSiW/Zr-SBA-15 fue el catalizador más activo, ya que con él se obtuvo la mayor conversión de la serie de catalizadores sintetizados en este trabajo para ambas moléculas azufradas, con un 89 % de conversión para DBT y 80 % para 4,6-DMDBT.

El porcentaje de conversión para ambos compuestos refractarios (8 h) presenta el siguiente orden decreciente: NiHSiW/Zr-SBA-15 > NiHSiW/Al-SBA-15 > NiHSiW/Ti-SBA-15 > NiHSiW/SBA-15, siendo este último el catalizador menos activo.

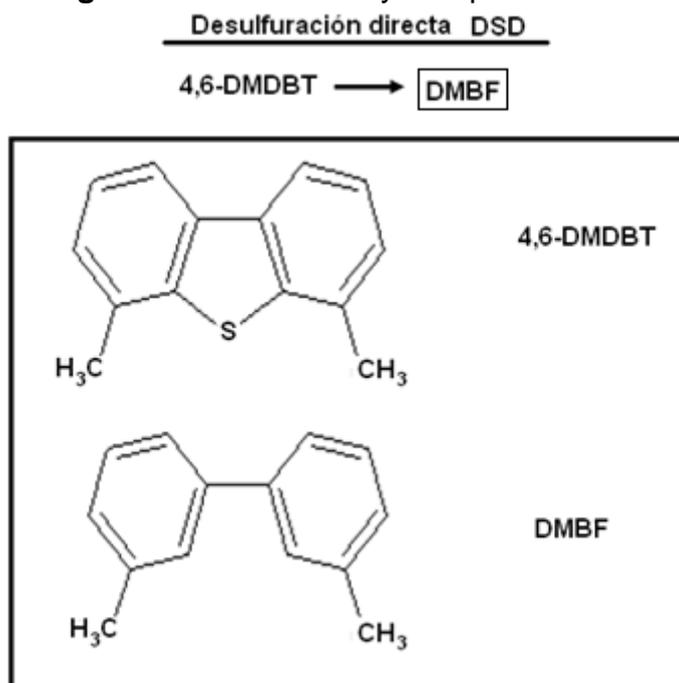
Estos resultados de la actividad catalítica (**Tabla 4.13**), pueden ser relacionados con las características de longitud y apilamiento promedio de la fase activa  $WS_2$  (**Tabla 4.12**). Se observa que el catalizador soportado en SBA-15, que resultó ser el menos activo, es el que muestra las especies de  $WS_2$  menos dispersas, al presentar los valores más altos de longitud y apilamiento: 41.2 Å y 2.3, respectivamente.

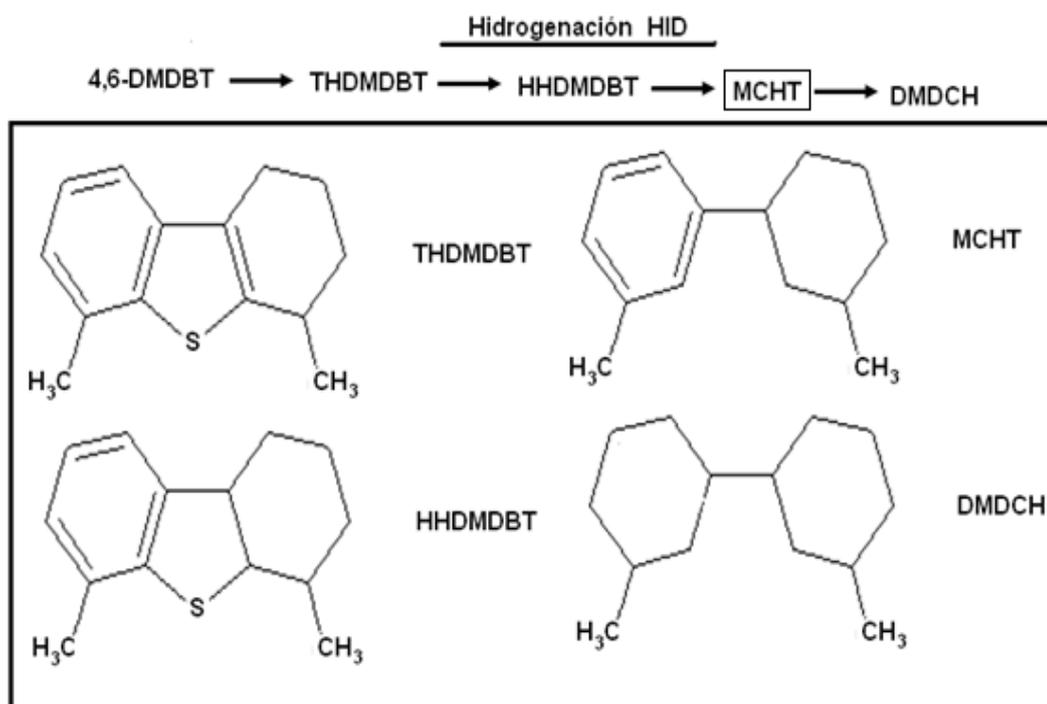
#### 4.4.2 Selectividad

Se sabe que la reacción de hidrodesulfuración (HDS), se puede llevar a cabo mediante dos rutas principales: desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID). De estas rutas se obtienen diferentes productos, los cuales son ejemplificados en las **Figuras 4.26** y **4.27**, para los compuestos azufrados DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.



**Figura 4.26** Ruta DSD y HID para DBT.





**Figura 4.27** Ruta DSD y HID para 4,6-DMDBT.

En las **Figuras 4.26** y **4.27**, se observa que ambas rutas eliminan el átomo de azufre presentes en los compuestos DBT y 4,6-DMDBT. Se observa que en la ruta de DSD se forma el bifenilo (BF) para el DBT y el dimetildifenilo (DMBF) para el 4,6-DMDBT, como los primeros compuestos sin azufre. Mientras que en la ruta de HID el ciclohexilbenceno (CHB) y el metilciclohexiltolueno (MCHT), son los primeros compuestos sin azufre formados a partir de DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.

Además de la conversión, la selectividad es un parámetro útil para realizar un comparativo entre los catalizadores. Para ello la selectividad, se determinó a partir de la relación del porcentaje de producción del primer compuesto sin azufre de ambas rutas, como se muestra en la **Ec. 4.1**:

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{formación compuesto de la ruta HID (\%)}}{\text{formación compuesto de la ruta DSD (\%)}} \quad \text{Ec. 4.1}$$

En la **Tabla 4.14**, se muestran los valores de selectividad al 50 % de conversión para cada una de las moléculas probadas en este trabajo.

**Tabla 4.14** Selectividad de los catalizadores para la reacción simultánea de HDS al 50 % de conversión de DBT y 4,6-DMDBT.

Catalizador de NiHSiW soportado en	CHB/BF	MCHT/D MDF
SBA-15	0.71	8.21*
Al-SBA-15	0.98	2.49
Ti-SBA-15	0.94	5.69
Zr-SBA-15	0.68	4.14

\*Conversión máxima 45 %.

En la **Tabla 4.14**, se observan los valores de selectividad de los catalizadores para ambos compuestos refractarios. Para el caso del DBT, esta relación es inferior a 1 para todos de los catalizadores probados en este trabajo. Lo anterior indica que la ruta de desulfuración directa (DSD) se ve favorecida para la reacción del DBT, debido a un mayor porcentaje de formación de BF, el producto de la ruta de DSD. En cuanto al 4,6-DMDBT, la ruta más favorecida fue la hidrogenación (HID), debido a que la formación del MCHT fue superior a la formación del DMDF para todos los catalizadores de NiW.

**Tabla 4.15** Formación de productos al 50 % de conversión para DBT.

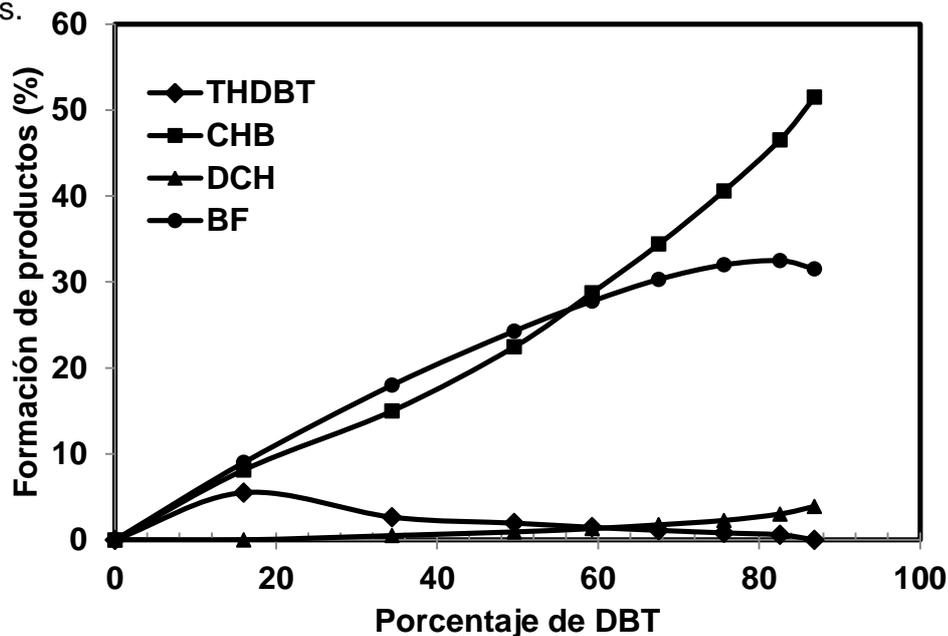
Catalizador de NiHSiW soportado en	Formación de productos [%]			
	THDBT	CHB	DCH	BF
SBA-15	1.70	19.60	1.20	27.5
Al-SBA-15	2.95	22.50	1.85	23.00
Ti-SBA-15	1.95	22.83	0.92	24.3
Zr-SBA-15	1.96	18.89	1.25	27.9

**Tabla 4.16** Formación de productos al 50% de conversión para 4,6-DMDBT.

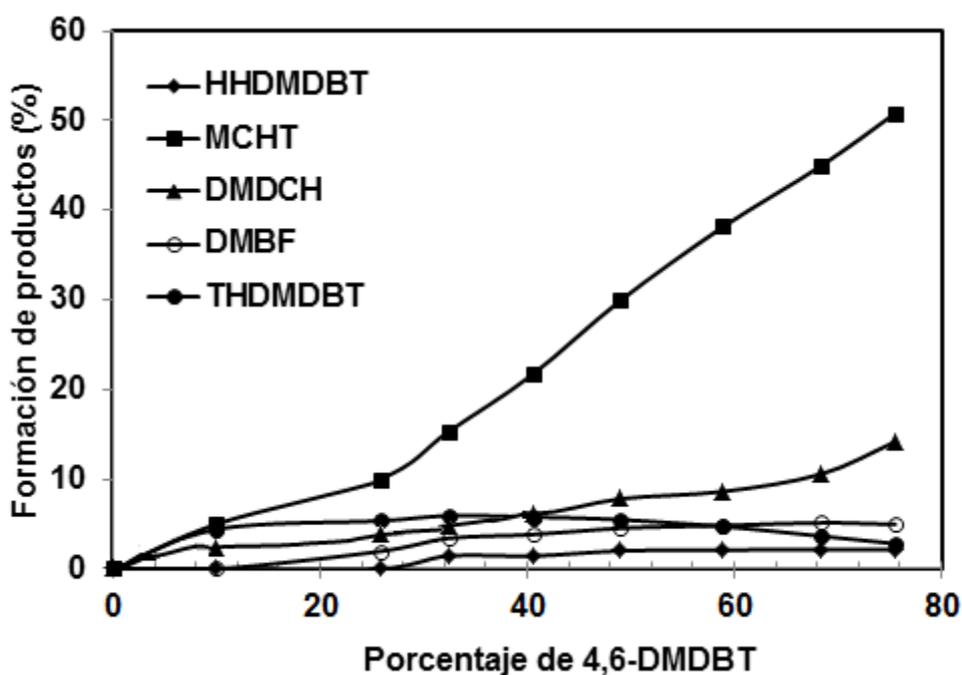
Catalizador de NiHSiW soportado en	Formación de productos [%]				
	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMDCM	DMDF
SBA-15*	6.05	1.61	28.25	5.75	3.44
Al-SBA-15	8.20	0.00	23.90	8.30	9.60
Ti-SBA-15	5.50	0.00	30.70	8.40	5.40
Zr-SBA-15	12.00	5.30	24.00	2.90	5.80

\*Al 45 % de conversión.

Finalmente en las **Tablas 4.15** y **4.16**, se registran los porcentajes de formación de productos intermedios obtenidos en la reacción simultánea de HDS, mediante las rutas de HID y DSD para DBT y 4,6-DMDBT para todos los catalizadores de NiHSiW. En las **Figuras 4.28** y **4.29**, a manera de ejemplo se muestran las gráficas de distribución de productos obtenidas para el catalizador de NiHSiW/Al-SBA-15 para ambas moléculas. Los datos de las **Tablas 4.15** y **4.16**, fueron empleados para la realización de estos gráficos de distribución de productos.



**Figura 4.28** Distribución de conversión de productos para DBT.



**Figura 4.29** Distribución de conversión de productos para 4,6-DMDBT.

### 4.4.3 Coeficientes de rapidez

Un parámetro importante para la comparación de los catalizadores de NiHSiW en las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT es el coeficiente de rapidez de reacción ( $k$ ). Este parámetro se calculó a partir de los datos de conversión contra tiempo mostrados en las Figuras 4.24 y 4.25.

En la Figura 4.29, se muestran los reactivos mediante los cuales se lleva a cabo la reacción de hidrodesulfuración del DBT y 4,6-DMDBT.

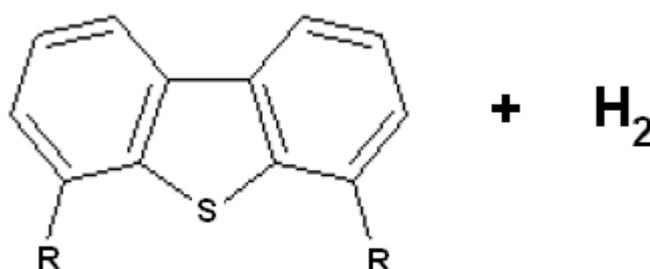


Figura 4.30 Reactivos de la reacción de HDS.

Debido a que el hidrógeno es agregado a la reacción en exceso, se considera que la reacción de pseudo orden 0 con respecto a este reactivo y de orden 1 con respecto al dibenzotiofeno. La memoria de cálculo empleada para el cálculo del coeficiente de rapidez de reacción ( $k$ ) para ambos compuestos se muestra en el Anexo III. Mientras que los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17 Coeficientes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden.

Catalizador de NiHSiW soportado en	$k \times 10^5 (\text{L/s} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$		
	DBT	4,6-DMDBT	$k_{\text{global}}$
SBA-15	1.41	0.68	1.92
Al-SBA-15	1.04	0.74	2.04
Ti-SBA-15	1.69	0.98	2.67
Zr-SBA-15	1.78	1.14	2.92

En la Tabla 4.17, se observa que los catalizadores que presentan el coeficiente de rapidez de reacción global ( $k_{\text{global}}$ ) más alto de la serie de catalizadores evaluados en este trabajo fueron NiHSiW/Ti-SBA-15 y NiHSiW/Zr-SBA-15. Por

último, el catalizador de NiHSiW soportado en Zr-SBA-15 de acuerdo a los resultados de actividad catalítica resultó ser el catalizador más activo para ambas moléculas azufradas, tomando como referencia la hora 4 de reacción transcurrida (**Tabla 4.13**). En dicho tiempo, se obtuvo con el catalizador de Zr-SBA-15 la conversión de 61 y 45 % para DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.

Con el objetivo de relacionar el coeficiente cinético ( $k_{\text{global}}$ ), de la reacción de HDS con las características que poseen la serie de catalizadores sintetizados en este trabajo; se propone el cálculo de la fracción de átomos de tungsteno catalíticamente activos ( $F_A$ ); combinando los datos proporcionados por la técnica de TPR, mediante el cálculo del grado de reducción de las especies oxidadas en los catalizadores ( $\alpha$ ) (**Tabla 4.11**) y los resultados obtenidos con HRTEM (**Tabla 4.12**).

En un principio se calculó la fracción de átomos de tungsteno que son catalíticamente activos ( $f_w$ ) con las ecuaciones 4.1, 4.2, 4.3, 4.5 y 4.6:

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5 \quad \text{Ec. 4.1} \quad W_e = (6n_i - 12)N \quad \text{Ec. 4.2}$$

$$W_c = 6N \quad \text{Ec. 4.3} \quad W_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1)N \quad \text{Ec. 4.4}$$

$$f_w = \frac{(W_e + W_c)}{W_T} \quad \text{Ec. 4.5} \quad F_A = f_w * \alpha \quad \text{Ec. 4.6}$$

Donde:

L = longitud promedio de los cristales de  $\text{WS}_2$ .

N = número promedio de capas de los cristales  $\text{WS}_2$ .

$n_i$  = número de átomos de tungsteno a lo largo de un cristal de  $\text{WS}_2$ .

$W_e$  = número de átomos de tungsteno en los sitios “edge” de un cristal de  $\text{WS}_2$ .

$W_c$  = número de átomos en los sitios “rim” de un cristal de  $\text{WS}_2$ .

$W_T$  = número total de átomos de tungsteno promedio en un cristal de  $\text{WS}_2$ .

En la **Figura 4.31**, se muestra un ejemplo de cristal de  $\text{WS}_2$ , en el que se indican las secciones correspondientes a los sitios “rim” y “edge”

respectivamente, sitios en donde se encuentran los átomos de W que son catalíticamente activos para la reacción de HDS.



Figura 4.31 Esquema de un cristal de  $WS_2$ .

En la **Tabla 4.18**, se muestran los resultados del cálculo de  $F_A$ , así como los valores correspondientes a los coeficientes de rapidez de reacción global.

Catalizador de NiHSiW soportado en	$k_{global} \times 10^5$ ( $L/s \cdot g_{cat}$ )	$f_w$	$\alpha$	$F_A$
SBA-15	1.92	0.286	0.64	0.18
Al-SBA-15	2.04	0.349	0.54	0.19
Ti-SBA-15	<b>2.67</b>	0.359	0.68	0.24
Zr-SBA-15	<b>2.92</b>	0.393	0.63	0.25

Los coeficientes de rapidez de reacción ( $k_{global}$ ) mostrados en la **Tabla 4.18** de los catalizadores de NiHSiW, presentan la siguiente tendencia: SBA-15 < Al-SBA-15 < Ti-SBA-15 < Zr-SBA-15, el cálculo de  $F_A$  presentó la misma tendencia, siendo el catalizador de Zr-SBA-15 el que tiene la mayor  $k_{global}$  al igual que el valor de  $F_A$  más alto de la serie de catalizadores.

El cálculo de  $F_A$ , muestra una relación entre las características de la fase activa de los catalizadores sintetizados en este trabajo con la actividad que presentan.

# Conclusiones

---

En este trabajo se sintetizaron catalizadores de NiW sobre diferentes soportes tipo SBA-15, utilizando como precursor el heteropoliácido  $H_4SiW_{12}O_{40}$ , para estudiar el efecto de la naturaleza del soporte sobre la actividad en la reacción de HDS de dibenzotiofenos (DBT y 4,6-DMDBT).

Las técnicas de caracterización: fisisorción de  $N_2$ , SEM, TEM y DRX de ángulos bajos confirman que se sintetizó el soporte mesoestructurado de sílice SBA-15 y los soportes modificados de (Al, Ti y Zr)-SBA-15, vía injertado químico. Todos los soportes presentaron arreglo hexagonal de poros ordenados y la forma de la isoterma de adsorción-desorción del soporte de sílice SBA-15, se preservó tras la incorporación de los heteroátomos.

Por otro lado, las técnicas de fisisorción de  $N_2$  y DRX a. b., DRX de polvos, DRS y TPR de los catalizadores no promovidos y promovidos (HSiW y NiHSiW), muestran que la impregnación incipiente sucesiva de  $WO_3$  seguida por NiO, es un método eficaz para la preparación de catalizadores de NiW. En todos los catalizadores sintetizados se preservó el arreglo hexagonal de poros ordenados presente en los soportes de partida.

Mediante la técnica de DRX, se observó que las especies de tungsteno se encuentran dispersas sobre los soportes utilizados, al no encontrarse señales de fases cristalinas en los difractogramas de los catalizadores. De acuerdo a los resultados de DRS y TPR, todos los catalizadores preparados presentan una mezcla de especies octaédricas y tetraédricas de tungsteno, variando en función del soporte utilizado en la preparación de los catalizadores.

Con base en la técnica de HRTEM, se constató la presencia de la fase activa (cristales de  $WS_2$ ) en los catalizadores sintetizados. Los sulfuros de tungsteno fueron caracterizados por su longitud y apilamiento, parámetros relacionados con el desempeño catalítico de los catalizadores. El catalizador soportado en SBA-15, presentó los  $WS_2$  menos dispersos, es decir, los cristales de mayor

tamaño y apilamiento. Cabe señalar que este catalizador fue el que presentó la menor actividad catalítica de la serie de catalizadores para DBT y 4,6-DMDBT.

Por último, los resultados obtenidos muestran que los catalizadores de NiW soportados sobre (Al, Ti y Zr)-SBA-15 presentan una mayor actividad catalítica en comparación con el catalizador preparado sobre SBA-15. El catalizador de NiHSiW/Zr-SBA-15 resultó ser el más activo de esta serie de catalizadores, para ambos compuestos refractarios.

# Bibliografía

---

[1] E. C. Enkerlin, G. Cano, R.A. Garza y E. Vogel. Ciencia Ambiental y Desarrollo Sostenible. International Thompson Editores 3ª edición, México, D. F. 1997.

[2] Environmental Protection Agency ([www.epa.gov](http://www.epa.gov))

[3] Normas Oficiales Mexicanas ([www.semarnat.gob.mx](http://www.semarnat.gob.mx))

[4] Evaluación costo beneficio de la mejora en la calidad de los combustibles automotrices en el país, México 1995.

[5] The biodiesel handbook, AOCS Books and Special Publications Committee.

[6] R.A. Dubois. Introducción a la refinación del petróleo. Editorial Universitaria de Buenos Aires. Buenos Aires 1999.

[7] H.G. James y G.E. Handwerk. Petroleum Refining Technology and Economics 5ª edición Editorial CRC Press Boca Ratón Florida 2007.

[8] M.J. Girgis y B.C. Gates “Reactivities, reaction networks, and kinetics in High-Pressure catalytic hydroprocessing”, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 30 (1991), pp 2021-2058.

[9] M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, H.J. de Beer, B.C. Gates y H. Kwart. “Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalized by sulfided  $\text{CoMoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, J. Catal, vol. 61 (1980), pp. 523-527.

[10] M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantent, M. Vrinat, G. Pérot y M. Lemaire. “Deep desulfurization: reactions, catalyst and technological challenges”, Catal. Today, vol. 84 (2003), pp 129-138.

- [11] C. N. Satterfield. Heterogeneous catalysis in practice. Editorial McGraw-Hill, 1<sup>a</sup> edición. New York 1980.
- [12] L. Y. Lizama. Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad de nuevos catalizadores de HDS preparados a partir de heteropoliácidos  $H_3PMo_{12}O_{40}$  y  $H_3PW_{12}O_{40}$  soportados en SBA-15. Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias, Facultad de Química, UNAM 2006.
- [13] K. Flodström y V. Alfredsson. "Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica" *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 59 (2003), pp 167-163.
- [14] D. Zhao, Q. Hou, J. Feng, B.F. Chmelka y Galen D. Stucky. "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures", *J. Am. Chem Soc.*, vol. 120 (1998), pp 6024-6036.
- [15] B. Viswanathan. Mesoporous solids, prospects and catalyst for chemical processes. Editorial Narosa publishing house, New Delhi, India 2005.
- [16] Handbook of surfactants, Blackie academic & professional.
- [17] L. Y. Lizama y T.E. Klimova. "SBA-15 modified with Al, Ti or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS", *J. Mater. Sci.*, vol. 44 (2009), pp 6617-6628.
- [18] M. Daage y R.R. Chianelli. "Structure-Function relations in molybdenum sulfide catalyst, the rim-edge model", *J. Catal.*, vol. 149, (1994), pp 414-427.
- [19] Y. Sakashita. "Effects of surface orientation and crystallinity of alumina supports on the microstructures of molybdenum oxides and sulfides", *J. Catal.*, vol. 185 (1999), pp. 45-58.
- [20] H. Shimada. "Morphology and orientation of  $MoS_2$  clusters on  $Al_2O_3$  and  $TiO_2$  supports and their effect on catalytic performance", *Catal. Today*, vol. 86 (2003), pp 17-29.

- [21] E.J.M. Hensen, Y. van der Meer, J.A.R. van Veen y J.W. Niemantsverdriet. "Insight into the formation of the active phases in supported NiW hydrotreating catalyst", *Appl. Catal.*, vol. 322 (2007), pp 16-32.
- [22] L.Lizama, M. Pérez y T. Klimova. "A comparison study of NiW and NiPW hydrodesulfurization catalysts supported on SBA-15 and alumina", *Stud. Surf. Sci. Catal*, vol. 174 (2008) pp 1251-1254.
- [23] I. V. Kozhevnikov "Heterogeneous acid catalysis by heteropolyacids: Approaches to catalyst deactivation", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, vol. 305 (2009) pp 104-111.
- [24] M. Misono, I. Ono, G. Koyano y A. Aoshima. "Heteropolyacids. Versatile green catalysts usable in a variety of reaction media", *Pure Appl. Chem.*, vol. 72 (2000), pp 1305-1311.
- [25] I.V. Kozhevnikov. "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyosometalates in liquid-phase reactions", *Chem. Rev.*, vol. 98 (1998), pp 171-198.
- [26] K. Song y M.A. Barteau. "Redox properties of Keggin-type heteropolyacid (HPA) catalysts: effect of counter-cation, heteroatom, and polyatom substitution", *J. Mol. Catal. A:Chemical*, vol. 212 (2004), pp 229-236.
- [27] F.C. Jentoft, S. Klokishner, J. Kröhnert, J. Melsheimer, T. Ressler, O. Timpe, J. Wienold y R. Schlögl. "The structure of molybdenum-heteropoly acids under conditions of gas phase selective oxidation catalysis: a multi-method in situ study", *Appl. Catal. A: General*, vol. 256 (2003), pp 291–317.
- [28] C. Xiang, Y.M. Chai, J. Fan y C.G. Liu. "Effect of phosphorus on the hydrodesulfurization and hydrogenation performance of presulfided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *J. Fuel Chem. and Tech.*, vol. 39 (2011), pp. 355-360.

- [29] C. Kwak, M.Y. Kims, K. Choi y S.H. Moon. "Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene", Appl. Catal. A:General, vol. 35 (1999), pp 19-27.
- [30] G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang y J. Suo. "New progress of Keggin and Wells–Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions", J. Mol. Catal. A:Chemical., vol. 262 (2007), pp 67-76.
- [31] D.Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B.F. Chmelka y G.D. Stucky. "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", Science, vol. 279 (1998), pp 548-552.
- [32] J.J. Carberry. Chemical and catalytic reaction engineering Editorial Mc Graw Hill, edición. New York 1976.
- [33] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Ventureli, "Surface area and pore texture of catalysts" Catal. Today vol.41 (1998) pp 207-219.
- [34] S. Braunauer, P.H. Emmet y E. Teller. "Adsorption of gases in multimolecular layers", J. Am. Chem. Soc., vol. 60 (1938), pp 309-319.
- [35] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman. Principios de análisis instrumental. Editorial Mc Graw Hill, 5ª edición. España 2001.
- [36] H.H. Willard, L. L., Merritt y J. A. Dean. Instrumental methods of analysis. Editorial, Van Nostrand Company, 5ª edición New York 1984.
- [37] J.R. Resendiz. Nuevos catalizadores de HDS con base en HPMo y HPW soportados en SBA-15. Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico. Facultad de Química. UNAM 2005.
- [38] V. Logie, G. Maire, D. Michel y J.L. Vignest "Skeletal isomerization of hexenes on tungsten oxide supported on porous  $\alpha$ -alumina" J.Catal., vol. (188), pp 90-101.

# Anexo I

## Tratamiento matemático de la ec. de BET

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

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

Donde:

**P** = presión

**$\theta$**  = fracción de superficie cubierta por el gas

**$1-\theta$**  = fracción disponible en el sólido

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

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

Donde:

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

Sustituyendo  $K_{ads}$  y  $K_{des}$  en la **Ec.1** se tiene:

$$\left[ A_{ads}e^{\frac{-E_{ads}}{RT}} \right] P(1 - \theta) = \left[ A_{des}e^{\frac{-E_{des}}{RT}} \right] \theta \quad \text{Ec.(2)}$$

$$A_{ads}PS_0 = A_{ads}S_1e^{\left(\frac{-E_{des}+E_{ads}}{RT}\right)}$$

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

$$a_1PS_0 = b_1S_1e^{\frac{-E_1}{RT}} \quad \text{Ec.(3)}$$

Donde:  **$E_1$**  = calor de adsorción de la 1ª capa,  **$a_1$  y  $b_1$**  = constantes

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

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

En donde los fenómenos descritos en los puntos 1 y 4, provocan un aumento en el área, mientras que los fenómenos 2 y 3 ocasionan una disminución en el área. El área que se gana es igual al área que se pierde, de acuerdo con los cuatro factores anteriormente mencionados y haciendo uso de la **Ec.3**:

$$a_1PS_0 + b_2S_2e^{\frac{-E_2}{RT}} = a_2PS_1 + b_1S_1e^{\frac{-E_1}{RT}}$$

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

$$a_iPS_{i-1} = b_iS_i e^{\frac{-E_i}{RT}}$$

El área total de un material está dada por:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i$$

Donde  $V_0$  es el volumen adsorbido en un área de  $1 \text{ cm}^2$  (solamente una capa). Así que para conocer la superficie cubierta por dos capas de moléculas se multiplica esta medida estándar  $V_0$  por el número de capas de moléculas adsorbidas. El valor  $V_0$  es característico de cada gas, ya que depende del tamaño de las moléculas del gas y de cómo se acomodan éstas. Por tanto, el volumen total adsorbido puede expresarse como:

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

En la **Ec. 4**, se relaciona al volumen correspondiente a una cantidad de gas colocado en monocapa ( $V_m$ ) con el volumen total.

$$\frac{V_{ads}}{AV_0} = \frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} iS_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad \text{Ec.(4)}$$

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

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

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

$$S_1 = yS_0 \quad S_2 = xS_1 \quad S_3 = xS_2 = x^2S_1$$

Generalizando para i capas:

$$S_i = xS_{i-1} = x^{i-1}S_1 = yx^{i-1}S_0 = cx^iS_0$$

Donde:

$$y = \left(\frac{a_1}{b_1}\right) Pe^{\frac{-E_1}{RT}} \tag{Ec.(5)}$$

$$x = \left(\frac{p}{g}\right) Pe^{\frac{-E_1}{RT}} \tag{Ec.(6)}$$

$$c = \frac{y}{x} \tag{Ec.(7)}$$

Sustituyendo en la **Ec. 4**, se obtiene la **Ec.8**:

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{cS_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix_i}{S_0 \{1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x_i\}} \tag{Ec.(8)}$$

Después de un tratamiento matemático la **Ec. 8** puede expresarse como:

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \tag{Ec.(9)}$$

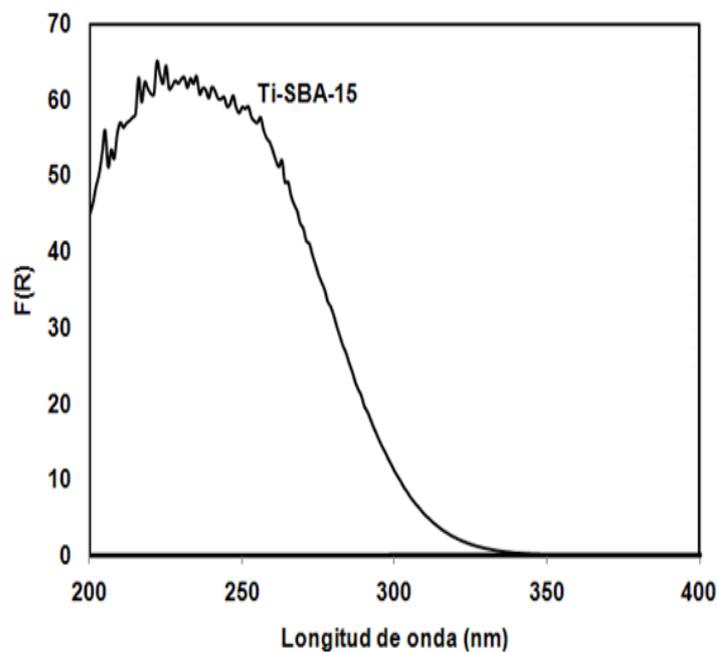
Si se tiene una superficie libre, entonces a la presión de saturación del gas (Po), un infinito número de capas puede ser adsorbida. Para lograr que el  $V_{ads} = \infty$ , se debe cumplir la condición  $P=Po$ . Por lo tanto, en la **Ec. 9**, x debe tomar el valor de 1. Sustituyendo estos valores en la **Ec.9** y linealizando dicha expresión se obtiene la ecuación de la isoterma de BET, la cual se presenta en la **Ec.10**.

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c - 1)}{cV_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) \tag{Ec.(10)}$$

## Anexo II

### Cálculo de la energía de borde ( $E_g$ )

En este anexo se ejemplifica como fue calculada la energía de borde ( $E_g$ ) a partir de los espectros de UV-Vis.



**Figura 5.1** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte Ti-SBA-15.

En la **Figura 5.1** se muestra el espectro de reflectancia difusa de UV-Vis correspondiente al soporte Ti-SBA-15. Mediante el uso de las **Ec. 11** y **12** este espectro se transformó a un gráfico que relaciona la energía de borde con los datos obtenidos (**Figura 5.2**).

$$E = h * \nu \quad \text{Ec. (11)}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ec. (12)}$$

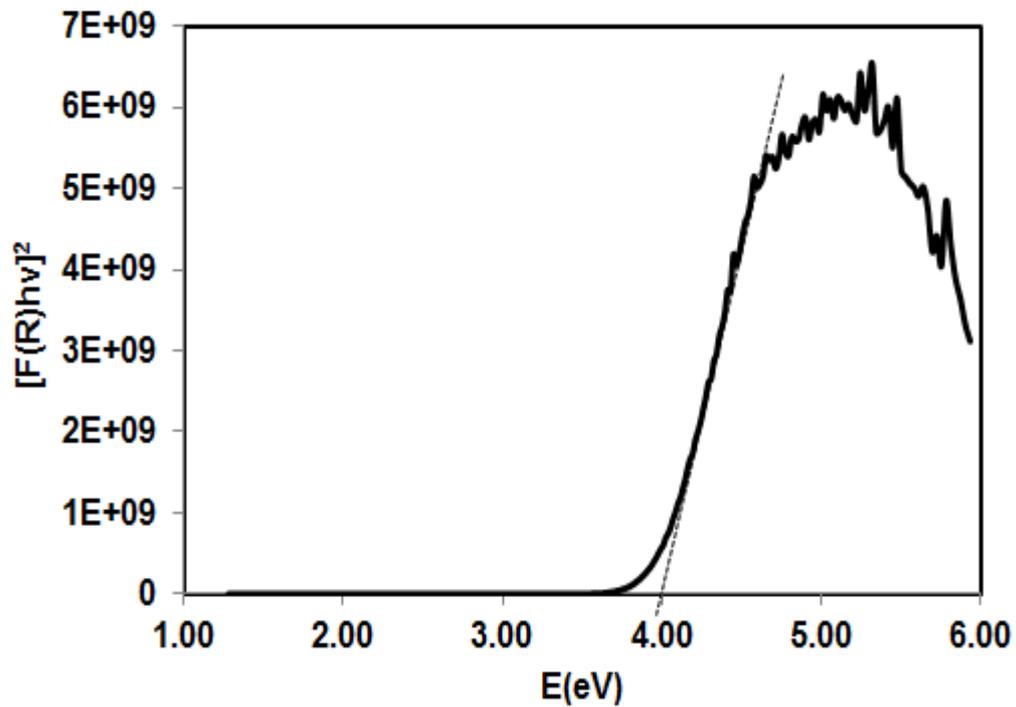
Donde:

$h$  = constante de Plank [ $4.1357 \times 10^{-15}$  eV.s]

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

$\lambda$  = longitud de onda [nm]

En la **Figura 5.2**, se traza una línea tangente a los datos tratando de ocupar la mayor cantidad de puntos del espectro, al intersectar el eje x se obtiene el valor de la energía de borde ( $E_g$ ).



**Figura 5.2** Gráfico para el cálculo de la energía de borde ( $E_g$ ).

Este mismo procedimiento se siguió para el cálculo de las energías de borde de los catalizadores de NiW sintetizados en este trabajo.

## Anexo III

### Cálculo de los coeficientes de rapidez de reacción

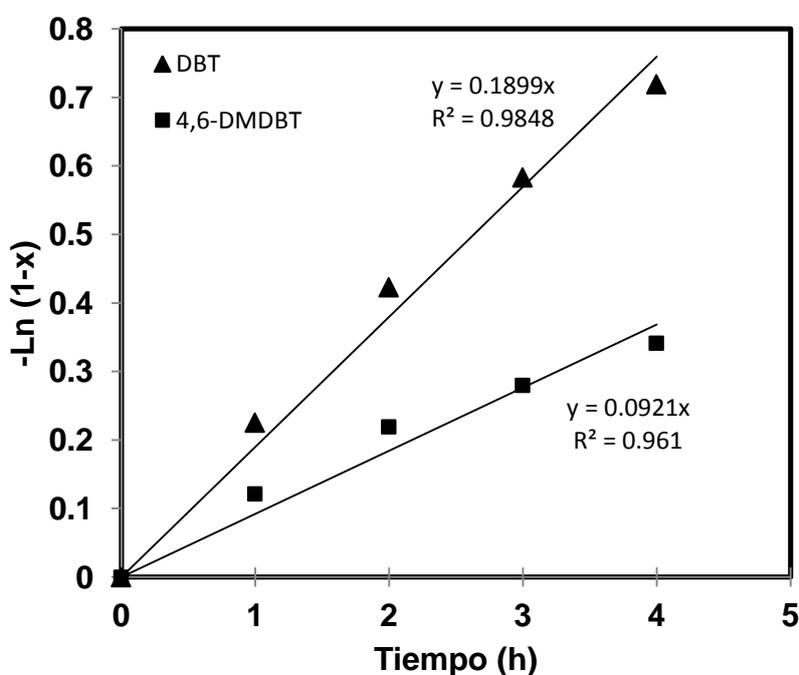
Para el cálculo de los coeficientes de reacción, se utilizó la forma integral de la ecuación de rapidez para una reacción de primer orden (**Ec. 14**).

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

Sin embargo, para emplear los datos de conversión obtenidos experimentalmente, la **Ec. 14** puede expresarse en función de la conversión (**Ec.15**). Utilizando  $C_A=C_{A0}(1-x)$ .

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

Los datos de conversión en función del tiempo de reacción, hasta el tiempo 4 h se grafican para cada compuesto azufrado, como se muestra en la **Figura 5.3**, para el catalizador NiHSiW/SBA-15. La pendiente de cada línea recta, corresponde al valor del coeficiente de reacción  $k$  para los compuestos DBT y 4,6-DMDBT.



**Figura 5.3** Gráfico correspondiente a cinética de pseudo-primer orden para el catalizador NiHSiW/SBA-15.

Posteriormente, el valor del coeficiente de rapidez de reacción, debe ser normalizado, tomando como consideración las condiciones de reacción bajo las cuales se llevó la reacción de HDS: 40 mL de mezcla en hexadecano y 0.15 g de catalizador.

Con los datos de la pendiente obtenidos de la gráfica anterior y el factor de normalización se obtiene finalmente el valor del coeficiente de rapidez para cada catalizador ocupado en la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT (**Ec. 16**)

$$k_n = k * f \quad \text{Ec.(16)}$$

Donde:

$k_n$  = coeficiente de rapidez de reacción normalizado [L/s g<sub>cat</sub>]

$k$  = coeficiente de rapidez de reacción (pendiente obtenida de la gráfica) [1/h]

$f$  = factor de normalización [0.2667 L/g cat]

## Anexo IV

### Cálculo del consumo teórico de H<sub>2</sub>

$$0.19 \text{ g de } WO_3 * \left( \frac{1 \text{ mol de } WO_3}{231.84 \text{ g}} \right) = 8.20 * 10^{-4} \text{ mol de } WO_3$$

$$8.195 * 10^{-4} \text{ mol de } WO_3 \left( \frac{3 \text{ mol de } H_2}{1 \text{ mol de } WO_3 \text{ consume}} \right) = 2.46 * 10^{-3} \text{ mol de } H_2$$

$$0.03 \text{ g de } NiO * \left( \frac{1 \text{ mol de } NiO}{74.69 \text{ g}} \right) = 4.02 * 10^{-4} \text{ mol de } NiO$$

$$4.02 * 10^{-4} \text{ mol de } NiO * \left( \frac{1 \text{ mol de } H_2}{1 \text{ mol de } NiO} \right) = 4.02 * 10^{-4} \text{ mol de } H_2$$

Los moles de H<sub>2</sub> necesarios para reducir el total de las especies presentes en los catalizadores, son la suma de los moles de las especies de óxido de tungsteno y óxido de níquel calculados anteriormente  $2.86 * 10^{-3}$  mol de H<sub>2</sub>, en base a esto se calculan los mL.

$$2.86 * 10^{-3} \text{ mol de } H_2 * \left( \frac{22,400 \text{ mL}}{1 \text{ mol de } H_2} \right) = 64.39 \text{ mL por gramo de catalizador}$$