



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

**“CATALIZADORES DE HDS PROFUNDA DE NiMo
SOPORTADOS EN MATERIALES HÍBRIDOS”**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA**

PRESENTA:

JULIO CÉSAR MORALES ORTUÑO

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA
FACULTAD DE QUÍMICA, U.N.A.M.

COMITÉ TUTOR:

Dr. RAFAEL HERRERA NAJERA FACULTAD DE QUÍMICA
Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO

JUNIO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

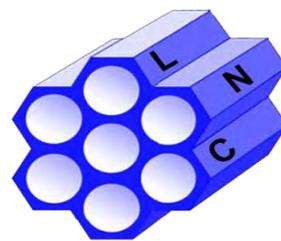
Presidente:	Dr. José Manuel Saniger Blesa
Secretario:	Dr. Pedro Roquero Tejeda
1 ^{er} Vocal:	Dra. Julia Aguilar Pliego
2 ^o Vocal:	Dra. Dora Alicia Solís Casados
3 ^{er} Vocal:	Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

LUGAR EN DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

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

TUTOR DE TESIS

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva



Agradecimientos

A la Dra. Tatiana Klimova, por su asesoría y apoyo durante este trabajo de tesis.

A los miembros del jurado, por sus comentarios y observaciones en la revisión de este trabajo.

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

Al I.Q. Iván Puente Lee, por los análisis de microscopia, SEM-EDX y HRTEM.

Al técnico Antonio Morales Espino, por los análisis de difracción de rayos X de ángulos bajos.

Al CONACyT, por la beca otorgada para realizar los estudios de posgrado con número de registro 227163 y CVU 296988.

A la DGAPA, por el apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN-113715.

Al CONACyT, por el apoyo financiero a través del proyecto CB-220175.

A la Facultad de Química, por el uso de instalaciones para el desarrollo de este proyecto.

A mis compañeros del laboratorio 222: Dr. Alberto Sandoval, Dr. Franklin José Méndez, M. I. Luis Rodríguez, M.I. Haydee Vargas, M. I. Rodrigo Ortega, I. Q. Yaneli Osorio, I. Q. Pamela Ramírez, M. C. Ricardo Flores, I. Q. Arturo Sánchez y al Sr. José Epifanio, por su agradable compañía, consejos y aventuras compartidas.

A los apreciables alumnos de licenciatura: René Durán, Víctor de Ita, Gerardo Martínez, Marco A. Flores, Diego Ramírez, Gerardo Ramírez, Melisa Arroyo, Oscar Franco, Georgina Bravo, Manuel González, por su amistad y compartir el trabajo del día a día, haciendo amena la estancia durante nuestros estudios.

Familia, amigos y compañeros que han pasado por el Laboratorio de Nanocatálisis.

Dedicatorias

A mi familia, mis padres María Ortuño y Lázaro Morales, a mi hermano Sergio Alejandro, por alentarme a crecer profesionalmente y apoyarme en todo momento, este trabajo se logró gracias a ustedes.

Para mis compañeros los Muggles, que hicieron amenos los momentos difíciles con sus comentarios y charlas durante la realización de este trabajo.

A mi compañera de vida Haydee Vargas, que ha sido una parte esencial en esta etapa, le agradezco su amor, paciencia y por ser mi cómplice en varias aventuras y las que faltan por vivir a su lado.

Mi bibi.

El amor y el deseo son las alas del espíritu de las grandes hazañas
“Liebe und Lust sind die Flügel des Geistes der grossen Leistungen”.

Johann Wolfgang Goethe

Puede aceptar el fracaso pero no puedo aceptar no intentarlo.

“Can accept failure but I cannot accept not try”

Michael Jordan

Publicaciones y presentaciones en congresos

Publicaciones

1.- **Julio Cesar Morales-Ortuño**, Tatiana E. Klimova. Development of new hydrodesulfurization NiMo catalysts supported on Al₂O₃-TiSBA-15 hybrid materials. Fuel 198 (2017) 99-109.

2.- **Julio Cesar Morales-Ortuño**, Rodrigo Arturo Ortega-Domínguez, Patricia Hernández-Hipólito, Xim Bokhimi, Tatiana E. Klimova. HDS performance of NiMo catalysts supported on nanostructured materials containing titania. Catalysis Today 271 (2016) 127-139.

Congresos

1.- The 16th International Congress on Catalysis, Beijing (16th ICC), China, 3-8/07/2016. **Julio Cesar Morales-Ortuño**, Tatiana E. Klimova. Development of new hydrodesulfurization NiMo catalysts supported on Al₂O₃-TiSBA-15 hybrid materials.

2.- 7th International Symposium on the Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides, (7th MACS) Doorn, Holanda, 22-26/05/2016. **Julio Cesar Morales-Ortuño**, Rodrigo Arturo Ortega-Domínguez, Tatiana E. Klimova. NiMo catalysts supported on nanostructured materials containing titania for deep HDS.

3.-XXIV International Materials Research Congress (XXIV IMRC), Cancún México, 11-15/08/2015. Julio Cesar Morales-Ortuño, J.E. Romero-Hernández, Tatiana E. Klimova. Development of new NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ materials.

4.- International Symposium on advances in hydroprocessing of oil fractions (ISAHOF 2015), Cuernavaca, México, 07-12/06/2015. **Julio Cesar Morales-Ortuño**, Rodrigo Arturo Ortega-Domínguez, Patricia Hernández-Hipólito, Tatiana E. Klimova. HDS performance of NiMo catalysts supported on nanostructured materials containing titania.

5.- 24th North American Catalysis Society Meeting (24th NAM), Pittsburgh, Estados Unidos de América, 14-19/06/2015. **Julio Cesar Morales-Ortuño**, Tatiana E. Klimova. HDS performance of NiMo catalysts supported on nanostructured materials containing titania.

6. - 6th International FEZA Conference, Leipzig, Alemania, 8-11/09/2014. **Julio Cesar Morales-Ortuño**, Tatiana E. Klimova. NiMo catalysts supported on titania-modified SBA-15 and SBA-16 for deep HDS.

Índice

Resumen	1
1. Introducción	3
2. Marco teórico	7
2.1. El petróleo	7
2.2. Hidrotratamiento	9
2.3. Hidrodesulfuración	12
2.4. Mecanismo de reacción de la HDS	15
2.5. Catalizadores para HDS	20
2.5.1. Fase activa de los catalizadores para HDS	23
2.5.2. Soportes de catalizadores de HDS y su efecto en la fase activa	31
2.6. Materiales nanoestructurados como soportes en los catalizadores de HDS	34
2.6.1. Materiales mesoporosos ordenados de sílice	34
2.6.2. Nanotubos de trititanato de sodio	38
2.7. Catalizadores de HDS soportados en materiales híbridos	42
3. Hipótesis	46
4. Objetivos	47
5. Desarrollo experimental	48
5.1. Síntesis de los soportes	49
5.2. Síntesis de los catalizadores	53
5.3. Técnicas de caracterización	54
5.4. Evaluación de la actividad catalítica	57
5.4.1. Activación de los catalizadores	57
5.4.2. Pruebas de la actividad catalítica	58
6. Comparación de diferentes materiales nanoestructurados como soportes de catalizadores de NiMo	59
6.1. Resultados de la caracterización	59
6.2. Evaluación de la actividad catalítica en HDS de DBT y 4,6-DMDBT	76

6.3.	Análisis cinético	78
6.4.	Distribución y relación de productos	80
6.5.	Conclusiones	85
7.	Catalizadores de Ni Mo soportados en materiales híbridos	
	Al₂O₃-Ti-SBA-15	87
7.1.	Resultados de la caracterización	87
7.2.	Evaluación de la actividad catalítica en HDS de DBT y 4,6-DMDBT	103
7.3.	Análisis cinético	105
7.4.	Distribución y relación de productos	107
7.5.	Conclusiones	112
8.	Discusión de resultados	113
9.	Conclusiones	118
	Referencias bibliográficas	120
	Anexos	130

Índice de Figuras

1. Introducción

Figura 1.1. Reservas probadas de crudo por región en los años 1995, 2005 y 2015	3
Figura 1.2. (a) Producción y (b) consumo de petróleo por región en el periodo del año 1990 al 2015	4
Figura 1.3. Porcentaje de crudo pesado de las reservas totales	4

2. Marco teórico

Figura 2.1. Esquema del proceso de refinación	9
Figura 2.2. Esquema de transformaciones que ocurren durante el proceso de hidrotratamiento	11
Figura 2.3. Esquema del proceso típico de la HDS	12
Figura 2.4. Clasificación de las tecnologías para la desulfuración	13
Figura 2.5. Reactividad de varios compuestos orgánicos de azufre en HDS con relación a su tamaño y a la posición del grupo alquilo	14
Figura 2.6. Esquema de reacción de HDS de DBT	17
Figura 2.7. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT	17
Figura 2.8. Modos de adsorción del 4,6-DMDBT en los sitios activos para la hidrogenación e hidrogenólisis, donde existe un fuerte impedimento estérico	18
Figura 2.9. Ejemplos de sitios activos para: a) hidrogenólisis e b) hidrogenación	19
Figura 2.10. Sitios catalíticos con dos vacancias de azufre	20
Figura 2.11. Diferentes enfoques para mejorar el rendimiento de los catalizadores de HDS	22
Figura 2.12. Diferentes opciones de catalizadores para la HDS profunda	23
Figura 2.13. Curva de volcán para la conversión de DBT a 400°C por sulfuros de diferentes metales de transición (SMT)	24
Figura 2.14. Estructura hexagonal de las unidades S-Mo-S y los enlaces de Van der Waals (marcados con líneas discontinuas) entre las capas	25
Figura 2.15. Cristal hexagonal de MoS ₂ mostrando los bordes de Mo y S (A) y un modelo estequiométrico que incluye dos filas de las unidades del cristal de MoS ₂ visto lateralmente (B) y visto de arriba (C)	26
Figura 2.16. Sección de una capa de MoS ₂ : Posición de los planos 1010, vista superior y lateral	26
Figura 2.17. Modelo de "Rim-Edge"	27
Figura 2.18. (a) Imagen de la partícula CoMoS obtenida por microscopía de tunelaje y las representaciones de la fase activa CoMoS vista desde arriba (b) y de los bordes de Mo y S (c y d)	28
Figura 2.19. Morfología de cristales de MoS ₂ no promovidos y promovidos con Cu, Ni, Co y Fe. I_s es la longitud del borde de S y I_{tot} es la longitud total de los bordes del cristal	29
Figura 2.20. Estructura del catalizador CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	29
Figura 2.21. Imágenes de STM de Co-Mo-S (A), MoS ₂ (C), Ni-Mo-S (D) y un modelo de una capa de Co-Mo-S (B)	30
Figura 2.22. Tipos de poros	31
Figura 2.23. Representación esquemática de las estructuras de tipo I (A) y de tipo II (B) mostrando la interacción del sulfuro metálico y el soporte	33
Figura 2.24. Morfología y orientación de los cristales de MoS ₂	33
Figura 2.25. Modelos de poros de mesoestructuras con sus respectivas simetrías (A) hexagonal	

$p6mm$, (B) cúbica $Ia\bar{3}d$, (C) cúbica $Im\bar{3}m$, (D) cúbica $Pm\bar{3}n$, (E) cúbica $Fd\bar{3}m$, (F) cúbica $Fm\bar{3}m$	35
Figura 2.26. Mecanismos propuestos de la síntesis de materiales mesoporosos (A) autoensamblaje cooperativo y (B) moldeado de cristal líquido	36
Figura 2.27. Representación del proceso de formación de los tubos de trititanato de sodio	40
5. Desarrollo experimental	
Figura 5.1. Diagrama general de las actividades realizadas para la síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores	48
6. Comparación de diferentes materiales nanoestructurados como soportes de catalizadores de NiMo	
Figura 6.1. Imágenes TEM de los soportes (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) NT (3) y NT (5)	59
Figura 6.2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los soportes individuales sintetizados: (A): (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16 (c) γ - Al_2O_3 y (B): (d) NT (3) y (e) NT (5)	61
Figura 6.3. Distribuciones de tamaño de poro de adsorción para los soportes individuales: (A): (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16 y (c) γ - Al_2O_3 (B): (d) NT (3) y (e) NT (5).	62
Figura 6.4. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos; (A) Ti-SBA-15 y (b) Ti-SBA-16	64
Figura 6.5. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los soportes individuales; (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) γ - Al_2O_3 , (d) NT (3) y (e) NT (5)	65
Figura 6.6. Espectros de reflectancia difusa de los soportes; (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) NT (3), (d) NT (5) y (e) TiO_2	67
Figura 6.7. Perfiles de TPD de amoníaco de los soportes; (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) γ - Al_2O_3 , (d) NT (3), (e) NT (5) y (f) SBA-15	68
Figura 6.8. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y (B) distribución de tamaño de poro de adsorción de los catalizadores de NiMo soportados en: (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16 (c) γ - Al_2O_3 y (B): (d) NT (3) y (e) NT (5).	68
Figura 6.9. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores de NiMo soportados sobre los diferentes materiales; (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) NT (5), (d) NT (3) y (e) γ - Al_2O_3 . Los perfiles de los correspondientes soportes se muestran como las líneas punteadas debajo de los perfiles de los catalizadores	72
Figura 6.10. Micrografías de los catalizadores sulfurados: (a) NiMo/Ti-SBA-15, (b) NiMo/Ti-SBA-16, (c) NiMo/NT (3) y (d) NiMo/NT (5)	74
Figura 6.11. Distribuciones de longitud (B) y apilamiento (A) de los cristales de MoS_2 en los catalizadores sulfurados de NiMo soportados en: (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) NT(3), (d) NT(5) y (e) γ - Al_2O_3	75
Figura 6.12. Conversiones de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores de NiMo soportados en diferentes materiales	77
Figura 6.13. Forma lineal de la ecuación cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS de DBT	78
Figura 6.14. Forma lineal de la ecuación cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT	79
Figura 6.15. Mecanismo de reacción de la HDS de DBT	80
Figura 6.16. Mecanismo de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT	81
Figura 6.17. Composición de los productos obtenidos durante la HDS de DBT con los catalizadores de NiMo soportados sobre (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) NT(3), (d) NT(5) y (e) γ - Al_2O_3	82

Figura 6.18. Composición de los productos obtenidos durante la HDS de 4,6-DMDBT con los catalizadores de NiMo soportados sobre (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) NT (3) , (d) NT (5) y (e) γ -Al₂O₃ 85

7. Catalizadores de Ni Mo soportados en materiales híbridos Al₂O₃-Ti-SBA-15

Figura 7.1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales: (a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60), (c) ATS (40) (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃ 88

Figura 7.2. Distribuciones de tamaño de poro de adsorción (A) y desorción (B) para los soportes: (a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃ 88

Figura 7.3. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los soportes; (a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃ 90

Figura 7.4. Espectros de reflectancia difusa de los soportes; (a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60) (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃ 91

Figura 7.5. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N₂ y (B) las distribuciones de tamaño de poro de adsorción de los catalizadores de NiMo soportados en: (a) Ti-SBA-15(b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20)y (e) γ -Al₂O₃ 93

Figura 7.6. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores soportados en: (a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃ 93

Figura 7.7. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores de NiMo soportados en; (a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃ 95

Figura 7.8. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales híbridos ;(b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20), y los materiales de referencia individuales (a) Ti-SBA-15 y (e) γ -Al₂O₃ 97

Figura 7.9. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales híbridos, el catalizador de referencia NiMo/ γ -Al₂O₃ y sus respectivas mezclas mecánicas; (a) NiMo/ATS (20) y NiMo/Ti-SBA-15(20)-NiMo/ γ -Al₂O₃(80) , (b) NiMo/ATS (40) y NiMo/Ti-SBA-15(40)-NiMo/ γ -Al₂O₃(60), (c) NiMo/ATS (60) y NiMo/Ti-SBA-15(60)-NiMo/ γ -Al₂O₃(40) 98

Figura 7.10. Micrografías de los catalizadores sulfurados: (a) NiMo/Ti-SBA-15, (b) NiMo/ATS (60), (c) NiMo/ATS (40), (d) NiMo/ATS (20) y (e) NiMo/ γ -Al₂O₃ 102

Figura 7.11. Distribuciones de Longitud (B) y apilamiento (A) de los cristales de MoS₂ en los catalizadores sulfurados de NiMo soportados en:(a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃ 102

Figura 7.12. Conversiones de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT obtenidas para los catalizadores de NiMo en las 8 horas de reacción 104

Figura 7.13. Conversiones de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT obtenidas para los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS y sus respectivas mezclas mecánicas en las 8 horas de reacción 104

Figura 7.14. Gráfico correspondiente a una cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS de DBT 105

Figura 7.15. Gráfico correspondiente a una cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT 106

Figura 7.16. Composición de los productos obtenidos durante la HDS de DBT con los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales de referencia (a) Ti-SBA-15 y (b) NiMo/ γ -Al₂O₃ 108

Figura 7.17. Composición de los productos obtenidos durante la HDS de DBT con los catalizadores

de NiMo soportados sobre los materiales híbridos (a) ATS (20), (b) ATS (40), y (c) ATS (60)	109
Figura 7.18. Composición de los productos obtenidos durante la HDS de 4,6-DMDBT con los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales de referencia (a) Ti-SBA-15 y (b) NiMo/ γ - Al_2O_3 .	111
Figura 7.19. Composición de los productos obtenidos durante la HDS de 4,6-DMDBT con los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales híbridos (a) ATS (20), (b) ATS (40), y (c) ATS (60).	111

Índice de tablas

2. Marco teórico

Tabla 2.1. Clasificación del petróleo	8
Tabla 2.2. Tipos de crudo presentes en México	8
Tabla 2.3. Características de las distintas fracciones del petróleo crudo obtenidas por destilación	10
Tabla 2.4. Condiciones de reacción típicas en el hidrotratamiento catalítico	12
Tabla 2.5. Listado de reactantes y productos en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT	16

5. Desarrollo experimental

Tabla 5.1. Nomenclatura de los soportes sintetizados	52
Tabla 5.2. Rampas de calentamiento utilizadas en la preparación de los catalizadores.	53

6. Comparación de diferentes materiales nanoestructurados como soportes de catalizadores de NiMo

Tabla 6. 1. Composición química de los soportes sintetizados determinada por SEM-EDX	60
Tabla 6. 2. Características texturales de los soportes individuales sintetizados	63
Tabla 6.3. Energía de borde calculadas para los soportes sintetizados	67
Tabla 6.4. Análisis cuantitativo de los resultados de TPD obtenidos para los soportes	69
Tabla 6.5. Características texturales de los catalizadores de NiMo sintetizados	70
Tabla 6.6. Consumo de hidrógeno y grado de reducción de los catalizadores de NiMo	73
Tabla 6.7. Longitud y apilamiento promedio de los cristales de MoS_2 de los catalizadores de NiMo sulfurados y la fracción estimada de átomos de Mo sobre la superficie de los cristales de MoS_2	76
Tabla 6.8. Coeficientes de rapidez de reacción en la HDS de DBT	79
Tabla 6.9. Coeficientes de rapidez de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT	79
Tabla 6.10. Composición de productos obtenidos al 50% de conversión de DBT y el tiempo en que alcanzaron esa conversión con los catalizadores de NiMo soportados en los materiales nanoestructurados que contienen titania y en la γ - Al_2O_3	82
Tabla 6.11. Composición de productos obtenidos al 50% de conversión de 4,6-DMDBT y el tiempo en que alcanzaron esa conversión con los catalizadores de NiMo soportados en los materiales nanoestructurados que contienen titania y en la γ - Al_2O_3	84

7. Catalizadores de Ni Mo soportados en materiales híbridos Al_2O_3 -Ti-SBA-15

Tabla 7.1. Características texturales de los soportes sintetizados	89
Tabla 7.2. Porcentaje de decremento del área superficial específica de los materiales híbridos.	90

Tabla 7.3. Características texturales de los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales ATS y en los materiales de referencia de Ti-SBA-15 y γ -Al ₂ O ₃	92
Tabla 7.4. Energías de borde calculadas para los catalizadores de NiMo	95
Tabla 7.5. Consumo de hidrógeno y grado de reducción de los catalizadores de NiMo soportado en los materiales ATS, Ti-SBA-15 y γ -Al ₂ O ₃	99
Tabla 7.6. Características ácidas de los catalizadores de NiMo preparados determinada por TPDA	100
Tabla 7.7. Longitud promedio, apilamiento promedio y la fracción estimada de átomos de Mo en la superficie de los cristales de MoS ₂ en los catalizadores de NiMo sulfurados	103
Tabla 7.8. Constantes de rapidez de reacción de HDS de DBT obtenidas con los diferentes catalizadores de NiMo	106
Tabla 7.9. Constantes de rapidez de reacción de HDS de 4,6-DMDBT obtenidas con los diferentes catalizadores de NiMo	107
Tabla 7.10. Composición de productos obtenidos al 50% de conversión de DBT y el tiempo en que alcanzaron esa conversión con los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS y en los materiales de referencia Ti-SBA-15 y la γ -Al ₂ O ₃	108
Tabla 7.11. Composición de productos obtenidos al 50% de conversión de 4,6-DMDBT y el tiempo en que alcanzaron esa conversión con los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS y en los materiales de referencia Ti-SBA-15 y la γ -Al ₂ O ₃	110

Nomenclatura

α	Grado de reducción de especies oxidadas
a_0	Parámetro de celda
BET	Brunauer-Emmett-Teller
D_{ads}	Diámetro de mesoporos correspondiente al máximo de la distribución calculada a partir de la isoterma de adsorción por el método BJH (Å)
DBT	Dibenzotiofeno
DMDCH	Dimetildiciclohexilo
D_{des}	Diámetro de mesoporos correspondiente al máximo de la distribución calculada a partir de la isoterma de desorción por el método BJH (Å)
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DRS UV-Vis	Espectroscopia de reflectancia difusa en UV-Vis
XRD	Siglas en inglés de X-ray diffraction (difracción de rayos X)
s.a XRD	Siglas en inglés de small-angle X-ray diffraction (difracción de rayos X a ángulos bajos)
DSD	Ruta de desulfuración directa en la reacción de HDS
E_g	Energía de borde de absorción (eV)
F127	Copolímero Pluronic F127
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
HID	Ruta de hidrogenación en la reacción de HDS
HMA	Heptamolibdato de amonio
HRTEM	Siglas en inglés de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
IUPAC	Siglas en inglés, International Union of Pure and Applied Chemistry
k	Constante de rapidez de reacción ($L/(g_{cat} \cdot s)$)
LMCT	Siglas en inglés de transferencia de carga de ligante a metal
MCHT	Metilciclohexiltolueno
NiMo	Catalizador de Mo promovido por Ni
NT	Nanotubos de trititanato de hidrógeno
P123	Copolímero Pluronic P123
S_{BET}	Área superficial específica reportada en ($m^2 \cdot g^{-1}$)
S_{μ}	Área de microporos reportada en ($m^2 \cdot g^{-1}$)
SBA-15	Siglas en inglés, Santa Barbara Amorphous No. 15
SBA-16	Siglas en inglés, Santa Barbara Amorphous No. 16
SEM	Siglas en inglés de microscopía electrónica de barrido

t₅₀	Tiempo en el cual se alcanzó el 50% de conversión de DBT o de 4,6-DMDBT
TEM	Siglas en inglés de microscopia electrónica de transmisión
TEOS	Tetraetilortosilicato
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
TPDA	Siglas en inglés de desorción de amoniaco a temperatura programada
TPR	Siglas en inglés de reducción a temperatura programada
V_P	Volumen total de poros reportado en (cm ³ ·g ⁻¹)
V_μ	Volumen de microporos reportado en (cm ³ ·g ⁻¹)

Resumen

En este proyecto de investigación se estudió el efecto del soporte en catalizadores de NiMo utilizados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de compuestos dibenzotiofénicos (DBT y 4,6-DMDBT). Como soportes, se utilizaron materiales nanoestructurados con titania y materiales híbridos, comparándolos con el soporte convencional de γ -Al₂O₃.

El estudio se dividió en dos secciones principales:

1.- Se compararon diferentes materiales nanoestructurados con titania (mesoestructuras de sílice y nanotubos de trititanato de hidrógeno) como soportes de catalizadores de NiMo para la reacción de HDS. Para ello, se sintetizaron los materiales de SBA-15 y SBA-16 modificados con titania, además de nanotubos de trititanato de hidrogeno (NT) con diámetros de poro de 3 y 5 nm. Se observó que, dependiendo del soporte utilizado, se modifican la morfología de la fase activa y la actividad catalítica. Los catalizadores de NiMo soportados en los materiales nanoestructurados con titania, presentaron una mejor actividad catalítica para la conversión tanto de DBT como de 4,6-DMDBT que el catalizador de referencia soportado en γ -Al₂O₃. Los catalizadores de NiMo soportados en los materiales de sílice desulfuraron al 4,6-DMDBT por la ruta de la hidrogenación, mientras que los catalizadores de NiMo soportados en los nanotubos de trititanato de hidrógeno, desulfuraron este compuesto tanto como por la ruta de hidrogenación como por la ruta de la desulfuración directa.

2.- Se evaluó el efecto de la incorporación de un material mesoestructurado de sílice modificado con titania (Ti-SBA-15) a la γ -Al₂O₃, obteniendo un soporte híbrido con el que se preparó una serie de catalizadores de NiMo con diferentes cargas de Ti-SBA-15 (20%, 40% y 60% en peso). Se determinó el porcentaje óptimo de Ti-SBA-15 para mejorar la actividad del catalizador convencional en la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. La actividad de los catalizadores soportados en los materiales híbridos en la HDS de DBT fue muy similar a la obtenida con el catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃, pero substancialmente más alta en la HDS de 4,6-DMDBT. Se observó que, con 20% de Ti-SBA-15 en el soporte híbrido, se mejoró la actividad catalítica al compararlo con un catalizador de referencia de NiMo soportado en γ -Al₂O₃.

Con los resultados anteriores, se mostró la importancia del soporte en la actividad de los catalizadores de NiMo en HDS. Se encontró que las características tanto fisicoquímicas como estructurales del soporte, influyen en la morfología y dispersión de la fase activa. La modificación en estos parámetros permitió obtener diferentes comportamientos catalíticos, identificando el efecto del soporte sobre la actividad en HDS profunda.

Abstract

In this research project, the effect of the support in NiMo catalysts used in the hydrodesulfurization reaction (HDS) of dibenzothiophene compounds (DBT and 4,6-DMDBT) was studied. As supports, nanostructured materials with titania and hybrid materials were used and compared with the conventional support of γ -Al₂O₃.

The study was divided into two main sections:

1.- Different titanium nanostructured materials (mesostructured silica and hydrogen trititanate nanotubes) were prepared and used as supports of NiMo catalysts for the hydrodesulfurization reaction. For this end, the materials of SBA-15 and SBA-16 were modified with titania. In addition, hydrogen trititanate nanotubes (NT) with pore diameters of 3 and 5nm were synthesized. It was observed that depending on the support used, the morphology of the active phase and the catalytic activity were modified. NiMo catalysts supported on titania nanostructured materials, showed better catalytic activity for the conversion of both DBT and 4,6-DMDBT compounds than the reference catalyst supported in γ -Al₂O₃. The NiMo catalysts supported on the silica materials desulfurized the 4,6-DMDBT by the hydrogenation path, whereas with the NiMo catalysts supported on hydrogen trititanate nanotubes, this compound was desulfurized by the two possible paths, hydrogenation and direct desulfurization.

2.- The effect of the incorporation of a mesostructured material of silica modified with titania (Ti-SBA-15) to γ -Al₂O₃ was evaluated, obtaining a hybrid support with different loads of Ti-SBA-15 (20%, 40% and 60% by weight) used as supports in NiMo catalysts. The optimal percentage of Ti-SBA-15 was determined in order to improve the activity of the conventional catalyst in the simultaneous HDS of DBT and 4,6-DMDBT. The activity of the catalysts supported in the hybrid materials in the DBT HDS, was similar to the NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst, but substantially higher in the HDS of 4,6-DMDBT. It was observed that with 20% Ti-SBA-15 in the hybrid support, the catalytic activity was improved when compared to a NiMo reference catalyst supported on γ -Al₂O₃.

The results showed the importance of the support in the activity of the NiMo catalysts in HDS. It was found that the physicochemical and structural characteristics of the support influences the morphology and dispersion of the active phase. The modification in these parameters allowed to obtain different catalytic behaviors, identifying the effect of the support on the activity in deep HDS.

1.- Introducción

Actualmente, el petróleo y sus derivados son para la sociedad las principales fuentes de energía a nivel mundial, y esta tendencia no va a cambiar por las siguientes dos décadas, de acuerdo con recientes estudios en materia energética [1]. En la Figura 1.1. se muestra la distribución por región de las reservas de crudo probadas en 1995, 2005 y 2015. Se observa que la mayor parte de las reservas probadas de petróleo se encuentra en el Medio Oriente en estos tres años, con un 58.9, 55.0 y 47.3%, respectivamente. En el año 2015 la región sur y centro de América es la segunda región con un 19.4% de las reservas probadas.

La producción mundial de petróleo en 2015 superó con creces el aumento en el consumo de petróleo por segundo año consecutivo. La producción creció en 2.8 millones de barriles diarios en la región del Medio Oriente (+1.5 millones de barriles diarios) y América del Norte (+0.9 millones de barriles diarios).

El consumo mundial de petróleo aumentó en 1.9 millones de barriles diarios entre los años 2010 y 2015, representando el doble del promedio en 10 años. La región de Asia Pacifico representó el 74% del crecimiento del consumo a nivel mundial, donde China contribuye de forma importante al incremento en el consumo a nivel mundial (+770,000 barriles por día) como se muestra en la Figura 1.2.

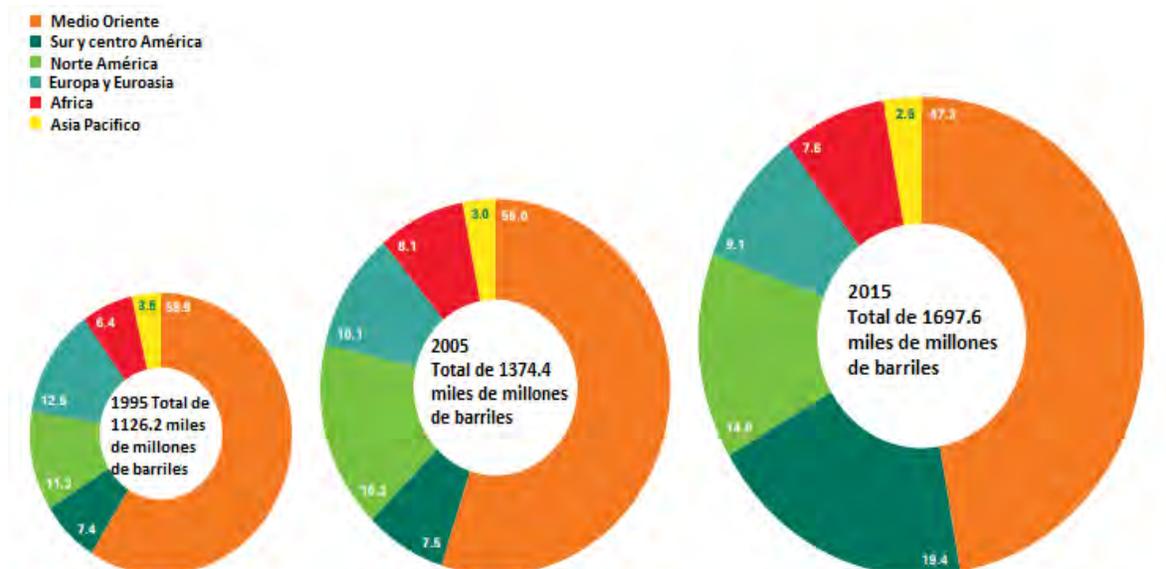


Figura 1.1. Reservas probadas de crudo por región en los años 1995, 2005 y 2015[2].

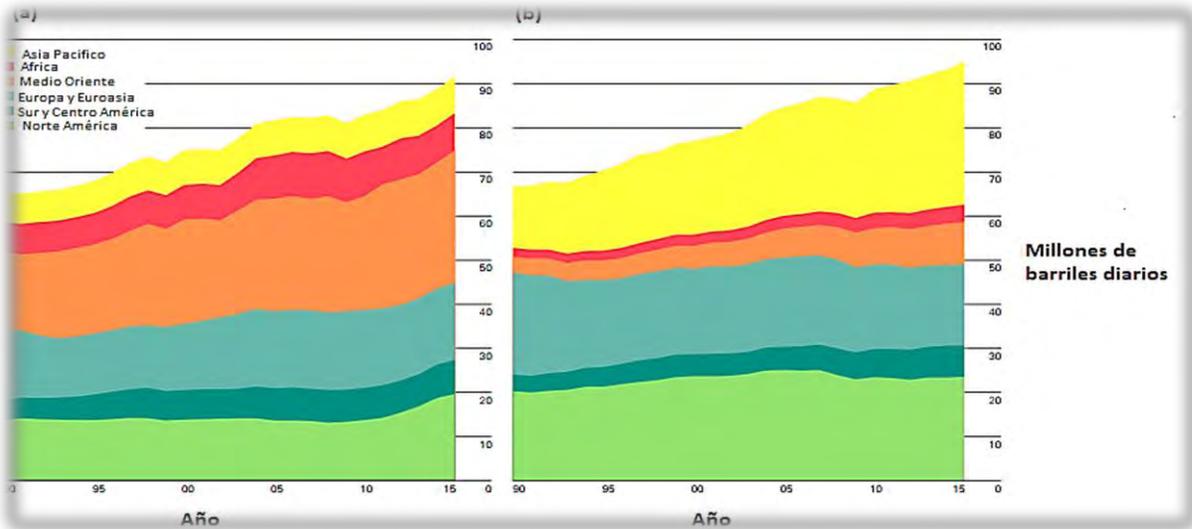


Figura 1.2. (a) Producción y (b) consumo de petróleo por región en el periodo del año 1990 al 2015[2].

El uso de combustibles fósiles genera contaminantes como son: óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de carbono (CO_x) y partículas suspendidas totales (PST) que causan graves problemas ambientales en el ecosistema y los seres vivos que lo habitan. Debido, a los problemas ambientales que existen en la actualidad, generados por el uso de combustibles fósiles, se han establecido normas ambientales más severas con respecto a las especificaciones en los combustibles de origen fósil.

Adicionalmente, las reservas de crudo irán disminuyendo, debido al incremento actual de la demanda del petróleo. Las reservas de crudo ligero son más escasas y el crudo que se procesa en la actualidad, es un crudo pesado. Este tipo de crudo contiene una cantidad considerable de contaminantes e impurezas, como son compuestos de S, O, N y metales pesados, lo que hace más difícil y costoso su procesamiento. De las reservas totales de petróleo el 30% representan los crudos convencionales y el 70% restante corresponde a crudos pesados, extra pesados y bitúmenes (Figura 1.3.).

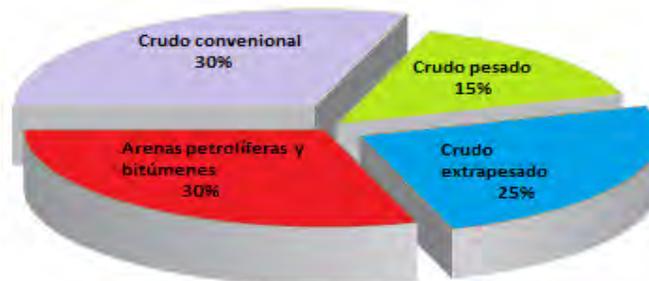


Figura 1.3. Porcentaje de crudo pesado de las reservas totales[3].

De los heteroátomos presentes en el petróleo crudo, el azufre es uno de los más importantes ya que se encuentran en mayor proporción. El azufre es el responsable de producir SO_x por la combustión de combustibles fósiles, los cuales son los causantes de generar la lluvia ácida. El azufre además de provocar problemas ambientales, también es perjudicial para los convertidores catalíticos en los vehículos, provoca la corrosión en las tuberías de las refinерías, así como el envenenamiento de los catalizadores. Por esta razón, en las últimas décadas se ha buscado la manera de eliminar los compuestos azufrados de los combustibles fósiles. El contenido de azufre en el petróleo crudo se encuentra entre 1,000 y 30,000 ppm. Las diferentes fracciones de petróleo, gas natural, diésel y turbosina contienen compuestos azufrados de distinta naturaleza química, desde mercaptanos alifáticos hasta dibenzotiofenos y dibenzotiofenos sustituidos con grupos alquilo.

En Estados Unidos, desde el año 2006 el contenido máximo de azufre ha sido limitado a 15 ppm, en la Unión Europea a 10 ppm desde 2009, en Alemania desde 2003 el contenido máximo de azufre es de 10 ppm. En México, la Norma Oficial Mexicana (NOM-EM-005-CRE-2015) establece que el contenido máximo de azufre en el diésel es de 15 ppm y en las gasolinas de 30 ppm [4]. El petróleo existente en México tiene un contenido de azufre elevado, el crudo tipo Olmeca tiene un contenido de azufre de 0.8% en peso, el Istmo 1.3% en peso y el Maya 3% en peso, siendo este último el que se encuentra en mayor proporción en México.

En la refinación del petróleo, el proceso mediante el cual se elimina el azufre es la hidrodesulfuración (HDS), donde se hacen reaccionar las fracciones de petróleo con hidrógeno a altas presiones y temperaturas, en presencia de un catalizador sulfurado de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5]. La efectividad de la HDS en términos de niveles de desulfuración, actividad y selectividad, dependerá de las propiedades específicas del catalizador empleado (concentración de las especies activas, propiedades del soporte, ruta de síntesis), las condiciones de reacción (temperatura, presión parcial del hidrógeno y del H_2S), naturaleza y concentración de los compuestos de azufre presentes en la corriente de alimentación y el diseño del reactor y proceso. La problemática que presenta la HDS convencional, es que no se logra eliminar el azufre hasta los límites establecidos para cumplir con las normas ambientales, ya que existen compuestos denominados “refractarios”, los cuales son difíciles de eliminar, debido a su poca reactividad. En la HDS profunda se busca eliminar particularmente estos compuestos refractarios.

Para resolver los problemas de la conversión de los compuestos refractarios, se han realizado cuatro estrategias principales: modificar las condiciones de operación, modificar el diseño del proceso y del reactor, desarrollar nuevas tecnologías y modificar las formulaciones de los catalizadores para mejorar su actividad catalítica [6].

Capítulo 1

Con respecto a esta última, existen tres opciones para la modificación del catalizador: cambio en la fase activa, integración de nuevos promotores y aditivos en la formulación del catalizador, así como la modificación del soporte. En los últimos años, se ha evaluado una gran variedad de materiales como soportes de catalizadores de HDS. Entre los materiales que se han encontrado para sustituir a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encuentran los compuestos mesoestructurados de sílice (MCM-41, SBA-15, etc.), la titania anatasa, zirconia tetragonal, óxidos mixtos de diferentes composiciones preparados por el método sol-gel [7–9].

En el presente trabajo de tesis, se estudió el efecto del soporte en los catalizadores de NiMo evaluados en la reacción de HDS simultánea de compuestos de dibenzotiofenos con y sin impedimento estérico (DBT y 4,6-DMDBT) en un diésel sintético. Para esto, primero se compararon catalizadores de NiMo soportados en materiales nanoestructurados con titania de diferentes características. Posteriormente se estudió el efecto de la incorporación de los mejores materiales nanoestructurados seleccionados en alúmina para formar un material híbrido. Se esperaba que, al utilizar un soporte de alúmina modificado con nuevos materiales nanoestructurados, se podría mejorar el desempeño del catalizador convencional de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la desulfuración de compuestos de azufre de distintas reactividades.

2. Marco teórico

2.1 El petróleo

El petróleo es una mezcla de varios compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. La composición química típica es de 83 a 87% de carbono, de 10 a 14% de hidrógeno, de 0.1 a 2% de nitrógeno, de 0.05 a 1.5% de oxígeno, de 0.05 a 6% de azufre y de menos de 1000 ppm de metales (Ni y V) [10]. La concentración de heteroátomos presentes en el petróleo varía dependiendo del origen del crudo. Estos heteroátomos son indeseables y deben ser removidos en el proceso de refinación del crudo, de donde se obtienen productos útiles con valor agregado, tales como los combustibles fósiles: gasolina, turbosina y diésel; convirtiendo de esta forma al petróleo crudo en un recurso natural muy importante para la sociedad en la actualidad [11].

Existen varias razones para la remoción de heteroátomos de las fracciones de petróleo, entre ellas [12]:

- 1.- Reducir o eliminar la corrosión durante el proceso de refinación, manejo o almacenamiento de las fracciones que se obtengan.
- 2.- Elaborar productos que tengan un olor aceptable y que cumplan con las especificaciones establecidas en cada país o región para cada tipo de combustible.
- 3.- Incrementar el octanaje de los combustibles para mejorar el desempeño de los mismos.
- 4.- Reducir el contenido de heteroátomos en los combustibles fósiles que mejoren sus características de combustión y cumplen con las regulaciones ambientales.
- 5.- Evitar el envenenamiento del catalizador en procesos subsecuentes durante la refinación del petróleo.

En el proceso de la refinación del crudo, los componentes del petróleo primero son separados en función de su punto de ebullición por medio de la destilación fraccionada. Los principales grupos de compuestos o fracciones del petróleo en función del número de átomos de carbono por molécula son: gas no condensable (C₁-C₂), gas licuado (C₃-C₄), gasolina (C₅-C₉), keroseno (C₁₀-C₁₄), gasóleo (C₁₅-C₂₃), lubricantes y ceras (C₂₀-C₃₅), combustóleo pesado (C₂₅-C₃₉) y asfaltos (>C₃₉). Las primeras cinco fracciones (más del 80% en volumen del petróleo) son usadas como combustible.

El American Petroleum Institute (API) clasificó el petróleo por su densidad en °API, como se muestra en la Tabla 2.1. En México existen tres tipos de crudo, sus propiedades típicas se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1. Clasificación del petróleo [12].

Clasificación	Densidad (° API)
Extrapesado	<10
Pesado	10.1-22.3
Mediano	22.4-31.1
Ligero	31.2-39
Superligero	>39

El azufre es el heteroátomo más abundante y está presente con una concentración mayor en el crudo tipo Maya, el cual representa el 52% del total que se produce en el país [13]. Los heteroátomos están distribuidos en todas las fracciones del petróleo y su concentración se incrementa al aumentar el punto de ebullición de las fracciones del crudo. Por ejemplo, la concentración de los compuestos de azufre en los destilados intermedios del petróleo aumenta en el orden de querosina < gasóleo < residuo atmosférico. En las fracciones ligeras, el azufre está presente en forma de tioles, sulfuros, disulfuros y tiofenos, mientras que varios alquilbenzotiofenos y alquildibenzotiofenos están presentes en las fracciones pesadas. Los componentes de los residuos atmosféricos y de vacío, contienen grandes cantidades de azufre y nitrógeno, así como, níquel y vanadio.

Tabla 2.2. Tipos de crudo presentes en México [14].

Tipo de crudo	Clasificación	Gravedad API	% peso de azufre
Olmeca	Superligero	38	0.98
Istmo	Ligero	33	1.43
Maya	Pesado	22	3.60

2.2 Hidrotratamiento

La refinación del petróleo utiliza numerosos procesos como los térmicos y los catalíticos, cuya tarea principal es producir eficientemente altos rendimientos de productos valiosos a partir de una alimentación de petróleo crudo de composición variable. En la Figura 2.1. se presenta un esquema general del proceso de refinación del petróleo crudo y donde se ubican los procesos de hidrotratamiento dentro de este proceso.

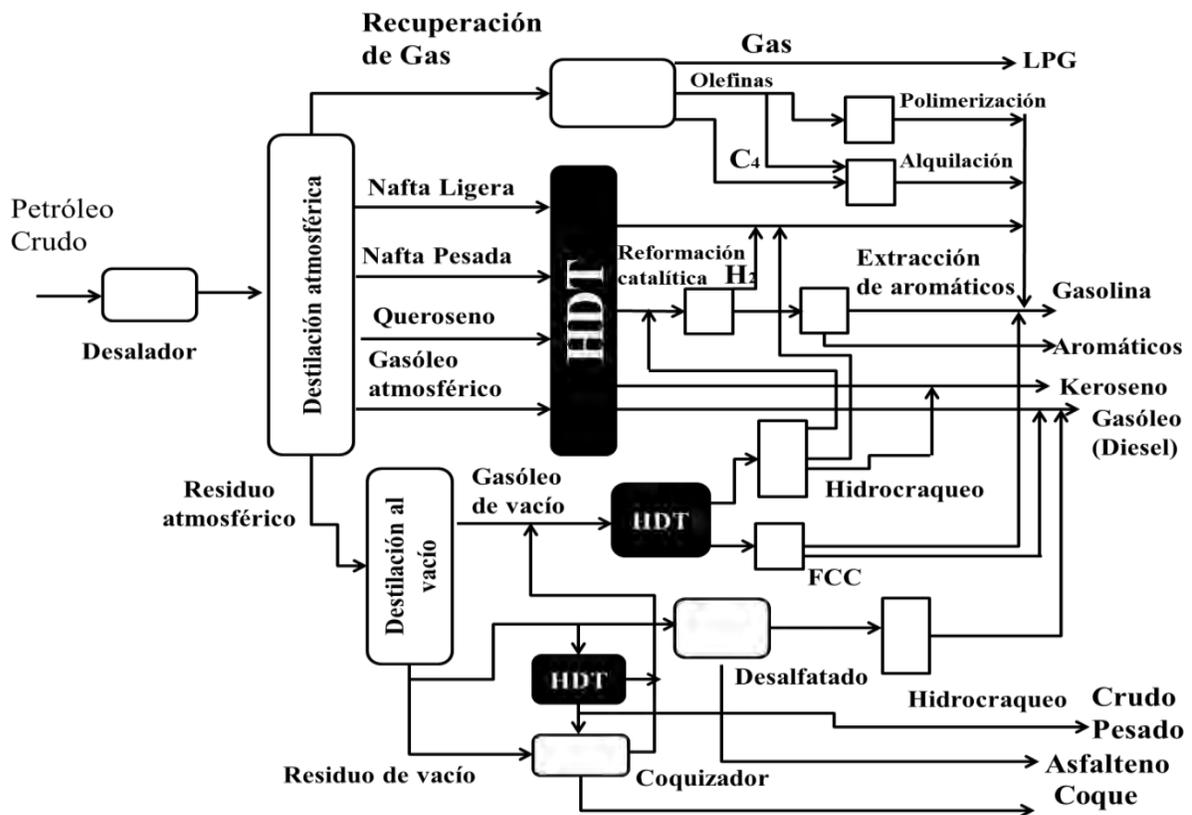


Figura 2.1. Esquema del proceso de refinación[5].

Las fracciones que se obtienen por la destilación atmosférica y al vacío se caracterizan por los intervalos de sus puntos de ebullición, como se muestra en la Tabla 2.3. Dependiendo del tipo de petróleo crudo que se procesa varían los porcentajes de fracciones que se obtienen, así como, la cantidad de heteroátomos presentes en cada fracción, y de la misma forma varían las necesidades de hidrotratamiento.

Tabla 2.3. Características de las distintas fracciones del petróleo crudo obtenidas por destilación [5].

	Nafta	Queroseno	Gasóleo	Residuo atmosférico	Gasóleo de vacío	Residuo de vacío
Punto de ebullición (°C)	40-180	180-230	230-360	343+	343-500	500+
% de S	0.01-0.05	0.1-0.3	0.5-1.5	2.5-5	1.5-3	3-6
% de N	0.001	0.01	0.01-0.05	0.2-0.5	0.05-0.3	0.3-0.6

El hidrotratamiento como proceso de refinación, tiene más de 70 años de antigüedad. Actualmente, fuertes aspectos económicos, ambientales y sociales han impulsado a la industria del petróleo a producir más y mejorar la calidad de los combustibles. El hidrotratamiento es la clave tecnológica de las refinerías para alcanzar las demandas comerciales. El hidrotratamiento catalítico (HDT) es uno de los procesos más importantes dentro del esquema de la refinación del petróleo, que consiste en mezclar una fracción de crudo con hidrógeno y ambos se hacen pasar a través de un lecho catalítico a condiciones de reacción adecuadas, en donde se desarrollan las diferentes reacciones de HDT.

Entre las reacciones, están la hidrosulfuración (HDS), hidrosnitrogenación (HDN), hidrosodioxigenación (HDO), hidrosodmetalización (HDM), hidrosodgenación de aromáticos (HDA), hidrosodgenación de olefinas (HGO) e hidrosodintegración también conocido como hidrosodraqueo catalítico. En la Figura 2.2. se muestra un esquema de las distintas transformaciones que ocurren en el proceso de hidrotratamiento. En general, para el proceso de hidrotratamiento los puntos más importantes son los siguientes [15]:

- Los requerimientos de hidrógeno son de dos a diez veces la cantidad de hidrógeno requerida estequiométricamente.
- Las reacciones de hidrotratamiento son exotérmicas.
- La desulfuración y la saturación de olefinas son las reacciones más rápidas.

- La saturación de olefinas libera más calor por mol de hidrógeno consumido.
- La desnitrigenación y la saturación de aromáticos son las reacciones más difíciles.
- El consumo de hidrógeno y el calor de reacción están relacionados.

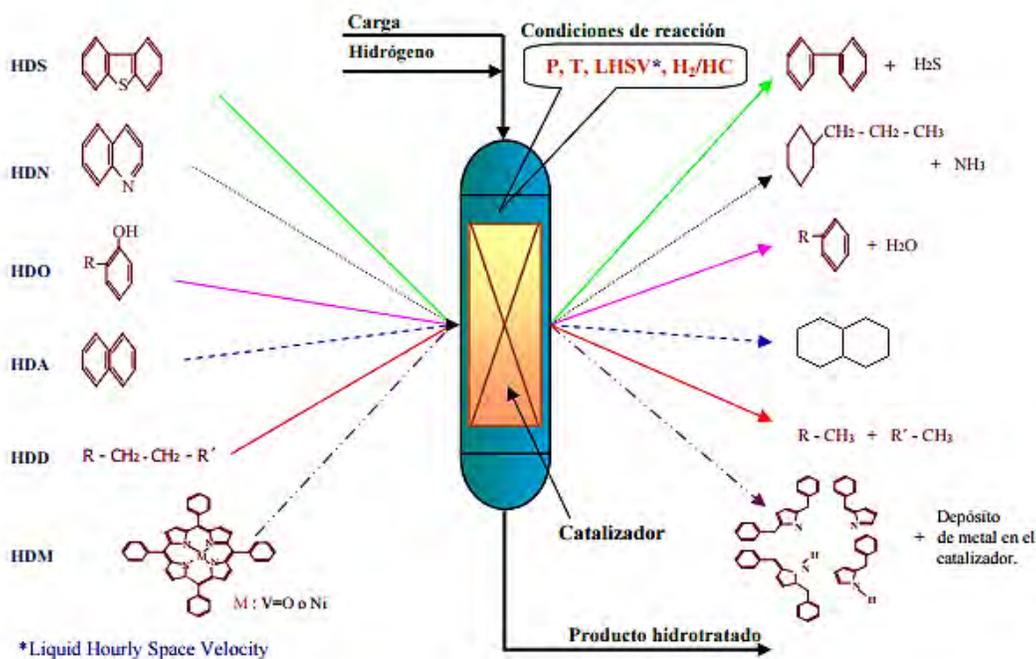


Figura 2.2. Esquema de transformaciones que ocurren durante el proceso de hidrotartratamiento.

Las principales variables de operación en el proceso de hidrotartratamiento son:

- Presión del reactor
- Temperatura del reactor
- Espacio velocidad (LHSV)
- Relación hidrógeno/hidrocarburo (H₂/HC)

En la Tabla 2.4. se presentan las condiciones de reacción típicas en el proceso de hidrotartratamiento.

Tabla 2.4 Condiciones de reacción típicas en el hidrotreatment catalítico

Condiciones de operación	Nafta primaria	Destilados intermedios *	Residuos
Presión, kg/cm ²	28-35	54-70	55-190
Temperatura, °C	280-320	340-380	380-425
LHSV, h ⁻¹	6-10	1.5-305	0.2-1.0
Relación H ₂ /HC, pie ³ /barril	300-600	1800-2000	2000-10000
Vida del catalizador, años	10	6-10	½ - 1

*Turbosina, queroseno, gasóleo ligero primario

2.3 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es uno de los procesos de mayor importancia en la industria de la refinación del petróleo, cuyo objetivo es eliminar compuestos de azufre de los combustibles fósiles para cumplir con las regulaciones ambientales. En la Figura 2.3. se muestra un esquema típico del proceso de HDS. Para los destilados intermedios, las condiciones típicas de reacción se encuentran entre 300-400°C de temperatura y 0.7-0.5 MPa de presión de hidrógeno, en presencia de un catalizador de molibdeno promovido con níquel o cobalto soportado en γ-alúmina. Entre mayor sea el contenido de azufre, se requerirán condiciones de operación más severas para llevar a cabo la desulfuración [10].

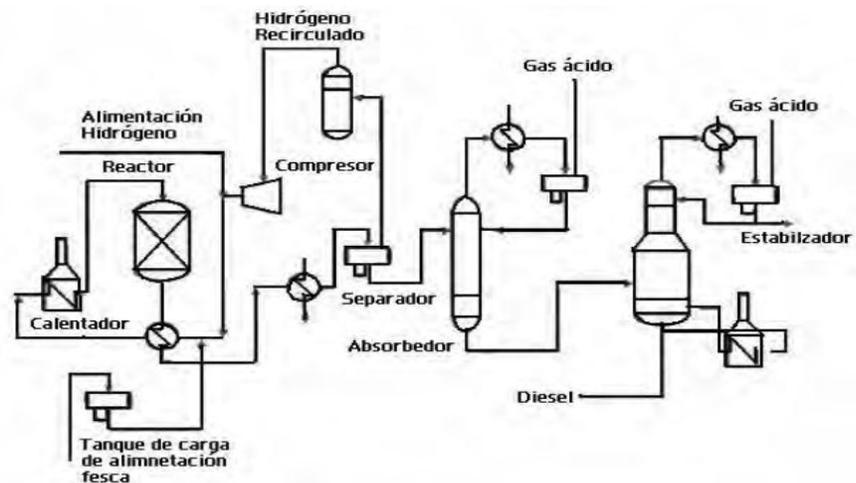


Figura 2.3 Esquema del proceso típico de la HDS [16].

El término de desulfuración profunda y ultra-profunda se refiere a los procesos para remover azufre a niveles por debajo de las 15 ppm para el diésel y, por debajo de las 30 ppm para las gasolinas [6]. Para cumplir estas especificaciones ambientales, las tecnologías desarrolladas para la desulfuración pueden ser clasificadas de acuerdo a los procesos físico-químicos utilizados para la remoción de azufre, como se muestra en la Figura 2.4.

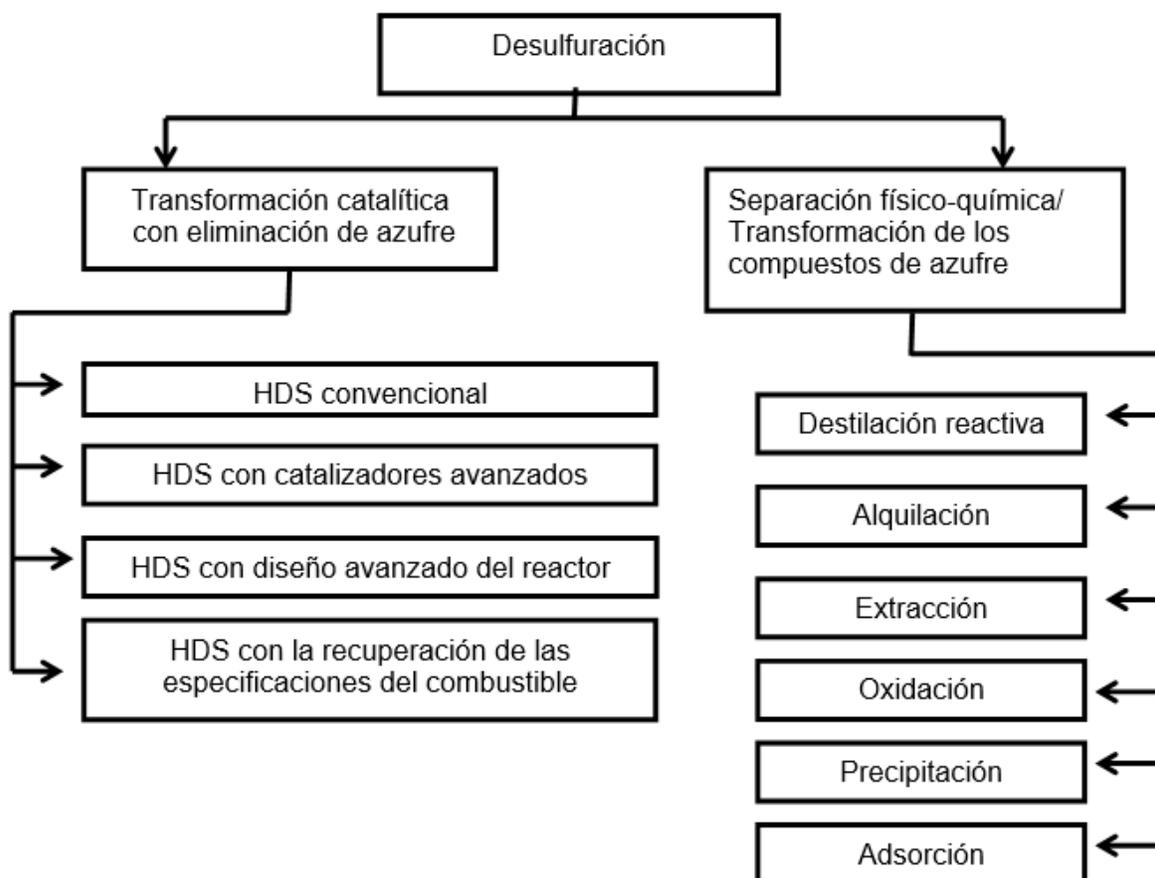


Figura 2.4. Clasificación de las tecnologías para la desulfuración[17].

De estas tecnologías, las más desarrolladas y comercializadas son las que convierten catalíticamente los compuestos organoazufrados con la eliminación de azufre. Algunas de las alternativas para cumplir con las especificaciones ambientales es el hidrotreamiento, utilizando un diseño de catalizadores avanzados y un reactor novedoso; de estas dos alternativas, el diseño avanzado del reactor representa un alto costo y una modificación en la infraestructura de las refinerías. Así, el diseño avanzado de catalizadores es una opción más viable, porque no se necesita hacer modificaciones en las instalaciones de las refinerías, lo que minimiza el costo de operación.

La facilidad para remover azufre de las distintas fracciones obtenidas del petróleo crudo depende en gran medida de la estructura química de las moléculas azufradas presentes. En la Figura 2.5. se representa una relación cualitativa entre el tipo y tamaño de las moléculas de azufre presentes en diversas fracciones de petróleo crudo destilado y sus respectivas reactividades relativas, basadas en observaciones experimentales y la gran cantidad de información bibliográfica [18,19]. Para los compuestos de azufre como los disulfuros, sulfuros, tioles y tetrahidrotiofeno, la reacción de HDS ocurre directamente a través de la ruta de la hidrogenólisis. Estos compuestos de azufre exhiben una mayor reactividad en HDS que los tiofenos por un orden de magnitud, puesto que tienen una mayor densidad electrónica sobre el átomo de azufre y un enlace C-S débil.

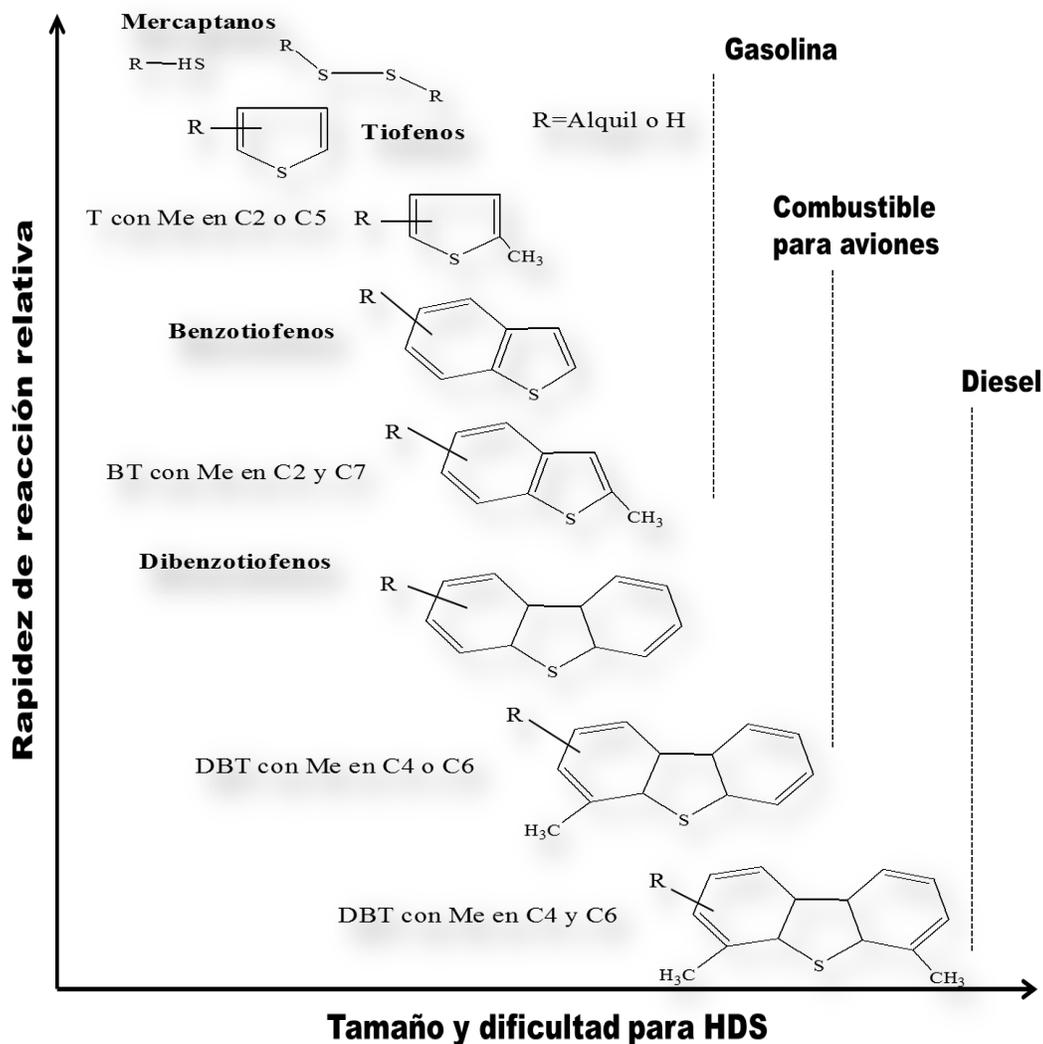


Figura 2.5. Reactividad de varios compuestos orgánicos de azufre en HDS con relación a su tamaño y a la posición de los grupo alquilo [6].

Las reactividades de compuestos aromáticos de azufre que tienen de 1 a 3 anillos decrecen en el siguiente orden: tiofenos>benzotiofenos>dibenzotiofenos [6]. También, en la Figura 2.5 se observa que los compuestos de azufre tienden a ser más grandes en tamaño y superiores en el número de sustituyentes a medida que crece el punto de ebullición del combustible, desde la gasolina a los combustibles para aviones y, por último, el diésel. Los compuestos de azufre en la fracción del petróleo que corresponde a diésel incluyen los alquilbenzotiofenos y los alquildibenzotiofenos, siendo estos últimos con grupos alquilo en diferentes posiciones, los que se encuentran en mayor proporción. Los dibenzotiofenos con grupos alquilo en posiciones 4 y 6 son los compuestos de azufre más refractarios, los cuales son difíciles de remover con el proceso de HDS convencional. En consecuencia, la conversión de dibenzotiofenos alquilsustituidos es la clave para lograr establecer las condiciones requeridas para alcanzar la HDS profunda [19]. Gates y Topsøe encontraron que el DBT y el 4,6-DMDBT son las moléculas más apropiadas para realizar investigaciones a nivel laboratorio de los nuevos catalizadores y determinar los mecanismos de reacción [20].

2.4 Mecanismo de reacción de la HDS

El mecanismo de reacción de HDS es complejo, ya que implica un número considerable de pasos elementales, predominantemente un equilibrio de adsorción/desorción y las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, cuya cinética es fuertemente dependiente de las condiciones de reacción, la estructura de la molécula azufrada, así como de los sustituyentes presentes en ella. También, la composición del catalizador y la naturaleza de los sitios activos afectan este conjunto de reacciones.

La reacción de HDS de los compuestos organoazufrados es exotérmica y esencialmente irreversible bajo condiciones de reacción empleadas industrialmente (340-425 °C y 55-170 atm) [21]. El esquema de eliminación de azufre de los compuestos alquildibenzotiofénicos comprende dos rutas principales, desulfuración directa o hidrogenólisis (DSD), en la cual se obtienen los compuestos desulfurados aromáticos sin una previa hidrogenación de los anillos aromáticos y, la ruta de la hidrogenación (HID), donde la desulfuración se lleva a cabo después de una previa hidrogenación de uno de los anillos aromáticos de la molécula azufrada. Para los compuestos de azufre fáciles de desulfurar como sulfuros, disulfuros, tioles y tetrahidrotiofeno, la reacción de HDS ocurre principalmente vía la hidrogenólisis (DSD), mientras que la reacción de los compuestos dibenzotiofénicos puede ocurrir por las dos rutas, tanto la DSD, como la HID (Figura 2.6) [19].

Capítulo 2

Ma et al. [22,23] demostraron que la ruta de la hidrogenación disminuye el impedimento estérico de los grupos metilo y se incrementa la densidad electrónica sobre el átomo de azufre y, por lo tanto, favorece a la desulfuración de los compuestos refractarios de azufre. Como la desulfuración de los compuestos refractarios de azufre ocurre preferentemente a través de la ruta de hidrogenación, los compuestos aromáticos del crudo a desulfurar tienen un efecto inhibitor debido a la competencia por la adsorción en los sitios activos de la hidrogenación con los compuestos refractarios de azufre y, esto llega a ser más fuerte en la HDS profunda [19].

La reactividad de una molécula por la ruta de hidrogenólisis está relacionada con la densidad electrónica sobre el átomo de azufre. La hidrogenación del anillo de los compuestos alquildibenzotiofénicos ocasiona que la rígida estructura aromática plana se pliegue, el átomo de carbono relacionado con el átomo de S cambie su hibridación de sp^2 a sp^3 , provocando que se incremente la densidad electrónica en el átomo de azufre. Con esto, la coordinación estrecha de la molécula con el sitio activo se mejora y el enlace carbono-azufre se hace más débil. El resultado de este fenómeno es que, los sustituyentes en las posiciones 4 y 6 del DBT reaccionan principalmente mediante la ruta de hidrogenación, provocando también la reducción de los compuestos aromáticos, con lo cual, se incrementa el número de cetano en el combustible diésel mejorando las características de su combustión (Figura 2.7.). En la Tabla 2.5. se enlistan los compuestos involucrados en las reacciones de la HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

Tabla 2.5. Listado de reactantes y productos en las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

	Molécula	Abreviatura		Molécula	Abreviatura
HDS de DBT	Dibenzotiofeno	DBT	HDS de 4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno	4,6-DMDBT
	Tetrahidrodibenzotiofeno	THDBT		Tetrahidrodimetildibenzotiofeno	THDMDBT
	Hexahidrodibenzotiofeno	HHDBT		Hexahidrodimetildibenzotiofeno	HHDMDBT
	Ciclohexilbenceno	CHB		Metilciclohexiltolueno	MCHT
	Diciclohexilo	DCH		Dimetildiciclohexilo	DMDCH
	Bifenilo	BF		Dimetilbifenilo	DMBF

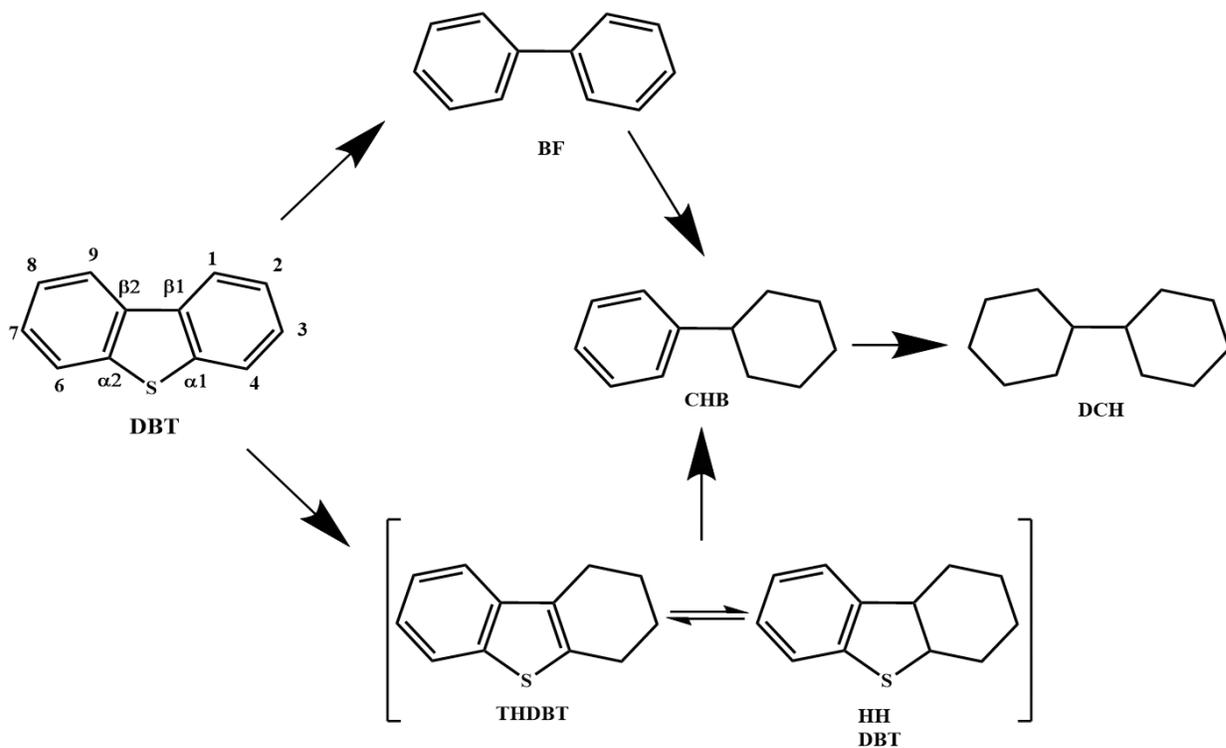


Figura 2.6. Esquema de reacción de HDS de DBT[18].

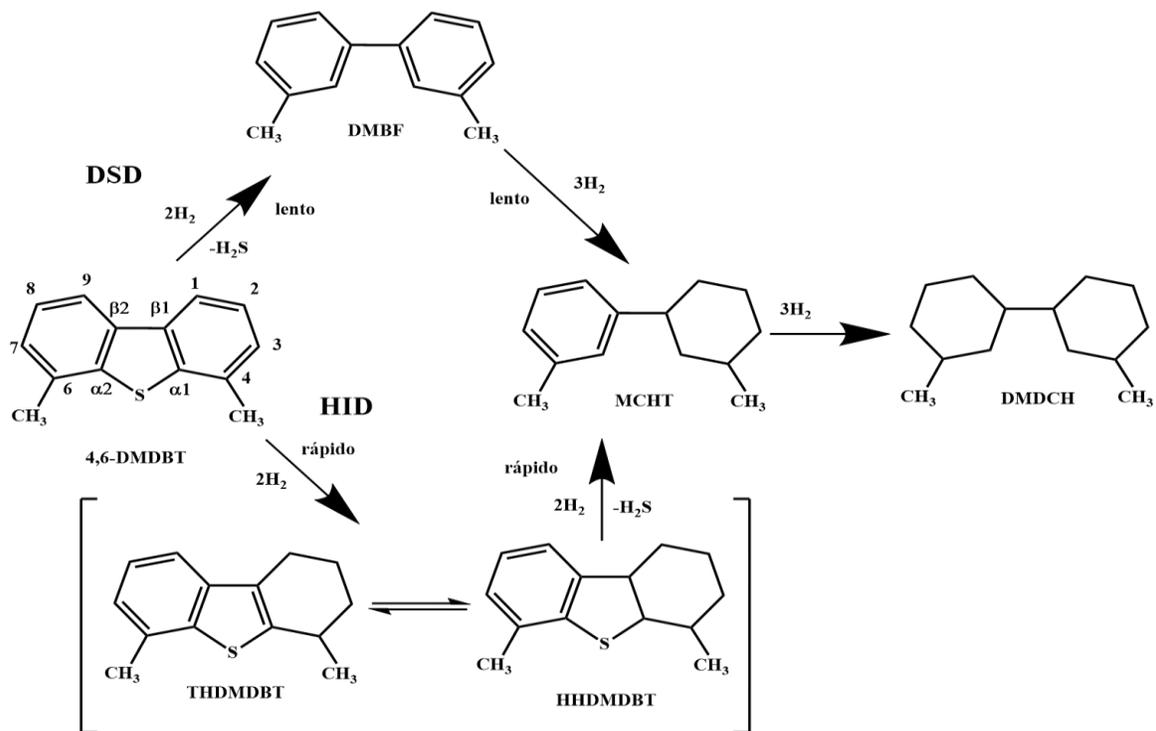


Figura 2.7. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT[24].

En la literatura se encuentra reportado que existen dos tipos de sitios activos en el catalizador de HDS con diferentes funcionalidades, la hidrogenólisis o remoción de S (sitios σ) e hidrogenación (sitios τ) [25]. El sitio donde se adsorbe la molécula para reaccionar se le conoce como “vacancia” y es un sitio metálico insaturado, donde los átomos de Mo o W no tienen completa su esfera de coordinación y funcionan como aceptores de electrones. En los sitios de hidrogenólisis, es posible la adsorción química por el átomo de azufre presente en la molécula a través de un enlace σ , mientras que en los sitios de hidrogenación, el compuesto de azufre se coordina por medio de un enlace π (en un enlace doble de la molécula aromática adsorbida). Las rutas para la eliminación de azufre están relacionadas con el modo de adsorción de las moléculas en la superficie del catalizador. Los compuestos aromáticos pueden adsorberse de dos formas: la adsorción plana o π , en la cual los electrones π de los anillos aromáticos interactúan con los orbitales vacíos de los átomos metálicos superficiales del catalizador, y la adsorción σ o perpendicular, donde el heteroátomo con los electrones localizados se une directamente a un átomo metálico de la superficie [26]. Los alquildibenzotiofenos se pueden adsorber de dos formas, como se muestra en la Figura 2.8., los compuestos menos reactivos son los que menos densidad electrónica comparten con la superficie de la fase activa [27].

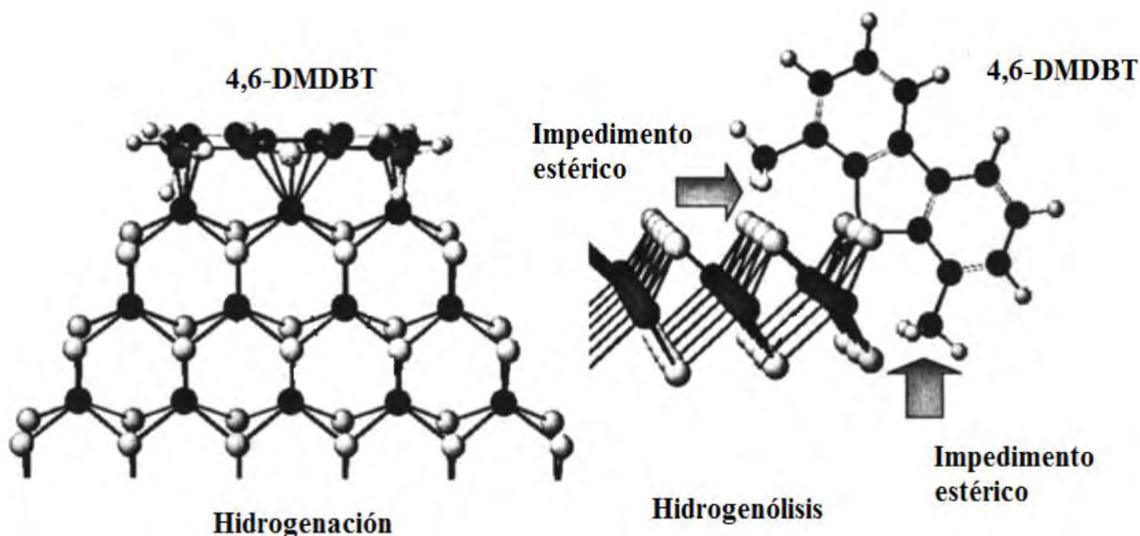


Figura 2.8. Modos de adsorción del 4,6-DMDBT en los sitios activos para la hidrogenación e hidrogenólisis, donde existe un fuerte impedimento estérico[19].

La diferencia en las reactividades de los dibenzotiofenos sustituidos se debe a la posición de los sustituyentes alquilo que permiten que estas moléculas reaccionen a través de la ruta de la hidrogenación o la desulfuración directa.

Los sustituyentes en las posiciones 4 y 6 impiden la interacción del átomo de azufre del anillo tiofénico con el sitio de la hidrogenólisis y, por lo tanto, su remoción. Por otro lado, la adsorción del anillo aromático requiere una adsorción plana y para el caso del 4,6-DMDBT este tipo de adsorción no se ve impedida por los grupos sustituyentes, donde la hidrogenación provoca que la estructura rígida aromática plana se pliegue, incrementando así la densidad electrónica del átomo de azufre, con esto se logra una estrecha coordinación de la molécula con el sitio activo y el enlace C-S se debilita. Debido a esto, la HDS de los dibenzotiofenos con sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y 6 se ve favorecida a través de la ruta de HID para la remoción del átomo de azufre [27].

Bataille et al.[28] diferenciaron entre los sitios que promueven el rompimiento del enlace C-S vía hidrogenólisis (DSD) y los sitios correspondientes a la hidrogenación (HID), indicando que para que se lleve a cabo la HID se requiere una vacancia asociada con un grupo -SH y un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de Mo. Así mismo, para que se realice la DSD, se necesitan dos vacancias asociadas con un azufre aniónico (Figura 2.9.).

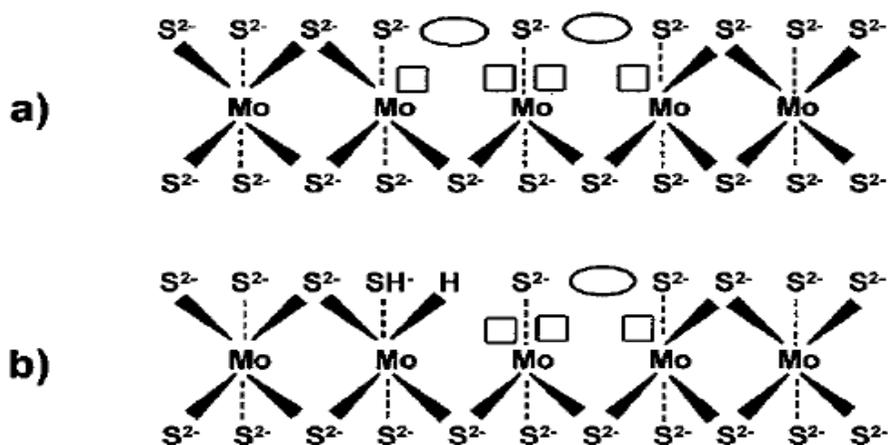


Figura 2.9. Ejemplos de sitios activos para: a) hidrogenólisis e b) hidrogenación [28].

Por lo tanto, Bataille et al. [28] determinaron que los centros catalíticos deben mostrar las siguientes cualidades (o funciones):

Para la adición de H₂:

- Tener al menos un sitio vacante para adsorber el sustrato a través de al menos uno de sus anillos aromáticos;
- Tener una vacante para adsorber el átomo de hidrogeno con un carácter de hidruro;
- Tener un átomo de S²⁻ vecino para adsorber el hidrogeno como protón;

Para el rompimiento del enlace C-S:

- Tener una vacante para adsorber el dihidro-, tetrahidro-, o hexahidrointermedio;
- Tener un sitio vacante para activar (centro tipo Lewis) y retener el átomo de azufre;
- Tener un átomo de S que actúa como un sitio básico.

Un centro catalítico con al menos dos vacantes de azufre se logra por la remoción de dos átomos de azufre de los bordes en los planos $(\bar{1}010)$ y $(10\bar{1}0)$ del cristal hexagonal de MoS_2 . Para cada plano, varias configuraciones de las vacancias de azufre fueron obtenidas (Figura 2.10.)

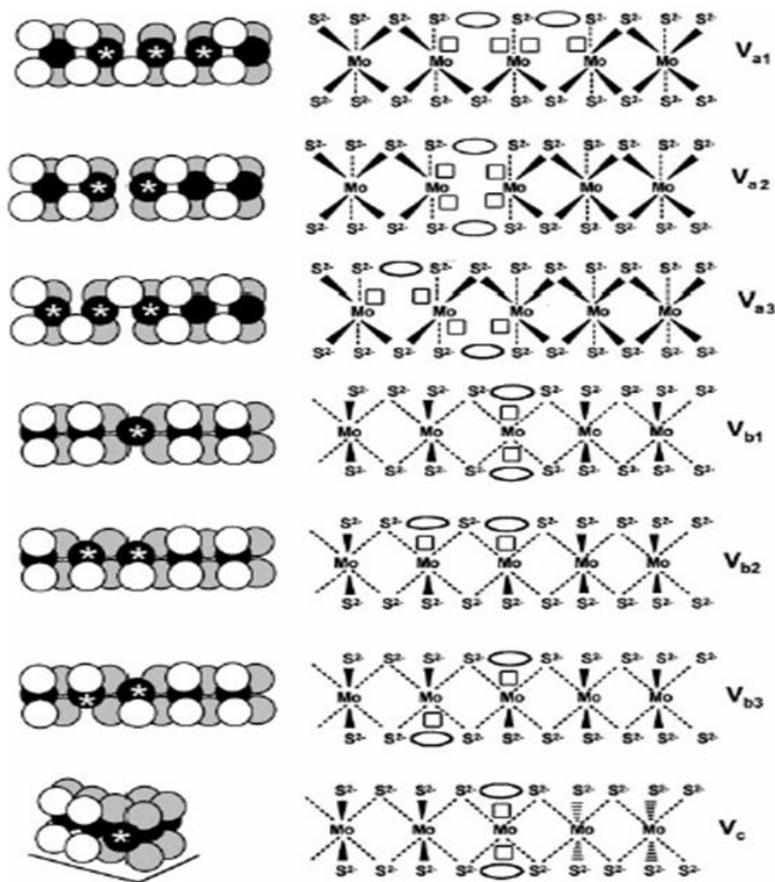


Figura 2.10. Sitios catalíticos con dos vacancias de azufre [28].

2.5 Catalizadores de HDS

Existen muchas formulaciones para los catalizadores de HDS, la elección de esta en cualquier refinería es normalmente adaptada a la carga que va a ser procesada y a las especificaciones que esta debe cumplir.

En general, los catalizadores de HDS están compuestos por tres partes: soporte, fase activa y promotor, donde los sulfuros de Mo o W son promovidos por Ni o Co y soportados en un material cerámico. El soporte es un material con área específica grande, sobre el cual se depositan los promotores y la fase activa; normalmente se utiliza γ -alúmina, algunas veces con pequeñas cantidades de silicio o fosforo añadidas, las cuales son agregadas para darle una alta área superficial y una apropiada estructura de los poros. Los promotores tienen un efecto sustancial en la actividad del metal sulfurado, aunque por sí mismos no tienen actividad catalítica. En catalizadores comerciales, el contenido de Co o Ni se encuentra normalmente entre 1 y 5 % en peso, el molibdeno está presente entre 8 y 15 % en peso o el tungsteno se encuentra entre 12 y 25% en peso [29]. Con la finalidad de alcanzar las conversiones máximas, los catalizadores son calcinados a las temperaturas de 400 a 600°C para asegurar la completa descomposición de las sales amoniacales precursoras de los metales de Mo y W empleados en su preparación, y subsecuentemente sulfurados antes de utilizarlos exponiéndolos a una mezcla de H₂S e hidrógeno.

La sulfuración de los catalizadores tiene una influencia significativa en la actividad y estabilidad de los catalizadores. Para mejorar el procedimiento de sulfuración de los catalizadores se utiliza dimetil-disulfuro (DMDS), debido a su alto contenido de azufre (68%). Los catalizadores convencionales de CoMo son mejores para la desulfuración por la vía de la hidrogenólisis, ya que su actividad hidrogenante es relativamente baja, comparada con la de los catalizadores NiMo que poseen una actividad hidrogenante mayor [17].

La desulfuración profunda en las corrientes de la refinería se hace posible cuando la severidad de las condiciones de operación en la HDS se incrementa. Desafortunadamente, una mayor severidad en las condiciones de operación no sólo resulta en un mayor nivel de desulfuración, sino que también pueden ocurrir reacciones indeseables. El incremento en la temperatura de operación da paso al aumento en la formación de coque en los catalizadores y en consecuencia a la desactivación del catalizador. Por ello, en lugar de intensificar las condiciones de operación, se deben buscar nuevas formulaciones de catalizadores que mejoren la remoción de los compuestos refractarios a condiciones de HDS convencional (Figura 2.11.) [17].

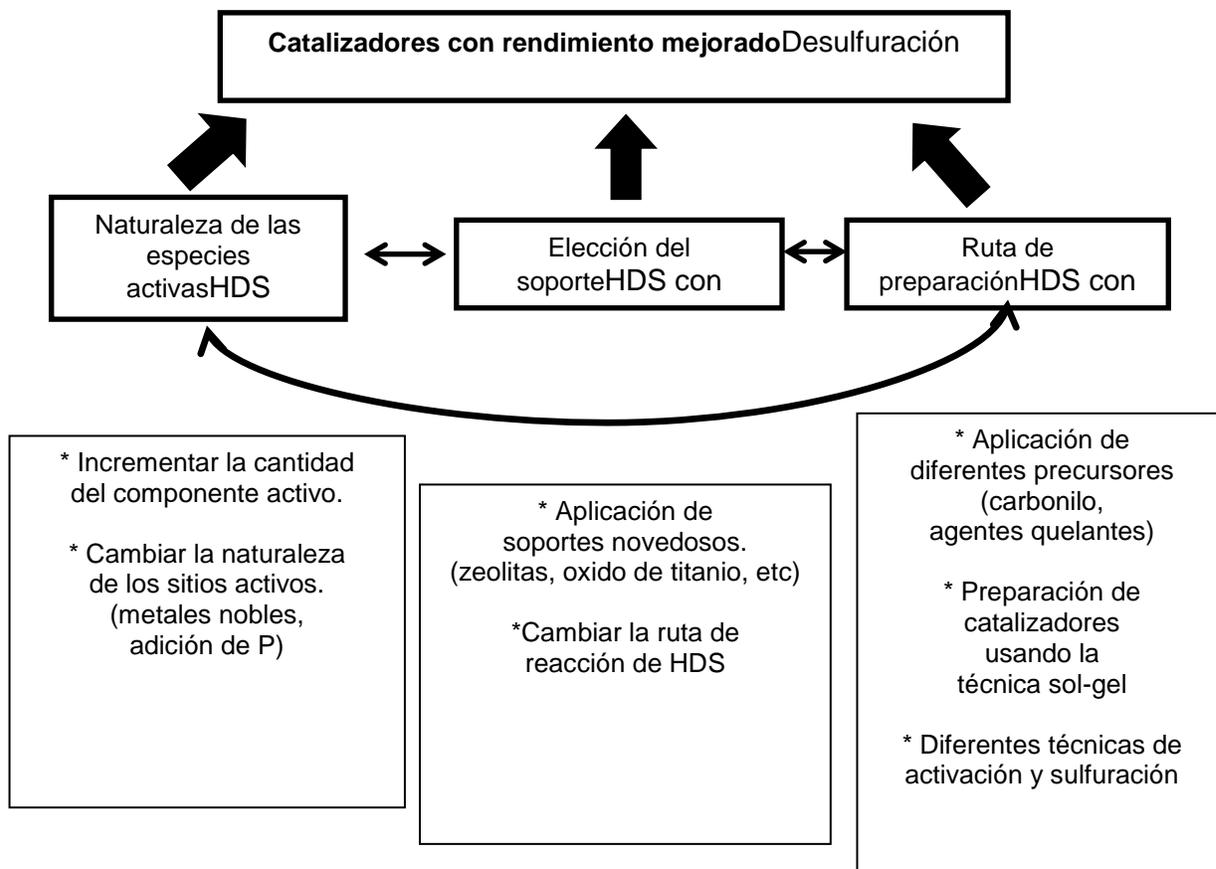


Figura 2.11. Diferentes enfoques para mejorar el rendimiento de los catalizadores de HDS[17].

Para mejorar el desempeño de los catalizadores, todas las etapas de preparación (elección de un precursor de la fase activa, selección del soporte, procedimiento de síntesis y post-tratamiento de los catalizadores sintetizados) deben ser tomados en cuenta. Se han considerado diferentes enfoques en la formulación de nuevos catalizadores. Dentro de estas posibilidades, en la Figura 2.12, se muestra una clasificación general de los principales catalizadores con potencial para lograr la eliminación de los compuestos refractarios [24].

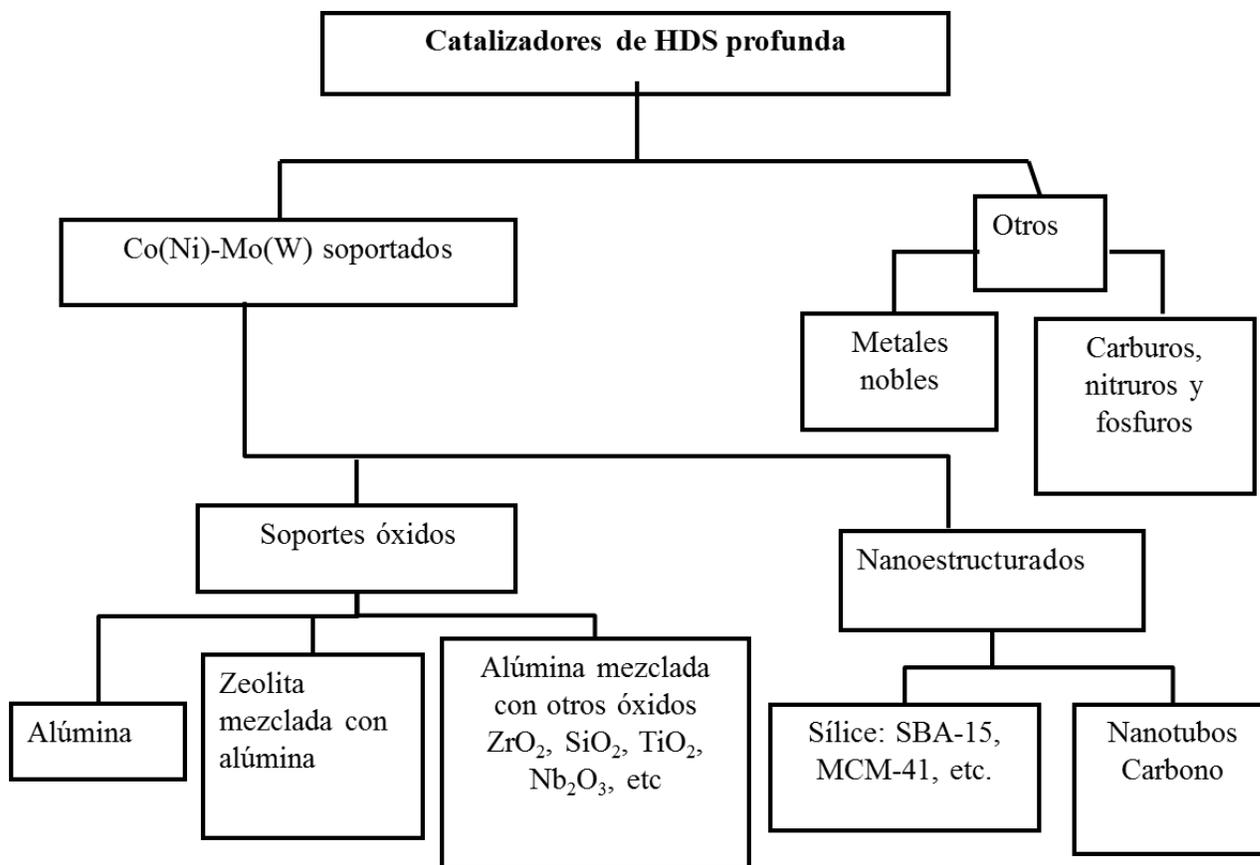


Figura 2.12. Diferentes opciones de catalizadores para la HDS profunda[24].

2.5.1 Fase activa de los catalizadores de HDS

La fase activa es el principal elemento de cualquier catalizador, ya que presenta las propiedades catalíticas necesarias para llevar a cabo la reacción química.

En el proceso de hidrodesulfuración, la fase activa está compuesta por sulfuros de metales de transición (SMT), debido a la capacidad que poseen sus orbitales “d” para participar en la formación de enlaces con los electrones de los orbitales “p” del azufre. Los metales nobles del grupo VIII como Ru, Os, Rh, Pt y Pd presentan una actividad mayor en la reacción de HDS (Figura 2.13.) [30]. Sin embargo, el uso de estos metales se ha limitado debido a su elevado costo. Por lo tanto, en los catalizadores de HDS que se usan a nivel industrial, la fase activa está compuesta por sulfuro de molibdeno (MoS₂) o sulfuro de tungsteno (WS₂) promovidos por Ni o Co [5].

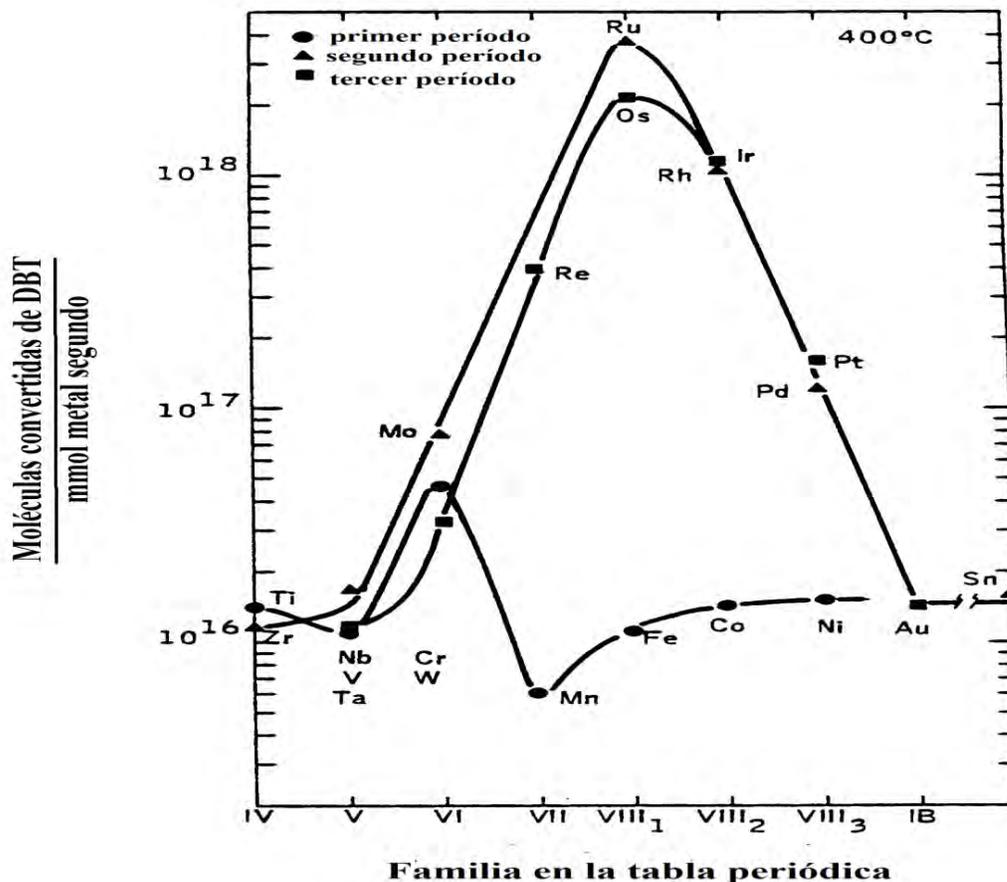


Figura 2.13. Curva de volcán para la conversión de DBT a 400°C por sulfuros de diferentes metales de transición (SMT)[31].

En la Figura 2.14. se muestra el esquema de la estructura de los cristales de sulfuro de molibdeno, los cuales están formados por hexágonos de una capa de cationes de Mo^{4+} ubicada entre dos capas de aniones de S^{2-} , en donde en cada capa de MoS_2 un átomo de molibdeno(IV) está coordinado en forma de prisma trigonal con seis átomos de azufre [32]. El plano basal (0 0 0 1) se encuentra completamente cubierto con átomos de azufre y es catalíticamente inactivo, mientras que los sitios activos se encuentran localizados en los bordes de la superficie del cristal y contienen molibdenos insaturados y átomos de azufre. En la estructura de un cristal de MoS_2 , cada átomo de azufre está coordinado a tres átomos de molibdeno en una unidad prismática. Las hendiduras del cristal de MoS_2 paralelas a los planos (1 0 0) o (0 1 0) producen una superficie de borde exponiendo los átomos insaturados de Mo o S. Bajo condiciones de reacción ambos bordes tanto el de S como el de Mo son inestables y el hidrogeno puede reaccionar con el azufre de los bordes de azufre resultando en la formación de las vacancias [33].

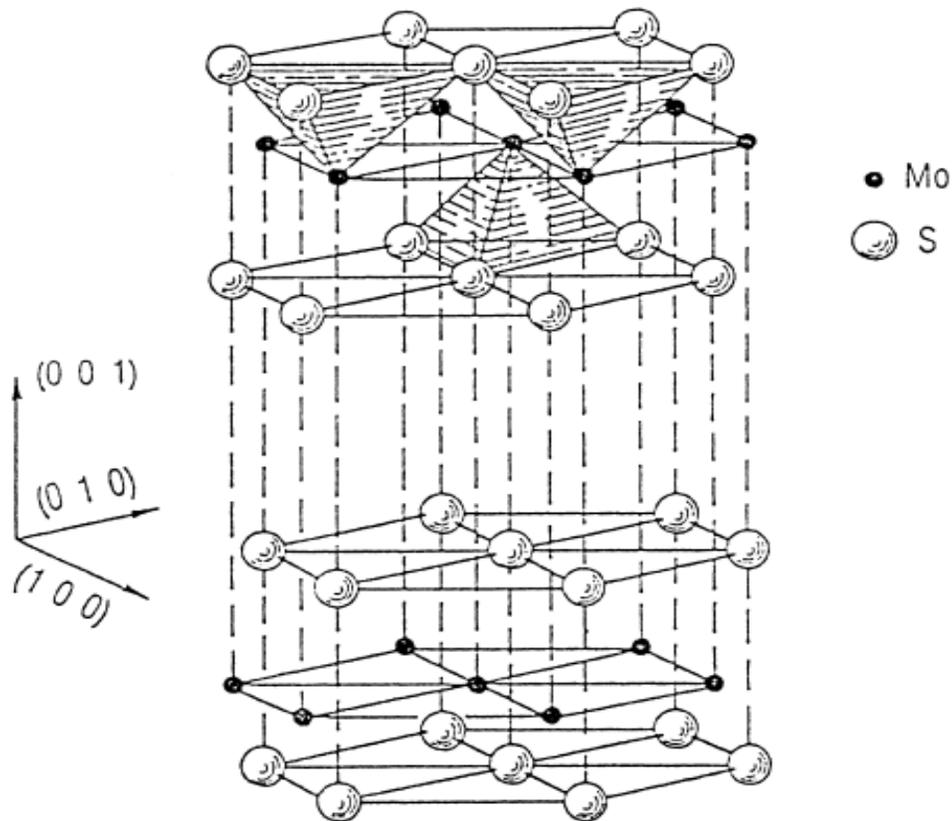


Figura 2.14. Estructura hexagonal de las unidades S-Mo-S y los enlaces de Van der Walls (marcados con líneas discontinuas) entre las capas [32].

En el borde de molibdeno que se encuentra en el plano $10\bar{1}0$ del cristal de MoS_2 , cada átomo de molibdeno expuesto está coordinado con cuatro átomos de azufre mientras que, en el borde de azufre que está en el plano $\bar{1}010$, cada átomo terminal de azufre está coordinado con dos átomos de molibdeno (Figura 2.15. (A)) [34]. En la Figura 2.15. se muestra claramente los bordes de Mo y de S. En las secciones (B) y (C) de esta figura se muestran otras perspectivas de los bordes que se encuentran en la estructura hexagonal de los cristales de sulfuros de molibdeno apilados, donde se muestra una vista de lado (B) y una vista desde arriba (C).

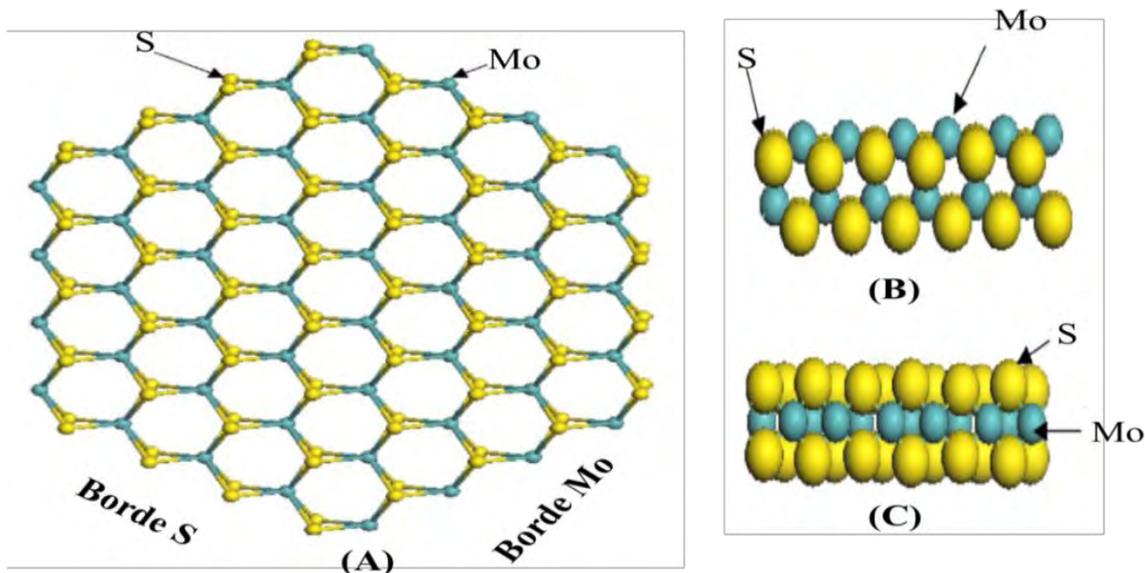


Figura 2.15. Cristal hexagonal de MoS₂ mostrando los bordes de Mo y S (A) y un modelo estequiométrico que incluye dos filas de las unidades del cristal de MoS₂ visto lateralmente (B) y visto de arriba (C)[34].

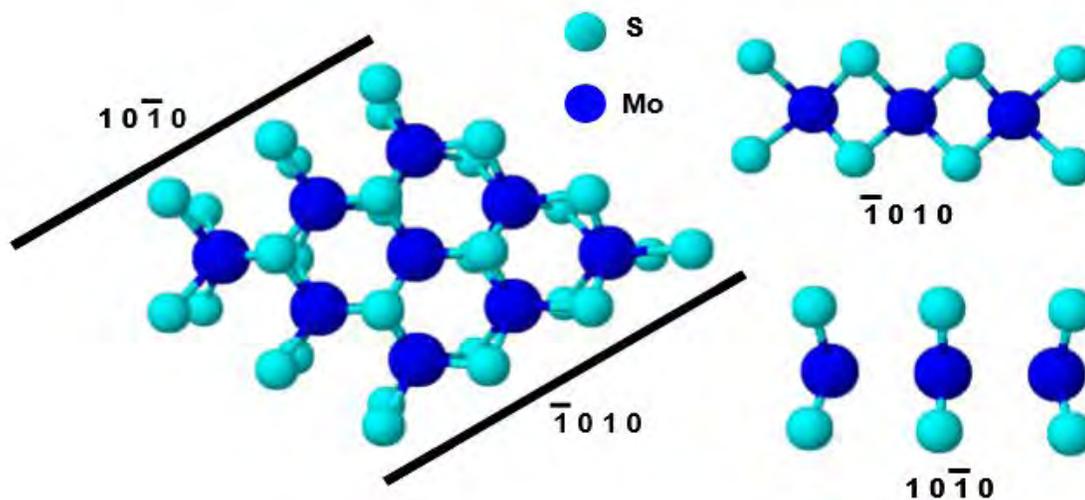


Figura 2.16. Sección de una capa de MoS₂: Posición de los planos $10\bar{1}0$, vista superior y lateral [35].

El modelo “Rim-Edge” propuesto por Daage y Chianelli considera que en los cristales de MoS₂ existen dos tipos de sitios activos, sitios “rim” y “edge”. Este modelo se realizó para la fase activa de MoS₂ sin promover en la HDS de DBT. En este modelo, los sitios que están asociados con las superficies de las capas terminales en las pilas que forman el cristal se conocen como borde (rim), y los sitios que corresponden a las esquinas y las orillas de las capas internas de las pilas son conocidos como orillas (edge).

Se considera que los planos basales del cristal no presentan ninguna actividad catalítica (Figura 2.17.). De acuerdo al modelo de "rim-edge", la hidrogenólisis (DSD) se relaciona con los sitios "edge"; mientras que los sitios "rim" llevan a cabo las dos rutas de HDS (HID y DSD). Variando la relación del diámetro del cristal y su altura, se puede cambiar la proporción de ambos tipos de sitios y la selectividad del catalizador hacia las rutas de HID y DSD de HDS [36].

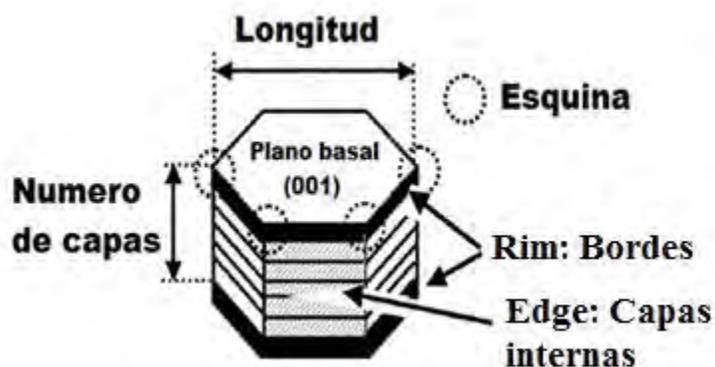


Figura 2.17. Modelo de "Rim-Edge" [36].

Los catalizadores industriales de HDS, además de la fase activa con base de MoS₂, contienen promotores que causan una mejora substancial de la actividad catalítica y cambian la selectividad con respecto a las rutas de hidrogenólisis (DSD) e hidrogenación (HID). Los promotores, son otros metales de transición (Ni o Co), los cuales se mezclan con el precursor de óxido de molibdeno antes que ocurra la sulfuración del catalizador. Es bien aceptado que los átomos del promotor están localizados en los bordes del cristal de MoS₂, pero la exacta localización de los átomos del promotor relativos al Mo y de azufre, así como el mecanismo de los efectos del promotor, están aún bajo debate.

El modelo más aceptado es el modelo Co-Mo-S o Ni-Mo-S propuesto por Topsøe y colaboradores [5]. En este modelo, la fase activa y el promotor forman una fase mixta Co-Mo-S, donde los átomos del promotor se encuentran entrelazados a la superficie de los cristales de MoS₂ a través de enlaces de azufre con una geometría de pirámide tetragonal. Los cálculos de la teoría funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés) muestran que al agregar el promotor a la estructura de MoS₂, baja la energía de enlace Mo-S en las aristas y debido a esto aumenta el número de sitios activos [35,37]. Cuando las partículas de MoS₂ no se encuentran promovidas por Ni o Co, éstas asumen una forma casi triangular.

En el momento que el promotor entra en los cristales, la estructura de la partícula se transforma en hexágonos truncados o triángulos con aristas recortadas [5]. En la Figura 2.18., el promotor se encuentra entrelazado en los bordes de la superficie de los cristales de MoS_2 a través de un puente de azufre, dando pie a la formación de la fase CoMoS [38,39].

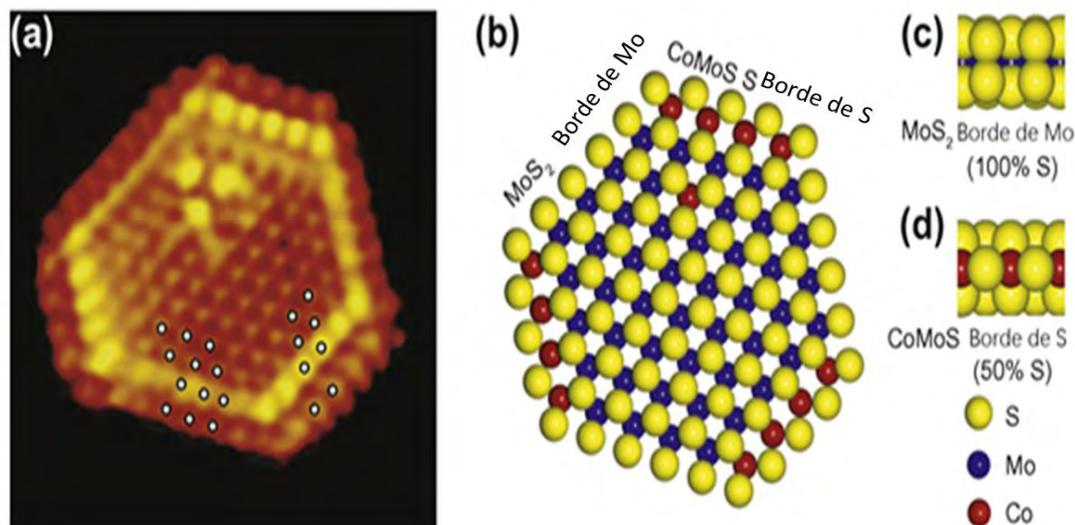


Figura 2.18. (a) Imagen de la partícula CoMoS obtenida por microscopía de tunelaje y las representaciones de la fase activa CoMoS vista desde arriba (b) y de los bordes de Mo y S (c y d)[40].

El promotor tiene la capacidad de interactuar químicamente con los cristales de MoS_2 brindándole diferentes características fisicoquímicas y electrónicas. En la Figura 2.19. se observan las diferentes distribuciones de los cristales de MoS_2 promovidos por Ni, Co y Fe, en donde los cristales de MoS_2 sin promover adoptan una forma desde triangular. Dependiendo del promotor añadido, este cambia la forma triangular a hexágonos truncados o triángulos con aristas recortadas. Se ha intentado relacionar la actividad de los catalizadores con la geometría de la fase activa, en el caso de la nula actividad de CuMoS fue atribuida al efecto geométrico y a la presencia de bordes del tipo metálico en mayor proporción. Pero en el caso de FeMoS presenta una morfología de 50-50 de los bordes de azufre y metálicos, este tiene baja actividad en la reacción de HDS en comparación con el NiMoS y CoMoS [40].

En la literatura está reportado, que la utilización de Co como promotor favorece la ruta de la DSD de compuestos como el DBT [41], mientras que cuando se emplea el Ni como promotor aumenta la función hidrogenante de los catalizadores, por lo que compuestos refractarios alquilsustituidos son desulfurados principalmente por catalizadores de NiMo [42].

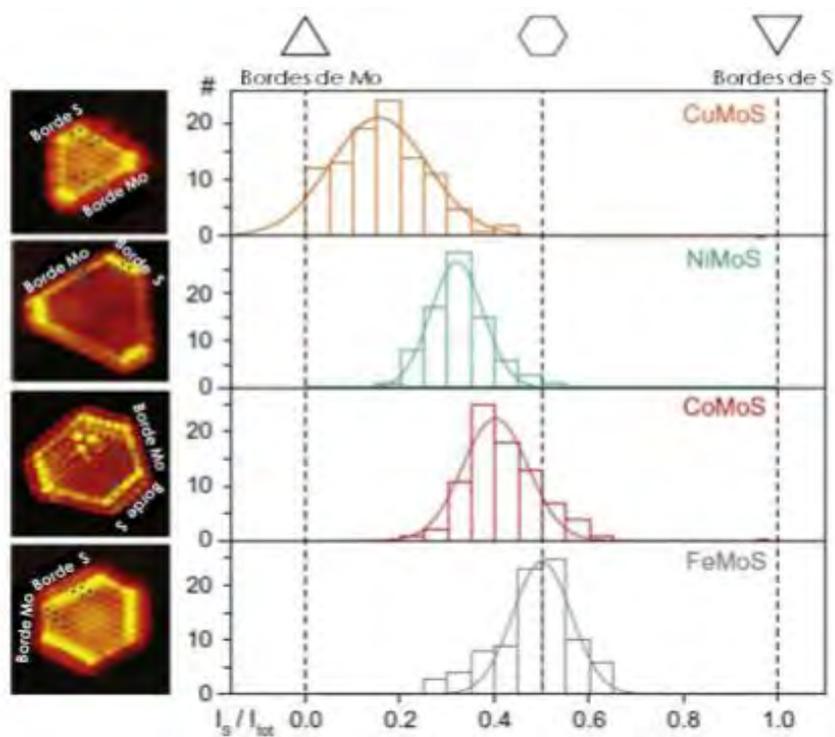


Figura 2.19. Morfología de cristales de MoS₂ no promovidos y promovidos con Cu, Ni, Co y Fe. I_s es la longitud del borde de S y I_{tot} es la longitud total de los bordes del cristal[40].

La estructura del catalizador y la posibilidad de localización del promotor (Ni o Co) incorporado, se muestra en la Figura 2.20. La fase activa para los catalizadores es MoS₂ y las fases promovidas se designan como Ni(Co)MoS. Los catalizadores comerciales en ocasiones pueden contener partículas aisladas de Ni(Co)S y Ni(Co)/γ-Al₂O₃, las cuales no son activas y disminuyen el número de átomos metálicos que participan en la HDS. Las fases Ni(Co)MoS consisten en cristallitos pequeños agrupados en pilas de S y Ni(Co)Mo (Figura 2.20.) [43].

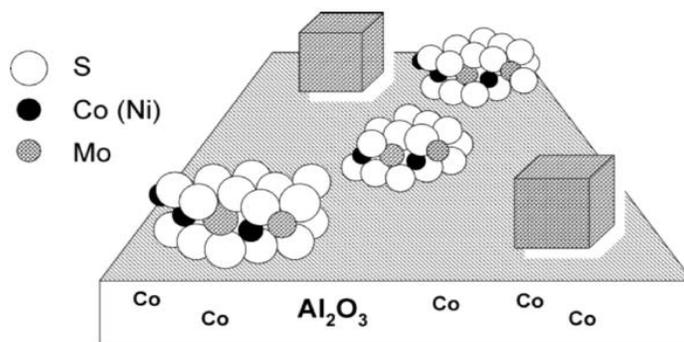


Figura 2.20. Estructura del catalizador CoMo/γ- Al₂O₃ [43].

El modelo Co-Mo-S es ampliamente utilizado para entender y controlar las propiedades de los catalizadores de HDS, pero de un punto de vista fundamental y por varios años, ha sido difícil entender a detalle las propiedades catalíticas de los diferentes tipos de estructuras de Co-Mo-S. Con ayuda de la microscopia de tunelaje ((STM) por sus siglas en inglés de Scanning Tunneling Microscopy) y la aplicación de la teoría funcional de densidad (DFT) en conjunto han ayudado a mejorar el conocimiento fundamental de las estructuras de MoS_2 y CoMoS. Topsøe [44] observó unos pasos catalíticos claves que involucran sitios que no son las vacancias de azufre, estos sitios que se encuentran totalmente coordinados con azufre con propiedades metálicas que juegan un papel en las reacciones de hidrogenación en los catalizadores. Esta nueva observación ha sido importante en la introducción de los sitios BRIM que han mejorado los catalizadores de hidrotratamiento.

Con la técnica de la microscopia de tunelaje se pudo obtener imágenes directamente de los bordes catalíticamente activos. En la Figura 2.21. se muestran pequeños cúmulos de sulfuros que pueden tener sitios inusuales con carácter metálico, los cuales se conocen como sitios “BRIM” estos aparecen como sitios brillantes en las imágenes de STM y están localizados adyacentes en los bordes. Los resultados de STM brindan información más detallada de qué lugar preferentemente ocupan los átomos del promotor en un borde muy específico (bordes de S). Los sitios BRIM tienen la ventaja de que son sitios muy abiertos y por lo tanto permiten la adsorción de los compuestos refractarios con impedimento estérico, lo cual es necesario para lograr la HDS profunda. También, los sitios BRIM tienen la ventaja de no ser envenados por el H_2S . En estos sitios se llevan a cabo reacciones de hidrogenación que no son inhibidas por el H_2S , pero los protones ácidos vecinos a estos sitios interaccionan fuertemente con los compuestos que contienen N [44].

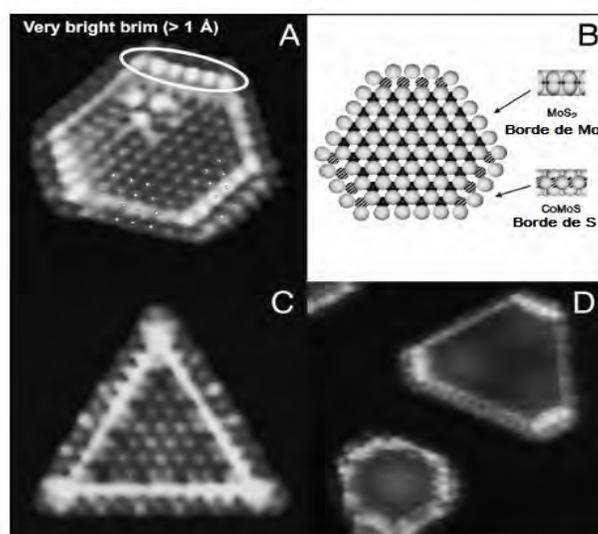


Figura 2.21. Imágenes de STM de Co-Mo-S (A), MoS_2 (C), Ni-Mo-S (D) y un modelo de una capa de Co-Mo-S (B) [44].

Basado en esta observación Haldor Topsøe desarrollo una nueva generación de catalizadores, que presentan una actividad superior en HDT que los catalizadores antes desarrollados. Los catalizadores BRIMTM presentan más alta actividad en HDS, HDN y saturación de aromáticos que el catalizador convencional de NiMo y aumentan el rendimiento de la gasolina producida en unidades de FCC.

2.5.2 Soportes de catalizadores de HDS y su efecto en la fase activa

El soporte en un catalizador heterogéneo, es un material generalmente poroso que contiene cavidades, canales o intersticios. Estos materiales tienen gran importancia científica y tecnológica debido a la gran diversidad de aplicaciones que tienen por la presencia de porosidades con dimensiones controlables a escala atómica, molecular o nanométrica. Los poros según la IUPAC, pueden clasificarse en tres tipos de acuerdo con su tamaño; microporos ($< 2\text{nm}$), mesoporos ($2 \leq D_p \leq 50\text{ nm}$) y macroporos (> 50) [45]. Los poros pueden presentar formas y morfologías diversas como se ilustra en la Figura 2.22.

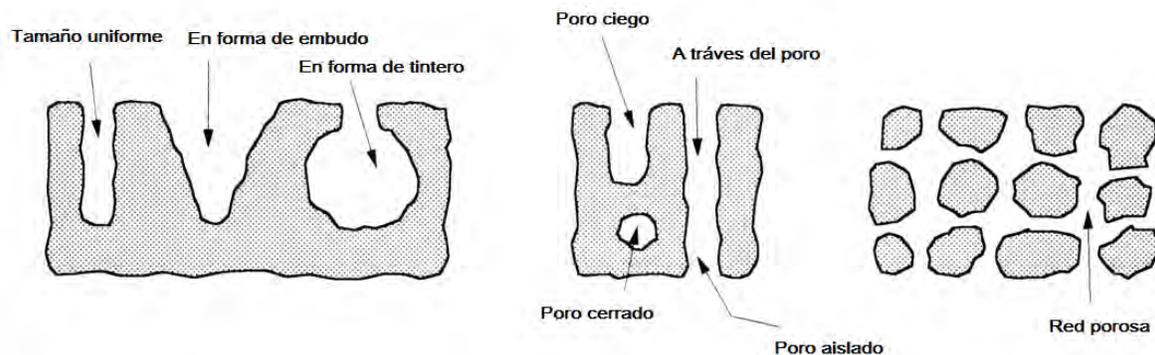


Figura 2.22. Tipos de poros[45].

En años recientes, los nanomateriales han sido el centro de atención de la nanociencia y nanotecnología, un creciente campo multidisciplinario de estudio que atrae un gran interés, inversión y esfuerzo en investigación y desarrollo alrededor del mundo. Los materiales nanoestructurados tienen propiedades únicas, las cuales los hacen importantes para su uso en varios campos para intercambio iónico, separación, catálisis, sensores, aislamiento en la biología molecular y purificaciones. Los materiales nanoporosos son también de gran importancia científica y tecnológica por su vasta habilidad de adsorber e interactuar con átomos, iones y moléculas sobre sus grandes/superficies interiores y su espacio nanométrico de los poros [46].

Los materiales nanoestructurados presentan estructuras ordenadas en una, dos o tres dimensiones o desordenadas y pueden tener poros de 1 nm a 100 nm. Los materiales nanoporosos tienen una alta relación superficie-volumen y una gran porosidad, así como una variedad en la forma y ordenamiento de sus poros. Estos materiales poseen una composición superficial versátil y propiedades físicas y químicas únicas, en donde las propiedades superficiales pueden ser aprovechadas para diversas aplicaciones funcionales como catálisis, cromatografía, separación y adsorción.

Para utilizar los materiales nanoestructurados como soportes, se debe también tomar en cuenta que sus características texturales y químicas sean las adecuadas, ya que de ellas depende que un catalizador tenga una perfecta actividad y selectividad. La alúmina es el material más comúnmente utilizado como soporte en los catalizadores para las reacciones de HDS, debido a sus propiedades mecánicas, bajo costo y fácil regeneración. Sin embargo, este material tiene varias desventajas, principalmente relacionadas con la presencia de interacciones no deseadas entre el metal de transición y el soporte. Esto ha promovido la investigación de soportes alternativos como los óxidos de titanio y sílice, que han mostrado propiedades ventajosas en términos de propiedades físicas y químicas, así como una interacción adecuada con el Mo [47].

Se conoce que el soporte influye en las propiedades catalíticas y electrónicas de la fase activa de Ni-Mo-S y Co-Mo-S debido a la interacción de ésta con el soporte. Cuando las interacciones de la fase activa con el soporte son fuertes se forman cristales de fase activa dispersos que son estables durante la reacción, pero debido a la fuerte interacción metal-soporte se pueden formar nuevas especies superficiales por reacciones del soporte con el promotor y el óxido de molibdeno, lo cual es indeseable. Estas especies formadas se vuelven difíciles de sulfurar y como consecuencia se reduce la actividad del catalizador.

Los sitios activos de la fase Co(Ni)-Mo-S soportados en alúmina fueron clasificados por Topsøe en dos tipos, que tienen diferentes actividades para ambas rutas (DSD y HID). Los sitios de tipo I se caracterizan porque el Mo no se encuentra sulfurado en su totalidad y son monocapas de MoS₂ con el promotor, que presentan fuertes interacciones con el soporte de γ -Al₂O₃, probablemente por los enlaces Mo-O-Al [5]. Esta fase se observa en catalizadores que fueron calcinados a bajas temperaturas. Los sitios de tipo II, más activos, se encuentran totalmente sulfurados y muestran interacciones débiles con el soporte y forman varias capas de MoS₂. La diferencia en el grado de sulfuración de los cristales de MoS_x afecta directamente la actividad catalítica (Figura 2.23.). La formación de las estructuras de tipo I o tipo II depende de la interacción que tiene el soporte utilizado con la fase activa de MoS₂.

En la literatura se encuentra reportado que la dispersión de la fase activa de MoS_2 en la superficie de sílice es baja debido a su débil interacción y aumenta en el siguiente orden $\text{Sílice} < \text{Carbono} < \text{Alúmina} < \text{Titanio}$ [48].

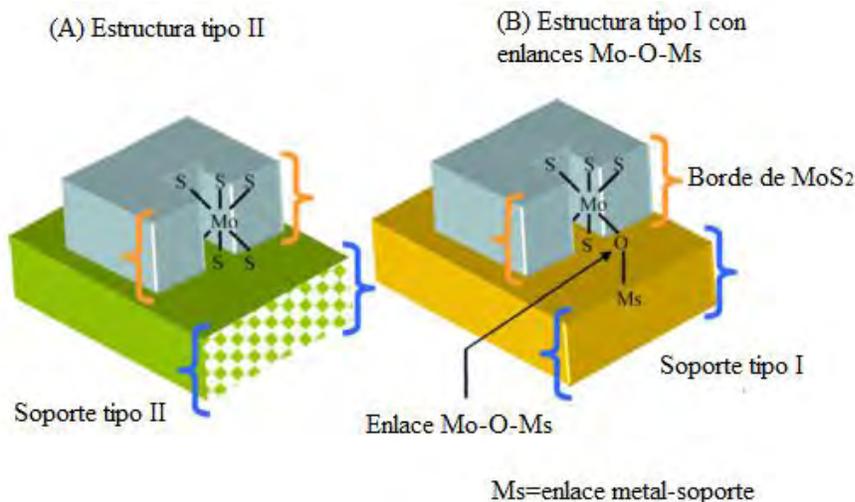


Figura 2.23. Representación esquemática de las estructuras de tipo I (A) y de tipo II (B) mostrando la interacción del sulfuro metálico y el soporte [49].

La actividad catalítica de las partículas Co(Ni)-Mo-S depende no sólo de su estructura, sino también de la orientación de los cristales de MoS_2 sobre el soporte.

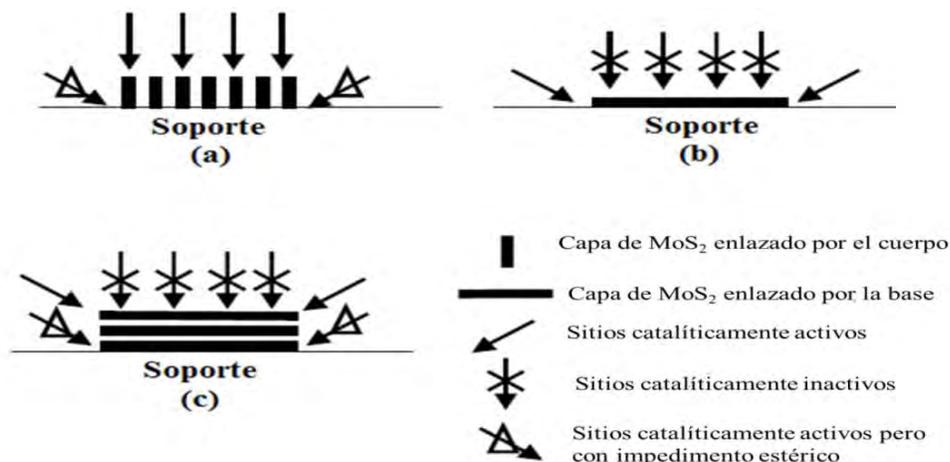


Figura 2.24. Morfología y orientación de los cristales de MoS_2 [50].

Shimada [50] comentó que los sitios de los bordes superiores de las multicapas de los cristales de MoS_2 enlazados por los cuerpos perpendiculares al soporte (Figura 2.24.(a)) tienen interacción electrónica con el soporte mucho más débil que la que tuviera una sola capa de cristal de MoS_2 enlazada por la base al soporte (Figura 2.24. (b)).

Además, los sitios de los bordes superiores de las multicapas de los cristales de MoS₂ tienen menos impedimento estérico que la capa de cristales de MoS₂ enlazados por la base (Figura 2.24. (b)) o los bordes de los sitios de multicapas de MoS₂ enlazadas por la base (Figura 2.24. (c)). Las partículas de MoS₂ soportados en γ -alúmina presentan cristales enlazados por la base, pero cuando se emplea el TiO₂ anatasa como soporte los cristales de MoS₂ se pueden enlazar al soporte por el borde y tienen una gran apilamiento [51,52].

2.6 Materiales nanoestructurados como soportes en los catalizadores de HDS

2.6.1. Materiales mesoporosos ordenados de sílice

Las sílices mesoporosas ordenadas fueron descritas por primera vez en 1992 [53], cuando científicos de la corporación Mobil Oil reportaron la síntesis de una sílice mesoporosa con la estructura porosa ordenada, logrando un gran avance en la ciencia e ingeniería de los materiales. Este primer material fue nombrado “Mobil Composition of Matter N° 41” o MCM-41 y se sintetiza a partir de una fuente de sílice, un tensoactivo iónico y en condiciones fuertemente básicas. El MCM-41 es una sílice amorfa a nivel atómico pero con un arreglo de poros simétrico (hexagonal en dos dimensiones) y cuenta con una distribución homogénea de poros. Desde entonces se ha logrado un progreso significativo en su morfología, tamaño de poro, variación en su composición y desarrollo de aplicaciones [54–56]. Durante las dos décadas pasadas, varias estructuras mesoporosas nuevas han sido sintetizadas, las cuales pueden clasificarse en tres categorías basadas en el tipo de porosidad; unos espacios casi esféricos, canales cilíndricos y canales bi-continuos. Dependiendo de las condiciones de síntesis, el precursor de sílice y el tipo de surfactante se pueden sintetizar diferentes materiales mesoporosos ordenados. El arreglo de poros se puede controlar conociendo el diagrama de fases del tensoactivo que se emplea en las regiones cúbica, hexagonal y laminal. El adecuado manejo de la temperatura y concentración del precursor permite obtener distintas estructuras como las que se muestran en la Figura 2.25.

Entre los diferentes materiales de sílices mesoporosas ordenadas, las de tipo SBA, son las más frecuentemente estudiadas [57–59]. La sílice SBA-15 (SBA, por sus siglas en inglés, Santa Barbara Amorphous) muestra propiedades texturales interesantes como una alta área superficial específica (alrededor de 1000 m²/g), tamaño de poros uniforme (en un intervalo de 4 a 30 nm), espesor grueso de las paredes (3.1-6.4 nm) y presenta principalmente mesoporos y una pequeña cantidad de microporos.

La ventaja del uso del material SBA-15 como soporte no solo tiene que ver con su alta área superficial específica y volumen de poro, sino también con las composiciones variables de su estructura y su alta estabilidad térmica y mecánica [59,60].

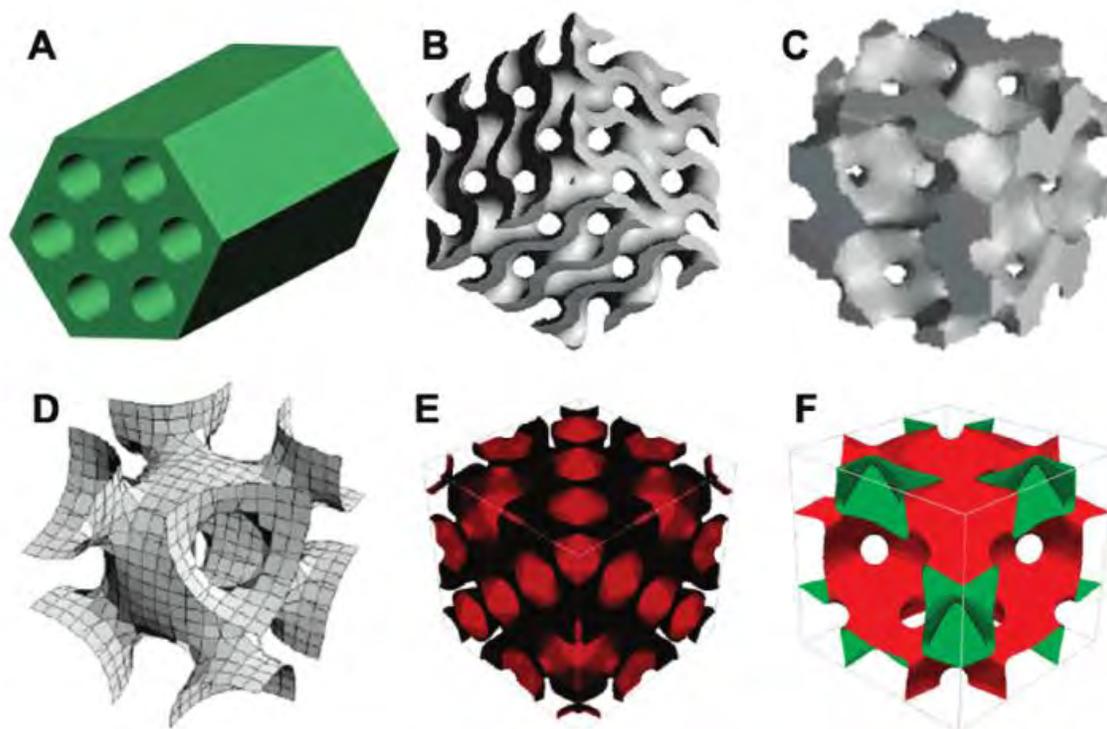


Figura 2.25. Modelos de poros de mesoestructuras con sus respectivas simetrías (A) hexagonal $p6mm$, (B) cúbica $Ia\bar{3}d$, (C) cúbica $Im\bar{3}m$, (D) cúbica $Pm\bar{3}n$, (E) cúbica $Fd\bar{3}m$, (F) cúbica $Fm\bar{3}m$ [56]

Una gran cantidad de estudios se han llevado a cabo para investigar la formación y el ensamblaje de las mesoestructuras con base en el ordenamiento de las micelas en los tensoactivos. El mecanismo inicial basado en tomar como molde al cristal líquido fue propuesto por los científicos de la compañía Mobil Oil. Los dos mecanismos aceptados en la actualidad son el autoensamblaje cooperativo y el proceso de moldeado del cristal líquido, los cuales parecen ser efectivos en la síntesis de mesoestructuras ordenadas. Los dos mecanismos se muestran en la Figura 2.26.

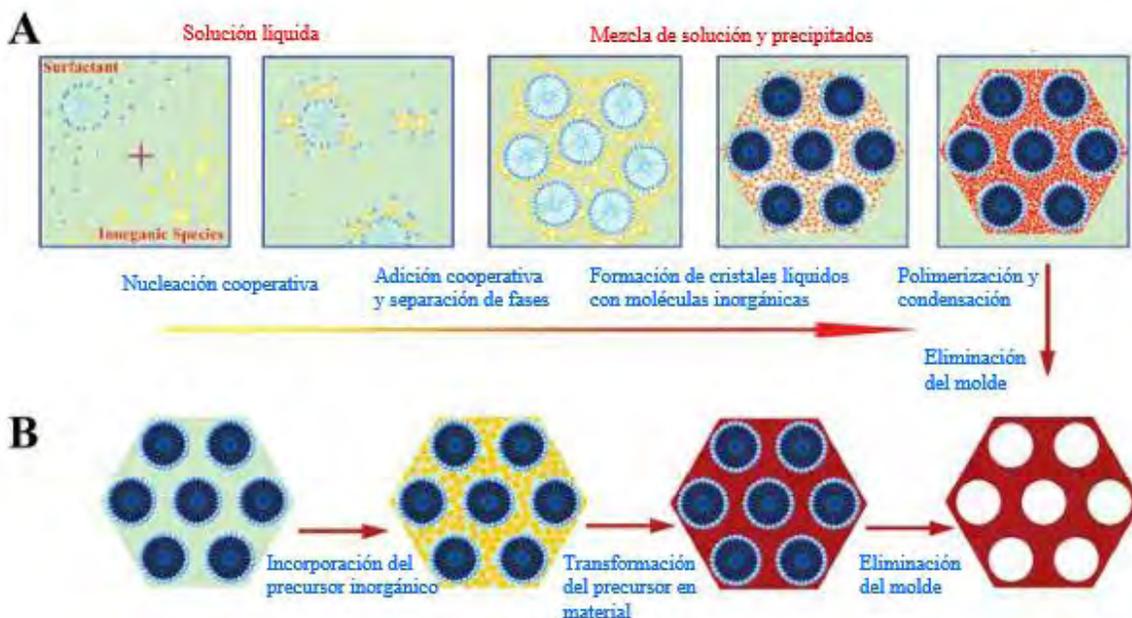


Figura 2.26. Mecanismos propuestos de la síntesis de materiales mesoporosos (A) autoensamblaje cooperativo y (B) moldeado de cristal líquido [56].

Entre los materiales mesoestructurados, los que poseen buenas características para ser utilizados como soportes en los catalizadores de HDS son los SBA-15 y SBA-16. Estos materiales son sintetizados usando copolímeros de tres bloques que son amigables con el ambiente, poseen intrínsecamente microporos y mesoporos en su estructura y cuentan con espesores de pared gruesas (3-4 nm). El material SBA-15 presenta un arreglo hexagonal de poros en dos dimensiones (2D) y el SBA-16 presenta un arreglo ordenado de poros en 3 dimensiones (3D) con mesoporos esféricos interconectados que facilita el transporte de los reactantes y productos, sin el bloqueo de los poros [8,61–63].

Los materiales de sílice tipo SBA modificados químicamente se han utilizado como soportes en los catalizadores de HDS de moléculas refractarias. El material SBA-15 de sílice pura tiene interacciones débiles con la fase activa de Mo(W)S₂ de los catalizadores de HDS, por lo que lleva a una pobre dispersión, que se ve reflejada en la baja actividad catalítica. Los materiales tipo SBA se pueden modificar por incorporación de otros átomos para mejorar las interacciones metal-soporte. Algunos de estos átomos con los que se han modificado los materiales tipo SBA son Zr, Ti, Al, Ca, Mg, B, etc. El método de injertado químico para incorporar estos átomos a la estructura del material de SBA tiene ventajas en comparación con la incorporación de estos átomos en la estructura del SBA durante el tratamiento hidrotérmico de síntesis o por impregnación incipiente.

El método de injertado químico permite la deposición de los heteroátomos bien dispersos en la superficie del SBA. En este método, primero los grupos -OH reaccionan con la solución de alcóxidos metálicos, los cuales posteriormente se hidrolizan y al calcinar el sólido se logra obtener el metal en forma del óxido correspondiente. Con este método de la modificación del soporte se logra mejorar la interacción con las especies de la fase activa sin cambios significativos en la estructura del SBA original.

El ZrO_2 y el TiO_2 utilizados como soportes en los catalizadores de HDS proveen una alta actividad (por átomo de Mo) comparado que los soportados en alúmina, pero presentan una importante desventaja, una baja área superficial específica, volumen de poro y su baja estabilidad térmica lo que ha restringido su aplicación [64–66]. Por esta razón, se han incorporado estos elementos a materiales mesoporosos de sílice ordenados como la MCM-41, HMS o SBA-15 para utilizarlos como soportes en los catalizadores de HDS [67–70]. En trabajos anteriores se propuso modificar el SBA-16 con óxidos de Al y Ti [71,72] como soportes para catalizadores de NiMo, obteniendo resultados superiores en la HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno que con sus análogos soportados en los materiales de sílice sin modificar. Esto fue atribuido a que se logró mejorar la interacción metal soporte, con lo cual se obtuvo una mejor dispersión de la fase activa.

En otro trabajo [73], se logró incorporar un 19% en peso de TiO_2 y 22% de en peso ZrO_2 sin modificar las características texturales del SBA-15 obteniendo unos soportes con área superficial específica alta, mejorando así la desventaja de estos óxidos que presentaban un área superficial específica baja. Los cristallitos de MoS_2 fueron más pequeños y menos apilados cuando se soportaron en Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 que en SBA-15. Los catalizadores de NiMo/SBA-15 convirtieron un 56% de 4,6-DMDBT en 8 h, mientras que los catalizadores de NiMo/Ti-SBA-15 y NiMo/Zr-SBA-15, en el mismo tiempo de reacción alcanzaron conversiones de 88 y 92%, respectivamente, a 300°C y 7.3 MPa de presión de H_2 . Gutiérrez et al. [74] prepararon una serie de catalizadores de Mo y NiMo soportados en ZrO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, SBA-15 y SBA-15 modificado con ZrO_2 por injertado químico. Los catalizadores preparados se evaluaron en la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. En el injertado se aprovecharon los grupos hidroxilo (OH) superficiales del SBA-15 que reaccionaron con isopropóxido de zirconio (IV) para formar una monocapa de ZrO_2 en la superficie del SBA-15. Los catalizadores de NiMo/Zr(x) SBA-15 presentaron cristallitos de MoS_2 pequeños de 31 Å de 2 a 3 pilas. En los catalizadores sin promover, se obtuvo una baja conversión en la HDS, pero cuando se utilizaron los catalizadores de NiMo soportados en Zr(x) SBA-15 se logró obtener la mejor conversión con el catalizador de NiMo soportado en el material SBA-15 modificado con un 25% en peso de ZrO_2 en la conversión de DBT y 4,6-DMDBT en donde el níquel como promotor se potencializó con el injertado de ZrO_2 .

Mendoza et al.[69] estudiaron el efecto de la modificación de distintos tipos de sílice (MCM-41, SBA-15, SiO₂ comercial amorfa) con TiO₂ por injertado químico. En todos los materiales modificados con titania se logró una buena dispersión de las especies metálicas oxidadas de Ni y Mo depositadas por el método de co-impregnación incipiente. Los catalizadores de NiMo soportados en el material MCM-41 y el modificado con titania dieron una conversión similar en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT debido al tamaño de poro de este material y, el catalizador de NiMo soportado en la sílice amorfa comercial presentó la menor conversión en DBT y 4,6-DMDBT, mientras que el catalizador de NiMo soportado en Ti-SBA-15 alcanzó una conversión de 93% y 89% para el DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente, a 300°C y 7.3 MPa de presión de H₂ y 8h de reacción, debido a la mejor dispersión de los cristales de MoS₂ obtenida en este catalizador. Este catalizador resultó un 40% más activo que el catalizador de referencia NiMo/ γ -Al₂O₃.

2.6.2. Nanotubos de trititanato de sodio

Diversos materiales nanoestructurados de titania fabricados en años recientes y han atraído la atención por sus propiedades físicas y químicas de diversos grupos de investigación, por lo que hoy en día es pieza fundamental en: fotocatalisis, en celdas para la producción de hidrógeno y dispositivos electroluminiscentes, así como en la producción de pigmentos. El óxido de titanio existe en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, cada una de estas con diferentes propiedades siendo la anatasa la que tiene la mayor aplicación en la industria en la fabricación de pinturas, barnices, así como también en papel, plásticos y otras aplicaciones que comprenden cosméticos, cerámicos, catalizadores, conductores eléctricos entre otros [75].

La titania es uno de los materiales más prometedores como soporte para los catalizadores de HDS, debido a la mejorada actividad que ha sido observada para los correspondientes catalizadores sulfurados[76,77]. La desventaja del TiO₂ como soporte en los catalizadores de HDS es su baja área superficial específica (<100m²/g), lo que limita su aplicación como soporte y lleva a la necesidad de buscar alternativas para incrementar su área superficial.

Se ha reportado que la actividad catalítica de los catalizadores de Mo soportados en TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método de sol-gel, en particular para el 4,6-dimetildibenzotiofeno, es mucho más alta que la obtenida con catalizadores de Mo soportados en Al₂O₃[50,78]. En otro trabajo, se reportó que al utilizar un soporte TiO₂-Al₂O₃ se mejoró la actividad catalítica de los catalizadores de Ni-Mo/TiO₂-Al₂O₃ y los problemas de la baja área superficial de únicamente utilizar TiO₂ como soporte [79].

Varios trabajos de investigación se han enfocado en sintetizar materiales nanoestructurados con mayor área superficial aprovechando las ventajas de la titania. Los materiales nanotubulares de TiO_2 o titanatos, han logrado llamar la atención en los últimos años ya que esta morfología nanotubular presenta ventajas en los fenómenos de adsorción y pueden encontrar una amplia aplicación en la catálisis, debido a que presentan una mayor área de contacto al exponer su superficie interna, superficie externa, superficie en los vértices y la superficie interlaminares que componen sus paredes.

Entre los métodos disponibles para la fabricación de los nanotubos de trititanato, el método introducido por Kasuga et al. durante los años de 1998 y 1999 [80] llamó la atención por la simplicidad en la síntesis y el hecho de que se obtienen tubos largos y con un diámetro externo pequeño de ~ 10 nm. Las principales variables para el proceso de formación de los nanotubos de trititanato (NT) son la temperatura de reacción, que oscila entre los 90 - 170 °C, la concentración del hidróxido de sodio que para obtener un rendimiento máximo debe ser de 10 mol/L y la fuente de TiO_2 que se utilice (puede ser del tipo anatasa, rutilo o amorfa), lo que influye en la morfología de NT resultantes [80]. El producto de la reacción es lavado con agua y ácido clorhídrico para la formación de los nanotubos de trititanato protónicos. Kasuga et al. [80] concluyeron que el lavado con ácido era esencial para la transformación de los nanotubos de trititanato de sodio en los nanotubos de trititanato de hidrógeno.

En la Figura 2.27. se muestra un esquema de los pasos del proceso de formación de los nanotubos de trititanato que fue descrito por Wang y col. [81], los cuales son:

1. El NaOH inicialmente reacciona con la titania anatasa (Figura 2.27. (a)) perturbando la estructura de los cristales primarios de la TiO_2 anatasa (Figura 2.27. (b)). La estructura básica de la titania anatasa está formada por los octaedros de TiO_6 unidos uno con el otro por medio de enlaces Ti-O-Ti. Durante la reacción con NaOH los enlaces Ti-O-Ti se rompen y los octaedros TiO_6 se separan disolviéndose en el medio de la reacción transformándose en las especies de trititanato de sodio.
2. Los octaedros libres de TiO_6 que se encuentran en el medio de la reacción se vuelven a acoplar para enlazarse compartiendo los bordes con la formación de puentes hidroxilo entre los iones Ti, dando como resultado una estructura en zigzag de las especies de trititanato de sodio (Figura 2.27. (c)).
3. Esto lleva a un crecimiento a lo largo de la dirección $[100]$ de trititanato de sodio. Un crecimiento lateral ocurre por la formación de puentes de oxígeno entre los centros de Ti (enlaces Ti-O-Ti) en la dirección $[001]$, esto conduce a la formación de hojas cristalinas bidimensionales formadas por los octaedros de TiO_6 (Figura 2.27. (d)).

4. Con el tratamiento a altas temperaturas, el número de enlaces insaturados que se encuentran sobre la superficie se incrementan. Para saturar estos enlaces y reducir la relación superficie/volumen, las hojas cristalinas se enrollan, lo que lleva a la disminución de la energía total. La variación local de la temperatura en la solución podría también ayudar a la tendencia de los tubos a enrollarse. El resultado de este proceso es la formación de los nanotubos de trititanato de sodio (Figura 2.27. (e)).

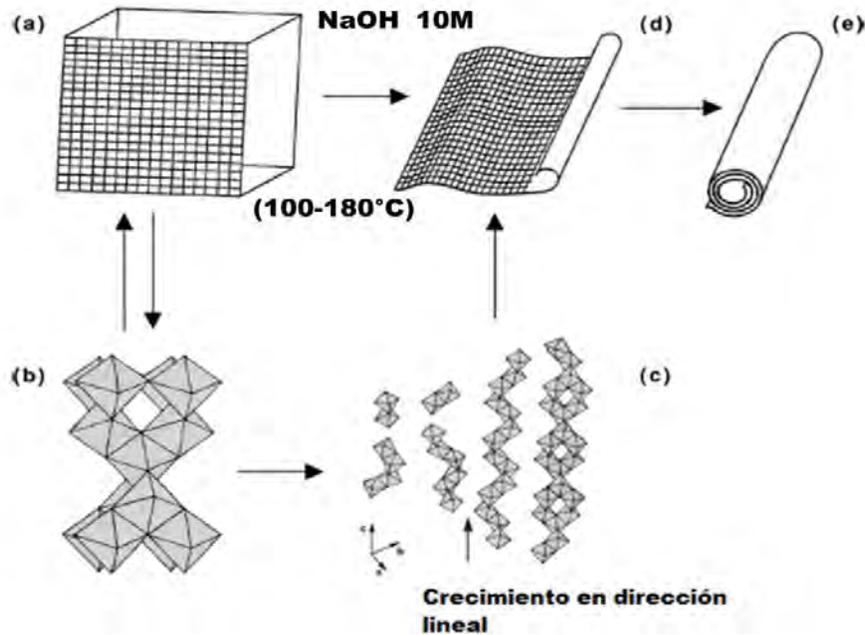


Figura 2.27. Representación del proceso de formación de los nanotubos de trititanato de sodio [81].

Las estructuras tubulares de trititanato de sodio presentan una relación longitud/diámetro elevada, ya que su diámetro se encuentra en el orden de nanómetros y su longitud varía desde micras hasta milímetros. Los nanotubos de trititanato de sodio son afectados fácilmente por las condiciones de síntesis; incluidas variables tales como el tiempo de reacción, temperatura de calcinación y concentración del ácido de lavado [82]. Con este tratamiento hidrotérmico de las partículas cristalinas del TiO_2 con una solución de NaOH, se obtiene una alta calidad de nanotubos con un diámetro uniforme y una alta área superficial en comparación con las características que presenta el TiO_2 , que es el precursor de los nanotubos de trititanato de sodio. El método de síntesis de los nanotubos de trititanato de sodio es sencillo y de bajo costo, además de ser amistoso con el ambiente, ya los residuos generados en su síntesis pueden ser tratados fácilmente, estos presentan una ventaja sobre los materiales mesoestructurados (MCM-41, SBA-15, etc.), ya que los nanotubos de trititanato de sodio no requieren de una plantilla base de tensoactivo.

Sin embargo, los tratamientos posteriores a su síntesis afectan las características de los nanotubos de trititanato de sodio, algunos de los factores que pueden afectarlos son la temperatura de calcinación y el contenido de sodio [83,84].

Yu et al. [85] demostraron que la temperatura de calcinación de los nanotubos de trititanato afecta en general sus características texturales, que tienden a disminuir con el aumento de la temperatura de calcinación. Con respecto al contenido de sodio, Lee et al. [85–87] demostraron que éste se encuentra estrechamente relacionado con la concentración del ácido de lavado, mientras la concentración de ácido clorhídrico empleado en los lavados de los nanotubos de trititanato de sodio sea mayor, el contenido de sodio disminuye drásticamente.

El sodio juega un papel importante en la formación de la estructura nanotubular. Los átomos de sodio están localizados sobre las superficies de los nanotubos de titanato sódicos, así como en los espacios de las capas intermedias de las paredes de los nanotubos, el cual contribuye a la estabilización de la estructura nanotubular [88,89]. La pérdida de sodio en la estructura de los nanotubos de trititanato de sodio ocasiona que ésta se destruya y en consecuencia, los nanotubos se tornen menos estables en comparación con los nanotubos de trititanato de sodio con mayor contenido de sodio (9.87% Na en %peso) [84,90]. El Na^+ superficial puede ser fácilmente intercambiado con cationes de H^+ por medio de un lavado con soluciones acidas acuosas, mientras que el sodio se encuentre en los espacios de las capas intermedias, es más difícil de eliminar por medio de estos lavados ácidos y una pequeña cantidad del Na^+ residual permanece en la estructura nanotubular después de lavados con ácido [88,89]. En la literatura se encuentra reportado el efecto de los iones de Na^+ residual (2.6 % peso Na) en la dispersión de las especies de WO_x . Se observó que, durante la calcinación de los catalizadores a temperaturas mayores a 500°C , la estructura nanotubular del soporte colapsa y se transforma en anatasa, expulsando los iones de Na^+ remanentes de los espacios de las capas intermedias de las paredes de los nanotubos hacia la superficie. Estos iones de Na^+ residuales liberados pueden reaccionar con las especies de WO_x , cambiando su coordinación de octaédricas a tetraédricas [91]. Klimova et al. [92], elaboraron catalizadores de NiMo soportados en nanotubos de trititanato para estudiar el efecto del contenido de sodio en el estado de coordinación de las especies soportadas de óxido de Mo^{6+} y la facilidad para reducir las, se observó una relación entre el contenido de sodio en los nanotubos de trititanato y la actividad y selectividad en los catalizadores de NiMo para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Los catalizadores soportados en los nanotubos con mayor contenido de Na mostraron baja actividad, pero alta selectividad hacia la desulfuración directa de dibenzotiofeno debido a la presencia de un número considerable de sitios activos coordinativamente insaturados y el decremento en su acidez, estos son activos para la remoción de S por la ruta de la desulfuración directa.

Por otra parte, los catalizadores de NiMo soportados en los nanotubos de trititanato de hidrógeno con bajo contenido de Na, resultaron ser más activos en la HDS de DBT teniendo principalmente especies de MoS₂ totalmente sulfuradas y mostrando una alta habilidad hidrogenante.

2.7 Catalizadores de HDS soportados en materiales híbridos

En la literatura hay pocos trabajos donde se incorporaron dos tipos de materiales en un material híbrido para utilizarlo como soporte de los catalizadores de hidrodesulfuración. Yu Fan et al. [93] realizaron un trabajo donde incorporaron materiales mesoporosos y microporosos de sílice (SBA-15, MCM-41, caolín y una zeolita ZSM-5) a la γ -alúmina, mezclando cada uno de estos materiales con alúmina para formar extruidos y preparar catalizadores de CoMo. Los catalizadores preparados fueron evaluados en la hidrodesulfuración de una gasolina de FCC con la finalidad de obtener una HDS selectiva y evitar la pérdida del octanaje de esta, donde la selectividad se definió como una relación entre el porcentaje de azufre y el porcentaje en el producto. Todos estos catalizadores fueron comparados con el catalizador convencional de CoMo/ γ -Al₂O₃. Los catalizadores de CoMo soportados en los materiales híbridos de alúmina-zeolita y en la alúmina-caolín fueron los que presentaron las peores selectividades, debido a la baja dispersión de las especies oxidadas de Mo. El catalizador de CoMo soportado en el material híbrido de alúmina-MCM-41 presentó mejor selectividad en la HDS que los catalizadores soportados en los materiales de alúmina-ZSM-5 y alúmina-caolín, pero el catalizador soportado en el material híbrido de alúmina-SBA-15 mostró la selectividad más alta a la HDS que la hidrogenación de olefinas y poca pérdida en el octanaje de toda la serie de catalizadores de CoMo preparados.

En otro trabajo, Shenyong Ren et al. [94] utilizaron un titanosilicato conocido como ETS-10, que es un material microporoso, formado por una malla molecular con esquinas compartidas de SiO₄ tetraédrico y TiO₆²⁻ octaédrico enlazados por medio de un puente de átomos de oxígeno, los cuales componen un sistema poroso de tres dimensiones de un anillo de 12 miembros y presentan cierto grado de desorden. Este material lo mezclaron con un 68% de pseudo-boehmita para formar extruidos y obtener un material híbrido (ETS-Al₂O₃), que utilizaron como soporte para sintetizar catalizadores de NiW, los cuales fueron evaluados en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT en un reactor continuo. El catalizador de NiW soportado en el material de ETS-Al₂O₃ presentó una mayor actividad en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT que el catalizador de NiW soportado en el material ETS-10, debido a que en el catalizador soportado en ETS-Al₂O₃ se obtuvieron cristales de WS₂

más apilados y con una menor longitud, lo que aumentó la dispersión de la fase activa y facilitó el acceso de las moléculas refractarias a los sitios activos.

A continuación, se describen otros trabajos publicados donde combinaron materiales de MCM-41 y zeolitas con la alúmina para mejorar las propiedades de esta como soporte en la preparación de catalizadores de HDS:

Solís et al. [95] realizaron un estudio acerca de la incorporación de una zeolita HNaY al catalizador convencional de NiMo/ γ -Al₂O₃. En los soportes se utilizaron diferentes proporciones en por ciento peso (5%, 10% y 20%) de la zeolita. Estos catalizadores fueron preparados mezclando mecánicamente el catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ con el correspondiente porcentaje de HNaY y luego se probaron en las reacciones de HDS y HDN de un gasóleo sin tratar y otro pre-hidrotatado en un reactor continuo. Para la HDS y HDN del gasóleo sin tratar, la incorporación de la zeolita resultó en una reducción de la actividad comparada con el catalizador convencional de NiMo/ γ -Al₂O₃; pero para la HDS del gasóleo pre-hidrotratado, que en su mayoría tenía compuestos refractarios de azufre, la adición de zeolita aumentó ligeramente la actividad que el catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃. El catalizador con un 20% de zeolita resultó ser tres veces más activo inicialmente y se desactivó en menor tiempo que el catalizador convencional.

En la literatura se encuentra reportado el uso de soportes híbridos de MCM-41 y γ -alúmina en la síntesis de catalizadores de CoMo. Ramírez et al. [96] estudiaron una serie de catalizadores de CoMo soportados en materiales híbridos de γ -alúmina con diferentes porcentajes de MCM-41 preparados por el método de peptización, los cuales fueron evaluados en la HDS de DBT. La incorporación de MCM-41 resultó benéfica ya que se incrementó la actividad de los catalizadores, obteniendo un 50% más de conversión con el catalizador de CoMo soportado en el material con el mayor contenido de MCM-41. Este aumento de actividad fue atribuido a la modificación en la interacción de la fase activa con el soporte, aumentando la cantidad de especies de Mo que se reducen a temperatura baja con la incorporación del MCM-41 a la γ -alúmina.

En otro trabajo, Schacht et al. [97] prepararon catalizadores de CoMo soportados en materiales de Ti-MCM-41/Al₂O₃ y los compararon con el catalizador comercial soportado en γ -alúmina en la HDS de DBT. Resultó que los catalizadores soportados en Ti-MCM-41/Al₂O₃ dieron conversiones ligeramente por debajo del catalizador convencional, pero la incorporación de Ti-MCM-41 a la γ -alúmina modificó la selectividad del catalizador en particular, mientras que para el catalizador convencional se obtuvo mayor proporción de bifenilo y, para los catalizadores de CoMoTi-MCM-41/Al₂O₃ se obtuvo una mayor proporción de ciclohexilbenceno.

Klimova et al. [98] reportaron una serie de catalizadores de Mo y NiMo soportados en materiales de MCM-41- Al_2O_3 preparados por el método de peptización con diferentes composiciones de MCM-41 (10% y 30% en peso) y evaluados en la HDS de tiofeno. En este trabajo se encontró que, con la incorporación de MCM-41 se incrementó la actividad en la HDS en comparación con los catalizadores soportados en la γ -alúmina conforme se aumentó el porcentaje de MCM-41 en la γ -alúmina. La incorporación de MCM-41 en la γ -alúmina mejoró la dispersión de las especies oxidadas de Mo, además de que se disminuyó la proporción del producto hidrogenado (butano).

El método con el que se incorpora la MCM-41 a la γ -alúmina afecta las propiedades texturales y la acidez del catalizador y, en consecuencia, su actividad. En un trabajo realizado por Silva-Rodrigo et al. [99] se incorporó la MCM-41 a la γ -alúmina por medio de un método de sol-gel, donde se prepararon soportes híbridos con diferentes relaciones de Si/Al (10, 50, 100 y 200), para utilizarlos como soportes en la síntesis de catalizadores de NiMo para la HDS de DBT. La incorporación de la MCM-41 por este método modificó de forma considerable las propiedades texturales como el área superficial específica, disminuyendo esta entre un 67 y un 81 %; también, se modificó el espesor de pared del material MCM-41. Sin embargo, en estos materiales no se produjo algún cambio en el arreglo hexagonal de poros característico de la MCM-41. Se observó que la incorporación de la alúmina en el material de MCM-41 modificó la acidez del soporte, resultando ser más activo el catalizador soportado en el material con la mayor cantidad de γ -alúmina (Si/Al=10%).

En otro trabajo reportado por Silva-Rodrigo et al. [100] se prepararon soportes híbridos de γ -alúmina y MCM-41 por el método de sol-gel con las siguientes relaciones de Si/Al: 5, 10, 25 y 50. Con estos soportes se sintetizaron catalizadores de NiMo para la HDS de DBT. Durante la síntesis de estos catalizadores, se agregó fosfato de amonio a la solución de impregnación de los metales de Ni y Mo. En los resultados de actividad observaron que todos los catalizadores convirtieron al DBT por la ruta de la desulfuración directa, debido a que obtuvo una mayor proporción de bifenilo. En estos catalizadores, la actividad disminuyó conforme se aumentó la relación Si/Al en los soportes, esto lo atribuyeron a que se modificaba la interacción metal soporte y se obtenía una mayor proporción de especies que eran difíciles de reducir. Pero el catalizador soportado en el material con la relación Si/Al de 25 presentó la mayor conversión de DBT (40%) y un 77% de selectividad de bifenilo.

Con base en lo descrito en el marco teórico, en la primera parte del proyecto de investigación donde se estudiaron los soportes de forma individual, se utilizaron nanotubos de trititanato de hidrógeno con bajo contenido de sodio y soportes mesoestructurados de

Capítulo 2

sílice (SBA) modificados con titania para preparar los catalizadores de NiMo para la eliminación de azufre de compuestos refractarios de distintas reactividades. Con la descripción acerca de los soportes híbridos, donde la incorporación de un material mesoestructurado de sílice a la γ -alúmina mejoró en cierta medida las propiedades de la γ -alúmina, con la finalidad de obtener un catalizador más activo que el catalizador convencional de NiMo/ γ -Al₂O₃, en esta parte del proyecto de investigación se estudió el efecto de la incorporación de un material mesoporoso con titanio (Ti-SBA-15) en la alúmina para formar un material híbrido y así, utilizarlo como soporte en la síntesis de un catalizador de NiMo y evaluarlo en la reacción simultánea de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

3.- Hipótesis

La actividad y la selectividad de los catalizadores de HDS con base en Mo promovidos por Ni puede ser modificada al cambiar las características fisicoquímicas y estructurales del soporte utilizado. Está bien documentado que los catalizadores de NiMo soportados en la γ -alúmina muestran una alta actividad en HDS de compuestos no-refractarios de azufre y la selectividad hacia la ruta de desulfuración directa. Al contrario, los catalizadores soportados en materiales nanoestructurados que contienen titania presentan una alta funcionalidad hidrogenante, por lo que son altamente activos en la eliminación de azufre de los compuestos refractarios de azufre que prefieren la ruta de hidrogenación.

La integración de un material nanoestructurado con titania en la alúmina en un solo soporte híbrido permitirá lograr un catalizador que cuente con las dos funcionalidades (desulfuración e hidrogenación) que se requieren en un catalizador de HDS profunda. Al modificar la proporción de la alúmina y del material nanoestructurado con titania en los soportes híbridos se podrá ajustar la selectividad del catalizador de NiMo en la dirección deseada, en función de la proporción de las moléculas refractarias y no-refractarias en el crudo a tratar para lograr una hidrodeshidrosulfuración más profunda.

4.- Objetivo

Objetivo general

Desarrollar nuevos catalizadores con mayor eficiencia que el catalizador convencional de NiMo/ γ -Al₂O₃ en HDS profunda de una fracción de diésel, modificando el soporte convencional mediante la incorporación de materiales nanoestructurados con titanio a la alúmina para obtener soportes híbridos y determinar una composición óptima.

Objetivos particulares

- 1.- Sintetizar nanotubos de trititanato de hidrógeno de diferente tamaño de poro.
- 2.- Sintetizar materiales mesoestructurados de la familia SBA modificados con titanio (Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16).
- 3.- Preparar y caracterizar catalizadores de NiMo soportados en materiales nanoestructurados con titanio antes mencionados.
- 4.- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados y determinar el efecto de las características de los soportes en la actividad y selectividad de los catalizadores de NiMo en la HDS profunda.
- 5.- Determinar qué material de los sintetizados posee las mejores características para mejorar el desempeño catalítico de los catalizadores de NiMo convencionales.
- 6.- Sintetizar y caracterizar soportes híbridos de alúmina y el material nanoestructurado con titanio seleccionado en el punto anterior, variando la cantidad del material nanoestructurado.
- 7.- Preparar y caracterizar catalizadores de NiMo soportados en materiales híbridos de diferentes composiciones.
- 8.- Evaluar el desempeño catalítico de los catalizadores antes mencionados en HDS profunda.
- 9.- Obtener información de carácter básico sobre la relación entre las características fisicoquímicas de los soportes híbridos y las características de especies de Ni y Mo depositadas y su desempeño catalítico en la HDS profunda.
- 10.- Seleccionar las mejores formulaciones catalíticas obtenidas para la HDS profunda de diésel.

5. Desarrollo experimental

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales utilizados en la síntesis y caracterización de los soportes nanoestructurados individuales (nanotubos de trititanato de hidrogeno (NT), SBA-15 y SBA-16 sin y con titania), soportes híbridos (Al_2O_3 -Ti-SBA-15) y los catalizadores de NiMo desarrollados durante este trabajo de investigación (Figura 5.1.).

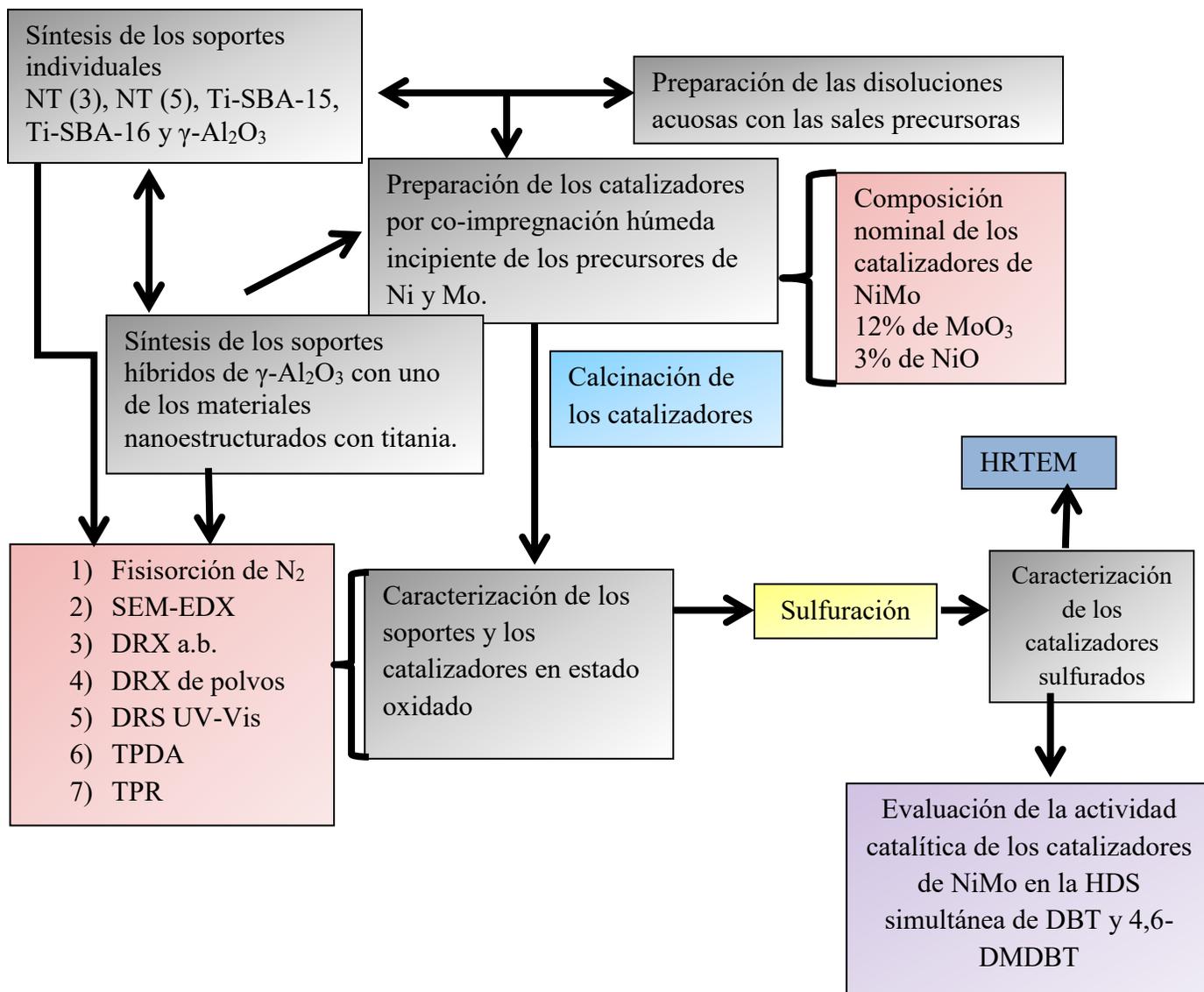


Figura 5.1. Diagrama general del desarrollo experimental realizados para la síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores.

5.1 Síntesis de los soportes

Se sintetizaron cuatro soportes individuales: los nanotubos de trititanato de hidrógeno de diferentes diámetros de poro NT (3) y NT (5) y, los materiales SBA-15 y SBA-16 modificados con titanio. Posteriormente, se prepararon materiales híbridos de γ -alúmina y un material nanoestructurado con titanio (Ti-SBA-15) de diferentes composiciones. A continuación, se describe la metodología utilizada para la síntesis de soportes.

Síntesis de los materiales mesoporosos de sílice con titanio

Síntesis del SBA-15

El material mesoporoso de sílice con poros cilíndricos ordenados en arreglo hexagonal SBA-15, se preparó de acuerdo con la metodología reportada por Zhao y col. [8,101]. Los reactivos utilizados para la síntesis de este material fueron: un copolímero de tres bloques Pluronic P123 (Sigma Aldrich $(\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H})$), ácido clorhídrico (HCl, J. T. Baker, 37%) y tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich, 98% $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), mediante el siguiente procedimiento.

- 1.- Se disolvieron 4 g de Pluronic P123 en 30 mL de agua desionizada, posteriormente se agregó 120 mL de una disolución acuosa de HCl 2M, manteniendo la agitación por 2 h a temperatura ambiente.
- 2.- Cuando el copolímero se disolvió totalmente, la solución se colocó en una autoclave a 35 °C y se mantuvo con una agitación constante.
- 3.- Se agregaron 8.5 g de TEOS, manteniendo la temperatura y agitación durante 20 h. Después de este tiempo, la agitación se detuvo y se cerró el reactor autoclave para posteriormente aumentar la temperatura a 80 °C, manteniendo esta temperatura durante 48 h.
- 4.- El producto resultante fue filtrado a vacío, lavado con agua desionizada y secado al vacío por 4 h, para posteriormente pulverizarlo y calcinarlo en atmósfera de aire a 550 °C durante 6 h, con una velocidad de calentamiento de 0.8 °C/min.

Síntesis del SBA-16

El material mesoporoso de sílice con arreglo cubico de poros SBA-16, fue sintetizado de acuerdo con los reportes en la literatura [71]. Los reactivos utilizados para la síntesis de este material fueron los mismos empleados para la síntesis del SBA-15, excepto por el

copolímero, que para la síntesis del SBA-16, se utilizó el Pluronic F-127 (BASF (HO-(CH₂CH₂O)₁₀₆-(CH₂CH(CH₃)O)₇₀-(CH₂CH₂O)₁₀₆)).

- 1.- Se siguió el mismo procedimiento y cantidades utilizadas en la síntesis del SBA-15 para disolver el copolímero F-127 y se colocó la solución en un reactor autoclave a 35 °C con agitación constante.
- 2.- Se agregaron 8.5 g de TEOS, manteniendo la temperatura y agitación durante 20 h. Después de este tiempo, la agitación se detuvo y se cerró el reactor autoclave para posteriormente aumentar la temperatura a 100°C, manteniéndolo isotérmico durante 72 h.
- 3.- El producto obtenido fue filtrado, lavado, secado y calcinado de igual forma que en la síntesis del SBA-15.

Incorporación de titanio a los materiales SBA-15 y SBA-16

El método utilizado para la incorporación de titanio (TiO₂) en los materiales tipo SBA fue el injertado químico [102]. Los reactivos utilizados para la incorporación del titanio fueron los siguientes: isopropóxido de titanio ((iPrO)₄Ti, 97% Aldrich, Ti[OCH(CH₃)₂]₄) como precursor de titanio y etanol anhidro absoluto (EtOH, CH₃CH₂OH, 99.9%, J. T. Baker).

El procedimiento para la incorporación del titanio en los materiales SBA fue el siguiente:

- 1.- Se agregaron 3.83 mL de isopropóxido de titanio en 200mL de EtOH anhidro.
- 2.- Se adicionaron 2 g del material tipo SBA correspondiente en la solución preparada en el punto anterior.
- 3.- La disolución obtenida se dejó agitando por 3 horas y, después de este tiempo, el sólido se filtró a vacío y se lavó con EtOH anhidro.
- 4.- El producto obtenido se dejó secando a temperatura ambiente durante 24 h, posteriormente se calcinó a 100 °C por 1 h y a 550 °C durante 5 h, con una velocidad de calentamiento en ambas rampas de 1 °C/min.

Con el procedimiento anterior se sintetizaron los materiales denominados Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16.

Síntesis de los materiales de los nanotubos de trititanato de hidrógeno (NT)

La síntesis de los nanotubos de trititanato de hidrógeno (NT), se realizó mediante un tratamiento hidrotérmico alcalino basado en la metodología descrita en la literatura [80,103], empleando como materia prima el óxido de titanio en su fase anatasa. Los

reactivos utilizados para la síntesis de NT fueron: TiO_2 comercial (Aldrich, $\text{PM}=79.90$ g/mol), nanopolvo de TiO_2 anatasa (tamaño de partícula <25 nm, Aldrich), hidróxido de sodio (Sigma Aldrich, grado reactivo $\geq 98\%$) y ácido clorhídrico (HCl, Baker 36.5-38% en peso).

Se sintetizaron dos lotes de nanotubos de trititanato de hidrógeno con diferente tamaño de poro. El procedimiento para la obtención de los nanotubos de trititanato de sodio con diámetro de poro menor se describe a continuación: se pesaron 10 g de TiO_2 comercial y se depositaron en un reactor autoclave equipado con un vaso de teflón, disolviendo con 150 ml de una solución de NaOH 10M y agitación vigorosa. Esta solución se dejó durante 1 hr en ultrasonido, a fin de obtener una mejor dispersión de las partículas de TiO_2 en la mezcla reaccionante [104]. La temperatura del reactor se elevó hasta 140°C y se mantuvo durante 20 h con agitación moderada (300 rpm). Después de transcurrido este tiempo, el sólido obtenido fue lavado con agua destilada y se filtró a vacío en un matraz Kitasato y se dejó secar por 24 h a temperatura ambiente.

Para la síntesis de los nanotubos de trititanato de sodio con diámetro de poro mayor, se siguió un procedimiento similar al anterior, pero, con algunas modificaciones: se utilizó el nanopolvo de TiO_2 anatasa como precursor y se utilizaron 300 mL de la solución de NaOH 10 M y esta solución no se dejó en ultrasonido.

Los dos lotes de nanotubos de trititanato de sodio obtenidos se secaron a 120°C durante 6 h. Para obtener los nanotubos de trititanato de hidrógeno, los nanotubos de trititanato de sodio se sometieron a un proceso de intercambio iónico para reducir el contenido de sodio y obtener los nanotubos de trititanato de hidrógeno ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). Este proceso de intercambio iónico se realizó lavando los nanotubos de trititanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) dos veces con una solución de HCl 0.1 M, como se encuentra reportado en la literatura [92]. El sólido obtenido después de los lavados se filtró a vacío y se dejaron secar a temperatura ambiente, posteriormente se secaron a 120°C durante 6 h para obtener los nanotubos de trititanato de hidrógeno de diferente tamaño de poro.

Síntesis de los materiales híbridos de γ -alúmina y Ti-SBA-15

Los reactivos empleados para la síntesis de los materiales híbridos fueron: la boehmita Catapal B como precursor de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ácido fórmico al 5 % peso y el material nanoestructurado con titania (Ti-SBA-15). Se sintetizaron 2 g de cada soporte híbrido, variando en cada uno la cantidad de boehmita Catapal B y de material Ti-SBA-15 de acuerdo a la composición en % peso deseado (Tabla 5.1).

Los materiales híbridos se prepararon por el método de peptización. Primero, se preparó un

gel conocido como "binder", el cual está conformado de boehmita Catapal B, ácido fórmico (5% peso) y agua desionizada. El binder se combinó con una mezcla mecánica de boehmita y el material nanoestructurado con titanio en la proporción adecuada al porcentaje en peso deseado. Los materiales híbridos se prepararon con tres diferentes composiciones en % peso del material Ti-SBA-15: 20, 40 y 60 % en peso. Al mezclar todo se formó una pasta, la cuál fue vertida en una jeringa sin aguja para después ser extruida sobre una base de vidrio, donde se dejaron secar por 24 h. Finalmente los soportes fueron calcinados con las siguientes rampas de calentamiento: 3 °C/min hasta alcanzar los 700 °C, donde se mantuvieron por 4 h para los materiales híbridos. Después de calcinar los materiales híbridos, éstos se trituraron y se tamizaron con la finalidad de obtener un tamaño de partícula homogéneo, el tamaño apertura del tamiz utilizado fue en el rango de 106 a 149 µm. La nomenclatura utilizada para todos los materiales en este proyecto se muestra en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Nomenclatura de los soportes sintetizados.

Material	Descripción
Soportes individuales	
γ -Al ₂ O ₃	Material de referencia de γ -alúmina.
Ti-SBA-15	Material de SBA-15 modificado con titanio.
Ti-SBA-16	Material de SBA-16 modificado con titanio.
NT (3)	Material de nanotubos de trititanato de hidrogeno con un diámetro de poro de 3 nm.
NT (5)	Material de nanotubos de trititanato de hidrogeno con un diámetro de poro de 5 nm.
Soportes híbridos	
ATS (20)	Material híbrido de alúmina con un 20% en peso de material nanoestructurado con titanio.
ATS (40)	Material híbrido de alúmina con un 40% en peso de Ti-SBA-15.
ATS (60)	Material híbrido de alúmina con un 60% en peso de Ti-SBA-15.

5.2 Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores de NiMo, fueron sintetizados por el método de co-impregnación húmeda incipiente. La composición nominal de todos los catalizadores preparados en este proyecto fue de 12 % en peso de MoO₃ y 3 % en peso de NiO. Las sales precursoras empleadas fueron: heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆•Mo₇O₂₄•4H₂O, Merck, 99%) y nitrato de níquel Ni(NO₃)₂•6H₂O (Baker).

El método de impregnación empleado consistió, en preparar una disolución con las sales precursoras de acuerdo con el volumen de impregnación del material a impregnar. Esto, con el fin de incorporar una cantidad específica de metales en una solución acuosa que penetren dentro de los poros del soporte. El volumen de impregnación de cada material se determinó de forma experimental, a fin de conocer la cantidad de líquido que el soporte es capaz de alojar en sus poros sin que estos se inunden. Para conocer este valor, se agregó agua desionizada gota a gota a una cantidad específica del material (1 g), hasta que sus poros se encontraron totalmente humedecidos. Los valores de volumen de impregnación se utilizaron para calcular las cantidades necesarias de las sales precursoras y así preparar las soluciones a impregnar en cada uno de los soportes sintetizados. Los cálculos para la preparación de los catalizadores se encuentran en el Anexo A.

Después de realizar la impregnación de los soportes, éstos se dejaron secar por 24 h a temperatura ambiente y fueron calcinados usando dos rampas de calentamiento. En la Tabla 5.2. se presentan dichas rampas.

Tabla 5.2. Rampas de calentamiento utilizadas en la preparación de los catalizadores.

Soporte utilizado en el catalizador de NiMo	Rampa	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Soportes individuales				
Ti-SBA-15				
Ti-SBA-16	1	1	100	6
Soportes híbridos				
ATS (x)	2	3	500	4
Soportes individuales				
NT (3)				
NT (5)	2	1	350	2

5.3 Técnicas de caracterización

Fisisorción de nitrógeno

Los análisis de fisisorción de N₂ se realizaron en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Las muestras previamente al análisis, se sometieron a un procedimiento de desgasificación, poniéndolas a vacío ($P < 5 \mu\text{mHg}$) y temperatura de 270 °C para los soportes individuales de SBA, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los soportes híbridos ATS (x), así como sus respectivos catalizadores durante 5 h; y a 250 °C para los soportes de los nanotubos de trititanato de hidrógeno (NT) y sus respectivos catalizadores, durante 5 h. Las propiedades texturales que se calcularon con los datos de fisisorción de N₂ obtenidos fueron, el área específica BET (S_{BET}), volumen de poro (V_{P}) determinado a un valor de P/P^0 de 0.99, diámetro de poro de adsorción y desorción (D_{ads} y D_{des}) que corresponden a los máximos de las distribuciones de diámetro obtenidas por el método BJH y finalmente, el área de microporos (S_{μ}) calculada con el método t-plot.

Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

En la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) se realiza un barrido mediante un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada. Como consecuencia de ello, en la superficie se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retro-dispersados, secundarios y Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficie, pero las más usuales son las que corresponden a los electrones retro-dispersados y secundarios.

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos, así como un análisis de la composición química de los mismos. En este trabajo de investigación, se utilizó el microscopio electrónico de barrido para analizar la composición química de los soportes y los catalizadores preparados. El microscopio de barrido utilizado fue JEOL 5900 LV con el equipo de análisis químico OXFORD ISIS.

Difracción de rayos X de polvos (XRD)

La técnica de DRX de polvos se utilizó para distinguir las fases cristalinas presentes en los soportes y los catalizadores.

Los experimentos de DRX de polvos se realizaron en un equipo SIEMENS D5000, a 35 kV y 30 mA con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° (2θ) con velocidad de 1° (2θ)/min.

Difracción de rayos X de polvos de ángulos bajos (s.a. XRD)

El arreglo de los poros de los materiales SBA-15 y SBA-16 es hexagonal y cubico, respectivamente. Esta técnica se empleó para determinar el tipo de ordenamiento de poros en los materiales SBA. La Difracción de Rayos X de ángulos bajos se llevó a cabo en un intervalo de 0.7° a 5.0° de la escala 2θ .

El equipo utilizado para esta prueba, fue un difractómetro BRUCKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA, utilizando la radiación de $\text{CuK}\alpha$, con longitud de onda $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$.

Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Para el caso de los soportes, esta técnica sirvió para conocer la coordinación del TiO_2 y el grado de aglomeración de estos en los soportes, esto debido a la transferencia de carga del ligante al metal del O^{2-} al Ti^{4+} . Para el caso de los catalizadores, los espectros electrónicos de Mo(VI) pueden relacionarse con el grado de aglomeración de las especies incorporadas al soporte. Esta técnica nos brinda información cualitativa que permite comparar la mayor o menor dispersión de las especies de molibdeno entre varias muestras. Las que absorben a menor longitud de onda se asocian con especies más dispersas y viceversa. Las especies de Mo^{6+} que tienen una configuración electrónica d^0 presentan una absorción en el espectro UV-Visible debido a la transferencia de carga del ligante al metal (TCLM) del O^{2-} a el Mo^{6+} en el rango de 200 a 400 nm. La absorción de las especies de Ni^{2+} es debida a la transferencia de carga de los orbitales 2p del O^{2-} a los orbitales E_g en el NiO . La posición de la banda de absorción se encuentra relacionada con el grado de aglomeración de las especies de MoO_3 y NiO .

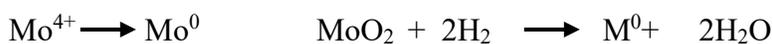
Con los valores obtenidos de los espectros de reflectancia difusa ($F(R)$ vs. longitud de onda (λ)), se construyeron los correspondientes gráficos de la función de Kubelka-Munk ($[F(R)h\nu]^2$ vs E_g) para obtener el valor de la energía de borde (E_g) de cada material [105].

Los espectros DRS UV-Vis se obtuvieron en un equipo Cary 100 UV-Vis marca Varian con aditamento Harrick Praying Mantis y usando politetrafluoroetileno como referencia, todos los espectros se obtuvieron en un intervalo de 200-800 nm.

Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica es útil para la caracterización de catalizadores sólidos, ya que permite monitorear la reducción de las especies oxidadas presentes en el sólido, así como a la temperatura a la cual éstas se reducen. Las etapas de reducción de la fase activa que ocurren en el sólido fueron monitoreadas continuamente al comparar la concentración de hidrógeno a la entrada y salida del reactor de cuarzo, con la finalidad de determinar el consumo de H₂ debido al proceso de reducción, que varía de acuerdo a la composición química del catalizador. Las reacciones de reducción que se llevan a cabo durante el análisis en esta técnica son las siguientes:

Etapas de reducción del MoO₃



Etapas de reducción del NiO



Los experimentos de reducción a temperatura programada se realizaron en un equipo AutoChem II 2920 de Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica usando un flujo de 50 mL/min de una mezcla de Ar/H₂ (90/10 mol/mol) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura de 1000 °C. Las muestras se trataron térmicamente antes de la prueba de TPR en una atmósfera de aire durante 3 h, calcinándolos a 400 °C.

Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA)

Esta técnica se empleó para caracterizar centros ácidos de los soportes y los catalizadores sintetizados en este proyecto. Los experimentos de desorción de amoníaco a temperatura programada se realizaron en un equipo AutoChem II 2920 Micromeritics, en donde previo a la adsorción de amoníaco, las muestras fueron pre-tratadas in situ a 500 °C por 30 min en un flujo de helio con la finalidad de remover agua y otros contaminantes. Las muestras fueron enfriadas a 120 °C y se pusieron en contacto con una mezcla de NH₃/He (90/10 mol/mol y 20 mL/min) por 30 min.

El paso de la desorción fue desarrollado bajo una corriente de He (50 mL/min) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Después de alcanzar la temperatura de 500 °C, la muestra se mantuvo a esa temperatura hasta que la traza alcanzó la línea base.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica proporcionó información sobre la estructura y morfología de los materiales sólidos. La técnica de TEM fue empleada en la caracterización de los soportes de SBA y de los nanotubos de trititanato de hidrógeno para obtener imágenes de su estructura y morfología. Los materiales sulfurados se analizaron por la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) con un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 a 200 kV con una resolución de punto a punto de 1.9 Å. Se tomaron varias micrografías en diferentes regiones para obtener una distribución estadística representativa de los sulfuros evaluados. De las micrografías se obtuvieron los valores promedio de la longitud (L) y número de pilas (N) de por lo menos 300 cristales de MoS₂; con estos valores se calculó la fracción de átomos de Mo catalíticamente activos (n_i) para la reacción de HDS con las siguientes ecuaciones [106]:

$$f_{Mo} = \frac{\sum_{i=1}^{t} (6n_i - 6)}{\sum_{i=1}^{t} (3n_i^2 - 3n_i + 1)}$$

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5$$

Dónde:

n_i es el número de átomos de Mo a lo largo de un cristal de MoS₂

5.4 Evaluación de la actividad catalítica

5.4.1 Activación de los catalizadores

La activación de los catalizadores se realizó utilizando una mezcla de H₂S/H₂ (15% vol. de H₂S) en un reactor tubular en forma de “U” de vidrio. Para todos los catalizadores se pesaron 0.15 g del catalizador previamente secado a 100 °C. La activación se realizó con la mezcla, manteniendo un flujo continuo de 20 mL/min a una temperatura de 400 °C durante 4 h.

Al finalizar este proceso se obtuvo un sólido de color negro, por la formación de MoS₂ y NiS. El catalizador activado se dejó en una atmósfera de N₂ hasta el día siguiente cuando se realizó la prueba de actividad para evitar su oxidación con el aire.

La activación del catalizador se describe con las siguientes reacciones químicas:



5.4.2 Pruebas de la actividad catalítica

La actividad de los catalizadores sulfurados se evaluó en la reacción simultánea de HDS de DBT y 4,6-DMDBT. Para ello, se preparó una disolución de 1300 ppm de S (azufre) de DBT (C₁₂H₈S, Aldrich, 98%) y 500 ppm de S de 4,6-DMDBT (C₁₄H₁₂S, Aldrich, 97%) en hexadecano (C₁₆H₃₄, Aldrich, 99%).

El catalizador activado se mezcló con 40 mL de la disolución de DBT y 4,6-DMDBT en un reactor por lotes. La reacción se llevó a cabo a una presión de H₂ de 7.3 MPa con agitación constante de 600 rpm a una temperatura de 300 °C, durante 8 h.

Las muestras recolectadas durante cada hora de reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases marca Agilent serie 6890 equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar HP1 no polar de metilsiloxano (50 m x 0.32 mm de diámetro interno y 0.52 μm y un espesor de la película de 0.52 μm). Los datos obtenidos se utilizaron para dar seguimiento a la conversión de reactantes y al porcentaje de formación de los productos presentes en cada una de las muestras. Para corroborar la identificación de los productos, la mezcla de los productos fue analizada en un sistema de cromatógrafo de gases acoplado con un espectrofotómetro de masas 5975C. El porcentaje de conversión a cada hora de reacción del DBT y del 4,6-DMDBT, se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Conversión}_{\text{DBT o 4,6-DMDBT}} = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Donde C₀ es la concentración inicial de DBT o 4,6-DMDBT en la mezcla reaccionante y, C es la concentración de DBT y 4,6-DMDBT en los diferentes tiempos de reacción (t, h). El procedimiento para el cálculo de las constantes globales de rapidez de reacción se muestra en el Anexo B.

6. Comparación de diferentes materiales nanoestructurados como soportes de catalizadores de NiMo

En este capítulo se presentan los principales resultados obtenidos de las caracterizaciones de los materiales nanoestructurados con titania sintetizados y, de sus respectivos catalizadores con NiMo. Como soportes, se sintetizaron dos materiales de sílice mesoestructurada modificados con titania (Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16), los materiales nanoestructurados de trititanato de hidrógeno (NT (3) y NT (5)) y el material de referencia γ -Al₂O₃.

6.1. Resultados de la caracterización

Soportes

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la figura 6.1. se muestran las micrografías de los soportes sintetizados en la primera parte del proyecto. La imagen correspondiente al material Ti-SBA-15 se muestra en la figura 6.1(a). Este material está formado por gránulos de forma y tamaño relativamente uniforme (comúnmente con un diámetro alrededor de 300 nm y un largo de 700 a 1000 nm), compuestos de canales cilíndricos. Este material presenta además un arreglo hexagonal ordenado de mesoporos.

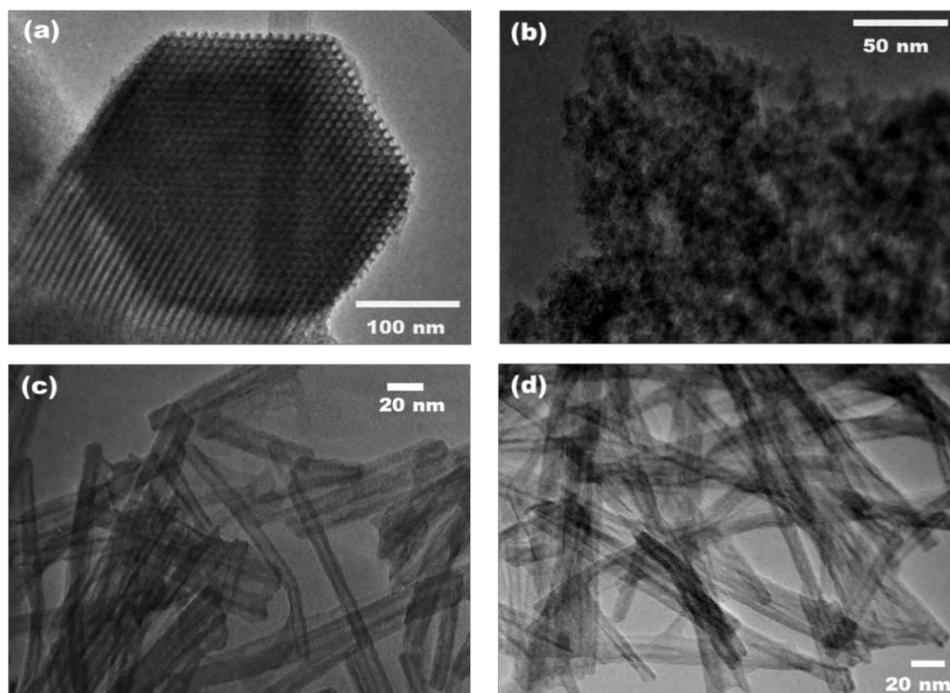


Figura 6.1. Imágenes TEM de los soportes (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) NT (3) y NT (5).

Mientras que el material Ti-SBA-16 se compone de agregados de forma esférica con un pequeño espacio entre estos aglomerados (figura 6.1 (b)). Por su parte, los materiales de nanotubos de trititanato de hidrógeno (NT (3) y NT (5)), cuyas imágenes se muestran en las figuras 6.1 (c) y 6.1 (d) respectivamente, están compuestos por estructuras tubulares abiertas con una pared multicapa, con un diámetro externo de 8 a 10 nm y un diámetro interno de poro de 3 a 5 nm aproximadamente.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido se obtuvo información sobre la composición de los soportes (Tabla 6.1.)

Tabla 6.1. Composición química de los soportes sintetizados determinada por SEM-EDX.

Material	Si (% peso)	Ti (% peso)	Na (% peso)	O (% peso)
Ti-SBA-15	39.11	9.74 (16%TiO ₂)	-----	51.15
Ti-SBA-16	40.45	8.07(14% TiO ₂)	-----	51.48
NT (3)	-----	59.85	0.10	40.05
NT (5)	-----	59.78	0.09	40.13

La técnica de SEM-EDX fue empleada para determinar la cantidad de sodio en los materiales de nanotubos de trititanato de hidrógeno. Estos soportes fueron sometidos al proceso de intercambio iónico con HCl para eliminar casi todo el Na residual que se encuentra en su estructura después de la síntesis de estos materiales, ya que un alto porcentaje de Na en su estructura resulta perjudicial en la actividad catalítica, afectando notablemente las características de las especies de óxido de Mo y su comportamiento en los correspondientes catalizadores sulfurados [92]. En los dos soportes de los nanotubos de trititanato de hidrógeno sintetizados, se encontró un porcentaje bajo de Na residual alrededor de 0.10 % en peso (Tabla 6.1.).

Para los materiales de sílice mesoestructurados modificados con titania, esta técnica permitió conocer la cantidad de TiO₂ que se injertó químicamente en estos soportes. En la Tabla 6.1. se muestra que se injertó un 16% y un 14% en peso para el SBA-15 y SBA-16, respectivamente. Cabe mencionar que en el procedimiento de injertado químico se utiliza un exceso del precursor de titania, sin embargo, la cantidad injertada depende del número de grupos OH presentes en la superficie de cada soporte de sílice.

Fisisorción de N₂

Se utilizó la técnica de fisisorción de N₂ para determinar las características texturales de los soportes sintetizados. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas se muestran en la Figura 6.2. El material Ti-SBA-15, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, presentó una isoterma de tipo IV, que corresponde a sólidos mesoporosos. Este material presentó un ciclo de histéresis H1, que está relacionado con poros con canales cilíndricos de tamaño y distribución uniforme [101,107]. La isoterma correspondiente al material Ti-SBA-16 es del tipo IV y muestra una histéresis del tipo H2, que es característica de materiales con poros cilíndricos con cuello de botella de tamaño irregular, que es típico en los materiales de SBA-16 [72] (Figura 6.2 (A)). La isoterma correspondiente al material de referencia γ -Al₂O₃, presenta un comportamiento muy similar a la del Ti-SBA-16 pero este material adsorbió un menor volumen de N₂. En la Figura 6.2. (B) se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ correspondientes a los dos materiales de nanotubos de trititanato de hidrógeno (NT (3) y NT (5)), donde se observa que estos materiales presentan una isoterma del tipo IV, donde en ambos materiales se presenta un ciclo de histéresis, que indica la presencia de meso y macroporos. La histéresis que presentan estos materiales, se podría atribuir a una combinación de una histéresis de tipo H1 y una de tipo H3, donde la histéresis H1 corresponde a poros casi cilíndricos y la de tipo H3 que se compone de aglomerados que forman poros en forma de rendija de tamaño y forma irregular [45].

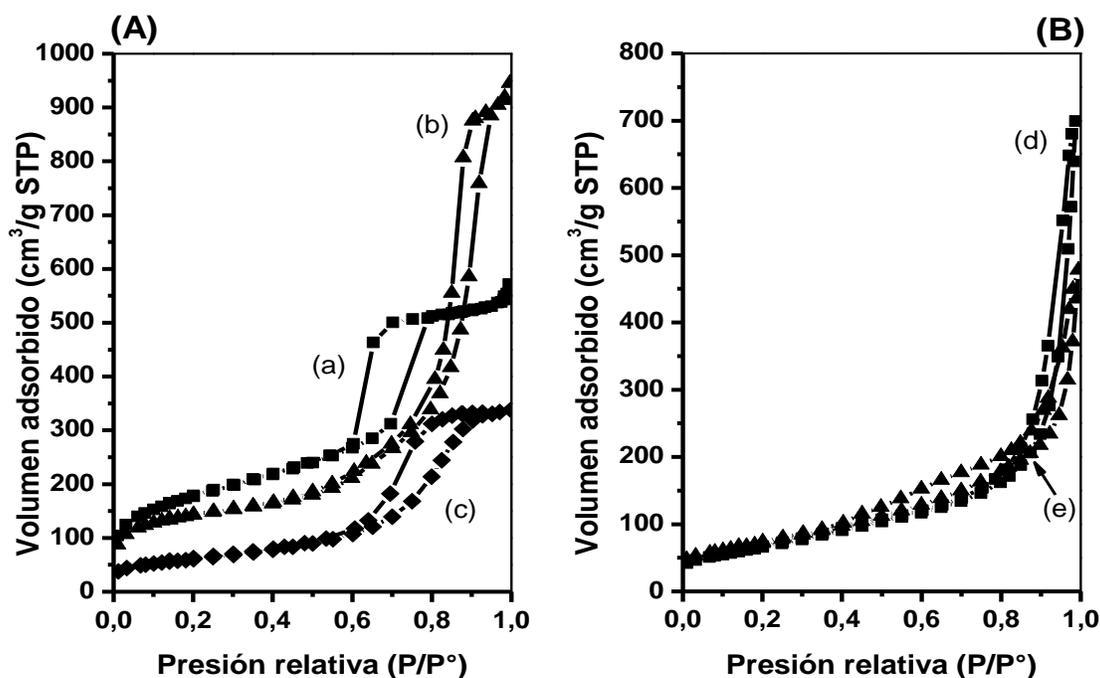


Figura 6.2. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes individuales sintetizados: (A): (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16 (c) γ -Al₂O₃ y (B): (d) NT (3) y (e) NT (5).

El material Ti-SBA-15 tiene una distribución de tamaño de poro monomodal estrecha centrada en 78 Å (Figura 6.3. (A)). Mientras que en el material Ti-SBA-16, se observa una distribución de tamaño de poro bimodal, donde el primer pico se encuentra centrado en 53 Å, que puede ser atribuida a los poros internos en forma de cuello de botella, mientras que el segundo pico se encuentra centrado alrededor de los 220 Å, que se atribuye a los espacios entre los aglomerados de las partículas esféricas que conforman el SBA-16. Para el material γ -Al₂O₃, se observa una distribución de poro amplia y centrada en 100 Å. En la Figura 6.3. (B) se muestran las distribuciones de tamaño de poro de adsorción de los nanotubos de trititanato de hidrógeno, donde en ambos materiales se presenta una distribución bimodal. En el soporte NT (3) se observa un primer máximo centrado en 30 Å y en el soporte NT (5) éste máximo se encuentra alrededor de 50 Å y con mayor amplitud. Estos valores corresponden al diámetro interno de los nanotubos de trititanato de hidrógeno. El segundo pico para el material NT (3) se encuentra centrado alrededor de los 440 Å y para el material NT (5) se encuentra centrado en los 700 Å, donde esta distribución corresponde al espacio entre los aglomerados de los nanotubos que conforman el material.

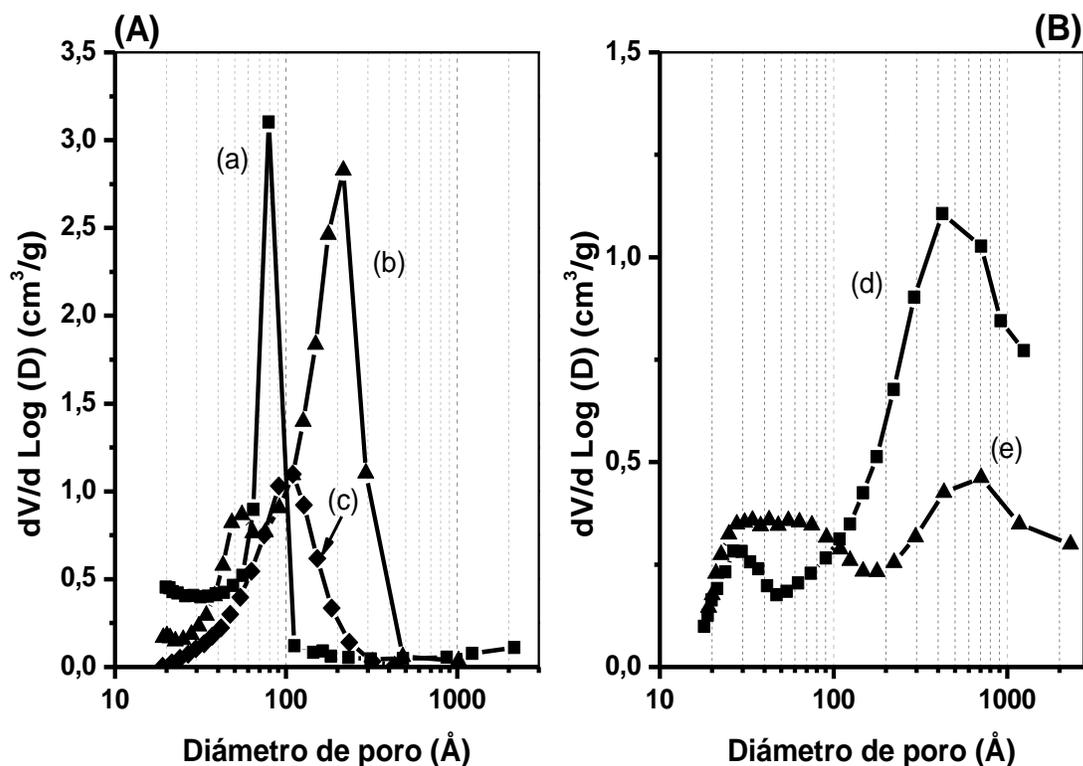


Figura 6.3. Distribuciones de tamaño de poro de adsorción para los soportes individuales: (A): (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16 y (c) γ -Al₂O₃ (B): (d) NT (3) y (e) NT (5).

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados (S_{BET} , S_{μ} , V_P y D_P) se muestran en la Tabla 6.2. En general, los materiales de la familia SBA que contienen TiO_2 poseen los valores más altos de propiedades texturales (área superficial específica y volumen total de poro) en comparación con el material de referencia de $\gamma-Al_2O_3$.

El área superficial específica y el área de microporos de los materiales SBA-15 y SBA-16 disminuyeron al injertar el TiO_2 , esto indica que algunos poros deben estar bloqueados. El material SBA-15 disminuyó un 24 % del área superficial específica y un 42 % del área de microporo, recordando que a este material se le injertó un 16 % de TiO_2 . Para el material SBA-16, el área superficial específica disminuyó un 30 % y el área de microporo disminuyó un 73 %. Este material entre los materiales de la familia SBA sintetizados, fue el que más disminuyó sus propiedades texturales, a este material se le injertó un 14 % de TiO_2 . Los materiales nanotubulares de trititanato de hidrógeno mostraron un área superficial específica ligeramente superior al soporte de referencia de $\gamma-Al_2O_3$ (238-258 m^2/g).

Tabla 6.2. Características texturales de los soportes individuales sintetizados.

Material	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_{ads} (Å)	D_{des} (Å)
SBA-15	837	168	1.00	74	55
Ti-SBA-15	636	98	0.83	78	57
SBA-16	745	234	1.41	54	156
Ti-SBA-16	521	62	1.43	53; 220	50; 150
NT (3)	238	-----	0.79	30; 440	29; 260
NT (5)	258	-----	0.49	50; 700	45; 294
$\gamma-Al_2O_3$	216	-----	0.52	109	73

S_{BET} .-área superficial específica calculada por el método BET.

S_{μ} .-área de microporos estimada usando la correlación de t-Harkins y Jura (método t-plot).

V_P .- volumen total de poro.

D_{ads} .- diámetro de mesoporos correspondiente al máximo de la distribución calculada a partir de la isoterma de adsorción por el método BJH.

D_{des} .- diámetro de mesoporos correspondiente al máximo de la distribución calculada a partir de la isoterma de desorción por el método BJH.

Difracción de rayos X de ángulos bajos (s.a. XRD)

Los materiales Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16 se caracterizaron por difracción de rayos X de ángulos bajos para verificar el arreglo ordenado de poros en dos o tres dimensiones. Los difractogramas de rayos X de ángulos bajos se muestran en la Figura 6.4. En el soporte Ti-SBA-15 se detectaron tres reflexiones bien definidas; el pico más intenso se encuentra alrededor de $1^\circ (2\theta)$ y dos señales menos intensas en $1.7^\circ (2\theta)$ y $1.9^\circ (2\theta)$. Estos picos son asignados a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), y están asociadas con la simetría hexagonal $p6mm$ de los materiales de SBA-15 [8,101]. Con esta información, se calculó el parámetro de celda (a_0) obteniendo un valor de 105 \AA , confirmando que la estructura medida tiene una simetría $p6mm$. El patrón de difracción del material de Ti-SBA-16, que es un material en tres dimensiones (3D) con arreglo cubico de poros, muestra una reflexión intensa alrededor de $0.9^\circ(2\theta)$ y dos pequeños hombros alrededor de $1.2^\circ (2\theta)$ y $1.5^\circ (2\theta)$. Estas reflexiones corresponden a los planos (1 1 0), (2 0 0) y (2 1 1) característicos de una estructura cúbica $Im\bar{3}m$. Este material presentó un valor de parámetro de celda (a_0) de 144 \AA . Los materiales de los nanotubos de titanato NT (3) y NT (5) son materiales nanoestructurados en una dimensión (1D), por lo que no presentan reflexiones en la región de la difracción de rayos X de ángulos bajos.

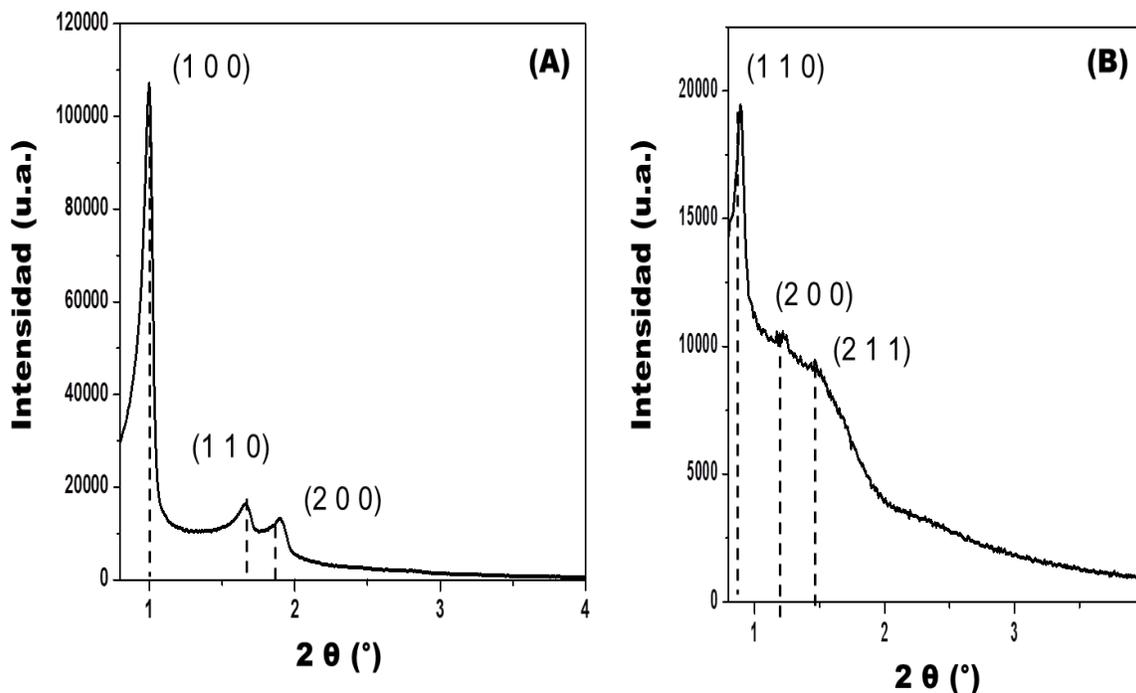
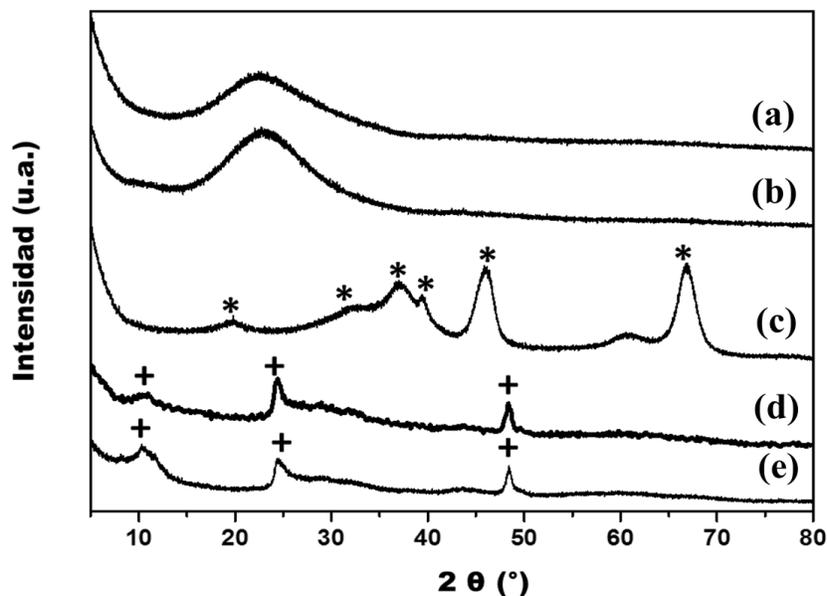


Figura 6.4. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos; (A) Ti-SBA-15 y (b) Ti-SBA-16.

Difracción de rayos X de polvos (XRD)

Para determinar las fases cristalinas de los soportes sintetizados, estos se caracterizaron por difracción de rayos X de polvos. Los difractogramas de rayos X se muestran en la Figura 6.5. En los difractogramas correspondientes a los materiales Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16 no se observan fases cristalinas, solo presenta una banda ancha entre 15 y 36 ° (2θ), que corresponde a la sílice amorfa de los soportes SBA-15 y SBA-16. Por el contrario, en los otros tres difractogramas, se identifican algunas reflexiones indicando la presencia de fases cristalinas. El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta la fase cristalina característica de este material (tarjeta JCPDS 29-63). Los materiales correspondientes a los nanotubos de trititanato NT (3) y NT (5), presentan tres señales principales localizadas en 11.2, 24.4 y 48.4 ° (2θ), típicas de capas monoclinicas de la fase de trititanato de hidrógeno ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, tarjeta JCPDS 41-192) que forman paredes nanotubulares, y pueden estar indexados a los planos cristalinos (2 00), (1 1 0) y (0 2 0), respectivamente. La señal en 11.2 ° (2θ) es atribuida a la distancia entre las capas de trititanato de hidrógeno, la cual es igual a 8.0 Å. La amplitud de todas las señales de difracción observadas de los materiales de NT(3) y NT (5) indica la pobre naturaleza cristalina de los nanotubos, lo cual concuerda con lo reportado para materiales similares [90,108].



* $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: N° de tarjeta JCPDS 29-0063

+ $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: N° de tarjeta JCPDS 41-192

Figura 6.5. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los soportes individuales; (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) NT (3) y (e) NT (5).

Espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible (DRS)

Los soportes sintetizados fueron analizados por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), para obtener información de la coordinación y dispersión de las especies de TiO_2 presentes en los materiales. En la Figura 6.6. se muestran los espectros de reflectancia difusa de los soportes nanoestructurados con titanio y de TiO_2 de área baja usado como precursor para la síntesis de los nanotubos de trititanato. El espectro del TiO_2 muestra un máximo alrededor de los 330 nm y, un borde de absorción alrededor de los 380 nm debida a la transferencia de carga ligando metal (LMCT) entre el ligando O^{2-} y el ion titanio (IV).

La posición del borde de absorción indica que el precursor TiO_2 tiene una energía de borde (E_g) de 3.3 eV, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura para la TiO_2 anatasa [109]. Los nanotubos de trititanato de hidrógeno NT (3) y NT (5) presentan un máximo de banda alrededor de los 300 nm con un borde de absorción localizado en 365 nm y 360 nm para NT (3) y NT (5) respectivamente, esto indica un incremento en la energía de borde a 3.4 y 3.5 eV de estos materiales con respecto al valor de la energía de borde del TiO_2 anatasa (Tabla 6.3.).

Las diferencias en las propiedades electrónicas del precursor de TiO_2 anatasa y los nanotubos de trititanato de hidrógeno, pueden ser atribuidas a la transformación del precursor de TiO_2 anatasa en formas nanotubulares de trititanatos prótonicos [89,109]. Para los materiales mesoestructurados de sílice con titanio Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16 se observó un desplazamiento “blue shift”; donde se localizó el máximo de banda en 230 nm y un borde de absorción en 320 y 300 nm, respectivamente.

Las especies de TiO_2 injertadas químicamente en materiales tipo SBA, presentaron mayores valores de E_g (3.9 eV para el Ti-SBA-15 y 4.1 eV para el Ti-SBA-16 (Tabla 6.3.). En la literatura, la banda que está ubicada en 230 nm es asignada a transiciones LMCT que involucran a átomos de Ti en coordinación tetraédrica [110]. En el espectro correspondiente al Ti-SBA-15 se observa una absorción en los 250 nm, indicando la presencia de especies aisladas o parcialmente polimerizadas de titanio en coordinación octaédrica (aglomerados de Ti-O-Ti) [73,110].

Las caracterizaciones de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) revelaron las diferencias en las características de las especies de titanio en los soportes sintetizados. Para los materiales NT (3) y NT (5), las especies de titanio presentes en estos soportes son especies nanométricas de titanio, mientras que para los materiales Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16, se encontraron especies aisladas de TiO_2 .

Tabla 6.3. Energía de borde calculadas para los soportes sintetizados.

Soporte	E_g (eV)
Ti-SBA-15	3.9
Ti-SBA-16	4.1
NT (3)	3.4
NT (5)	3.5
TiO ₂	3.3

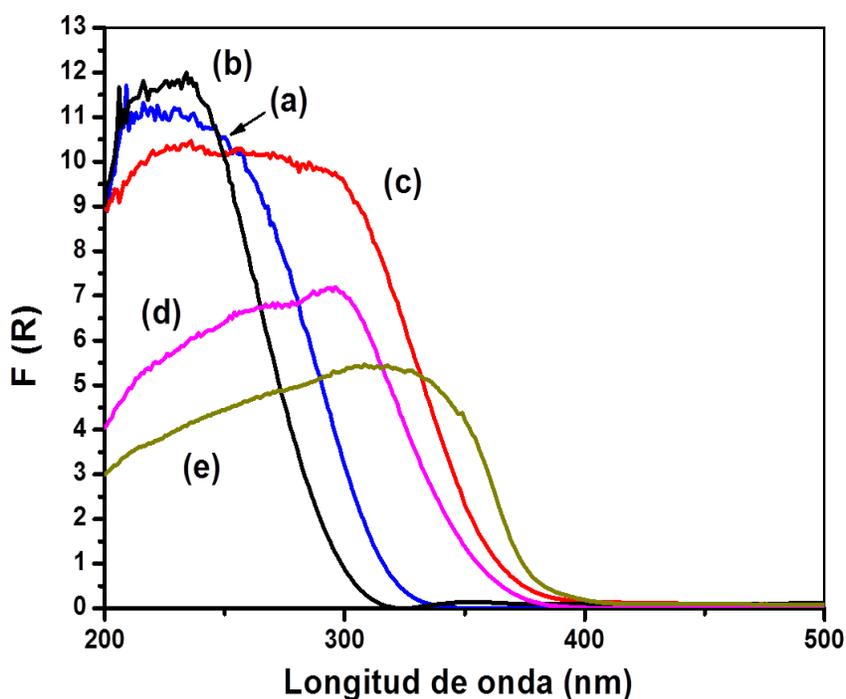


Figura 6.6. Espectros de reflectancia difusa de los soportes; (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) NT (3), (d) NT (5) y (e) TiO₂.

Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA)

Los soportes sintetizados se caracterizaron por desorción de amoníaco a temperatura programada para cuantificar la cantidad de sitios ácidos y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.7. y en la Tabla 6.4. El material SBA-15 es el que presenta la menor cantidad de sitios ácidos totales de todos los soportes. Cuando se realizó el injertado químico de titanio en el material SBA-15, la cantidad de sitios ácidos totales se incrementó, en especial la de los sitios ácidos débiles y medios.

Un comportamiento similar se observó para el material de SBA-16, donde la mayor parte de los sitios ácidos son débiles y medios. Las especies de titania presentes en estos materiales son muy similares (especies octaédricas y tetraédricas) como se observó en DRS, así, la cantidad de sitios ácidos representa la diferencia entre estos dos materiales, debida al porcentaje de TiO_2 injertado en cada material (16 % en peso para el Ti-SBA-15 y 14 % para el Ti-SBA-16).

En los materiales nanotubulares de trititanato de hidrógeno NT (3) y NT (5), la cantidad de sitios ácidos totales fue el doble en comparación con los materiales tipo SBA modificados con titania. En estos materiales, predominan los sitios ácidos de fuerza media con una notable cantidad de sitios ácidos fuertes y débiles. Estas características ácidas pueden deberse a la presencia de las especies nanoestructuradas de trititanato de hidrógeno que conforman este tipo de materiales, pero, la acidez es menor a la del material de referencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que presenta la mayor cantidad de sitios ácidos totales, con una mayor cantidad de sitios ácidos medios y fuertes.

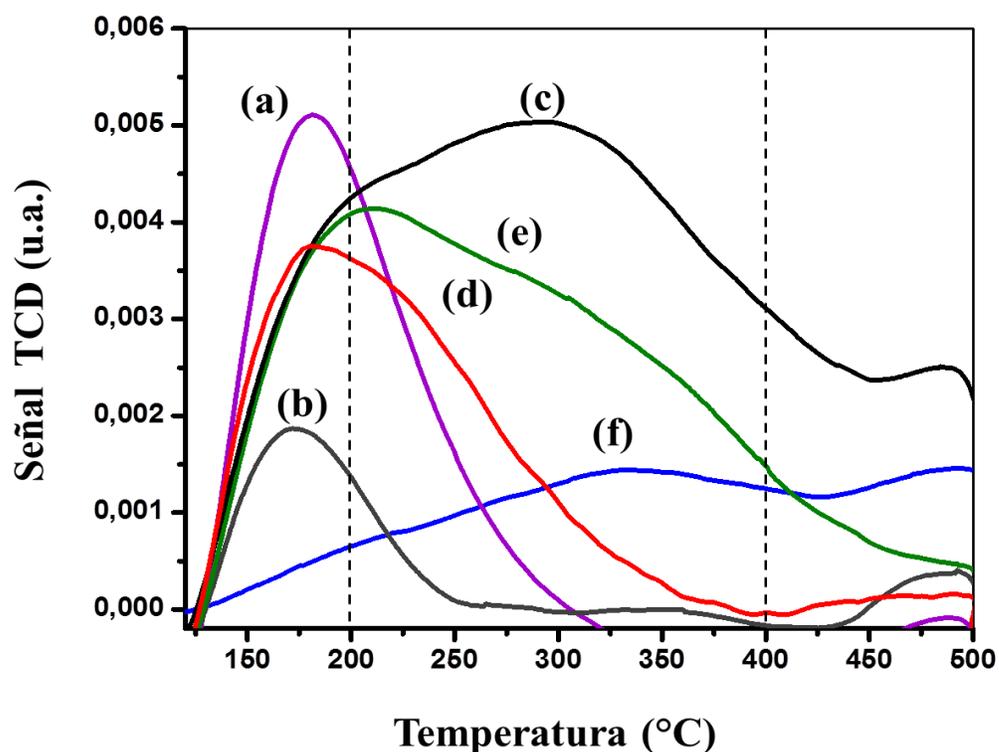


Figura 6.7. Perfiles de TPD de amoníaco de los soportes; (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) NT(3), (e) NT(5) y (f) SBA-15.

Tabla 6.4. Análisis cuantitativo de los resultados de TPDA obtenidos para los soportes.

Soporte	Cantidad de sitios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)			
	Total	Débiles (120-200 °C)	Medios (200-400 °C)	Fuertes (400-500 °C)
SBA-15	188	13	99	76
Ti-SBA-15	336	161	147	28
Ti-SBA-16	204	88	63	53
NT (3)	512	129	280	103
NT (5)	533	109	314	110
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	728	100	381	247

Catalizadores

Fisiorción de N_2

La impregnación de las especies metálicas de Mo y Ni en los materiales nanoestructurados que contienen Ti (Ti-SBA-15, Ti-SBA-16, NT (3) y NT (5)) no produjo cambios significativos en la forma característica de las isothermas correspondientes a estos materiales, ni tampoco en las distribuciones de tamaño de poro de adsorción (Figura 6.8.).

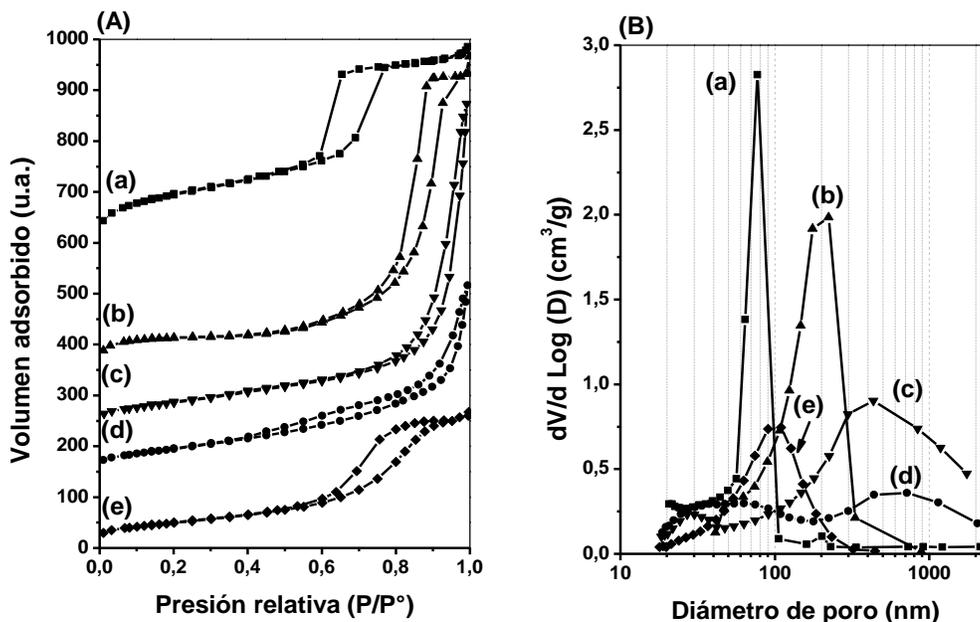


Figura 6.8. (A) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y (B) distribución de tamaño de poro de adsorción de los catalizadores de NiMo soportados en: (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16 (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (B): (d) NT (3) y (e) NT (5).

En la Tabla 6.5 se muestran las características texturales (S_{BET} , V_P , D_{ads} y D_{des}) de los catalizadores, donde se aprecia que después de la deposición de los metales sobre los soportes, las áreas superficiales específicas y los volúmenes de poros disminuyen en comparación de sus respectivos soportes (Tabla 6.2). Para los catalizadores de NiMo soportados en los materiales Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16, esta disminución fue más notable que en los demás materiales, con un 32 y 44 %, respectivamente (Tablas 6.2 y 6.5). Este decremento se puede deber a la deposición de las especies metálicas dentro de los mesoporos de los soportes de SBA. Este decremento es mucho más grande que el decremento por el aumento de densidad de la muestra (alrededor de un 18 %) por el método de impregnación incipiente utilizado en la preparación de los catalizadores. Algunos aglomerados de los óxidos de Ni y Mo depositados, pueden alojarse dentro de los poros bloqueando algunos de los canales de los mesoporos del material.

Con los catalizadores soportados en los materiales de NT (3) y NT (5), la disminución no fue tan notable, un 12 y un 19 %, respectivamente, en comparación con las características texturales de sus correspondientes soportes (Tabla 6.5.).

Tabla 6.5. Características texturales de los catalizadores de NiMo sintetizados.

Catalizador	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)	D_{ads} (Å)	D_{des} (Å)
NiMo/Ti-SBA-15	435	60	0.61	76	55
NiMo/Ti-SBA-16	289	200	0.94	53; 210	155
NiMo/NT (3)	209	-----	0.72	30; 430	29; 247
NiMo/NT (5)	207	-----	0.40	50; 640	44; 293
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	178	-----	0.40	100	72

S_{BET} .-área superficial específica calculada por el método BET.

S_{μ} .-área de microporos estimada usando la correlación de t-Harkins y Jura (método t-plot).

V_P .- volumen total de poro.

D_{ads} .- diámetro de mesoporos correspondiente al máximo de la distribución calculada a partir de la isoterma de adsorción por el método BJH.

D_{des} . diámetro de mesoporos correspondiente al máximo de la distribución calculadaa partir de la isoterma de desorción por el método BJH.

Reducción a temperatura programada (TPR)

Los resultados de la caracterización de reducción a temperatura programada (TPR) se muestran en la Figura 6.9.

Los perfiles de reducción de los catalizadores (número de picos de reducción, la posición y la intensidad) dependen en gran medida del soporte utilizado. En el catalizador de referencia NiMo/ γ -Al₂O₃ se observan tres picos de reducción en 378, 463 y 774 °C. De acuerdo con la literatura [111,112], el consumo de hidrógeno a bajas temperaturas (300-500 °C) puede ser atribuido a la primera etapa de reducción (de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺) de las especies de Mo octaédrico (Mo (Oh)) de diferentes grados de aglomeración.

Un incremento en el grado de aglomeración de las especies de Mo octaédricas va acompañado con un incremento en la temperatura de reducción. Adicionalmente, la señal de reducción que aparece con un máximo en 463°C, se puede atribuir a la reducción de las especies de NiMoO₄ (su principal pico de reducción se localiza en 475°C [113]). La formación de estas especies se podía esperar en el catalizador soportado en alúmina, ya que se favorecen debido al método de preparación por co-impregnación de las especies precursoras de Ni y Mo (Heptamolibdato de amonio y el nitrato de níquel), lo que lleva a la formación en la solución de impregnación de una sal de Anderson tipo heteropolimolibdato ((NH₄)₄[Ni(OH)₆Mo₆O₁₈]·4H₂O)[114], la cual precipita sobre la superficie del soporte y con la calcinación resulta con la formación de las fases de NiMoO₄ y MoO₃.

El consumo de hidrógeno a temperaturas altas (500-700 °C), se puede atribuir a la segunda etapa de reducción de las especies de Mo octaédrico (de Mo⁴⁺ a Mo⁰) y la primera etapa de reducción de los pequeños aglomerados de MoO₃. Finalmente, la señal observada en el intervalo de 700 a 1000 °C corresponde a la primera etapa de reducción de las especies de Mo tetraédricas (Mo (Td)), las cuales están en fuerte interacción con el soporte. En el perfil de reducción del catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃, se observa la reducción de ambas especies de Mo, pero con una considerable contribución de las especies de Mo (Td).

Los perfiles de reducción de los catalizadores de NiMo soportados sobre los nanotubos de trititanato de hidrógeno (NT (3) y NT (5)) presentan tres picos de reducción. La primera señal tiene un máximo de 417 y 419 °C, respectivamente, un segundo pico a mayor temperatura en 466 °C para el catalizador de NiMo soportado en NT (5) y en 494 °C para el catalizador de NiMo soportado en NT (3); estas señales se deben a la primera etapa de reducción de las especies de Mo⁶⁺ en coordinación octaédrica. La tercera señal tiene un máximo de 721 °C para el catalizador soportado en NT (5) y para el catalizador soportado en NT (3) la señal tiene un máximo en 772 °C. Estas señales se atribuyen a la reducción de las especies oxidadas de Mo (Td).

Los catalizadores de NiMo soportados en los materiales tipo SBA presentan el primer pico de reducción alrededor de los 430 °C con un hombro en los 500 °C y, presenta poco consumo de hidrógeno en el intervalo de alta temperatura de 600 a 1000 °C. En estos materiales se presentó principalmente la reducción de especies de Mo en coordinación octaédrica.

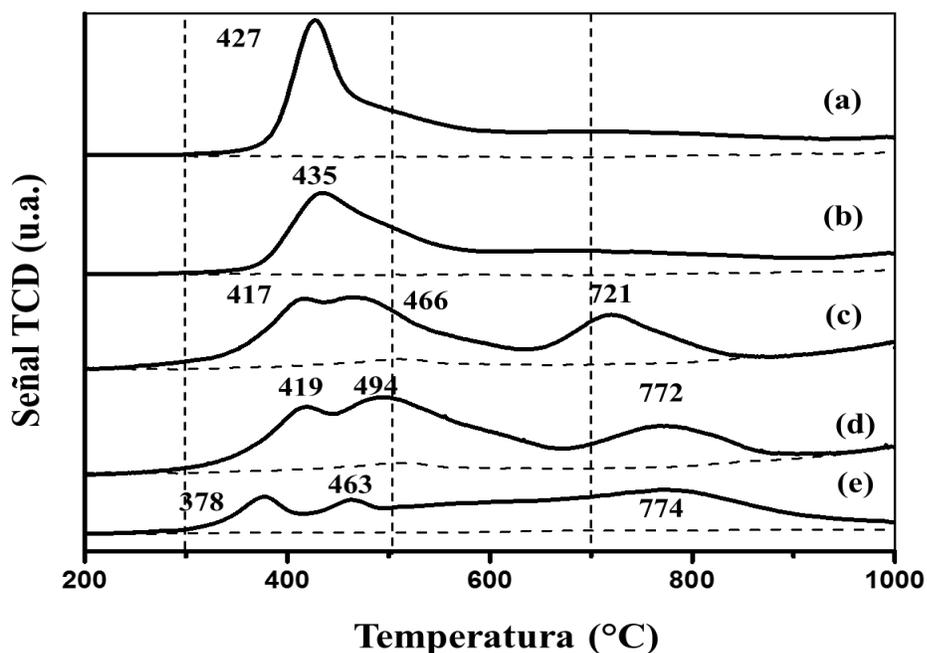
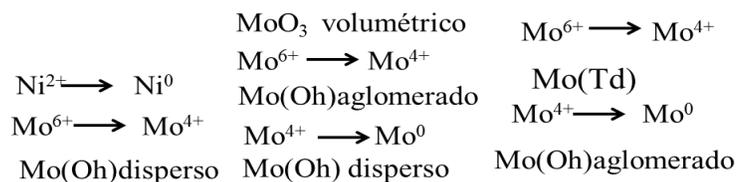
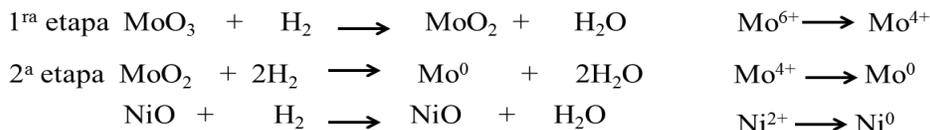


Figura 6.9. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores de NiMo soportados sobre los diferentes materiales;(a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) NT (5), (d) NT (3) y (e) γ -Al₂O₃. Los perfiles de los correspondientes soportes se muestran como las líneas punteadas debajo de los perfiles de los catalizadores.

Como información adicional, en la Tabla 6.6. se muestran los valores de la cantidad de hidrogeno consumido para reducir las especies de óxidos metálicos de Ni y Mo presentes en los catalizadores.

Esta información permite caracterizar en mayor detalle los procesos de reducción de diferentes tipos de especies de Mo^{6+} presentes en los catalizadores y el grado de su reducción. También se puede relacionar la cantidad de especies de Mo^{6+} reducibles a temperaturas bajas (menores de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) con la fracción de Mo^{6+} que se va a sulfurar durante el proceso de activación del catalizador ($\text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MoS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$). Con la finalidad de cuantificar la cantidad de especies metálicas que se pueden reducir a bajas y altas temperaturas, se determinó el consumo de H_2 en dos intervalos de temperatura ($200\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $600\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). El catalizador de NiMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta un grado de reducción (α_R) con un valor muy similar a los obtenidos con los catalizadores de NiMo soportados en los materiales tipo SBA ($\alpha_R \sim 0.8$). Sin embargo, para los catalizadores soportados en los materiales tipo SBA, se presenta un mayor consumo de hidrógeno en el intervalo de 200 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ que para el catalizador de referencia de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que presenta un mayor consumo de hidrógeno en el intervalo de 600 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto indica que cuando las especies metálicas de Ni y Mo son soportadas en un material tipo SBA, se reducen a menor temperatura en comparación a cuando se soportan sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los catalizadores de NiMo soportados sobre los nanotubos de trititanato de hidrógeno, NT (3) y NT (5) presentaron el grado de reducción más alto en comparación con los demás catalizadores: 0.96 para el catalizador NiMo/NT (3) y 0.94 para el catalizador de NiMo/NT (5). Estos catalizadores presentan una alta proporción de especies que se reducen en el intervalo de temperaturas bajas. Estos resultados indican que para los catalizadores de NiMo soportados sobre los nanotubos de trititanato de hidrógeno existe una alta proporción de Mo octaédrico disperso, el cual se reduce a bajas temperaturas.

Tabla 6.6. Consumo de hidrógeno y grado de reducción de los catalizadores de NiMo.

Catalizador	Consumo de hidrógeno (mmol/g)			α_R^*
	200-600°C	600-1000°C	Total	
NiMo/Ti-SBA-15	1.51	0.80	2.31	0.80
NiMo/Ti-SBA-16	1.48	0.97	2.45	0.84
NiMo/ NT(3)	1.66	1.11	2.77	0.96
NiMo/ NT(5)	1.78	0.96	2.74	0.94
NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.98	1.29	2.27	0.78

* α_R grado de reducción de las especies de óxido de Mo y Ni determinadas del consumo total de H_2 de cada muestra y el correspondiente valor del consumo de hidrógeno teórico de la reducción completa de estas especies. (2.90 mmol/g)

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Los catalizadores de NiMo sulfurados fueron caracterizados por HRTEM para poder obtener información sobre la morfología de los cristales de sulfuro de molibdeno (MoS_2). Las micrografías de HRTEM de los catalizadores sulfurados de NiMo soportados en los materiales nanoestructurados que contienen titania se muestran en la Figura 6.10. La distancia interplanar entre las pilas de los cristalitas de MoS_2 es de 0.61 nm, lo cual fue observado en las micrografías de los catalizadores sulfurados. La morfología de los catalizadores soportados sobre los materiales de Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16 son muy parecidas, con un apilamiento de 2 a 4 pilas y una longitud entre 2 y 8 nm. Con respecto, a los catalizadores soportados sobre los nanotubos de trititanato de hidrógeno, estos presentaron un apilamiento de 1 a 2 pilas, con una longitud menor a 6 nm.

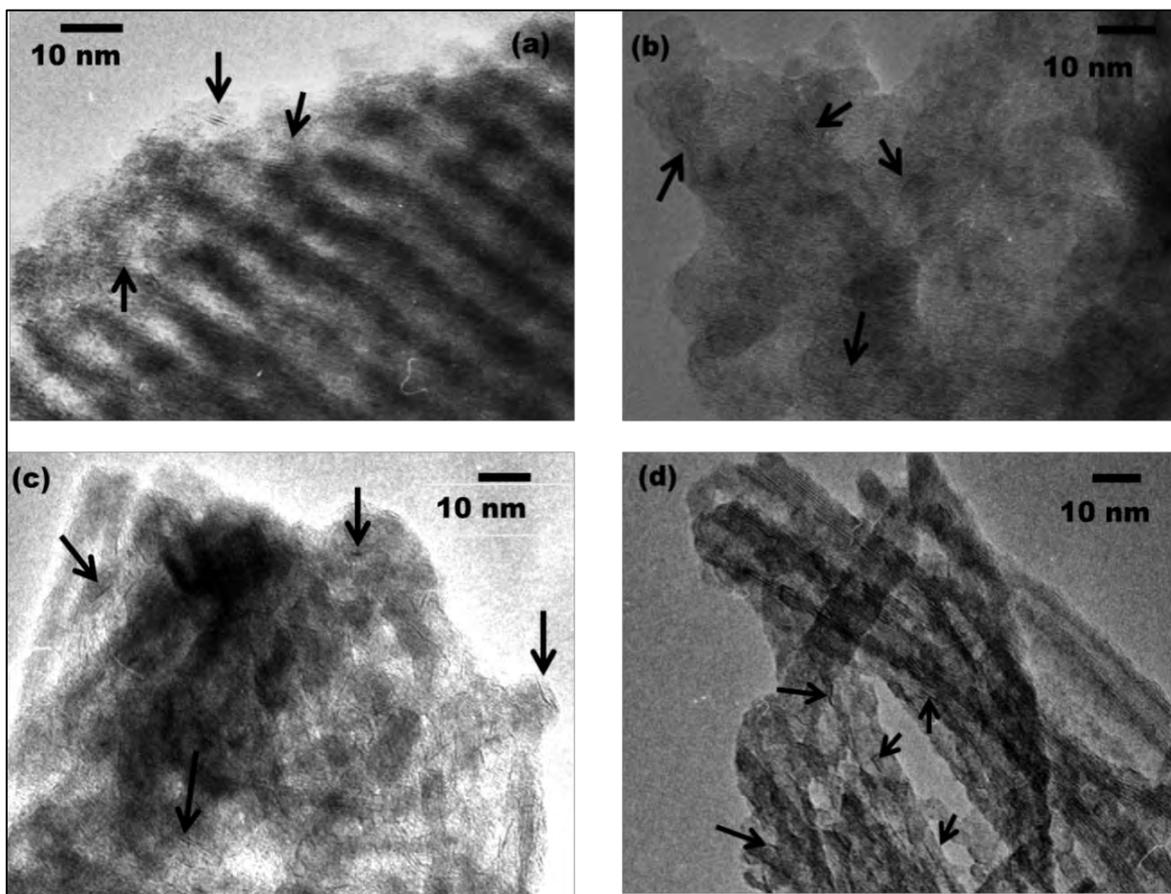


Figura 6.10. Micrografías de los catalizadores sulfurados: (a) NiMo/Ti-SBA-15, (b) NiMo/Ti-SBA-16, (c) NiMo/NT (3) y (d) NiMo/NT (5).

Las distribuciones de tamaño y apilamiento de los cristales de MoS_2 obtenidos de las micrografías de los catalizadores sulfurados de NiMo se muestran en la Figura 6.11.

Aquí, se puede apreciar cómo cambia la morfología de los cristales de MoS₂ (longitud y apilamiento), dependiendo del soporte utilizado. Para los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales de Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16, se observa el predominio de cristales de 2 pilas; también para el caso del catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃ se observa un predominio de sulfuros de 2 pilas, pero, este catalizador presentó además sulfuros con un intervalo más amplio de apilamiento, que fue hasta de 6 pilas, a diferencia de los catalizadores soportados sobre el Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16 que presentaron sulfuros de 1 a 4 pilas. Por lo tanto, la modificación de los soportes de SBA con Ti mejoró la dispersión de los cristales de MoS₂, comparado con los cristales de MoS₂ soportados en SBA-15 sin titanio [70]. Los materiales de Ti-SBA presentaron cristales, en su mayor parte, con una longitud entre 2 y 4 nm. En el caso de los catalizadores soportados en los nanotubos de trititanato, se obtuvieron cristales de MoS₂, en su mayor parte, de 1 pila y con una longitud de 2 a 4 nm.

Por lo tanto, con los catalizadores soportados en los materiales nanoestructurados que contenían titanio, se obtuvo una mejor dispersión de la fase activa en los catalizadores sulfurados que en el catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃.

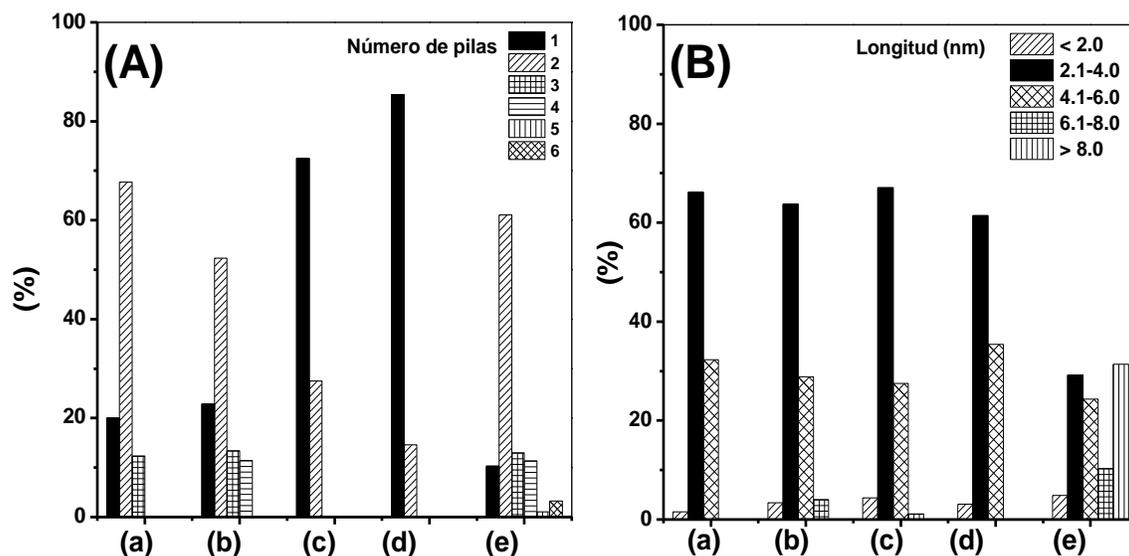


Figura 6.11. Distribuciones de longitud (B) y apilamiento (A) de los cristales de MoS₂ en los catalizadores sulfurados de NiMo soportados en: (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) NT (3), (d) NT (5) y (e) γ -Al₂O₃.

Estos resultados se confirman con los valores de la longitud promedio (L) y el apilamiento promedio (N) de los cristales de MoS₂, los cuales se muestran en la Tabla 6.7. Estos valores se emplearon en las ecuaciones reportadas en la literatura [74,115] con las que se puede calcular la fracción promedio de átomos de Mo en la superficie del borde del cristal de MoS₂ (f_{Mo}), asumiendo que los cristales de MoS₂ están presentes como hexágonos perfectos.

Esta fracción puede ser indicativo de la cantidad de especies de Mo sulfurado localizado sobre la superficie catalíticamente activa de los cristales de MoS₂ [106]. Los valores de f_{Mo} para los catalizadores de NiMo soportados en los materiales tipo SBA y en los nanotubos de trititanato de hidrógeno son muy similares (~ 0.3), y corresponden al doble del valor obtenido con el catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃ ($f_{Mo}=0.15$).

Aunque existe una diferencia entre la longitud y el apilamiento en los catalizadores soportados en los materiales nanoestructurados que contienen titanía, estos poseen una cantidad muy similar de sitios catalíticamente activos, disponibles para que las moléculas de los dibenzotiofenos reaccionen.

Tabla 6.7. Longitud y apilamiento promedio de los cristales de MoS₂ de los catalizadores de NiMo sulfurados y la fracción estimada de átomos de Mo sobre la superficie de los cristales de MoS₂.

Catalizador	L (Å)	N	f_{Mo}
NiMo/Ti-SBA-15	36	1.9	0.32
NiMo/Ti-SBA-16	36	2.1	0.32
NiMo/NT (3)	35	1.3	0.33
NiMo/NT (5)	35	1.2	0.33
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	80	2.4	0.15

6.2. Evaluación de la actividad catalítica

En el presente trabajo, la actividad catalítica de los catalizadores de NiMo fue evaluada en la hidrodesulfuración (HDS) simultánea de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En la figura 6.13 se muestran las conversiones de DBT y 4,6-DMDBT obtenidas para esta serie de catalizadores en los diferentes tiempos de reacción.

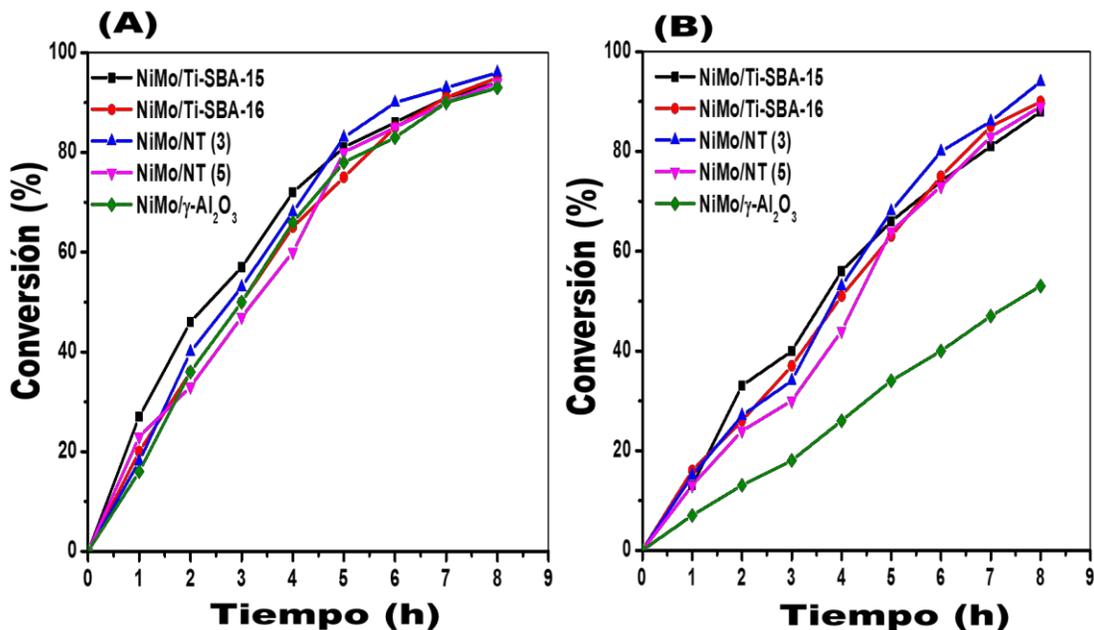


Figura 6.12. Conversiones de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores de NiMo soportados en diferentes materiales.

Para el caso del DBT, todos los catalizadores llegaron a una conversión alta, incluyendo el catalizador de referencia, pero los catalizadores de NiMo/Ti-SBA-15 y de NiMo/NT (3) presentaron una mayor conversión a lo largo de las 8 h de reacción con respecto a los demás catalizadores. Las conversiones obtenidas para el DBT fueron más altas que las obtenidas para el 4,6-DMDBT, esto concuerda con los resultados publicados anteriormente, donde se observó que la presencia de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 hace a la molécula de dibenzotiofeno menos reactiva y más difícil de eliminar en la HDS que los dibenzotiofenos no sustituidos [6,19].

Para el caso del 4,6-DMDBT, el catalizador de referencia NiMo/γ-Al₂O₃ dio una conversión baja, de 53 % a 8 h de tiempo de reacción. Esta conversión es común en los catalizadores soportados en γ-Al₂O₃, ya que no presentan buen desempeño al remover moléculas refractarias. Los catalizadores soportados en los materiales tipo SBA presentaron un perfil de conversión muy similar alcanzando un 88 % de conversión para el catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 y un 90% para el catalizador de NiMo/Ti-SBA-16 en 8 h de tiempo de reacción. El catalizador de NiMo/NT (3) alcanzó la conversión más alta entre esta serie de catalizadores, alcanzando una conversión de 94% de 4,6-DMDBT en 8 h.

6.3. Análisis cinético

Las gráficas de la forma lineal de la ecuación cinética de pseudo-primer, utilizadas para el cálculo de las constantes de rapidez de reacción para la HDS de DBT y de 4,6-DMDBT, se muestran en las Figuras 6.13. y 6.14. Los valores obtenidos de la pendiente que corresponden al coeficiente de rapidez de reacción de la HDS de DBT para cada uno de los catalizadores, se muestran en la Tabla 6.8. Los valores más altos fueron los obtenidos con los catalizadores de NiMo/Ti-SBA-15 y NiMo/NT (3) (2.15×10^{-5} y $2.07 \times 10^{-5} \text{ Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectivamente) en toda esta serie de catalizadores. Los otros dos catalizadores de NiMo/Ti-SBA-16 y NiMo/NT (5), presentaron los valores ligeramente menores a los obtenidos con el catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃ ($1.85 \times 10^{-5} \text{ Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).

Para el caso de las constantes de rapidez de reacción de los catalizadores de NiMo para la HDS de 4,6-DMDBT (Tabla 6.9.), todos los catalizadores de NiMo soportados en los materiales nanoestructurados con titania presentan valores significativamente más altos (1.8-2.5 veces) que el catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃.

El catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 presentó los valores más altos de las constantes de rapidez de reacción entre todos los catalizadores, tanto para la HDS de DBT como de 4,6-DMDBT (2.15×10^{-5} y $1.33 \times 10^{-5} \text{ Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectivamente). Esto se puede atribuir a la alta cantidad de las especies dispersas de Mo octaédricas las cuales se reducen fácilmente a baja temperatura (Figura 6.9.) dando como resultado especies bien dispersas de la fase activa de MoS₂ (Tabla 6.7.).

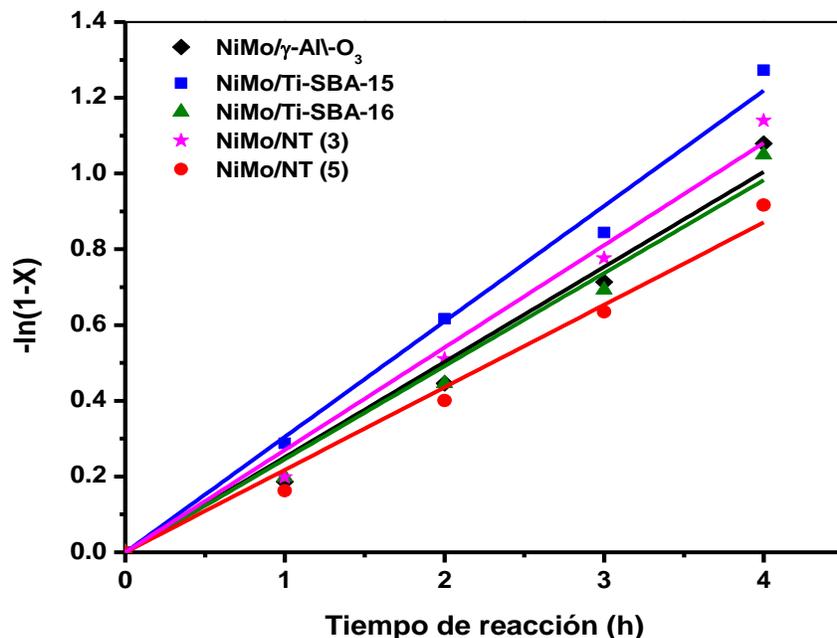


Figura 6.13. Forma lineal de la ecuación cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS de DBT.

Tabla 6.8. Constantes de rapidez de reacción en la HDS de DBT.

Catalizador	$k_{DBT} (h^{-1})$	$k_{DBT} \times 10^5 (L s^{-1} g_{cat}^{-1})$
NiMo/Ti-SBA-15	0.29	2.15
NiMo/Ti-SBA-16	0.24	1.79
NiMo/NT (3)	0.28	2.07
NiMo/NT (5)	0.22	1.61
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	0.25	1.85

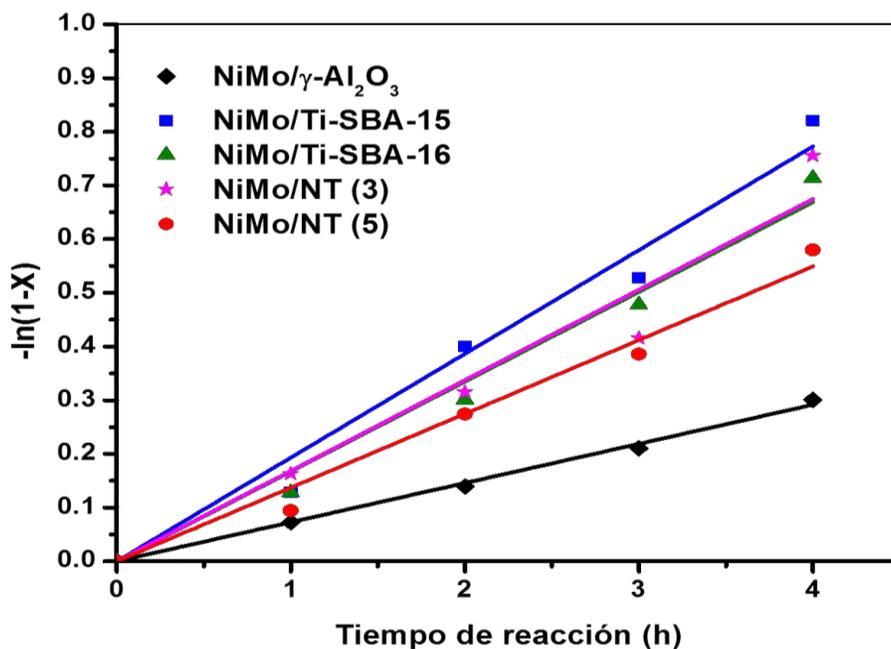


Figura 6.14. Forma lineal de la ecuación cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Tabla 6.9. Coeficientes de rapidez de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT.

Catalizador	$k_{4,6-DMDBT} (h^{-1})$	$k_{4,6-DMDBT} \times 10^5 (L s^{-1} g_{cat}^{-1})$
NiMo/Ti-SBA-15	0.18	1.33
NiMo/Ti-SBA-16	0.17	1.22
NiMo/NT (3)	0.16	1.16
NiMo/NT (5)	0.14	1.04
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	0.07	0.54

6.4. Distribución y relación de productos

Se encuentra bien documentado que la HDS de los compuestos dibenzotiofenicos ocurre por dos rutas paralelas, una conocida como desulfuración directa (DSD), donde se obtienen los correspondientes productos tipo bifenilo; mientras que la segunda ruta es la hidrogenación (HID), donde primero se hidrogena uno de los anillos aromáticos de la molécula para obtener los productos intermediarios (tetrahydro- y hexahydro-dibenzotiofenos) que posteriormente se desulfuran formando los compuestos tipo ciclohexilbenceno [28,79].

Las rutas de reacción para el DBT y el 4,6-DMDBT con sus respectivos productos se muestran en la Figura 6.15. y en la Figura 6.16., respectivamente. Los principales productos del DBT (Figura 6.15.) observados durante la reacción de HDS fueron bifenilo (BF), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), ciclohexilbenceno (CHB) y dicitclohexilo (DCH); y los productos obtenidos en HDS de 4,6-DMDBT (Figura 6.16.) fueron dimetilbifenilo (DMBF), tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMBT), hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT), metilciclohexiltolueno (MCHT) y dimetildiciclohexilo (DMDCH).

Como medida de la selectividad de los catalizadores de NiMo, se determinó una relación de los principales productos desulfurados obtenidos al 50 % de conversión del DBT o 4,6-DMDBT (CHB/BF y MCHT/DMBF). El catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ presentó una mayor proporción de bifenilo, que es el principal producto de la ruta de DSD (69.52 %) y se obtuvo un menor porcentaje de CHB, que es el principal producto de la ruta de HID (26.92 %), esto indica que este catalizador tiene una mayor habilidad hacia la ruta de DSD.

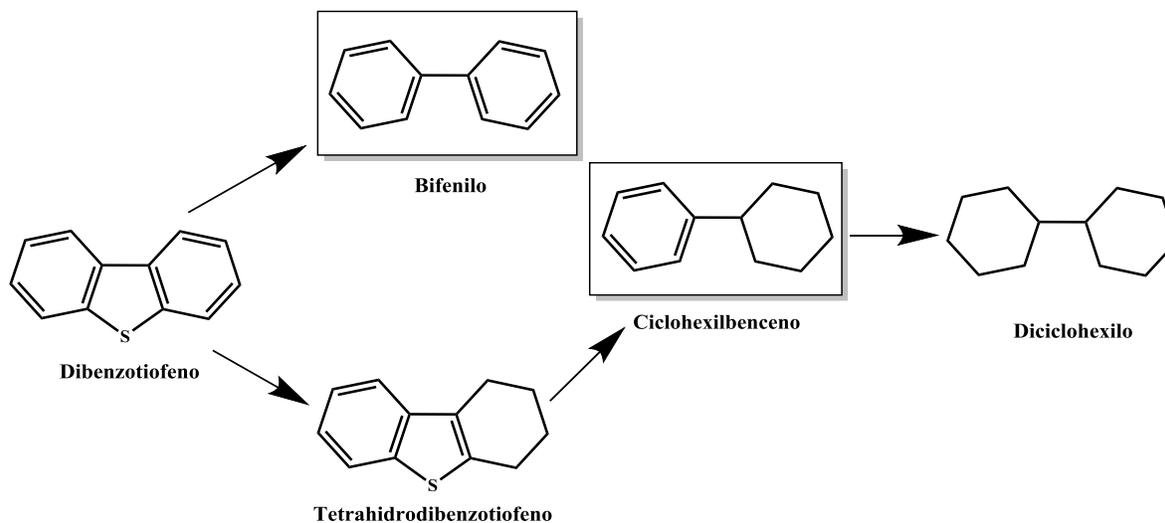


Figura 6.15. Mecanismo de reacción de la HDS de DBT.

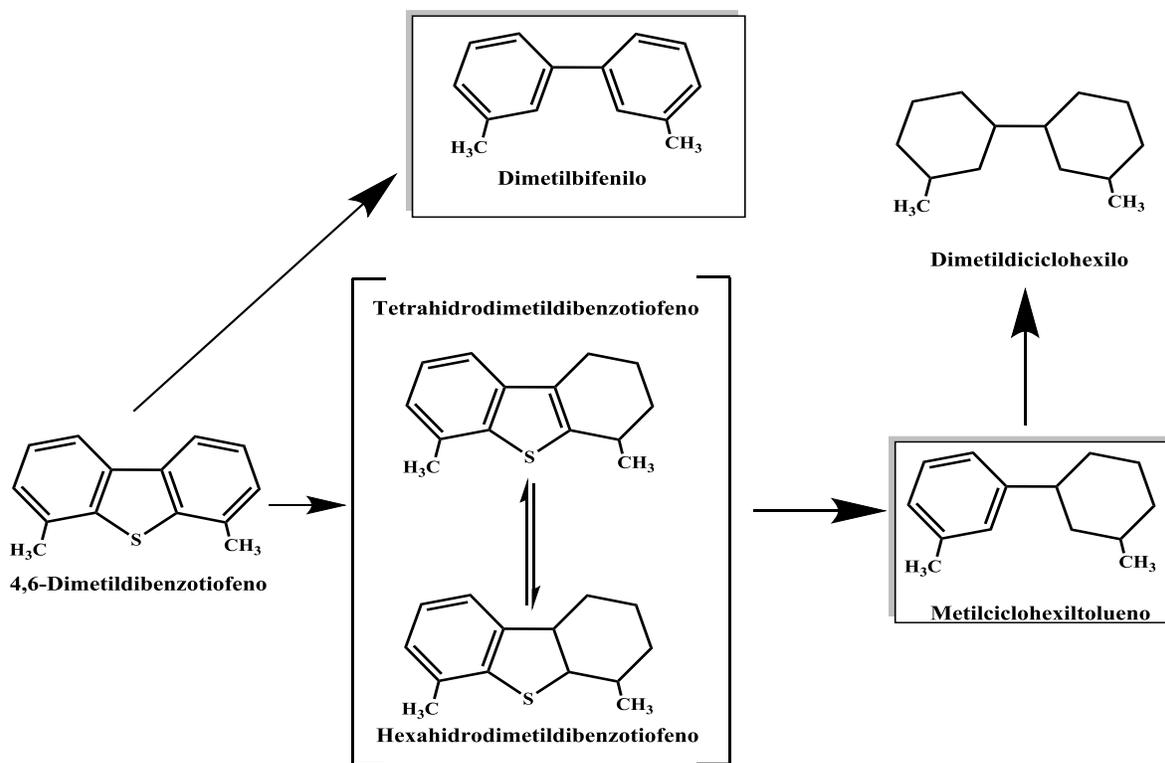


Figura 6.16 Mecanismo de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT.

En la Tabla 6.10. se muestra que cuando se utilizaron los materiales nanoestructurados que contienen titanio, esta relación de los productos desulfurados se modificó y resultó ser mayor a la unidad. Esto quiere decir que se obtuvo un mayor porcentaje de CHB, que es el principal producto desulfurado de la ruta de HID.

Esta conclusión, puede ser confirmada con las curvas del porcentaje de formación de productos (Figura 6.17.), donde se observa que para el catalizador de NiMo soportado en γ - Al_2O_3 , el BF es el principal producto obtenido de la hidrodesulfuración del DBT. Para todos los catalizadores de NiMo soportados en los materiales nanoestructurados que contienen titanio, la relación de CHB/BF fue entre 1.21 y 1.52 obtenidas al 50 % de conversión de DBT (Tabla 6.10).

Esto indica que estos catalizadores presentaron una mayor actividad hidrogenante que el catalizador de referencia NiMo/ γ - Al_2O_3 , como se puede ver también en la Figura 6.15, donde se obtuvo mayor proporción de formación del CHB de la conversión del DBT. Entre todos los catalizadores soportados en los materiales nanoestructurados, los catalizadores soportados en los nanotubos de trititanato alcanzaron el 50 % de conversión en menor tiempo. (Tabla 6.10.).

Tabla 6.10. Composición de productos obtenidos al 50% de conversión de DBT y el tiempo en que alcanzaron esa conversión con los catalizadores de NiMo soportados en los materiales nanoestructurados que contienen titania y en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Catalizador	t_{50} (h)	Productos de reacción (%)				
		BF	THDBT	CHB	DCH	CHB/BF
NiMo/Ti-SBA-15	2.7	41.90	5.10	50.78	2.22	1.22
NiMo/Ti-SBA-16	3.0	36.90	4.42	56.04	2.64	1.52
NiMo/NT (3)	2.2	40.28	5.12	52.48	2.12	1.30
NiMo/NT (5)	2.2	42.26	5.10	51.32	1.32	1.21
NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.0	69.52	2.28	26.92	1.28	0.39

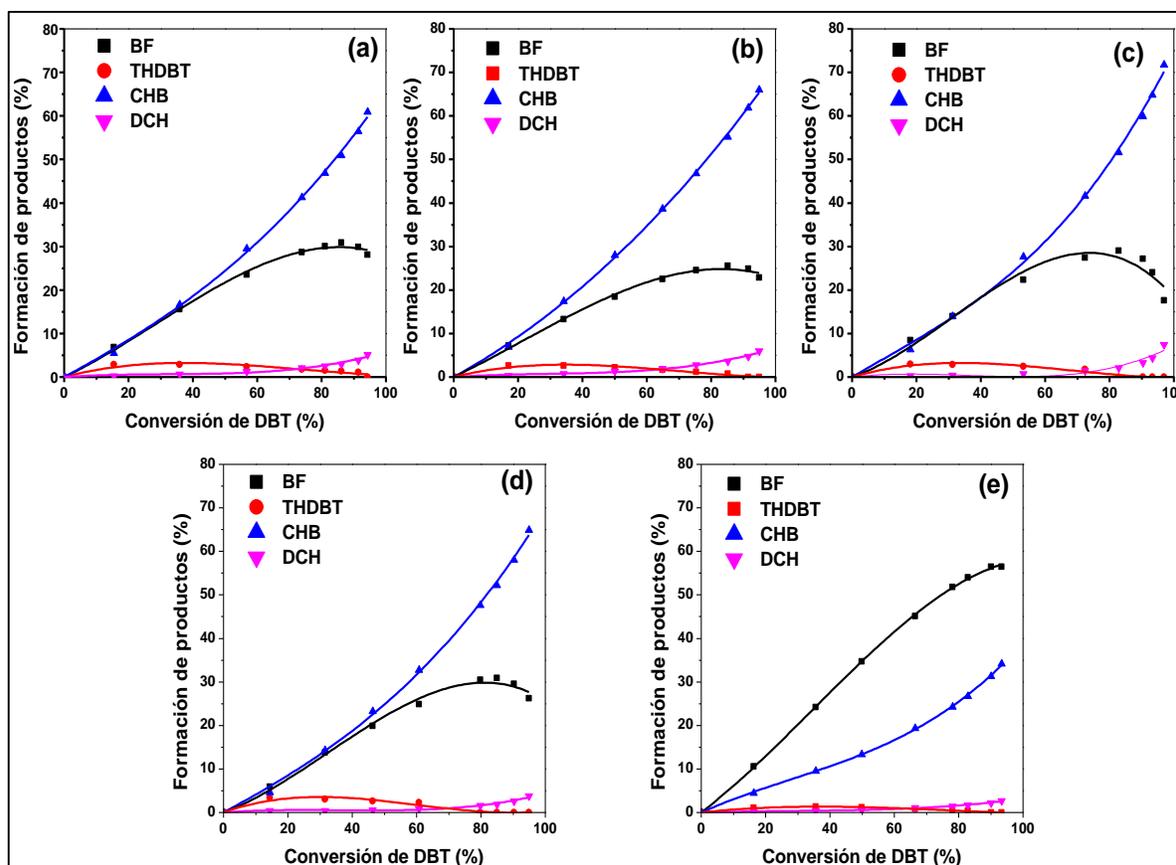


Figura 6.17. Composición de los productos obtenidos durante la HDS de DBT con los catalizadores de NiMo soportados sobre (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) NT (3), (d) NT (5) y (e) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La relación de los principales productos desulfurados obtenidos de la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT y el porcentaje de estos obtenidos al 50 % de conversión se muestran en la Tabla 6.11 y en la Figura 6.18. El metilciclohexiltolueno (MCHT) es el principal producto obtenido para todos los catalizadores probados. Para la molécula del 4,6-DMDBT, se conoce que reacciona preferentemente por la ruta de HID en la HDS, lo cual en general, es atribuido a la presencia de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 de la molécula, los cuales bloquean fuertemente la ruta de la hidrogenólisis (DSD) [19].

La habilidad hidrogenante de los catalizadores (relación MCHT/DMBF) se incrementó de la siguiente manera: NiMo/NT (3) < NiMo/NT (5) < NiMo/Ti-SBA-16 < NiMo/TiSBA-15 < NiMo/ γ Al₂O₃. En general, la diferencia más notable fue en el valor de las relaciones de MCHT/DMBF para los diferentes catalizadores. Para los catalizadores de NiMo/NT (3) y NiMo/NT (5), la cantidad de MCHT obtenida al 50 % de conversión de 4,6-DMDBT es de 3 a 4 veces más grande que la de DMBF obtenida. Bajo las mismas condiciones de reacción, para los catalizadores de NiMo soportados en Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16, como también para el catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃, se obtuvo una mayor proporción de MCHT con una menor proporción de DMBF (relación MCHT/DMBF ~8.3-9.5, Tabla 6.9).

No se encontró una clara relación entre la habilidad hidrogenante de los catalizadores (relación MCHT/DMBF) y la actividad de los catalizadores en la HDS de 4,6-DMDBT. Mientras que los catalizadores de NiMo soportados en los nanotubos de trititanato (NT (3) y NT (5)), mostraron una alta actividad catalítica con un valor bajo de la relación de MCHT/DMDBF comparado con los demás catalizadores (Figura 6.17.). Este resultado es interesante, debido a que en todos los catalizadores que poseen una habilidad hidrogenante alta, normalmente la morfología de la fase activa presenta un mayor número de pilas de MoS₂ que en el caso de los catalizadores de NiMo soportados en los materiales NT donde el apilamiento promedio fue de 1 a 2 pilas.

En general, la proporción de HID se incrementa con el nivel de apilamiento, atribuido a un menor impedimento de la absorción plana de los reactantes sobre las multicapas de los cristales de MoS₂ [106]. En la literatura se encontró que la alta actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT se obtiene normalmente con catalizadores que tienen buena dispersión de cristales pequeños (3-4 nm) de MoS₂ formados por 2 o 3 pilas [68,72,116]. Por otro lado, un decremento en el nivel de apilamiento de los cristales de MoS₂ resulta en un incremento en la selectividad de los catalizadores hacia la ruta de la DSD en la HDS, disminuyendo la actividad catalítica global en la HDS de los compuestos refractarios dibenzotiofenicos alquil-sustituídos, como el 4,6-DMDBT.

En esta primera parte del trabajo se encontró que los catalizadores de NiMo/NT (3) y NiMo/NT (5) son capaces de desulfurar eficientemente el 4,6-DMDBT, no únicamente por medio de la ruta de HID, sino también por la ruta de DSD. Este inusual comportamiento catalítico de los catalizadores de NiMo soportados sobre los nanotubos de trititanato de hidrógeno, se puede atribuir a la alta dispersión de la fase activa de MoS₂ y la particular morfología del soporte de los nanotubos de trititanato de hidrógeno. Es posible que el uso de este tipo de material y su curvatura superficial ayude a disminuir los problemas del impedimento estérico permitiendo la adsorción de las moléculas del 4,6-DMDBT sobre los sitios activos de la hidrogenólisis en los cristales de MoS₂.

Un resultado similar se reportó en la literatura, donde se realizó la hidrodesulfuración profunda con un catalizador de NiW soportado en nanovarillas unidimensionales de γ -Al₂O₃ [117]. Este catalizador mostró una alta actividad catalítica para la HDS de DBT y 4,6-DMDBT comparada con un catalizador de referencia de NiWP/ γ -Al₂O₃ (la proporción de la DSD con este catalizador fue dos veces más grande que el obtenido con el de referencia de NiWP/ γ -Al₂O₃). En ese trabajo se observó que para el catalizador de NiW soportado en las nanovarillas de 1D, se formaron cristales de la fase activa pequeños (~1.9 nm) y poco apilados (1-2 pilas), los cuales fueron capaces de desulfurar el 4,6-DMDBT por la ruta de reacción de HID y la de DSD. Con base en los cálculos teóricos, los autores supusieron que este comportamiento fue debido al hecho que los sitios Ni-W-S sobre los pequeños bloques pueden actuar como sitios de hidrógenolisis más que sitios de hidrogenación.

Tabla 6.11. Composición de productos obtenidos al 50% de conversión de 4,6-DMDBT y el tiempo en que alcanzaron esa conversión con los catalizadores de NiMo soportados en los materiales nanoestructurados que contienen titania y en la γ -Al₂O₃.

Catalizador	t ₅₀ (h)	Productos de reacción (%)					
		DMBF	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMDCH	MCHT/DMBF
NiMo/Ti-SBA-15	3.6	6.60	13.40	8.16	55.68	16.16	8.41
NiMo/Ti-SBA-16	3.9	6.74	15.26	4.74	54.60	18.66	8.09
NiMo/NT (3)	3.2	16.48	13.38	0.86	49.36	19.92	3.00
NiMo/NT (5)	3.6	12.88	18.06	4.46	47.40	17.20	3.68
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	7.5	7.10	8.74	1.26	67.30	15.60	9.47

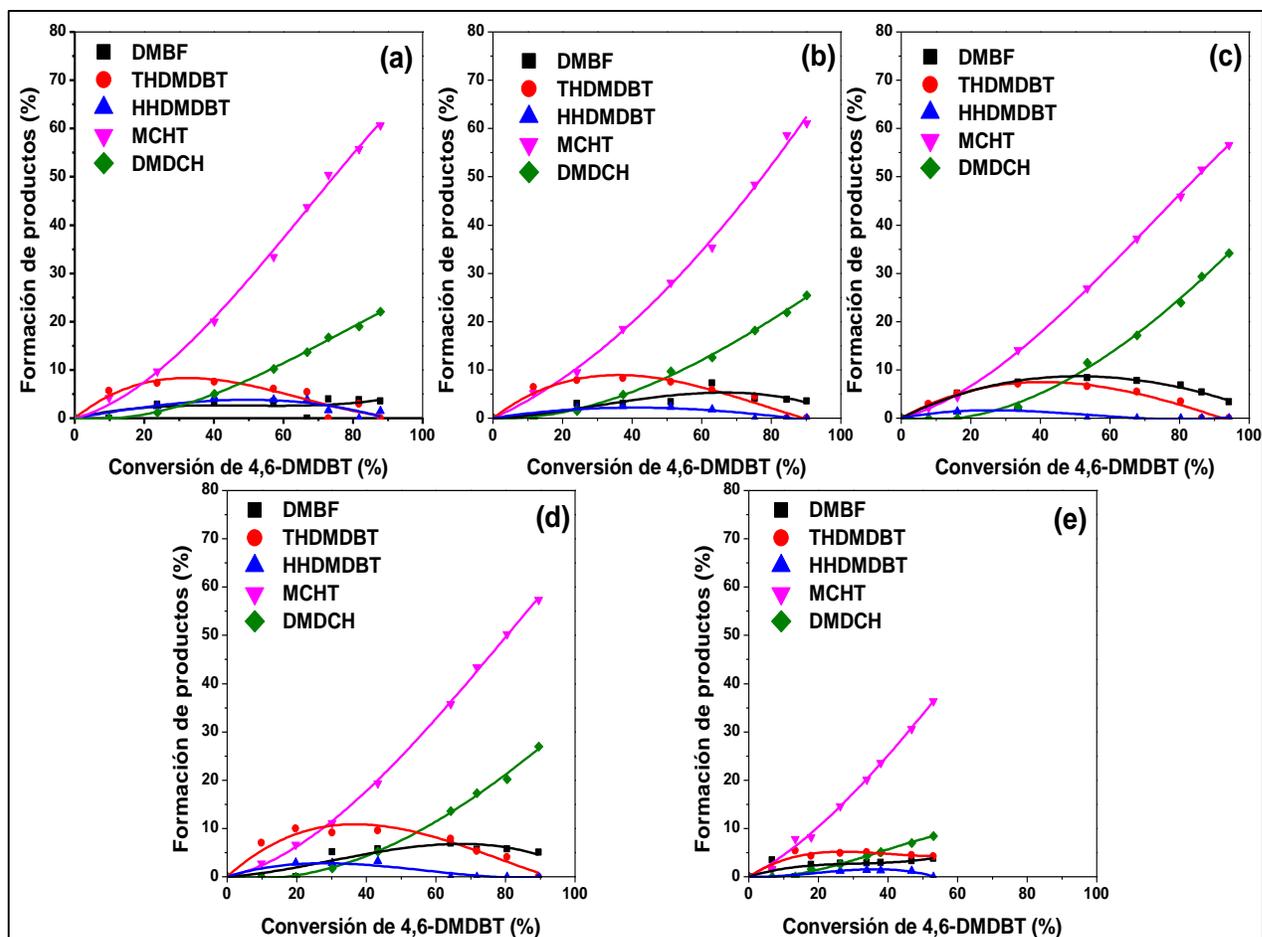


Figura 6.18. Composición de los productos obtenidos durante la HDS de 4,6-DMDBT con los catalizadores de NiMo soportados sobre (a) Ti-SBA-15, (b) Ti-SBA-16, (c) NT (3), (d) NT (5) y (e) γ -Al₂O₃.

6.5 Conclusiones

En esta sección del trabajo de investigación, se sintetizaron catalizadores de NiMo soportados en cuatro diferentes materiales nanoestructurados con titania, estos materiales se eligieron debido a sus características texturales ya que poseen una alta área superficial específica, por su estructura novedosa de mesoporos y que además, presentan menos interacciones no deseadas con la fase activa como en el caso del soporte convencional de γ -Al₂O₃, los cuales fueron caracterizados y evaluados en la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT.

Los soportes utilizados fueron materiales nanoestructurados de 2D y 3D de la familia de los materiales tipo SBA modificados con titania por injertado químico (Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16), así como también nanotubos de titania de 1D de diferente tamaño de poro.

También se sintetizó el catalizador convencional de NiMo/ γ -Al₂O₃ para compararlo con los demás catalizadores. Se encontró que las especies de óxidos de Mo y Ni se encontraron bien dispersas en todos los catalizadores que contenían titania. En la caracterización de reducción a temperatura programada, se mostraron las diferencias en las características de las especies de óxido de Mo soportadas en los materiales de Ti-SBA y los materiales de los nanotubos de trititanato de hidrógeno. Estas diferencias son atribuidas a las características de los soportes, como son en su acidez y las interacciones de metal-soporte que cada uno de estos presenta. En los resultados de la caracterización por HRTEM, los cristales de MoS₂ mostraron diferente morfología cuando estaban soportados en los materiales tipo Ti-SBA y en los nanotubos de trititanato de hidrógeno. Cuando los cristales de sulfuros de MoS₂ estaban soportados en los materiales de Ti-SBA, presentaron una longitud de 3 a 4 nm y apilamiento promedio de 2 pilas. Sobre los nanotubos de trititanato de hidrógeno, los cristales de sulfuro de MoS₂ presentaron la misma longitud, pero con sulfuros formados por una pila. En ambos casos, estos catalizadores presentaron una fracción de átomos de Mo localizados sobre las orillas de los cristales de MoS₂ muy similar ($f_{Mo} \sim 0.3$).

Todos los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales que contenían titania, mostraron una alta actividad catalítica para la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. En la conversión del 4,6-DMDBT, mostraron el doble de conversión que el catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃. Con respecto a la selectividad, los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales nanoestructurados con titania para la HDS de DBT, mostraron un incremento en la proporción de CHB; mientras que para la HDS del 4,6-DMDBT, presentaron un comportamiento diferente. Los catalizadores soportados sobre los materiales de Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16, presentaron una selectividad parecida a la del catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃. Estos tres catalizadores promueven que la HDS se lleve a cabo principalmente por la ruta de la hidrogenación (HID). Por lo contrario, los catalizadores soportados en los nanotubos de trititanato, lograron alcanzar conversiones altas de 4,6-DMDBT con una relación más baja de MCHT/DMBF. Estos resultados indican que estos catalizadores son capaces de desulfurar el 4,6-DMDBT no solamente por la ruta de la hidrogenación, sino también por la ruta de la desulfuración directa (DSD). Esto puede deberse a que la fase activa de MoS₂ queda bien dispersa y la morfología nanotubular del material ayuda a que esta molécula reaccione por cualquiera de las dos rutas.

7. Catalizadores de Ni Mo soportados en materiales híbridos Al₂O₃-Ti-SBA-15

En esta sección se presentan los principales resultados obtenidos con los soportes híbridos de alúmina y Ti-SBA-15. Los resultados obtenidos con los materiales híbridos ATS se compararon con los materiales individuales de referencia (Ti-SBA-15 y γ -Al₂O₃), así como los catalizadores soportados en materiales ATS con los catalizadores soportados en materiales individuales.

7.1. Resultados de la caracterización

Soportes

Fisisorción de N₂

Las características texturales de los soportes ATS, Ti-SBA-15 y γ -Al₂O₃ fueron determinadas por fisisorción de N₂. En la Figura 7.1. se muestran las isotermas de adsorción-desorción de los materiales de referencia que son el de γ -Al₂O₃ y Ti-SBA-15, además de los materiales híbridos ATS (20), ATS (40) y ATS (60). De acuerdo con la clasificación establecida por la UIPAC, el material de γ -Al₂O₃ presenta una isoterma tipo IV con histéresis de tipo H2 y, el material de Ti-SBA-15, presenta una isoterma de tipo IV con una histéresis H1 como se mencionó en la sección 6.1.1.

Los materiales híbridos ATS presentaron una combinación de las histéresis del tipo H1 y H2, debido a las distintas porosidades que conforman a estos materiales híbridos. En la Figura 7.2. se presentan las distribuciones de tamaño de poro de adsorción, donde para el material Ti-SBA-15, se observa una distribución monomodal estrecha centrada en 78 Å. Para el material de γ -Al₂O₃, se tiene una distribución monomodal amplia (entre 30 y 180 Å) centrada en 73 Å. Los materiales híbridos presentan una distribución de poro centrada en 64 Å, lo que es un tamaño de poro de adsorción menor que en los materiales de Ti-SBA-15 y γ -Al₂O₃, esto puede ser debido al método de peptización que se utilizó para preparar los materiales híbridos. En este método de preparación, primero se obtiene un gel “binder” por la disolución de pseudo-boehmita Catapal B en ácido fórmico diluido, y este gel es usado para poner juntos el material de Ti-SBA-15 y el resto de la γ -alúmina. Probablemente, durante este procedimiento este gel pudo penetrar dentro de los poros de los materiales del Ti-SBA-15 y γ -alúmina, cubriendo parcialmente las paredes internas y las entradas de los poros.

Este fenómeno también se puede observar en la distribución de tamaño de poro de desorción (Figura 7.2. (B)), en donde el máximo del pico se localiza en 32 Å y aparece una

nueva porosidad, esto no se observa para los materiales puros de referencia de Ti-SBA-15 y γ -Al₂O₃.

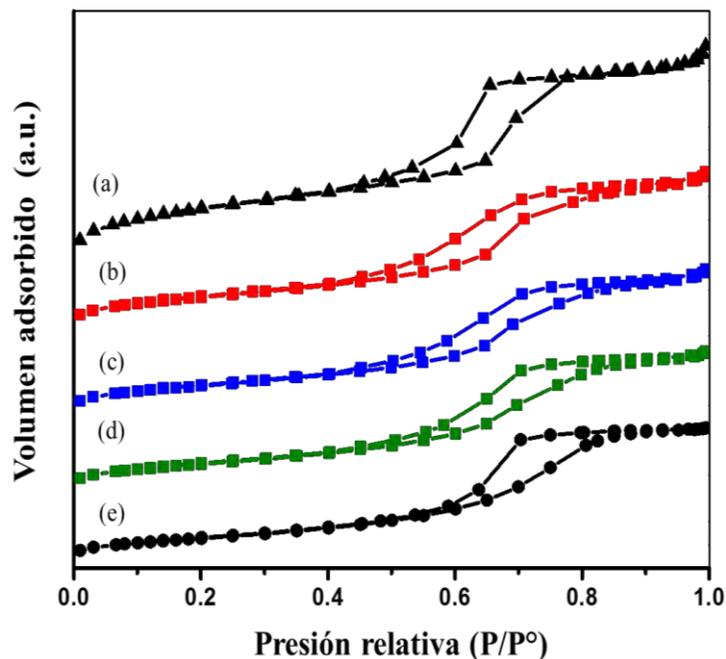


Figura 7.1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂: de los materiales: (a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60), (c) ATS (40) (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃.

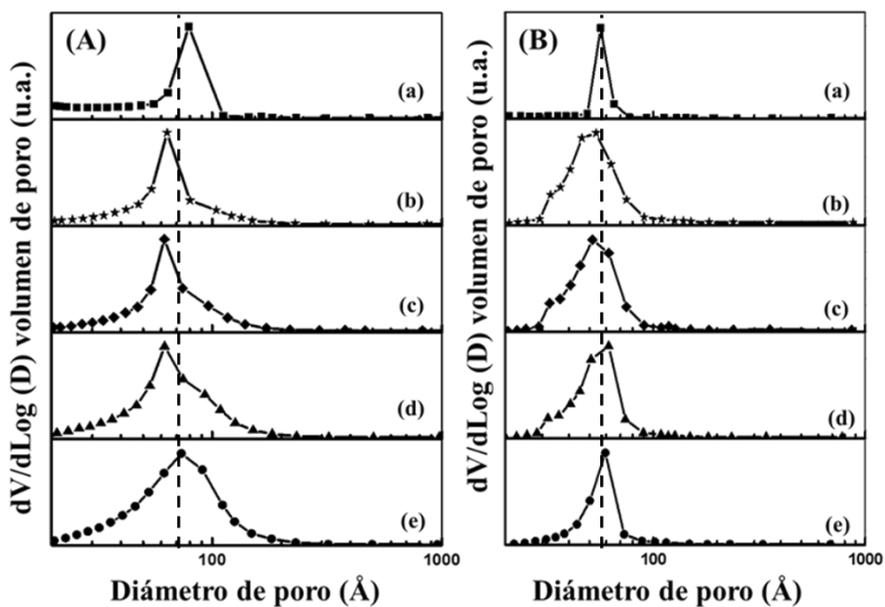


Figura 7.2. Distribuciones de tamaño de poro de adsorción (A) y desorción (B) para los soportes: (a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃.

Las propiedades texturales de los soportes se presentan en la Tabla 7.1. (S_{BET} , S_{μ} , V_P y D_P), en donde el material de referencia Ti-SBA-15 es el que tiene las características texturales más altas (área superficial específica y volumen total de poro). Por otro lado, la γ - Al_2O_3 presenta menores valores para las características texturales. En los materiales híbridos, existe un porcentaje de pérdida de área superficial específica, que se puede atribuir al método de preparación de estos materiales. Calculando el área superficial específica teórica de los materiales híbridos con los correspondientes valores y porcentajes de los materiales individuales utilizados en cada uno, se calculó el porcentaje de área que se perdió debido al método de preparación de los materiales híbridos, cuyos valores se muestran en la Tabla 7.2. Aquí, se observa que conforme se aumenta el porcentaje de Ti-SBA-15 incorporado en el material híbrido, se pierde mayor porcentaje de área superficial específica. Sin embargo, todos los materiales híbridos presentaron una mayor área superficial que el material de γ - Al_2O_3 . También, en el volumen de poro se observó la misma tendencia. En los materiales ATS, se observó una disminución en el tamaño de poro de adsorción con respecto al material de Ti-SBA-15, mientras que, en el tamaño de poro de desorción, esta disminución no fue significativa.

Tabla 7.1. Características texturales de los soportes sintetizados

Soporte	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{\mu}(m^2/g)$	$V_P(cm^3/g)$	$D_{ads}(\text{Å})$	$D_{des}(\text{Å})$
Ti-SBA-15	636	98	0.83	78	57
ATS (60)	327	27	0.53	64	53
ATS (40)	286	27	0.48	63	54
ATS (20)	261	7	0.47	62	61
γ - Al_2O_3	216	---	0.523	109	73

S_{BET} .-área superficial específica calculada por el método BET.

S_{μ} .-área de microporos estimada usando la correlación de t-Harkins y Jura (método t-plot).

V_P .- volumen total de poro.

D_{ads} .- diámetro de mesoporos correspondiente al máximo de la distribución calculada a partir de la isoterma de adsorción por el método BJH.

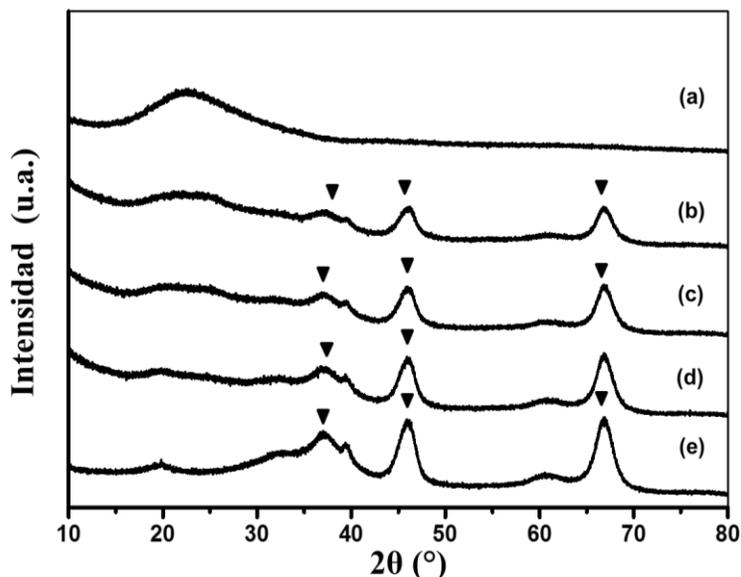
D_{des} .- diámetro de mesoporos correspondiente al máximo de la distribución calculada a partir de la isoterma de desorción por el método BJH.

Tabla 7.2. Porcentaje de decremento del área superficial específica de los soportes híbridos.

Soporte	S _{BET} (m ² /g) teórica	S _{BET} (m ² /g) experimental	Decremento%
ATS (20)	300	261	13
ATS (40)	384	286	26
ATS (60)	468	327	43

Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X de polvos de los soportes se muestran en la Figura 7.3. El difractograma del material Ti-SBA-15, como se mencionó en la sección 6.1.1, no muestra presencia de fases cristalinas y solo se observa una banda ancha entre 15 y 35 ° (2θ), que corresponde a la sílice amorfa del SBA-15. En el difractograma del soporte γ-alúmina, se observan las reflexiones características de la fase cristalina de γ-Al₂O₃ (N° de tarjeta JCPDS 29-0063). En los difractogramas correspondientes a los materiales híbridos, se observan señales asociadas a la estructura cristalina de la γ-Al₂O₃ y la señal de la banda ancha correspondiente a la sílice amorfa del material de SBA-15. La última señal se hace más intensa conforme se incrementa el porcentaje de Ti-SBA-15 en los materiales híbridos.



▼ γ-Al₂O₃: N° de tarjeta JCPDS 29-0063

Figura 7.3. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los soportes; (a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) γ-Al₂O₃.

Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS-UV-Vis)

Los espectros de reflectancia difusa de los soportes se muestran en la Figura 7.4, donde se aprecia para el material de Ti-SBA-15 un máximo de banda de absorción alrededor de los 230 nm y un borde de absorción en 320 nm con un valor de E_g de 3.9 eV. La presencia de transiciones por transferencia de carga ligando-metal (LMCT) que involucran los átomos aislados de Ti en coordinación tetraédrica, se asocian a la banda en los 230 nm [110].

También se aprecia una banda de absorción localizada en 250 nm, lo que indica la presencia de algunas especies octaédricas de Ti [73,110]. No se observaron señales correspondientes a TiO_2 fase anatasa aglomerada en el espectro correspondiente al material de Ti-SBA-15 (absorción alrededor de 330 nm y un borde de absorción en 390 nm), lo que indica una buena dispersión de las especies de titania en el material de SBA-15 preparado por medio del injertado químico. En los espectros de reflectancia difusa correspondientes a los materiales híbridos ATS, se observa una banda de absorción con un máximo en 250 nm, a causa de la presencia de las especies octaédricas de Ti^{+4} . El borde de absorción de los materiales ATS (60) y ATS (40) está presente en 330 nm, mientras que para el material ATS (20) se encuentra localizado en 325 nm. En todos los casos, para los materiales híbridos ATS, el borde de absorción se desplazó hacia longitudes de onda mayores comparadas con el material de referencia de Ti-SBA-15. Lo anterior indica que, en los materiales híbridos, se conservan las características del Ti-SBA-15 y, con la presencia de la $\gamma-Al_2O_3$, la banda del borde de absorción se recorre a mayores longitudes de onda, lo que indica un ligero aumento del carácter conductor de los materiales híbridos en comparación con el material Ti-SBA-15. El método utilizado en la preparación de los materiales híbridos ATS(x) no afectó de manera significativa a la dispersión de las especies de TiO_2 injertadas sobre la superficie del Ti-SBA-15.

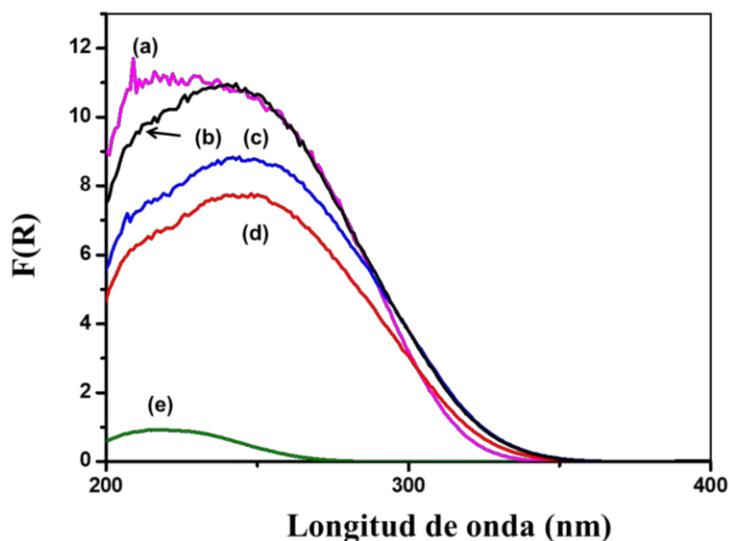


Figura 7.4. Espectros de reflectancia difusa de los soportes; (a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60) (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) $\gamma-Al_2O_3$.

Catalizadores

En esta sección se presentan los principales resultados obtenidos con los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales híbridos ATS y con los materiales de referencia de Ti-SBA-15 y γ -Al₂O₃.

Fisisorción de N₂

Las características texturales de los catalizadores de NiMo presentados en esta sección se muestran en la Tabla 7.3., en la cual se observa un decremento en el valor del área superficial específica con la incorporación de las especies de Ni y Mo en los soportes. Este decremento se encontró en un intervalo de 21 a 25 % para los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales híbridos ATS(x), 32 % para el catalizador soportado en Ti-SBA-15 y, 14 % para el catalizador soportado en γ -Al₂O₃. Estos decrementos son atribuidos a la incorporación del 3 % de NiO y 12 % de MoO₃ en los soportes y, como consecuencia, un incremento en la densidad de los materiales. No se observaron cambios significativos en los diámetros de poro de adsorción y desorción (D_{ads} y D_{des}, Tabla 7.3.) entre los soportes y sus correspondientes catalizadores.

Tabla 7.3. Características texturales de los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales ATS y en los materiales de referencia de Ti-SBA-15 y γ -Al₂O₃.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	S _μ (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	D _{ads} (Å)	D _{des} (Å)
NiMo/Ti-SBA-15	435	60	0.614	76	56
NiMo/ATS (60)	246	17	0.36	63	54
NiMoATS (40)	218	17	0.36	63	54
NiMoATS (20)	205	19	0.35	62	53
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	178	----	0.40	100	71

S_{BET}.-área superficial específica calculada por el método BET.

S_μ .-área de microporos estimada usando la correlación de t-Harkins y Jura (método t-plot).

V_p.- volumen total de poro.

D_{ads} .- diámetro de mesoporos correspondiente al máximo de la distribución calculada a partir de la isoterma de adsorción por el método BJH.

D_{des}.- diámetro de mesoporos correspondiente al máximo de la distribución calculada a partir de la isoterma de desorción por el método BJH.

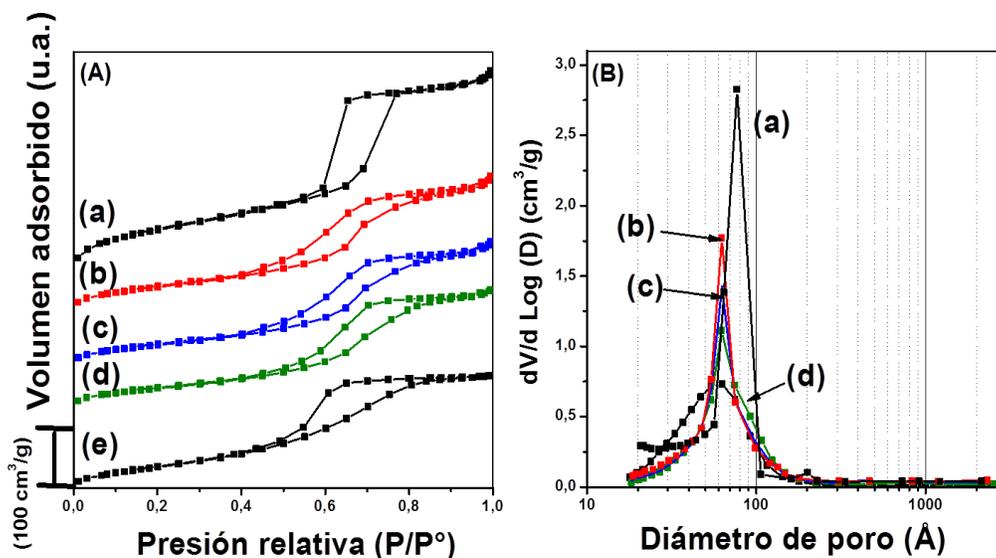
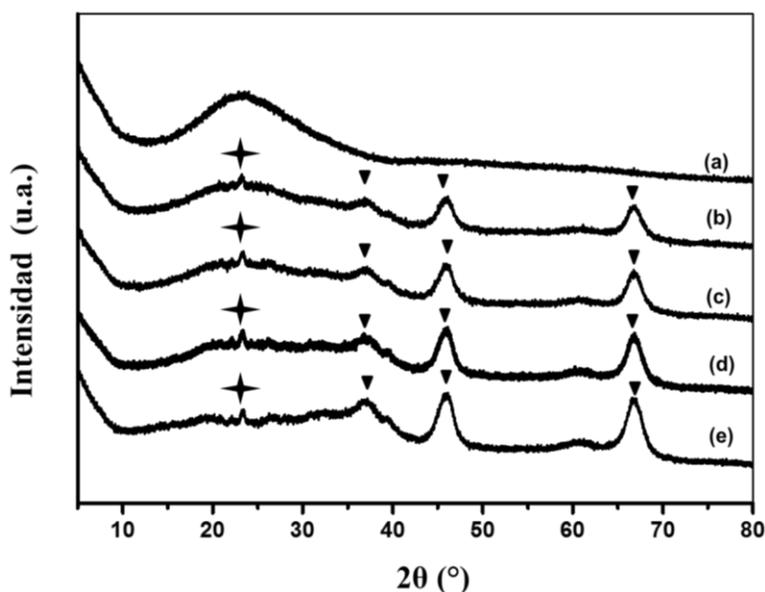


Figura 7.5. (A) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y (B) las distribuciones de tamaño de poro de adsorción de los catalizadores de NiMo soportados en: (a) Ti-SBA-15(b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃

Difracción de rayos X de polvos (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X correspondientes a los catalizadores NiMo/ATS (x), NiMo/Ti-SBA-15 y NiMo/ γ -Al₂O₃ se muestran en la Figura 7.6.



▼ γ -Al₂O₃: N° de tarjeta JCPDS 29-0063

★ Al₂(MoO₄)₃: N° de tarjeta JCPDS 23-0764

Figura 7.6. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores de NiMo soportados en: (a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃.

En los catalizadores de NiMo soportados en la γ -Al₂O₃ y en los materiales ATS (x), se observó una señal de baja intensidad ubicada en 23.5 ° (2 θ), la cual corresponde a la fase cristalina del molibdato de aluminio Al₂(MoO₄)₃ (tarjeta JCPDS-ICDD 23-0764). La formación de esta fase cristalina se debe a la fuerte interacción entre las especies depositadas de óxido de Mo y el soporte de γ -alúmina. No se observaron otras señales correspondientes a fases cristalinas distintas a las de los soportes en los patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores.

Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos y en los materiales de referencia (Ti-SBA-15 y γ -Al₂O₃) se muestran en la Figura 7.7. Cabe mencionar que el Mo⁶⁺ tiene una configuración electrónica d⁰ y por lo tanto la única absorción se debe a la transición LMCT de O²⁻ a Mo⁶⁺, la cual puede ser observada en el rango de 200 a 400 nm. Para el caso del catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ se observan dos bandas de absorción, la primera se encuentra alrededor de los 260-280 nm y la segunda alrededor de 300-320 nm. Estas señales se atribuyen a las especies aisladas de molibdatos (tetraédricas) y polimolibdatos (octaédricas), respectivamente [74]. Para el catalizador de NiMo/Ti-SBA-15, se observa un borde de absorción alrededor de 320 nm por la presencia de especies de Mo (VI) octaédricas bien dispersas. Cuando se incorpora Ti-SBA-15 en la γ -alúmina para utilizarlo como soporte híbrido en los catalizadores de NiMo, el borde de absorción se recorrió a longitudes de onda menores.

Los catalizadores de NiMo soportados en los materiales ATS, presentaron un borde de absorción alrededor de los 280 nm y dos bandas de absorción entre 200 y 300nm. En estos catalizadores existe la presencia de especies de Mo(VI) en coordinación tetraédrica y algunas especies en coordinación octaédricas dispersas; sin embargo, la asignación exacta de las bandas de absorción es difícil debido a que la transferencia de carga del O²⁻ a Mo⁶⁺ y de O²⁻ a Ti⁴⁺ toman lugar en el mismo intervalo de longitud de onda.

Al utilizar el material híbrido ATS, se lograron dispersar de mejor forma las especies octaédricas de Mo en comparación al catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃, que presenta una mayor proporción de especies tetraédricas. Este efecto se puede observar en los valores obtenidos de E_g donde los catalizadores de NiMo/ATS mostraron un valor más alto que el obtenido para el catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ (Tabla 7.4).

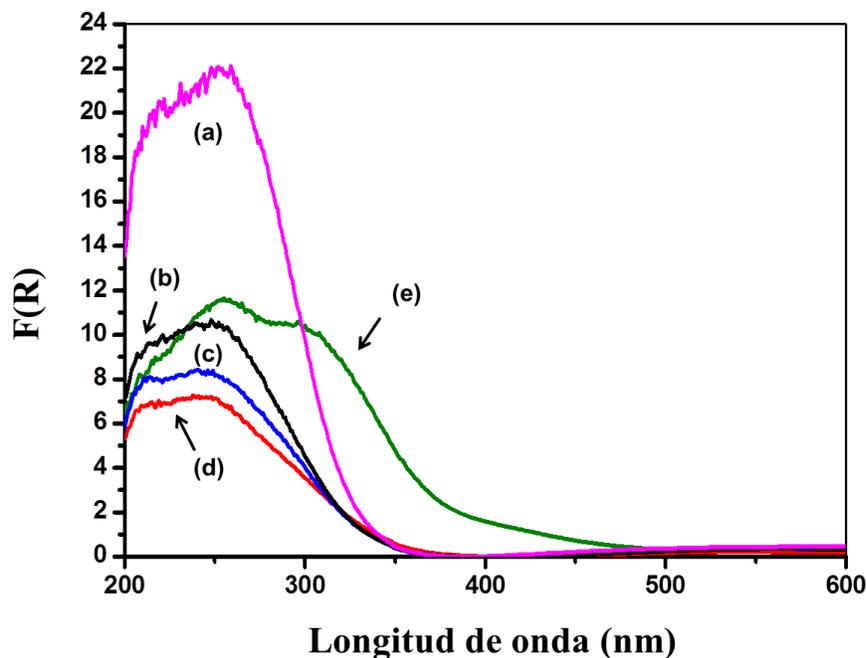


Figura 7.7. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores de NiMo soportados en; (a) Ti-SBA-15, (b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃.

Tabla 7.4. Energías de borde calculadas para los catalizadores de NiMo

Catalizador	E _g (eV)
NiMo/Ti-SBA-15	3.80
NiMo/ATS (60)	3.64
NiMo/ATS (40)	3.55
NiMo/ATS (20)	3.47
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	3.28

Reducción a temperatura programada (TPR)

Los resultados de la caracterización de los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS y los de referencia (Ti-SBA-15 y γ -Al₂O₃) por reducción a temperatura programada, se muestran en la Figura 7.8. Los perfiles de reducción dependen fuertemente del soporte utilizado.

El catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ presentó tres picos de reducción (378, 463 y 774 °C) como ya se había mencionado en la sección 6.1.1. Este catalizador tiene una combinación de especies de Mo en coordinación octaédrica y tetraédrica, pero, con una mayor cantidad de especies de Mo tetraédrico (Td). El pico de reducción con un máximo en 463 °C, fue atribuido a la reducción de las especies de NiMoO₄.

El catalizador de referencia NiMo/Ti-SBA-15 presentó un pico de reducción muy intenso alrededor de los 430 °C y un hombro en los 500 °C, además de una muy pequeña proporción de especies que se reducen a alta temperatura (600-1000 °C). Por lo anterior, se puede concluir que en este catalizador solo se tienen especies de Mo en coordinación octaédrica con diferentes grados de aglomeración.

En los perfiles de reducción de los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales ATS(x), se encuentran traslapadas las señales de reducción, las cuales pueden ser atribuidas a los distintos pasos de reducción de las especies de óxido de Mo en coordinación octaédrica y tetraédrica soportadas sobre las superficies de γ -Al₂O₃ y Ti-SBA-15.

De los resultados de TPR, es difícil estimar la proporción de las especies de óxido de Ni y Mo depositadas sobre cada soporte en los catalizadores híbridos. También, se realizó el análisis de TPR de las mezclas mecánicas con los catalizadores individuales de NiMo para compararlos con los catalizadores soportados en los materiales híbridos ATS. En este caso, se utilizaron las mismas proporciones de porcentaje en peso de los catalizadores individuales que en los materiales ATS. Los perfiles de reducción de mezclas mecánicas se muestran con líneas punteadas en la Figura 7.9. En los perfiles de reducción de las mezclas mecánicas, se aprecian los picos de reducción que corresponden a las contribuciones de los catalizadores individuales que componen la mezcla mecánica. En todas las mezclas mecánicas se observa el pico de reducción en 463 °C, que corresponde al catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ y, conforme se incrementa la cantidad de NiMo/Ti-SBA-15, se define un pico de reducción alrededor de los 414 °C, que es similar al del catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 como se muestra en la Figura 7.9. (b).

Para los catalizadores de NiMo soportados en los materiales ATS (x), se observa una mayor proporción de las especies de Mo (Td) que se reducen a mayor temperatura que en las mezclas mecánicas. Esta diferencia en la proporción de especies se puede atribuir a la fuerte interacción de los metales de óxidos de Ni y Mo con la γ -Al₂O₃. Este resultado concuerda con la fase cristalina Al₂(MoO₄)₃, que se evidenció en la caracterización de DRX.

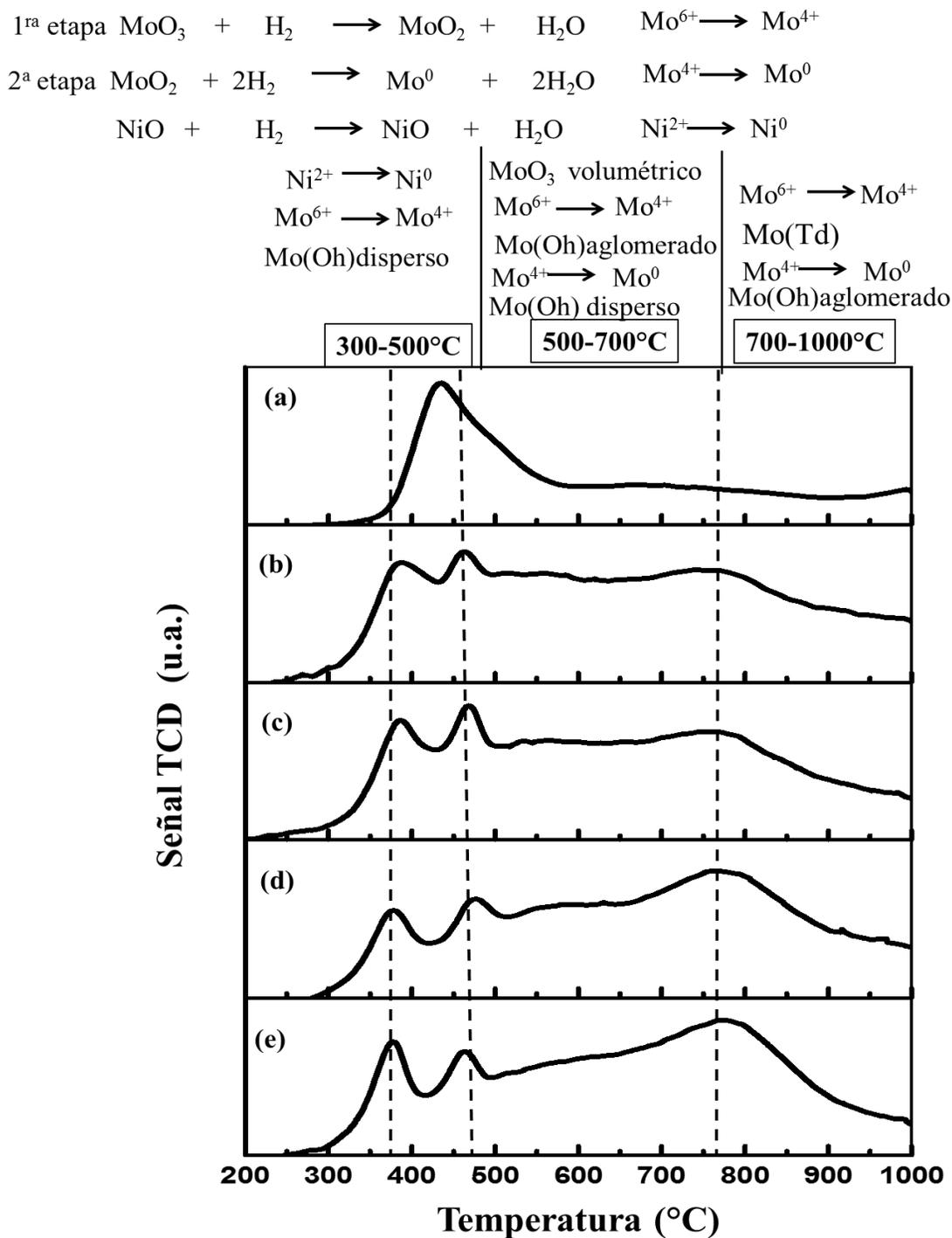


Figura 7.8. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores de NiMo soportados sobre: (a) Ti-SBA-15 (b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

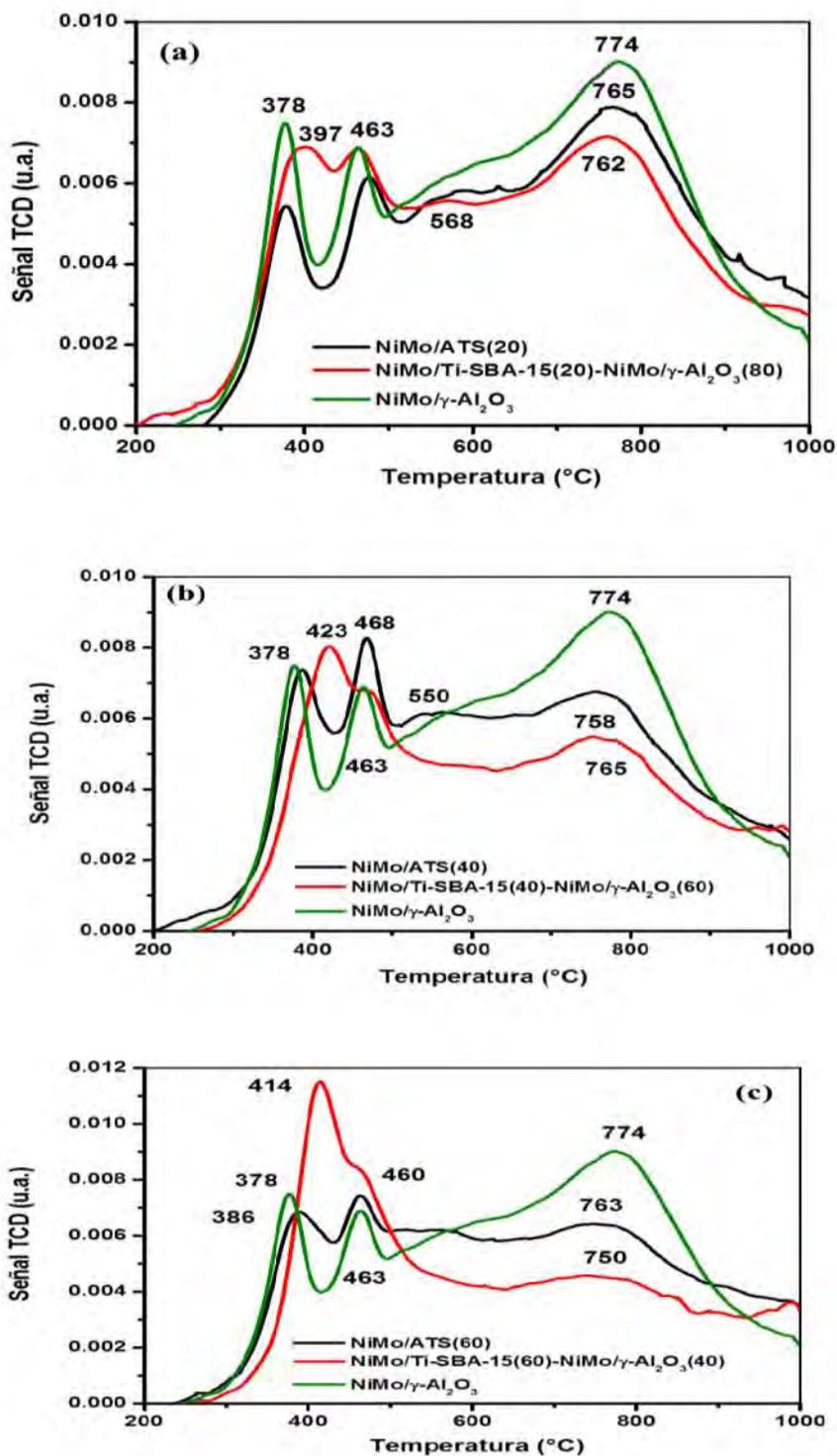


Figura 7.9. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales híbridos, el catalizador de referencia NiMo/ γ -Al₂O₃ y sus respectivas mezclas mecánicas ;(a) NiMo/ATS (20) y NiMo/Ti-SBA-15(20)-NiMo/ γ -Al₂O₃(80) , (b) NiMo/ATS (40) y NiMo/Ti-SBA-15(40)-NiMo/ γ -Al₂O₃(60), (c) NiMo/ATS (60) y NiMo/Ti-SBA-15(60)-NiMo/ γ -Al₂O₃(40).

Tabla 7.5. Consumo de hidrógeno y grado de reducción de los catalizadores de NiMo soportado en los materiales ATS, Ti-SBA-15 y γ -Al₂O₃.

Catalizador	Consumo de H ₂ (mmol/g)			α_R
	200-600 °C	600-1000°C	Total	
NiMo/Ti-SBA-15	1.51	0.80	2.31	0.80
NiMo/ATS (60)	1.05	1.32	2.37	0.82
NiMo/ATS (40)	1.04	1.36	2.40	0.83
NiMo/ATS (20)	0.86	1.46	2.32	0.80
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	0.94	1.61	2.55	0.88

* α_R grado de reducción de las especies de óxido de Mo y Ni determinadas del consumo total de H₂ de cada muestra y el correspondiente valor del consumo de hidrógeno teórico de la reducción completa de estas especies. (2.90 mmol/g)

Se calculó el consumo de hidrógeno y el grado de reducción para todos los catalizadores (Tabla 7.5). Para cuantificar la cantidad de las especies metálicas que se reducen a baja y alta temperatura, el consumo de hidrógeno se dividió en dos intervalos (200-600 °C y 600-1000 °C). En esta tabla se aprecia que todos los catalizadores presentaron un valor similar del grado de reducción ($\alpha_R \sim 0.8$). El catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 presentó el valor más alto de consumo de hidrógeno a baja temperatura entre toda esta serie de catalizadores, mientras que el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ presentó el valor más alto de consumo de hidrógeno a alta temperatura.

Los resultados de TPR indican que, un cambio gradual en la composición del soporte (Ti-SBA-15 a ATS (60), ATS (40), ATS (20) y γ -Al₂O₃) se acompaña de un incremento progresivo en la proporción de especies de óxido de Mo en coordinación tetraédrica que pueden reducirse a alta temperatura y una disminución en la proporción de especies en coordinación octaédrica reducibles en el intervalo de baja temperatura.

Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA)

Se caracterizaron los catalizadores por TPDA para conocer como afectaban las características ácidas de los catalizadores su desempeño en la reacción de HDS. Los resultados de la caracterización de TPD de los catalizadores de NiMo se muestran en la Tabla 7.6. Todos los catalizadores presentaron un valor muy similar en la cantidad de sitios ácidos totales cuando fueron calculados por gramo de catalizador (entre 736 y 817 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$); sin embargo, la distribución de los sitios ácidos según su fuerza fue sustancialmente diferente para los catalizadores soportados en diferentes materiales. Así, el catalizador de referencia de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó la más alta cantidad de sitios de fuerza media y fuerte que el resto de los catalizadores y, la menor cantidad de sitios ácidos débiles.

Al mismo tiempo, el catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 presentó una relación completamente diferente entre los sitios ácidos de fuerza débil, media y fuerte. Este catalizador tuvo principalmente sitios ácidos de fuerza débil y media y, solo una pequeña proporción de sitios ácidos fuertes. Los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales híbridos ATS(x) presentaron principalmente sitios ácidos de fuerza media. Se observó un incremento en la cantidad de sitios ácidos de fuerza media y fuerte con el incremento de la proporción de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los soportes.

Tabla 7.6. Características ácidas de los catalizadores de NiMo preparados determinada por TPDA

Catalizador	Cantidad de sitios ácidos ($\mu\text{mol}/\text{NH}_3/\text{g}$)			Cantidad total	
	Débil (120-200°C)	Media (200-400°C)	Fuerte (400-500°C)	($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
NiMo/Ti-SBA-15	354	322	141	817	1.88
NiMo/ATS (60)	194	340	202	736	2.99
NiMo/ATS (40)	192	353	221	766	3.51
NiMo/ATS (20)	199	354	251	804	3.92
NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	137	375	281	793	4.01

Las diferencias más destacables en la acidez de los catalizadores de NiMo, se pueden observar mejor cuando la acidez se estima por metro cuadrado del área superficial específica. En este sentido, se puede apreciar claramente que el catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 presentó la menor densidad de sitios ácidos ($1.88 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$), mientras que el catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃ presentó un valor dos veces más alto ($4.01 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$). Los catalizadores de NiMo soportados en materiales ATS(x) presentaron la acidez superficial intermedia entre los NiMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/Ti-SBA-15.

Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La caracterización de los catalizadores sulfurados de NiMo por HRTEM permite obtener información sobre la dispersión de los cristales de MoS₂ en los catalizadores preparados. En la Figura 7.10. se muestran las micrografías de HRTEM de los catalizadores de NiMo soportados en los materiales de referencia Ti-SBA-15 y γ -Al₂O₃, además de los materiales híbridos ATS. En estas micrografías se encuentran señaladas las franjas de los cristales de MoS₂ con una distancia interplanar de 0.61 nm. Determinando la morfología de al menos 200 cristales de MoS₂ (longitud y apilamiento) en cada una de las micrografías, se obtuvieron las distribuciones de apilamiento y longitud que se muestran en la Figura 7.11.

El catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃ presentó una amplia distribución tanto de tamaño como de apilamiento de los cristales de MoS₂; este catalizador mostró hasta 6 pilas con un gran porcentaje de sulfuros de 2 pilas y con cristales de MoS₂ con una longitud mayor a 8 nm. La amplia distribución de longitud y apilamiento de los cristales de MoS₂ de este catalizador puede ser debido a la presencia de diferentes tipos de óxidos de Mo en el catalizador calcinado. De hecho, los resultados de la caracterización de TPR y DRS apuntan a la coexistencia de especies de óxido de Mo octaédricos y tetraédricos con diferentes grados de aglomeración. Respecto al segundo catalizador de referencia de NiMo/Ti-SBA-15, éste presentó sulfuros de 3 pilas con un tamaño de cristal menor que el de NiMo/ γ -Al₂O₃, con gran porcentaje de sulfuros de entre 2 y 4 nm.

Cuando se utilizaron los materiales híbridos ATS como soportes de los catalizadores de NiMo, se incrementó el porcentaje de los sulfuros de 1 pila, en comparación con los catalizadores de referencia de NiMo/Ti-SBA-15 y NiMo/ γ -Al₂O₃ y, se incrementó además el porcentaje de los cristales de MoS₂ de tamaño entre 4 a 6 nm.

Para los catalizadores soportados en los materiales híbridos ATS(x), se observó una morfología de la fase activa más homogénea, los cuales presentaron principalmente cristales de MoS₂ de una o dos pilas con una longitud de entre 2 y 6 nm.

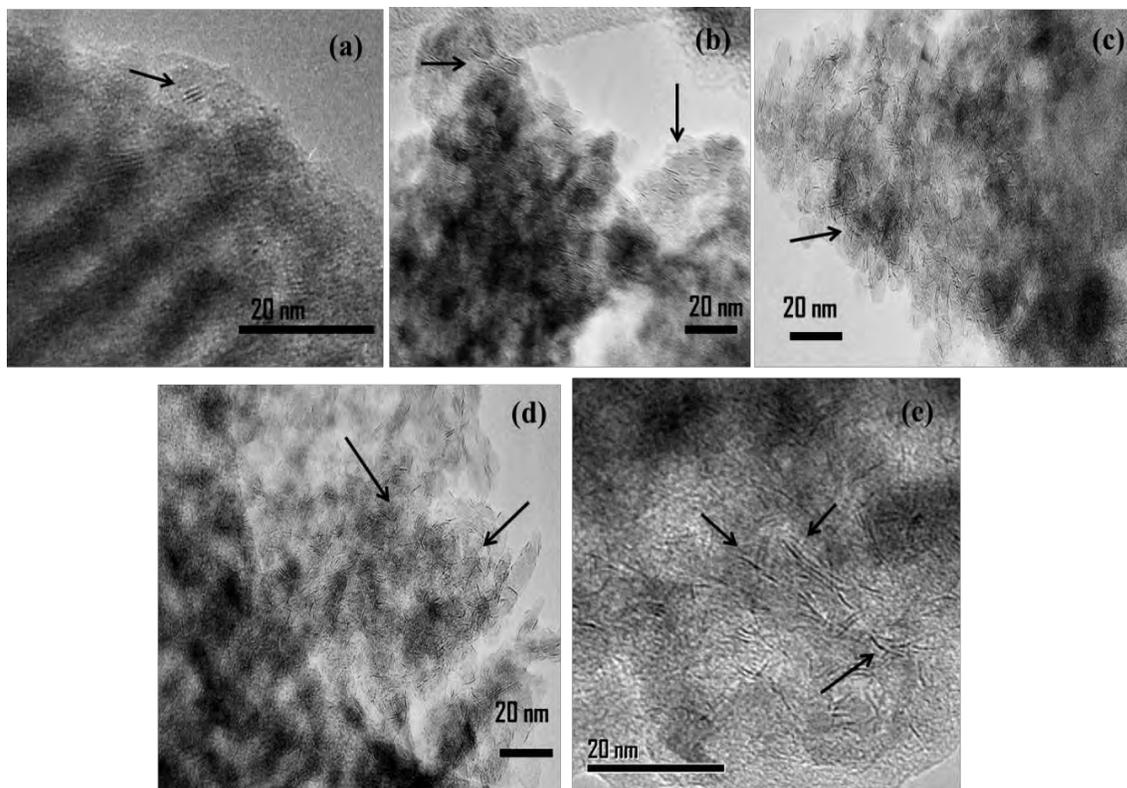


Figura 7.10. Micrografías de los catalizadores sulfurados: (a) NiMo/Ti-SBA-15, (b) NiMo/ATS (60), (c) NiMo/ATS (40), (d) NiMo/ATS (20) y (e) NiMo/ γ -Al₂O₃.

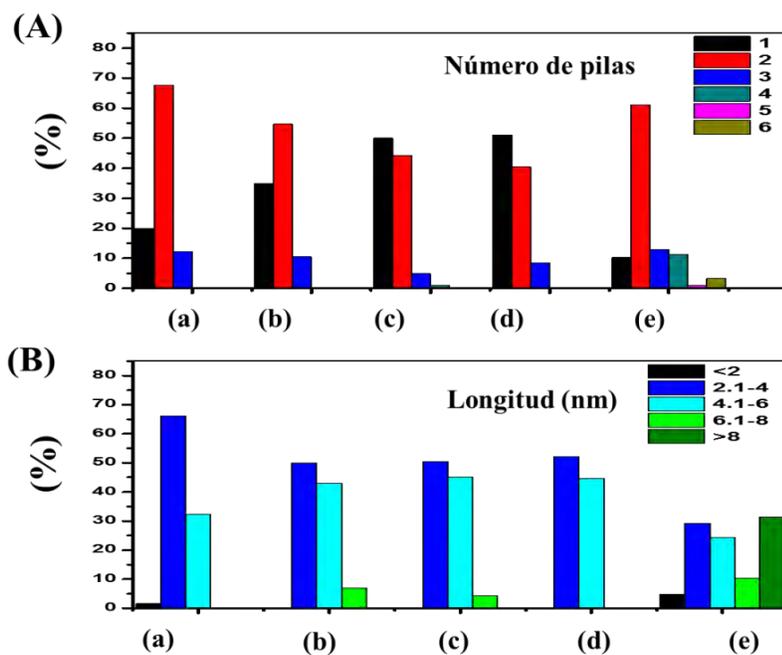


Figura 7.11. Distribuciones de Longitud (B) y apilamiento (A) de los cristales de MoS₂ en los catalizadores sulfurados de NiMo soportados en:(a) Ti-SBA-15,(b) ATS (60), (c) ATS (40), (d) ATS (20) y (e) γ -Al₂O₃.

En la Tabla 7.7. se muestran los valores promedio de apilamiento y longitud de los cristales de MoS₂, con estos valores se estimó la fracción de átomos de Mo localizados en la superficie de los bordes de los cristales de MoS₂ (f_{Mo}). De estos valores se puede destacar que cuando se utilizaron los soportes híbridos en los catalizadores de NiMo, el valor de esta fracción se incrementa comparada a la obtenida con el catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃ (f_{Mo} =0.15). Los valores obtenidos con los catalizadores de NiMo/ATS (x) (f_{Mo} =0.28-0.29) fueron muy cercanos al que se obtuvo con el catalizador de referencia de NiMo/Ti-SBA-15 (f_{Mo} =0.32). Estos resultados muestran que la incorporación de Ti-SBA-15 en la γ -Al₂O₃ en un soporte mejoró la dispersión de la fase activa de MoS₂ en los catalizadores de NiMo, comparados con el catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃.

Tabla 7.7. Longitud promedio, apilamiento promedio y la fracción estimada de átomos de Mo en la superficie de los cristales de MoS₂ en los catalizadores de NiMo sulfurados

Catalizador	L (Å)	N	f_{Mo}
NiMo/Ti-SBA-15	36	1.9	0.32
NiMo/ATS (60)	40.3	1.8	0.29
NiMo/ATS (40)	40.7	1.6	0.28
NiMo/ATS (20)	39.8	1.6	0.29
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	80	2.4	0.15

7.2. Evaluación de la actividad catalítica

En esta parte del proyecto, los catalizadores de NiMo fueron evaluados en la reacción de HDS simultanea de DBT y 4, 6-DMDBT. Las conversiones obtenidas durante las 8 h de reacción se muestran en la Figura 7.12. Entre esta serie de catalizadores, existieron pocas diferencias en cuanto a la conversión en la HDS de DBT. Todos los catalizadores dieron una conversión superior al 90 %; sin embargo, los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS, mostraron una conversión ligeramente mayor de DBT que el catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃. El catalizador NiMo/ATS (20) resultó ser el más activo en la HDS de DBT en esta serie de catalizadores. Para la conversión del 4,6-DMDBT se distinguió mayor diferencia en esta serie de catalizadores. El catalizador de referencia de NiMo/Ti-SBA-15 resultó ser el más activo y, el otro catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃, resultó ser el menos activo en esta serie de catalizadores.

La actividad de los catalizadores de NiMo/ATS(x) resultó ser intermedia entre los dos catalizadores de referencia (NiMo/Ti-SBA-15 y NiMo/ γ -Al₂O₃). Todos estos catalizadores alcanzaron una conversión cercana a 70 %. El catalizador soportado en ATS (60) fue el más activo. Además, se prepararon mezclas mecánicas para comparar la actividad de estas con las obtenidas con los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS (Figura 7.13.). Para el caso de la actividad de la HDS de DBT, el catalizador de NiMo/ATS (20) mostró la mayor actividad con una conversión superior al 90 %, mientras que su respectiva mezcla mecánica, resultó en una conversión menor. En todos los casos, los catalizadores NiMo/ATS(x) dieron una mayor conversión comparados con sus respectivas mezclas mecánicas NiMo/Ti-SBA-15(x)-NiMo/ γ -Al₂O₃(x).

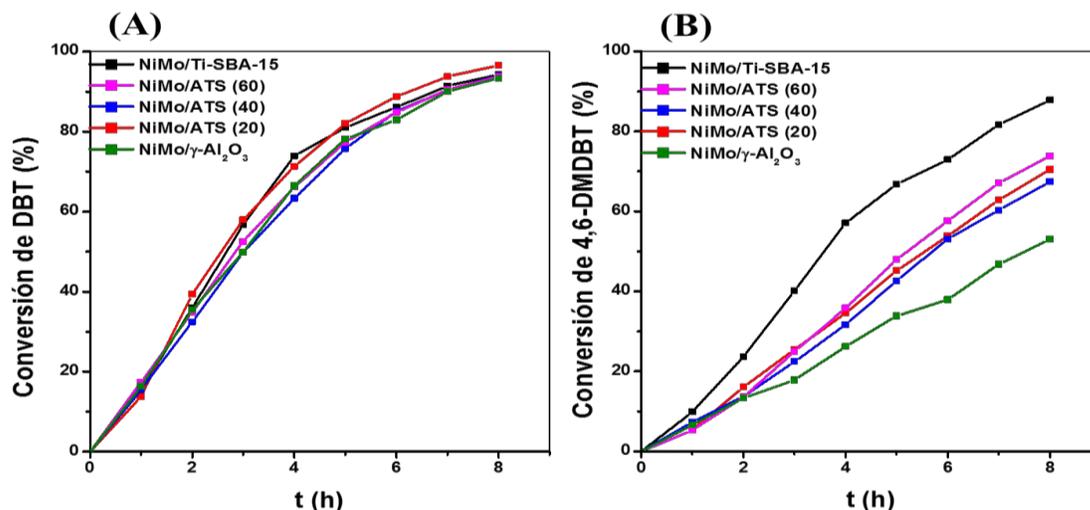


Figura 7.12. Conversiones de (A) DBT y (B) 4,6-DMDDBT obtenidas para los catalizadores de NiMo en las 8 horas de reacción.

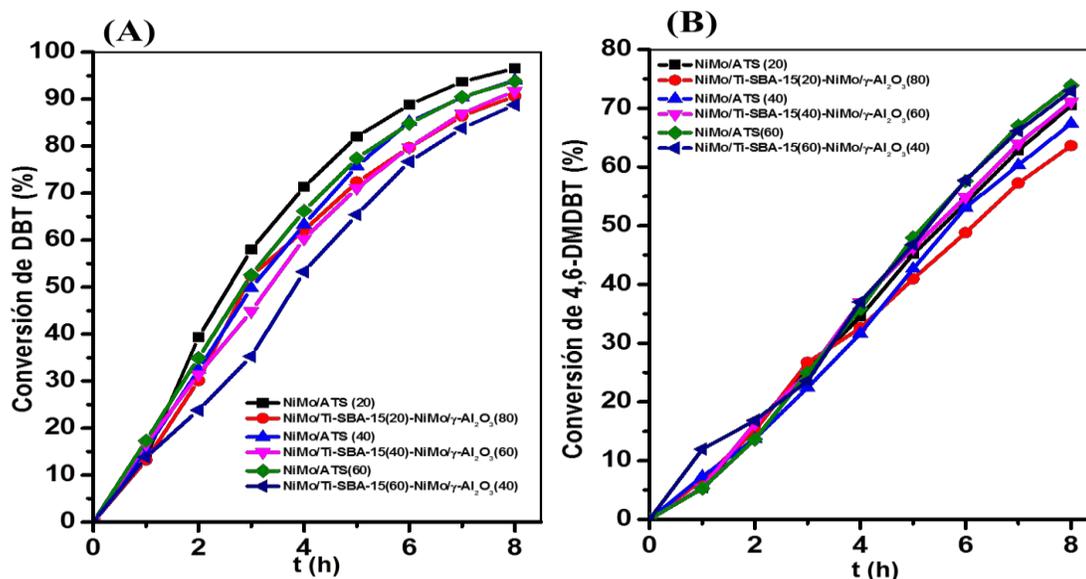


Figura 7.13. Conversiones de (A) DBT y (B) 4,6-DMDDBT obtenidas para los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS y sus respectivas mezclas mecánicas en las 8 horas de reacción.

7.3. Análisis cinético

La gráfica del ajuste lineal de una cinética de pseudo-primer orden para obtener las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS y en los materiales de referencia (Ti-SBA-15 y γ -Al₂O₃) para la HDS de DBT y 4,6-DMDBT se muestran en las Figuras 7.14. y 7.15., respectivamente.

Para la HDS de DBT, los valores de las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores se muestran en la Tabla 7.8. El catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 mostró el mayor valor entre toda la serie de estos catalizadores ($2.15 \times 10^{-5} \text{ Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), pero el catalizador de NiMo soportado en el material híbrido con un 20 % de Ti-SBA-15 mostró un valor de la constante muy cercano a la del catalizador de referencia soportado en Ti-SBA-15 ($2.16 \times 10^{-5} \text{ Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$). Estos dos catalizadores presentaron las más altas conversiones en la HDS de DBT durante las 8 h de la reacción. Los catalizadores de NiMo/ATS (60) y NiMo/ATS (40), presentaron valores muy cercanos al obtenido con el catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃ ($1.85 \times 10^{-5} \text{ Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$). En la Figura 7.14. se puede apreciar también que al incorporar un 20 % de Ti-SBA-15 a la alúmina, el catalizador presenta mayor actividad, pero con un 40 % y un 60 % de Ti-SBA-15, la actividad de la HDS de DBT disminuye comparado con el catalizador de referencia de NiMo soportado en γ -Al₂O₃.

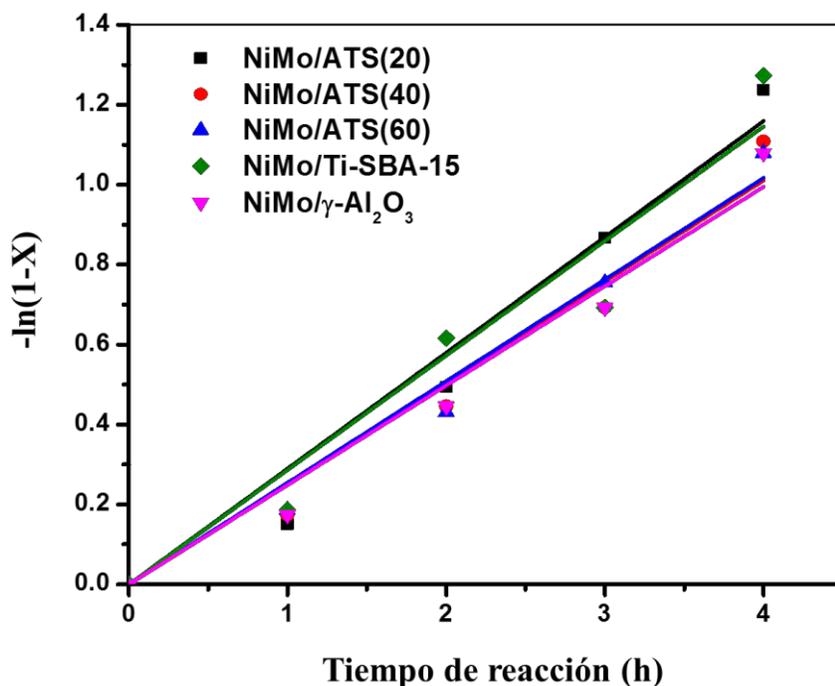


Figura 7.14. Gráfico correspondiente a una cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS de DBT.

Tabla 7.8. Constantes de rapidez de reacción de HDS de DBT obtenidas con los diferentes catalizadores de NiMo.

Catalizador	$k_{DBT} (h^{-1})$	$k_{DBT} \times 10^5 (L s^{-1} g_{cat}^{-1})$
NiMo/Ti-SBA-15	0.29	2.15
NiMo/ATS(60)	0.25	1.88
NiMo/ATS(40)	0.26	1.94
NiMo/ATS(20)	0.29	2.16
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	0.25	1.85

Los valores de las constantes de velocidad de la HDS de 4,6-DMDBT se muestran en la Tabla 7.9. Para el caso de la HDS de 4,6-DMDBT al igual que para la conversión de DBT, el catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 presentó el valor más alto entre esta serie de catalizadores ($1.33 \times 10^{-5} L s^{-1} g_{cat}^{-1}$). Pero a diferencia de DBT, en la HDS de 4,6-DMDBT, todos los catalizadores soportados en los materiales ATS mostraron mayor actividad que el catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃, esto se puede apreciar en la Figura 7.15 y en los valores de las constantes de velocidad de reacción (Tabla 7.9). Entre los catalizadores soportados en los materiales híbridos ATS(x), los catalizadores soportados en los materiales ATS (20) y ATS (60) presentaron los valores de la constante de velocidad más altos (0.75 y $0.74 \times 10^{-5} L s^{-1} g_{cat}^{-1}$ respectivamente).

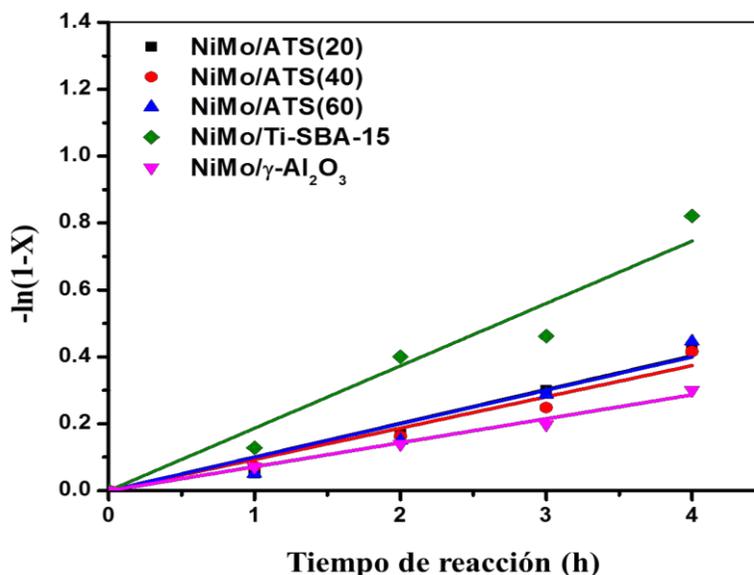


Figura 7.15. Gráfico correspondiente a una cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Tabla 7.9. Constantes de rapidez de reacción de HDS de 4,6-DMDBT obtenidas con los diferentes catalizadores de NiMo.

Catalizador	$k_{4,6-DMDBT} (h^{-1})$	$k_{4,6-DMDBT} \times 10^5 (L s^{-1} g_{cat}^{-1})$
NiMo/Ti-SBA-15	0.18	1.33
NiMo/ATS (60)	0.10	0.74
NiMo/ATS (40)	0.09	0.66
NiMo/ATS (20)	0.11	0.75
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	0.07	0.54

7.4. Distribución y relación de productos

Los porcentajes de los productos de la reacción al 50 % de conversión de DBT y el tiempo en horas al cual alcanzaron esta conversión, se muestran en la Tabla 7.10, donde se observa que con el catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃, se obtuvo una mayor proporción de bifenilo (que es el principal producto obtenido por la ruta de desulfuración directa (DSD)) y que, cuando se utilizó el catalizador de referencia de NiMo/Ti-SBA-15, se logró obtener un mayor porcentaje de ciclohexilbenceno (que es el principal producto de la ruta de hidrogenación (HID)). Cuando se utilizaron los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS, se modificó la proporción de los productos.

El catalizador de NiMo/ATS (20) alcanzó el 50 % de conversión en menor tiempo y eventualmente, tuvo una conversión ligeramente superior (97%) a la obtenida con el catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 (94%), pero con una mayor proporción de CHB que la obtenida con el catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ (Figura 7.16).

En la Tabla 7.10 se aprecia que a medida que se incrementa el porcentaje de Ti-SBA-15 en el material híbrido, se incrementa la proporción de CHB, por lo tanto, modifica el valor de la relación de los principales productos de la ruta de hidrogenación y de la desulfuración directa (CHB/BF).

Esto se aprecia también en la Figura 7.17 con el aumento en la proporción de CHB y el decremento en la proporción de BF conforme al porcentaje de Ti-SBA-15 adicionado a la alúmina en el material híbrido ATS(x).

Tabla 7.10. Composición de productos obtenidos al 50 % de conversión de DBT y el tiempo en que alcanzaron esa conversión con los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS y en los materiales de referencia Ti-SBA-15 y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Catalizador	t_{50} (h)	Productos de reacción (%)				
		BF	THDBT	CHB	DCH	CHB/BF
NiMo/Ti-SBA-15	2.7	20.95	2.55	25.39	1.10	1.22
NiMo/ATS (60)	2.9	30.14	1.02	18.25	0.59	0.60
NiMo/ATS (40)	3.0	32.96	0.99	15.48	0.57	0.47
NiMo/ATS (20)	2.6	33.94	0.98	15.08	0.0	0.44
NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.0	34.76	1.14	13.46	0.64	0.39

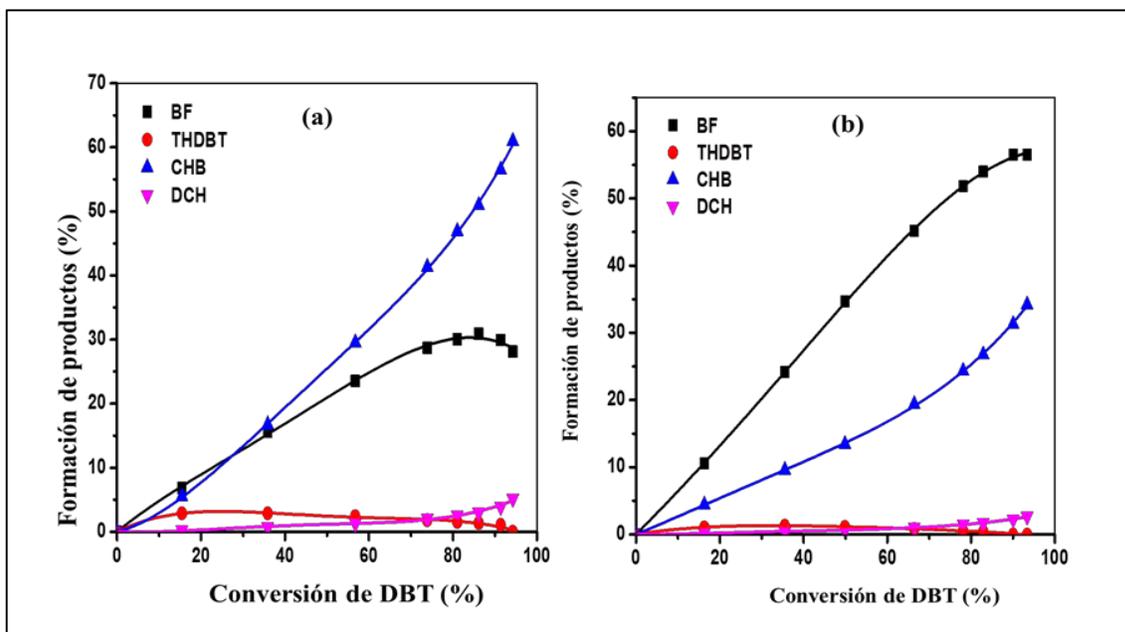


Figura 7.16. Composición de los productos obtenidos durante la HDS de DBT con los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales de referencia (a) Ti-SBA-15 y (b) NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

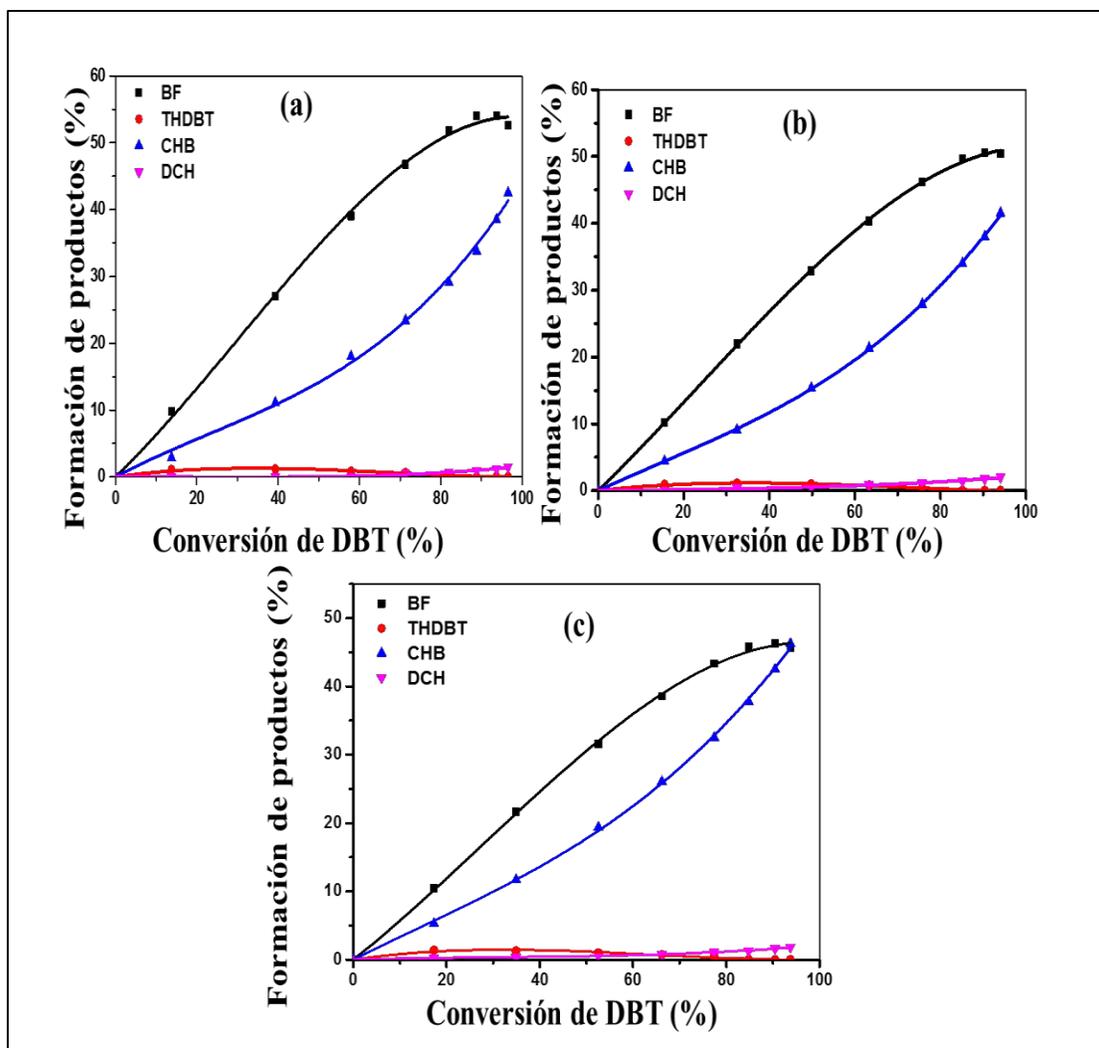


Figura 7.17. Composición de los productos obtenidos durante la HDS de DBT con los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales híbridos (a) ATS (20) , (b) ATS (40), y (c) ATS (60).

La distribución de productos obtenidos al 50 % de conversión del 4,6-DMDBT y el tiempo en que alcanzaron esta conversión, se muestran en la Tabla 7.11, donde el catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 fue el que alcanzó la mayor conversión (88 %) en esta serie de catalizadores, con una mayor proporción de productos de la ruta de hidrogenación (MCHT/DMBF). El otro catalizador de referencia de NiMo/ γ -Al₂O₃ también presentó un valor alto de esta relación, pero fue el catalizador que obtuvo la conversión más baja (53 %). Al modificar el soporte con la incorporación de Ti-SBA-15 en la alúmina, se aumentó la proporción del producto de la ruta de desulfuración directa (DMBF) y la proporción del producto de la hidrogenación (MCHT) se mantuvo muy cercana a la obtenida con los dos catalizadores de referencia.

Tabla 7.11. Composición de productos obtenidos al 50% de conversión de 4,6-DMDBT y el tiempo en que alcanzaron esa conversión con los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS y en los materiales de referencia Ti-SBA-15 y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Catalizador	t_{50} (h)	Productos de reacción (%)					
		DMBF	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMDCH	MCHT/DMBF
NiMo/Ti-SBA-15	3.6	3.31	6.70	4.08	27.84	8.08	8.41
NiMo/ATS (60)	5.2	6.75	6.53	1.53	29.47	5.72	4.37
NiMo/ATS (40)	5.7	8.13	0	0	28.40	13.47	3.49
NiMo/ATS (20)	5.6	8.43	0	3.03	29.47	8.80	3.53
NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.5	3.55	4.37	0.63	33.65	7.80	9.47

En la Figura 7.19., se aprecia que conforme se aumentó el porcentaje de Ti-SBA-15 en el soporte híbrido, la proporción del producto de desulfuración directa (DMBF) va disminuyendo; pero esta proporción es mayor comparada con la del catalizador de referencia de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 7.18). También en la Figura 7.19. y en la Tabla 7.11. se observa que con el catalizador de NiMo/ATS (40), el valor del porcentaje del producto hidrogenado (DMDCH) fue el mayor en esta serie de catalizadores, pero este catalizador obtuvo la menor conversión entre los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS(x).

En general, la modificación del soporte de alúmina con la incorporación de Ti-SBA-15 en un material híbrido, modificó la proporción de los productos de la HDS de 4,6-DMDBT, obteniendo para todos los casos, una mayor conversión comparada con la obtenida con el catalizador convencional de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aunque no se alcanzó una conversión superior a la obtenida con el otro catalizador de referencia de NiMo/Ti-SBA-15.

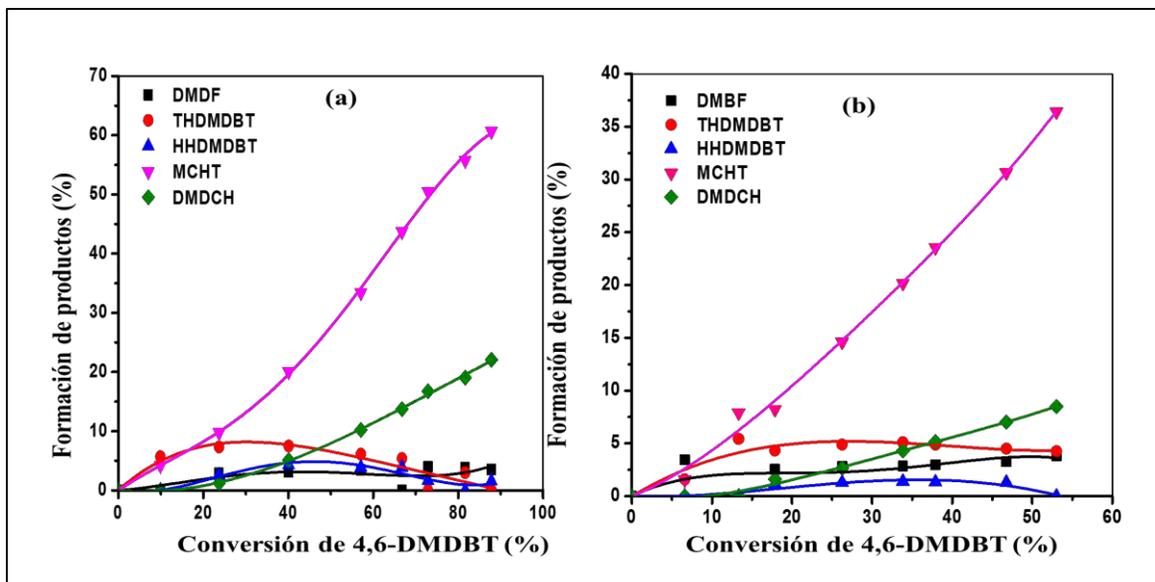


Figura 7.18. Composición de los productos obtenidos durante la HDS de 4,6-DMDBT con los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales de referencia (a) Ti-SBA-15 y (b) NiMo/γ-Al₂O₃.

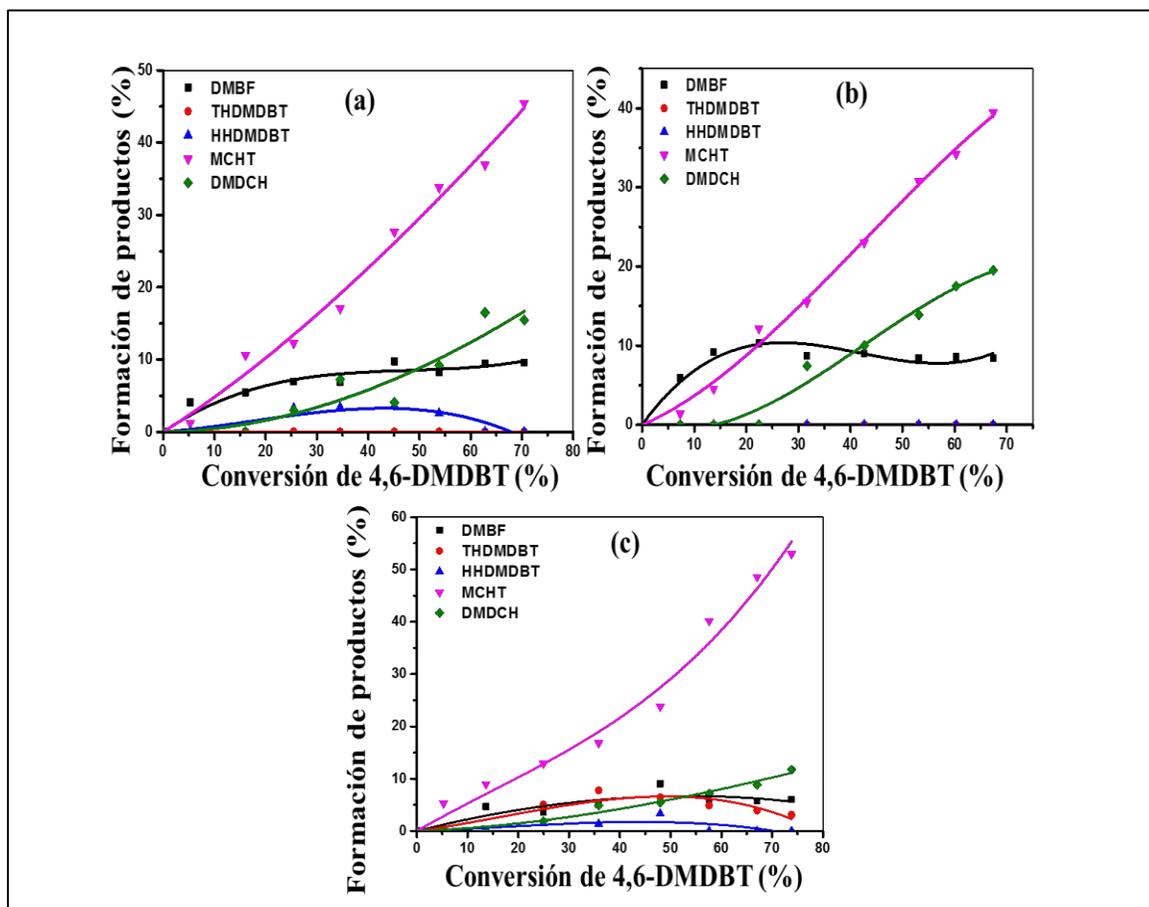


Figura 7.19. Composición de los productos obtenidos durante la HDS de 4,6-DMDBT con los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales híbridos (a) ATS (20) , (b) ATS (40), y (c) ATS (60).

7.5. Conclusiones

En esta parte del trabajo se prepararon catalizadores de NiMo soportados en materiales híbridos de Ti-SBA-15 y alúmina de diferentes composiciones químicas ($x=20, 40$ y 60% en peso). Estos catalizadores fueron caracterizados y evaluados en la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por fisisorción de N_2 , difracción de rayos X de polvos (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA) y espectroscopia de reflectancia difusa (DRS). En la caracterización de TPR se mostró que los óxidos de las especies de Ni y Mo interactúan fuertemente con la alúmina y en menor medida con el Ti-SBA-15. Esto se atribuye a las diferencias en las propiedades de cada uno de estos materiales y las interacciones metal-soporte que estos presentan. La caracterización de los catalizadores sulfurados por microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) mostró diferente morfología de los cristales de la fase activa de MoS_2 soportados en la alúmina y en los materiales híbridos ATS(x). En el catalizador de NiMo soportado en $\gamma-Al_2O_3$, los cristales tuvieron una longitud entre 2 y 8 nm y, estaban formados por 2 pilas preferentemente. En el caso de los catalizadores soportados en los materiales ATS(x), la longitud de los cristales de MoS_2 fue de entre 2 a 6 nm formados preferentemente por 1 pila. La fracción de átomos de Mo localizados en la superficie activa de los cristales de MoS_2 en los catalizadores de NiMo/ATS(x) fue más alta ($f_{Mo} \sim 0.3$) que para el catalizador convencional de NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$ ($f_{Mo} \sim 0.15$).

Todos los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos ATS(x) presentaron una buena actividad en la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. En la HDS de DBT todos los catalizadores presentan una actividad muy similar, pero para la HDS del 4,6-DMDBT la actividad de los catalizadores de NiMo soportado en los materiales híbridos ATS(x) fue de $\sim 40\%$ superior a la del catalizador de referencia soportado en $\gamma-Al_2O_3$, aunque más baja que del catalizador NiMo/Ti-SBA-15.

Con respecto a la selectividad, para la HDS del DBT la incorporación de Ti-SBA-15 en el soporte de alúmina resultó en un incremento en la formación de CHB, mientras que para la HDS de 4,6-DMDBT, se obtuvo un comportamiento diferente. El catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 desulfuró al 4,6-DMDBT principalmente por la ruta de la hidrogenación. Por el contrario, los catalizadores soportados en los materiales híbridos ATS permitieron una alta conversión del 4,6-DMDBT con una menor relación de los productos MCHT/DMBF, lo que significa un menor consumo de H_2 . Este es un resultado interesante, ya que en general, se piensa que un buen catalizador para la HDS profunda de una fracción de diésel debería tener una muy alta habilidad hidrogenante. El uso de materiales híbridos de $\gamma-Al_2O_3$ con nuevos soportes híbridos desarrollados para la HDS profunda de diésel permite lograr una mejora en los catalizadores industriales que se utilizan actualmente.

8. Discusión general de resultados

En el presente trabajo se estudió el efecto del soporte en el desempeño de los catalizadores de NiMo en la HDS profunda. Todos los catalizadores preparados se sintetizaron por el método de co-impregnación incipiente con una composición nominal de 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO₃. Para estudiar el efecto del soporte, primero se prepararon catalizadores soportados en dos tipos de materiales nanoestructurados que contienen titania con la finalidad de compararlos entre sí y con el catalizador convencional de NiMo/ γ -Al₂O₃ en la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. Los soportes utilizados fueron materiales mesoestructurados de la familia SBA modificados con titania (Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16) y nanotubos de trititanato de hidrógeno con diferentes diámetros de poro (NT (3) y (NT (5)). En el capítulo 2 (Sección 2.6.2) se comentó acerca de las ventajas en la actividad en la HDS al utilizar un material semiconductor como el TiO₂ como soporte en un catalizador de HDS, pero también sobre las desventajas en su área superficial que limita su uso como soporte en catalizadores de HDS. Por esa razón, en la primera parte de este trabajo se eligió trabajar con materiales nanoestructurados que contenían titania, para superar la desventaja del área superficial específica que presenta el TiO₂ puro. Se emplearon dos tipos de materiales, donde la titania se encontraba de forma distinta. En los materiales tipo SBA, se aprovecharon los grupos -OH superficiales para obtener el TiO₂ disperso, además que estos materiales tienen la ventaja poseer un área superficial alta (~800 m²/g) y un ordenamiento regular de poros. Se utilizaron el SBA-15, que tiene un arreglo de poros hexagonal ordenado en dos dimensiones y, el SBA-16, que tiene un arreglo de poros cúbico ordenado en tres dimensiones. Se ha reportado que estos materiales exhiben buenos resultados en la eliminación de azufre de los compuestos dibenzotiofenicos alquil-sustituidos [72,73]. Los materiales de los nanotubos de trititanato de hidrógeno se utilizaron como soportes por su morfología tubular en una dimensión y sus características químicas, donde el titanio forma parte de la estructura nanotubular del material.

El catalizador convencional de NiMo/ γ -Al₂O₃ presentó una buena conversión en la HDS de DBT (93 %), pero una baja conversión en la HDS de 4,6-DMDBT (53 %). Esta baja actividad en la HDS de 4,6-DMDBT es característica de los catalizadores de NiMo soportados en γ -alúmina. Generalmente este comportamiento se atribuye a la fuerte interacción de los óxidos metálicos de Ni y Mo con la alúmina. Esto se pudo apreciar en los resultados de TPR (Figura 6.9), donde este catalizador presentó una mayor cantidad de especies de óxido de Mo⁶⁺ en coordinación tetraédrica, que se reducen a alta temperatura.

Además de la presencia de especies de Mo⁶⁺ en coordinación tetraédrica, se observó una señal correspondiente a la presencia de NiMoO₄ y MoO₃, que se formaron al calcinar el

catalizador debido a la precipitación de sales de Anderson $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6(\text{OH})_6 \text{O}_{18}]$ formadas en la solución de impregnación.

Los catalizadores de NiMo/Ti-SBA-15 y NiMo/NT (3) presentaron conversiones en la HDS de DBT ligeramente mayores (94 y 96 % , respectivamente) al catalizador de referencia y los catalizadores de NiMo/Ti-SBA-16 y NiMo/NT (5). Se sabe que la molécula de DBT puede reaccionar tanto por la ruta de desulfuración directa (DSD), como por la ruta de la hidrogenación (HID). El catalizador de referencia de NiMo/ γ - Al_2O_3 convirtió al DBT principalmente por la ruta de DSD, formando una mayor cantidad de bifenilo que de ciclohexilbenceno (Figura 6.16 y Tabla 6.9). En cambio, cuando se utilizaron los soportes nanoestructurados con titania, se obtuvo una mayor proporción de ciclohexilbenceno. Los catalizadores de NiMo/Ti-SBA-15 y NiMo/NT (3) presentaron valores de la constante de velocidad de reacción (Tabla 6.10) ligeramente superiores (12-15 %) a la del catalizador de referencia de NiMo/ γ - Al_2O_3 . Se observó que, al cambiar el soporte, la conversión de DBT no varió de forma significativa, ya que el DBT puede reaccionar por ambas rutas de reacción. En cambio, en la HDS de 4,6-DMDBT donde ésta reacciona preferentemente por la ruta de la HID, los catalizadores de NiMo soportados en los materiales nanoestructurados con titania presentaron una conversión más alta que el catalizador convencional (Figura 6.12), alcanzando conversiones de 88-94 % en el tiempo de reacción de 8 h. El catalizador de NiMo/Ti-SBA-15 resultó ser el más activo tanto en la HDS de DBT como en la HDS de 4,6-DMDBT (constantes de velocidad de reacción $k_{\text{DBT}}=2.15 \times 10^{-5} \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$ y $k_{4,6\text{-DMDBT}}=1.33 \times 10^{-5} \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$, Tablas 6.8 y 6.9, respectivamente).

En ambos casos se obtuvo una alta relación de productos hidrogenados formados ($\text{CHB}/\text{BF}=1.22$ y $\text{MCHT}/\text{DMBF}=8.67$). Probablemente, esto se debe a que este catalizador presentó una mayor cantidad de especies de Mo en coordinación octaédrica que se reducen a baja temperatura, como se observó en la caracterización de TPR (Figura 6.9), permitiendo la formación de especies de MoS_2 de tipo II, bien sulfuradas y dispersas como se observaron en los resultados de HRTEM, caso contrario al catalizador de referencia de NiMo/ γ - Al_2O_3 que presentó una mayor proporción de especies en coordinación tetraédrica, que resultaron en la formación de especies de MoS_2 parcialmente sulfuradas de tipo I.

Para el caso de los catalizadores de NiMo soportados en nanotubos de trititanato de hidrógeno, aunque presentaron una actividad ligeramente menor (constantes de velocidad de reacción para los catalizadores soportados en NT (3) y NT (5), respectivamente $k_{\text{DBT}}=2.07 \times 10^{-5}$ y $1.61 \times 10^{-5} \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$ y $k_{4,6\text{-DMDBT}}=1.16 \times 10^{-5}$ y $1.94 \times 10^{-5} \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$ (Tabla 6.8 y Tabla 6.9, respectivamente)) que el catalizador de NiMo/Ti-SBA-15, logrando eliminar el azufre de la molécula del 4,6-DMDBT con una menor proporción de producto de la ruta de HID ($\text{MCHT}/\text{DMBF}=2.97$ -3.63).

Esto se puede deber a la morfología de los nanotubos de trititanato de hidrógeno, donde la fase activa de los cristales de MoS_2 se ubica tanto dentro como fuera de los nanotubos, y esta morfología ayudó al 4,6-DMDBT a poder reaccionar tanto por la ruta de DSD, como la ruta de la HID. En cambio, en el material de SBA-15, la fase activa se alojó dentro de los poros de este material, donde existe un impedimento estérico debido a la morfología del soporte que no permite que la molécula del 4,6-DMDBT reaccione adecuadamente por ambas rutas.

La eficiencia de un catalizador en la HDS de compuestos dibenzotiofenicos de diferentes reactividades depende de la proporción entre los sitios de hidrogenación y de hidrogenólisis en la superficie de la fase activa de MoS_2 , que, a su vez, depende de la morfología de la fase activa de MoS_2 y su grado de sulfuración.

El nivel de apilamiento de MoS_2 en los catalizadores se incrementó en el siguiente orden $\text{NiMo/NT (5) (N=1.2)} < \text{NiMo/NT (3) (N=1.3)} < \text{NiMo/Ti-SBA-15 (N=1.9)} < \text{NiMo/Ti-SBA-16 (N=2.1)} < \text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ (N=2.4)}$. Entre los modelos que relacionan la morfología de la fase activa con la actividad y selectividad de los catalizadores de HDS, el modelo de “rim-edge” planteado por Chianelli [36], propone que los cristales de MoS_2 con menor apilamiento tienen más sitios para la hidrogenación y, cristales más apilados tienen más sitios de hidrogenólisis; aunque este modelo fue desarrollado para cristales de MoS_2 no soportados y sin promover. En los resultados obtenidos, los catalizadores de NiMo soportados en Ti-SBA-15 y Ti-SBA-16 presentaron cristales de MoS_2 con un apilamiento promedio de 2 pilas y tuvieron buena actividad por la vía de hidrogenación en la HDS tanto de DBT como de 4,6-DMDBT. Los catalizadores soportados en los nanotubos de trititanato de hidrógeno presentaron cristales de MoS_2 de una sola pila y también mostraron buena actividad tanto de hidrogenación como de hidrogenólisis. Los catalizadores con una sola pila deberían de presentar un impedimento por parte del soporte, pero la morfología de los nanotubos de trititanato ayudó a que esto no sucediera. Por último, para el catalizador convencional de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se presentaron cristales de MoS_2 de 2 pilas promedio, con muchos sitios para la hidrogenólisis; por esta razón en la HDS de DBT, presentaron buena actividad, pero para la molécula de 4,6-DMDBT presentó actividad baja con una alta relación MCHT/DMBF debida a una menor proporción de sitios para hidrogenólisis. En todos los casos, tanto como para los materiales nanoestructurados que contienen titania como para el catalizador convencional de γ -alúmina, estos resultados no concordaron con la teoría de Chianelli.

El grado de apilamiento no es la única variable que afecta la selectividad de los catalizadores. La proporción de sitios de hidrogenación e hidrogenólisis se ve afectada por la longitud de los cristales de MoS_2 , donde una menor longitud de los cristales resultará en

una mayor proporción de sitios para hidrogenólisis. Como medida de dispersión se calculó la fracción promedio de átomos de Mo en la superficie activa del cristal (f_{Mo}), donde mientras más grande sean los cristales de MoS_2 , este valor será menor, ya que existirá una menor fracción de átomos de Mo en la superficie activa y por lo tanto los catalizadores serán menos activos. Los catalizadores soportados en los materiales nanoestructurados con titania presentaron cristales de MoS_2 mejor dispersos y una longitud promedio de alrededor de 36 Å; todos estos catalizadores presentaron el doble del valor de f_{Mo} ($f_{Mo} \sim 0.30$) comparado con el valor del catalizador convencional ($f_{Mo} \sim 0.15$).

Después de evaluar diferentes materiales nanoestructurados con titania como soportes de los catalizadores de NiMo, se encontró que el material de Ti-SBA-15 tuvo mejores propiedades como soporte en un catalizador de NiMo para la HDS, dando mayores conversiones para ambas moléculas seleccionadas (DBT y 4,6-DMDBT).

En la segunda parte del proyecto se estudió el efecto de incorporación de Ti-SBA-15 al material de γ -alúmina para obtener un soporte híbrido. Para esto se prepararon tres composiciones distintas de soportes híbridos ATS(x) donde x es el contenido de Ti-SBA-15 (x= 20, 40 y 60 % en peso). Los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos (ATS(x)) fueron comparados con los catalizadores de NiMo/Ti-SBA-15 y NiMo/ γ - Al_2O_3 como catalizadores de referencia. De los resultados de fisisorción, se apreció que los materiales híbridos ATS(x) presentaron un área superficial específica y un volumen de poros mayores que el material convencional de γ -alúmina (Tabla 7.1), pero el tamaño de poros de los materiales ATS(x) resultó ser menor al de los materiales de referencia, lo que fue atribuido al método de peptización utilizado en la preparación de los materiales híbridos ATS (x). Después de incorporar los metales de Ni y Mo en los soportes ATS(x), a pesar de que el área superficial específica disminuyó, los catalizadores NiMo/ATS(x) mostraron un área superficial específica mayor a la del catalizador convencional de NiMo/ γ - Al_2O_3 (Tabla 7.3). Entre esta serie de catalizadores, el catalizador más activo fue el de NiMo/Ti-SBA-15, pero todos los catalizadores de NiMo/ATS(x) fueron más activos en la HDS de DBT y de 4,6-DMDBT que el catalizador convencional.

De los catalizadores soportados en los materiales híbridos, el catalizador de NiMo/ATS (20) fue el más activo para la HDS de DBT ($k_{DBT} = 2.16 \times 10^{-5} L / (g_{cat} * s)$). En esta misma reacción se observó que, conforme se aumentaba el porcentaje de Ti-SBA-15 en el material de γ -alúmina, se incrementó la relación de los productos de la ruta de la HID y DSD (CHB/BF). Esto se puede atribuir a los resultados obtenidos de la caracterización por TPR, donde se encontró que al utilizar los materiales híbridos ATS(x) se disminuye la proporción de especies de Mo tetraédricas que se reducen a alta temperatura.

La morfología que presentaron las especies sulfuradas en los catalizadores, tiene una relación con las características de los óxidos presentes en los soportes, si las especies de MoO_3 se encuentran dispersas, los cristales de MoS_2 serán pequeños y poco apilados; por el contrario, las especies de MoO_3 aglomeradas resultarán en cristales de MoS_2 muy grandes y demasiado apilados. Además, las especies de Mo^{6+} en coordinación tetraédrica que tienen una fuerte interacción con el soporte son más difíciles de sulfurar. Después de la activación, algunos enlaces con el soporte, a través de átomos de oxígeno, quedarán en el cristal de MoS_2 formando fase activa del tipo I y, las especies de Mo^{6+} en coordinación octaédrica que se sulfuraron completamente forman fase activa del tipo II. La dependencia de la morfología del cristal de MoS_2 está relacionada con la proporción de sitios de hidrogenación y de hidrogenólisis, donde las dimensiones del cristal de MoS_2 determinan la proporción de ambos tipos de sitios.

En los catalizadores soportados en los materiales híbridos $\text{ATS}(x)$ se logró aumentar la proporción de especies dispersas de Mo^{6+} en coordinación octaédrica, y como se observó en la caracterización de HRTEM, la morfología de los cristales de MoS_2 se modificó: se disminuyó el número de pilas y la longitud de los cristales comparados con el catalizador convencional de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para el caso de la conversión de 4,6-DMDBT, los catalizadores de $\text{NiMo}/\text{ATS}(x)$ presentaron mayor conversión que el catalizador de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pero con una menor proporción de MCHT.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la adición de 20 % en peso del material Ti-SBA-15 al soporte de γ -alúmina convencional, es suficiente para lograr una mejora en el desempeño catalítico de los catalizadores soportados de NiMo en HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

Finalmente, con base en los resultados obtenidos se puede concluir que al incorporar una adecuada proporción de un material nanoestructurado con titania a la γ -alúmina, se pueden mejorar las propiedades catalíticas de un catalizador convencional de NiMo para lograr remover azufre de compuestos dibenzotiofenicos de diferentes reactividades. Con ello, se logran superar las desventajas que presenta la γ -alúmina y aprovechar las propiedades favorables de nuevos materiales nanoestructurados con titania para hacer un buen soporte para sintetizar catalizadores de HDS profunda de la fracción de diésel.

9. Conclusiones generales

En este trabajo se estudió el efecto del soporte en la actividad y selectividad de catalizadores de NiMo, donde se utilizaron materiales nanoestructurados con titanio de diferente morfología como soportes. La γ -alúmina es un material que posee ventajas como soporte, pero presenta una interacción muy fuerte con la fase activa y por esto, la fase activa no logra sulfurarse de una manera adecuada.

Se observó que la actividad catalítica de los catalizadores de NiMo depende del soporte utilizado, ya que debido a la interacción que tenga éste con la fase activa, se obtiene diferente morfología de MoS₂. Los catalizadores de NiMo soportados en alúmina tienen buen desempeño en la HDS de DBT por la ruta de la desulfuración directa, pero no presentan una buena actividad para la desulfuración de moléculas refractarias como el 4,6-DMDBT. Cuando se utilizaron los materiales nanoestructurados con titanio como soportes, la selectividad de los catalizadores se modificó. Así, la desulfuración del DBT se llevó a cabo principalmente por la ruta de la hidrogenación (HID). Con los materiales de los nanotubos de trititanato de hidrógeno, se obtuvo un resultado interesante, ya que se logró desulfurar la molécula refractaria del 4,6-DMDBT con una menor relación de los productos MCHT/DMBF, indicando que estos catalizadores son capaces de desulfurar el 4,6-DMDBT tanto por la ruta de la desulfuración directa (DSD), como por la ruta de la hidrogenación (HID), contrario a lo que pasó cuando se utilizaron los soportes mesoestructurados de sílice modificados con titanio que desulfuraron al 4,6-DMDBT principalmente por la ruta de la hidrogenación (HID).

El uso de materiales híbridos, donde se combinó el soporte convencional de la γ -alúmina con el material de Ti-SBA-15, permitió mejorar la actividad de los catalizadores en HDS de compuestos refractarios, como los dibenzotiofenos sustituidos en posiciones 4- y 6- de la molécula. Todos los catalizadores soportados en materiales híbridos (con 20, 40 y 60 % de Ti-SBA-15 en el soporte) mostraron una mayor actividad que el catalizador convencional de NiMo/ γ -alúmina. El incremento de la actividad en los materiales híbridos se atribuyó principalmente a una mejor dispersión de la fase activa en comparación con el catalizador soportado en alúmina.

La cantidad óptima de Ti-SBA-15 en el soporte híbrido ATS(x) fue de 20 % en peso. El aumento de porcentaje del material nanoestructurado con titanio a 40 y 60 % en peso, no tuvo un efecto importante en la actividad de los catalizadores en HDS de DBT y 4,6-DMDBT y su selectividad.

Finalmente, se puede concluir que la naturaleza del soporte y la interacción de éste con las especies de molibdeno depositadas, modifican las características de la fase activa del catalizador.

Se comprobó que al combinar un material nanoestructurado con titania (que presenta buena actividad en la HDS de compuestos refractarios y no refractarios) con la alúmina convencional, se puede lograr mejorar las propiedades del soporte y, obtener la fase activa de MoS_2 con una morfología adecuada para la remoción de los compuestos de azufre de diferentes reactividades.

Referencias bibliográficas

- [1] Administration USEI. Annual Energy Outlook 2015 with projections to 2040 <http://www.eia.gov/forecasts/aeo/> consultado [09/05/2016].
- [2] BP. BP Statistical Review of World Energy June 2016 2016:1–48.
- [3] Faergestad IM. Heavy oil 2016.
- [4] NOM-EM-005-CRE-2015. NOM-EM-005-CRE-2015; 2015.
- [5] Topsøe H, Clausen BS, Massoth FE. Hydrotreating Catalysis. *Catal Technol* 1996;11:1–269.
- [6] Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal Today* 2003;86:211–63.
- [7] Breyse M, Portefaix JL, Vrinat M. Support Effects on Hydrotreating Catalysts. *Catal Today* 1991;10:489–505.
- [8] Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson G, Chmelka B, Stucky G. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 1998;279:548–52.
- [9] Stanislaus A, Marafi A, Rana MS. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal Today* 2010;153:1–68.
- [10] James G. Speight BO. *Petroleum Refining Processes* 2002:728.
- [11] Gary JH, Handwerk GE. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. 2001.
- [12] Speight JG. The chemistry and technology of petroleum. *Fuel Process Technol* 1982;5:325–6.
- [13] PEMEX. Anuario Estadístico 2014:80, www.pemex.com, consultado [05/12/2016].
- [14] Instituto Mexicano del Petróleo. Tipos de petróleo, www.gob.mx/imp, consultado [12/05/2016].
- [15] D. Jones PP. *Handbook of Petroleum Processing*. The Netherlands: Springer; 2008.
- [16] F. Ortega, P. Vega-Merino HP-T. Una alternativa para producir diesel de ultra-bajo azufre. *Tecnol Cienc Educ* 2006;21:115–9.
- [17] Babich I., Moulijn J. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 2003;82:607–31.
- [18] Knudsen KG, Cooper BH, Topsøe H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Appl Catal A Gen* 1999;189:205–15.

Referencias bibliográficas

- [19] Song C, Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Appl Catal B Environ* 2003;41:207–38.
- [20] Gates B.C., Topsøe H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Polyhedron* 1997;16:3213–7.
- [21] Girgis M.J., Gates B.C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Ind Eng Chem Res* 1991;30:2021–58.
- [22] Ma X, Sakanishi K, Isoda T, Mochida I. Quantum Chemical Calculation on the Desulfurization Reactivities of Heterocyclic Sulfur Compounds. *Energy & Fuels* 1995;9:33–7.
- [23] Xiaoliang Ma, Kinya Sakanishi, Takaaki Isoda and IM. Hydrodesulfurization Reactivities of Narrow-cut Fractions In A Gas Oil. *Ind Eng Chem Res* 1995;34:748–54.
- [24] Bej SK, Maity SK, Turaga UT. Search for an efficient 4,6-DMDBT hydrodesulfurization catalyst: A review of recent studies. *Energy and Fuels* 2004;18:1227–37.
- [25] Vanrysselberghe V, Froment GF. Kinetic Modeling of Hydrodesulfurization of Oil Fractions : *Ind Eng Chem Res* 1998;37:4231–40.
- [26] Zaera F. Kinetics of chemical reactions on solid surfaces: deviations from conventional theory. *Acc Chem Res* 2002;35:129–36.
- [27] Yang H, Fairbridge C, Ring Z. Adsorption of Dibenzothiophene Derivatives over a MoS₂ Nanoclusters A Density Functional Theory Study of Structure-Reactivity Relations. *Energy & Fuels* 2003;38:387–98.
- [28] Bataille F, Lemberon J-L, Michaud P, Pérot G, Vrinat M, Lemaire M, Schulz E, Breyse M, Kasztelan S. Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. *J Catal* 2000;191:409–22.
- [29] A. Sánchez-Delgado R. Organometallic modeling of the hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers; 2002.
- [30] Schweiger H, Raybaud P, Toulhoat H. Promoter Sensitive Shapes of Co(Ni)MoS Nanocatalysts in Sulfo-Reductive Conditions. *J Catal* 2002;212:33–8.
- [31] Chianelli R.R., Berhault G, Torres B. Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catal Today* 2009;147:275–86.

Referencias bibliográficas

- [32] Grimblot J. Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)–MoS₂ supported hydroprocessing catalysts. *Catal Today* 1998;41:111–28.
- [33] Kogan V.M., Nikulshin PA. On the dynamic model of promoted molybdenum sulfide catalysts. *Catal Today* 2010;149:224–31.
- [34] Sun M, Adjaye J, Nelson AE. Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts. *Appl Catal A Gen* 2004;263:131–43.
- [35] Byskov L.S, Hammer B, Nørskov JK, Clausen BS, Topsøe H. Sulfur bonding in MoS₂ and Co-Mo-S structures. *Catal Letters* 1997;47:177–82.
- [36] Daage M., Chianelli R.R. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The ‘Rim-Edge’ Model. *J Catal* 1994;149:414–27.
- [37] Byskov L.S., Nørskov J.K., Clausen BS, Topsøe H. Edge termination of MoS₂ and CoMoS catalyst particles. *Catal Letters* 2000;64:95–9.
- [38] Vogelaar B.M., Kagami N, van der Zijden T.F., van Langeveld A.D., Eijsbouts S., Moulijn J.A. Relation between sulfur coordination of active sites and HDS activity for Mo and NiMo catalysts. *J Mol Catal A Chem* 2009;309:79–88.
- [39] Breyse M, Furimsky E, Kasztelan S, Lacroix M, Perot G. Hydrogen Activation By Transition Metal Sulfides. *Catal Rev* 2002;44:651–735.
- [40] Walton AS, Lauritsen JV, Topsøe H, Besenbacher F. MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy. *J Catal* 2013;308:306–18.
- [41] Garg S, Soni K, Kumaran GM, Kumar M, Gupta JK, Sharma LD, Dhar GM. Effect of Zr-SBA-15 support on catalytic functionalities of Mo, CoMo, NiMo hydrotreating catalysts. *Catal Today* 2008;130:302–8.
- [42] Gao Q, Ofosu TNK, Ma S-G, Komvokis VG, Williams CT, Segawa K. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts. *Catal Today* 2011;164:538–43.
- [43] Mochida I, Choi K. Current progress in catalysts and catalysis for hydrotreating. *Pract Adv Pet Process* 2006:257–96.
- [44] Topsøe H. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts. *Appl Catal A Gen* 2007;322:3–8.
- [45] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of

Referencias bibliográficas

- catalysts. *Catal Today* 1998;41:207–19.
- [46] Zhao D, Wan Y, Zhou W. *Ordered Mesoporous Materials*. Germany: Wiley-VCH Verlag and Co. KGaA; 2013.
- [47] López-Mendoza M.A., Nava R, Peza-Ledesma C, Millán-Malo B, Huirache-Acuña R, Skewes P, Rivera-Muñoz E.M. Characterization and catalytic performance of Co-Mo-W sulfide catalysts supported on SBA-15 and SBA-16 mechanically mixed. *Catal Today* 2016;271:114–26.
- [48] Murali Dhar G, Srinivas BN, Rana M.S, Kumar M, Maity SK. Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts - A review. *Catal Today* 2003;86:45–60.
- [49] Joshi Y. V., Ghosh P, Daage M, Delgass WN. Support effects in HDS catalysts: DFT analysis of thiolysis and hydrolysis energies of metal–support linkages. *J Catal* 2008;257:71–80.
- [50] Shimada H. Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance. *Catal Today* 2003;86:17–29.
- [51] Sakashita Y, Araki Y, Honna K, Shimada H. Orientation and morphology of molybdenum sulfide catalysts supported on titania particles, observed by using high-resolution electron microscopy. *Appl Catal A* 2000;197:247–53.
- [52] Sakashita Y, Araki Y, Shimada H. Effects of surface orientation of alumina supports on the catalytic functionality of molybdenum sulfide catalysts. *Appl Catal A Gen* 2001;215:101–10.
- [53] Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 1992;359:710–2.
- [54] Ying Y. Jackie, Mehnert P. Christian WSM. *Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials*. *Angew Chem Int Ed* 1999;38:56–77.
- [55] Schüth F. Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials. *Chem Mater* 2001;13:3184–95.
- [56] Wan Y, Zhao D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chem Rev* 2007;107:2821–60.
- [57] Taguchi A, Schüth F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous Mesoporous Mater* 2005;77:1–45.
- [58] Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their

Referencias bibliográficas

- Use in Catalysis. *Chem Rev* 1997;97:2373–419.
- [59] Stevens WJJ, Lebeau K, Mertens M, Van Tendeloo G, Cool P, Vansant EF. Investigation of the morphology of the mesoporous SBA-16 and SBA-15 materials. *J Phys Chem B* 2006;110:9183–7.
- [60] Zhang F, Yan Y, Yang H, Meng Y, Yu C, Tu B, Zhao D. Understanding effect of wall structure on the hydrothermal stability of mesostructured silica SBA-15. *J Phys Chem B* 2005;109:8723–32.
- [61] Sakamoto Y, Kaneda M, Terasaki O, Zhao DY, Kim JM, Stucky G, Shin HJ, Ryoo R. Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials. *Nature* 2000;408:449–53.
- [62] Grudzien R.M., Grabicka BE, Jaroniec M. Effective method for removal of polymeric template from SBA-16 silica combining extraction and temperature-controlled calcination. *J Mater Chem* 2006;16:819.
- [63] Rivera-Muñoz EM, Huirache-Acuña R. Sol Gel-derived SBA-16 mesoporous material. *Int J Mol Sci* 2010;11:3069–86.
- [64] Jia M, Afanasiev P., Vrinat M. The influence of preparation method on the properties of NiMo sulfide catalysts supported on ZrO₂. *Appl Catal A Gen* 2005;278:213–21.
- [65] Datye AK, Srinivasan S, Allard LF, Peden CHF, Brenner JR, Thompson LT. Oxide Supported MoS₂Catalysts of Unusual Morphology. *J Catal* 1996;158:205–16.
- [66] Rana M.S., B.N. Srinivas, S.K. Maity, G. Murali Dhar TSRPR. Catalytic functionalities of TiO₂ based SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ mixed oxide hydroprocessing catalysts. *Stud Surf Sci Catal* 1999;127:397–400.
- [67] Zepeda T.A., Fierro J.L.G, Pawelec B., Nava R., Klimova T, Fuentes GA, Halachev T. Synthesis and characterization of Ga-modified Ti-HMS oxide materials with varying Ga content. *Chem Mater* 2005;17:4062–73.
- [68] Gutiérrez OY, Fuentes GA, Salcedo C, Klimova T. SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Catal Today* 2006;116:485–97.
- [69] Mendoza-Nieto J.A., Puente-Lee I, Salcedo-Luna C, Klimova T. Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica. *Fuel* 2012;100:100–9.
- [70] Klimova T., Gutiérrez O., Lizama L, Amezcua J. Advantages of ZrO₂- and TiO₂-

Referencias bibliográficas

- SBA-15 mesostructured supports for hydrodesulfurization catalysts over pure TiO₂, ZrO₂ and SBA-15. *Microporous Mesoporous Mater* 2010;133:91–9.
- [71] Klimova T, Lizama L, Amezcua J.C., Roquero P., Terrés E, Navarrete J, Domínguez JM. New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT hydrodesulfurization: Effect of the alumination method. *Catal Today* 2004;98:141–50.
- [72] Amezcua JC, Lizama L, Salcedo C, Puente I, Domínguez J.M., Klimova T. NiMo catalysts supported on titania-modified SBA-16 for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization. *Catal Today* 2005;107–108:578–88.
- [73] Gutiérrez OY, Fuentes GA, Salcedo C, Klimova T. SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Catal Today* 2006;116:485–97.
- [74] Gutiérrez OY, Klimova T. Effect of the support on the high activity of the (Ni)Mo/ZrO₂–SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT. *J Catal* 2011;281:50–62.
- [75] Weir A, Westerhoff P, Fabricius L, Hristovski K, Von Goetz N. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environ Sci Technol* 2012;46:2242–50.
- [76] Preparation I, Transform F, Spectroscopy I. Molybdena on Titania 1985;354:340–54.
- [77] Dzwigaj S, Louis C, Breyse M, Cattenot M, Bellière V, Geantet C, Vrinat M, Blanchard P, Payen E, Inoue S, Kudo H, Yoshimura Y. New generation of titanium dioxide support for hydrodesulfurization. *Appl Catal B Environ* 2003;41:181–91.
- [78] Yoshinaka S, Segawa K. Hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over molybdenum catalyst supported on TiO₂–Al₂O₃. *Catal Today* 1998;45:293–8.
- [79] Pophal C, Kameda F, Hoshino K, Yoshinaka S, Segawa K. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over TiO₂–Al₂O₃ supported sulfided molybdenum catalyst. *Catal Today* 1997;39:21–32.
- [80] Kasuga T, Hiramatsu M, Hosono a, Sekino T, Niihara K. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Adv Mater* 1999;11:1307–11.
- [81] Wang W, Varghese O.K., Paulose M, Grimes C a., Wang Q, Dickey EC. A study on the growth and structure of titania nanotubes. *J Mater Res* 2005;19:417–22.
- [82] Lee CK, Wang CC, Juang LC, Lyu M Du, Hung SH, Liu SS. Effects of sodium content on the microstructures and basic dye cation exchange of titanate nanotubes.

Referencias bibliográficas

- Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp 2008;317:164–73.
- [83] Morgado Jr. E, de Abreu M.A.S., G.T. M, Marinkovic B., Jardim PM, Araujo AS. Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO₂-Anatases with distinct crystal shape. *Chem Mater* 2007;19:665–76.
- [84] Lee CK, Wang CC, Lyu M Du, Juang LC, Liu SS, Hung SH. Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates. *J Colloid Interface Sci* 2007;316:562–9.
- [85] Yu J, Yu H, Cheng B, Trapalis C. Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes. *J Mol Catal A Chem* 2006;249:135–42.
- [86] Lee C-K, Lin K-S, Wu C-F, Lyu M-D, Lo C-C. Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes. *J Hazard Mater* 2008;150:494–503.
- [87] Lee C-K, Wang C-C, Juang L-C, Lyu M-D, Hung S-H, Liu S-S. Effects of sodium content on the microstructures and basic dye cation exchange of titanate nanotubes. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2008;317:164–73.
- [88] Torrente-Murciano L, Lapkin AA, Chadwick D. Synthesis of high aspect ratio titanate nanotubes. *J Mater Chem* 2010;20:6484.
- [89] Cortés-Jacome M.A, Toledo-Antonio JA, Angeles-Chávez C, López-Salinas E, Ferrat G, Escobar J, Montoya De La Fuente JA. Role of the residual Na⁺ ions on the dispersion of WO_x species on titania nanotubes by in situ thermo-Raman study. *Catal Today* 2010;155:241–6.
- [90] Morgado E, de Abreu MAS, Pravia ORC, Marinkovic BA, Jardim PM, Rizzo FC, Arbreu A.S. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sci* 2006;8:888–900.
- [91] Cortés-Jacome M.A., Toledo-Antonio J.A., Angeles-Chávez C., López-Salinas E, Ferrat G, Escobar J, Montoya de la Fuente JA. Role of the residual Na⁺ ions on the dispersion of WO_x species on titania nanotubes by in situ thermo-Raman study. *Catal Today* 2010;155:241–6.
- [92] Ortega-Domínguez RA, Mendoza-Nieto JA, Hernández-Hipólito P, Garrido-Sánchez F, Escobar-Aguilar J, Barri SAI, Chadwick D, Klimova TE. Influence of Na content on behavior of NiMo catalysts supported on titania nanotubes in hydrodesulfurization. *J Catal* 2015;329.
- [93] Fan Y, Shi G, Liu H, Bao X. Selectivity enhancement of Co-Mo/Al₂O₃ FCC gasoline

Referencias bibliográficas

- hydrodesulfurization catalysts via incorporation of mesoporous Si-SBA-15. *Fuel* 2011;90:1717–22.
- [94] Ren S, Li J, Feng B, Wang Y, Zhang W, Wen G, Zhang Z, Shen B. A novel catalyst of Ni,W-surface-Ti-rich-ETS-10/Al₂O₃: Its role and potential of HDS performance for steric hindered sulfur compound 4,6-DMDBT. *Catal Today* 2016;263:136–40.
- [95] Solís-Casados DA, Klimova T, Cuevas R, Ramírez J, López-Agudo A. Hydrodesulfurization of gasoils over NiMo/Al₂O₃-H(or Ni)NaY zeolite hybrid catalysts. *Catal Today* 2004;98:201–6.
- [96] Ramírez J, Contreras R, Castillo P, Klimova T, Zárata R, Luna R, Ramírez J, Contreras R, Castillo P, Klimova T. Characterization and catalytic activity of CoMo HDS catalysts supported on alumina-MCM-41. *Appl Catal A Gen* 2000;197:69–78.
- [97] Schacht P, Ramírez S, Ancheyta J. Como/Ti-MCM-41/alumina catalysts: Properties and activity in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT). *Energy and Fuels* 2009;23:4860–5.
- [98] Klimova T, Ramirez J, Calderon M, Dominguez J.M.. New Mo and NiMo catalysts supported on MCM-41/alumina for thiophene hydrodesulfurization. *Stud Surf Sci Catal* 1998;117:493–500.
- [99] Silva-Rodrigo R, Hernández-López F, Martínez-Juarez K, Castillo-Mares A, Melo Banda JA, Olivas-Sarabia A, Ancheyta J, Rana MS. Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMo/Al₂O₃-MCM-41 catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Catal Today* 2008;130:309–19.
- [100] Silva-Rodrigo R, Castillo Jimenez H, Guevara-Lara A, Melo-Banda JA, Olivas Sarabia A, Reyes De La Torre AI, Morteo Flores F, Castillo Mares A. Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMoP/MCM-41-Al₂O₃ catalysts for DBT hydrodesulfurization. *Catal Today* 2015;250:2–11.
- [101] Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka BF, Stucky GD. Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J Am Chem Soc* 1998;120:6024–36.
- [102] Jarupatrakorn J, Tilley TD. Silica-supported, single-site titanium catalysts for olefin epoxidation. A molecular precursor strategy for control of catalyst structure. *J Am Chem Soc* 2002;124:8380–8.
- [103] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* 1998;14:3160–3.
- [104] Mozia S, Borowiak-Paleń E, Przepiórski J, Grzmił B, Tsumura T, Toyoda M,

Referencias bibliográficas

- Grzechulska-Damszel J, Morawski AW. Physico-chemical properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. *J Phys Chem Solids* 2010;71:263–72.
- [105] Weber RS. Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides. vol. 151. Academic Press; 1995.
- [106] Hensen EJ., Kooyman P., van der Meer Y, van der Kraan A., de Beer VH., van Veen JA., van Santen R. The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles. *J Catal* 2001;199:224–35.
- [107] Yamada T, Zhou H, Asai K, Honma I. Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates. *Mater Lett* 2002;56:93–6.
- [108] Chen Q, Du GH, Zhang S, Peng LM. The structure of trititanate nanotubes. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci* 2002;58:587–93.
- [109] Gao X, Wachs IE. Titania–silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catal Today* 1999;51:233–54.
- [110] Luan Z, Maes E.M., Van Der P.A.W., Zhao D, Czernuszewicz R.S, Kevan L. Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15. *Chem Mater* 1999:3680–6.
- [111] López Cordero R, López Agudo A. Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. *Appl Catal A Gen* 2000;202:23–35.
- [112] López Cordero R, Gil Llambias F.J, López Agudo A. Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of MoO₃/Al₂O₃ and MoO₃/SiO₂, catalysts Effect of the impregnation pH and molybdenum loading. *Appl Catal* 1991;74:125–36.
- [113] Brito J. Reducibility of Ni-Mo/Al₂O₃ Catalysts: A TPR Study. *J Catal* 1993;139:540–50.
- [114] Sampieri A, Pronier S, Brunet S, Carrier X, Louis C, Blanchard J, Fajerweg K, Breyse M. Formation of heteropolymolybdates during the preparation of Mo and NiMo HDS catalysts supported on SBA-15: Influence on the dispersion of the active phase and on the HDS activity. *Microporous Mesoporous Mater* 2010;130:130–41.
- [115] Kasztelan S, Toulhoat H, Grimblot J, Bonnelle JP. A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts. *Appl Catal* 1984;13:127–59.

Referencias bibliográficas

- [116] Gutiérrez OY, Klimova T. Effect of the support on the high activity of the (Ni)Mo/ZrO₂-SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT. *J Catal* 2011;281:50–62.
- [117] Díaz de León JN, Zepeda TA, Alonso-Núñez G, Galván DH, Pawelec B, Fuentes S. Insight of 1D γ -Al₂O₃ nanorods decoration by NiWS nanoslabs in ultra-deep hydrodesulfurization catalyst. *J Catal* 2015;321:51–61.
- [118] Wang Y, Sun Z, Wang A, Ruan L, Lu M, Ren J, Li X, Li C, Hu Y, Yao P. Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoMo/MCM-41. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:2324–9.
- [119] Houalla M, Nag NK, Sapre A V., Broderick DH, Gates BC. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO MoO₃/Al₂O₃: The reaction network. *AIChE J* 1978;24:1015–21.

Anexo A

Cálculos para la impregnación simultánea de Mo y Ni

Para la síntesis de los catalizadores se empleó un gramo del soporte correspondiente y los catalizadores se prepararon con la composición nominal de 12 % de MoO₃ y 3 % en peso de NiO.

- Cálculo correspondiente a la fase activa de MoO₃

Como precursor del MoO₃ en los catalizadores se utilizó el heptamolibdato de amonio (HMA). La reacción del heptamolibdato de amonio en la solución es la siguiente:



$$\frac{0.12 \text{ g de MoO}_3}{0.85 \text{ g de soporte}} * 1 \text{ g de soporte} = 0.141 \text{ g de MoO}_3$$

$$\frac{0.141 \text{ g de MoO}_3}{1 \text{ g de soporte}} \cdot \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{144 \text{ g de MoO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \cdot \frac{1236 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} = 0.173 \text{ g HMA}$$

$$m\text{HMA} = \frac{0.173 \text{ g HMA}}{\text{Vol. de impregnación}}$$

- Cálculo correspondiente al NiO

$$\frac{0.03 \text{ g de NiO}}{0.777 \text{ g de soporte}} * 1 \text{ g de soporte} = 0.03861 \text{ g de NiO}$$

$$\frac{0.03861 \text{ g de NiO}}{1 \text{ g de soporte}} \cdot \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g de NiO}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2} \cdot \frac{291 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}$$

$$= 0.1504 \text{ g Ni(NO}_3)_2$$

$$m \text{ Ni(NO}_3)_2 = \frac{0.1504 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{\text{Vol. de impregnación}}$$

Volumen de impregnación de los soportes sintetizados

Soporte	Volumen de impregnación (mL/g)
γ -Al ₂ O ₃	0.80
Ti-SBA-15	2.60
Ti-SBA-16	1.25
NT(3)	1.50
NT(5)	1.80
ATS(20)	0.76
ATS(40)	0.90
ATS(60)	1.00

Anexo B

Procedimiento para el cálculo de las constantes cinéticas

Para el cálculo de las constantes globales de rapidez de reacción, se utilizó la forma integral de la siguiente ecuación de rapidez para una reacción irreversible de primer orden:

$$r_{\text{HDS}} = kC_{\text{DBT o 4,6-DMDBT}}$$

La ecuación anterior expresada en términos de la conversión, queda de la siguiente forma:

$$-\ln(1 - X) = k_{\text{DBT o 4,6-DMDBT}} \cdot t$$

A pesar que esta aproximación parece muy sencilla por todas las consideraciones que esta implica, bajo ciertas condiciones experimentales, como el hidrógeno se encuentra en exceso, por lo tanto, se considera que el hidrógeno tiene un pseudo-orden cero. Este tipo de cinética de primer orden es más exacta que las ecuaciones tipo de Langmuir-Hinshelwood (LHHW), ajustando datos cinéticos en las reacciones de HDS de moléculas modelo [118]. De hecho, desde los estudios realizados por Houalla et al. [119], la cinética de primer orden ha sido de bastante utilidad en el estudio de las reacciones de HDS.

Utilizando los valores de conversión (X) obtenidos experimentalmente para la HDS del DBT o 4,6 DMDBT, para cada catalizador se calculó el coeficiente de rapidez de reacción (k) por el método de velocidades iniciales. Para esto se elaboró la gráfica $-\ln(1 - X)$ vs. t, y sobre los puntos se trazó una línea recta. Se obtuvo la pendiente de la recta y este valor corresponde al coeficiente de rapidez de reacción de una cinética de primer orden. Estas gráficas se elaboraron tomando las conversiones a las 4 h de reacción, debido a que en este tiempo se corresponde la parte lineal de la gráfica de conversión, y después de este tiempo comienza el efecto de la desactivación del catalizador.

Después, el valor del coeficiente de rapidez de reacción, se normalizó con respecto al volumen de la mezcla reaccionante (40 mL) y al peso de catalizador utilizado (0.15 g), como se muestra en la siguiente ecuación:

$$k_{\text{DBT o 4,6-DMDBT}} = m * \frac{0.040 \text{ L}}{0.15 \text{ g}_{\text{cat}}} = \left[\frac{\text{L}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}} \right] \quad \text{donde } m = \text{pendiente (s}^{-1}\text{)}$$



HDS performance of NiMo catalysts supported on nanostructured materials containing titania



Julio Cesar Morales-Ortuño^a, Rodrigo Arturo Ortega-Domínguez^a,
Patricia Hernández-Hipólito^a, Xim Bokhimi^b, Tatiana E. Klimova^{a,*}

^a Laboratorio de Nanocatálisis, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Cd. Universitaria, Coyoacán, 04510, México D.F., Mexico

^b Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, 01000, México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 April 2015

Received in revised form 25 July 2015

Accepted 27 July 2015

Available online 11 August 2015

Keywords:

Deep hydrodesulfurization

NiMo catalysts

Titania nanotubes

Ti-SBA-15

Ti-SBA-16

Support effect

ABSTRACT

In the present work, NiMo catalysts supported on titania-containing materials of the SBA family (Ti-SBA-15 and Ti-SBA-16) and on titania nanotubes of different pore diameters were prepared with the aim of selecting the most promising catalysts for deep hydrodesulfurization (HDS) of gas oil. Supports and catalysts were characterized by nitrogen physisorption, XRD, temperature programmed reduction, ammonia TPD, UV–vis DRS and scanning electron microscopy (SEM-EDX). Sulfided catalysts were characterized by HRTEM and tested in the simultaneous HDS of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT). For comparison purposes, a conventional NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst was used. In HDS of DBT, all catalysts supported on titania-containing nanostructured materials showed similar activity as the NiMo/ γ -Al₂O₃ reference, but in HDS of 4,6-DMDBT their activities were about twice higher than that of NiMo/ γ -Al₂O₃. Regarding selectivity, for DBT HDS, the presence of titania in the supports resulted in an increase in the proportion of CHB product, whereas for 4,6-DMDBT different behavior was observed. Thus, NiMo catalysts supported on Ti-SBA-15 and Ti-SBA-16 showed similar selectivity as the NiMo/ γ -Al₂O₃. On the contrary, the catalysts supported on titania nanotubes allowed reaching high conversions of 4,6-DMDBT with a much lower proportion of hydrogenated products, which is an interesting result not observed by us previously.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

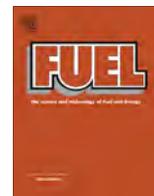
1. Introduction

In the last decade, it has become necessary to increase significantly the production of clean fossil fuels and at the same time, to improve their quality in order to comply with new environmental legislations worldwide. Decreasing the sulfur and nitrogen content in petroleum derived fuels should improve air quality by diminishing CO, CO₂, NO_x and SO_x emissions in urban zones. In general, hydrotreatment (HDT) processes are employed in the oil-refining industry to remove heteroatoms (S, O and N), metals and aromatics. Therefore, the development of novel more active and effective HDT catalysts is currently an important task. Among HDT processes, hydrodesulfurization (HDS) is commonly used to eliminate sulfur from different petroleum fractions [1]. The HDS process is commonly performed at high temperature and pressure, in a hydrogen atmosphere and in the presence of a heterogeneous cat-

alyst. Traditionally, bimetallic catalysts based on Mo/W, promoted by Ni/Co and supported on γ -Al₂O₃ are used in the HDS process. These catalysts exhibit high activity in removing sulfur from non-refractory thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene compounds, but their activity is relatively low in removing sulfur from refractory dibenzothiophenes with alkyl groups in positions 4 and 6 of the molecule (positions close to the sulfur atom) [2,3]. This leads to the production of diesel fuel, which after conventional hydrotreatment still contains a noticeable amount of unreacted refractory dibenzothiophene compounds (about 500–1000 ppm of S). Nowadays, the challenge is the development of a new generation of catalysts highly active for the removal of low reactive dibenzothiophenes, which is the key for obtaining ultra-low sulfur diesel (ULSD) containing less than 15 ppm of S [4]. Recently, a new generation of commercial bulk hydroprocessing catalysts has been developed for the production of ULSD, such as NEBULA (New Bulk Activity) and STARS (Super Type II Active Reaction Sites) catalysts [5–7]. These catalysts have high activity in HDS [8], but they are expensive because of their high metal content and high consumption of hydrogen [9–12]. From this point of view, supported HDS

* Corresponding author.

E-mail addresses: klimova@unam.mx, tklimova@gmail.com (T.E. Klimova).



Full Length Article

Development of new hydrodesulfurization NiMo catalysts supported on Al₂O₃-TiSBA-15 hybrid materials

Julio C. Morales-Ortuño, Tatiana E. Klimova*

Laboratorio de Nanocatálisis, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México 04510, Mexico

HIGHLIGHTS

- Hybrid Al₂O₃-TiSBA-15 supports (ATS(*x*), *x* = 20, 40, 60 wt.% of TiSBA-15) were prepared.
- NiMo/ATS(*x*) catalysts were tested in dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyl-DBT HDS.
- Addition of TiSBA-15 to γ -Al₂O₃ support improved HDS performance of NiMo catalysts.
- NiMo/ATS(20) catalyst was ~40% more active in HDS of 4,6-DMDBT than NiMo/ γ -Al₂O₃.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 May 2016

Received in revised form 1 December 2016

Accepted 4 January 2017

Available online 10 January 2017

Keywords:

Hydrodesulfurization

TiSBA-15

Support effect

NiMo catalysts

Hybrid materials

ABSTRACT

In the present work, a series of NiMo catalysts supported on hybrid materials consisting of mesoporous TiSBA-15 and conventional γ -alumina were prepared. Three hybrid supports were synthesized with 20, 40 and 60 wt.% of TiSBA-15 and compared to pure γ -Al₂O₃ and TiSBA-15 counterparts. NiMo catalysts were prepared by incipient wetness co-impregnation of aqueous solutions of ammonium heptamolybdate and nickel nitrate precursors. Supports and catalysts were characterized by N₂ physisorption, XRD, UV-vis DRS, temperature programmed reduction (TPR) and ammonia TPD. The sulfided NiMo catalysts were characterized by HRTEM and evaluated in the simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT). All NiMo catalysts supported on hybrid materials showed better dispersion of the catalytically active MoS₂ phase than the reference catalyst supported on the conventional γ -alumina material. Their activity was similar to that of the NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst in HDS of DBT, but substantially higher in HDS of 4,6-DMDBT.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The use of petroleum and its products as a primary source of energy worldwide will continue for two more decades according to recent studies that have been conducted on energy issues [1]. However, the ignition of the petroleum products generates CO, CO₂, NO_x, and SO_x emissions, which still represents an important pollution problem in the environment. Therefore, environmental legislations worldwide are becoming more stringent regarding quality specifications of the fossil fuels.

The quality of the petroleum that currently is refined is in decline; there is a considerable quantity of elements responsible for the undesired emissions such as nitrogen, oxygen, sulfur and metals. The challenges rely on the removal of these heteroatoms

in order to get clean fuels. For this purpose, hydrotreatment processes (HDT) are employed in the oil-refining industry, involving the use of heterogeneous catalysts at high pressures and temperatures. From the scientific point of view, to satisfy the environmental legislations and the demand for clean fuels, it is necessary to develop novel, more active and effective HDT catalysts. Among the HDT processes, hydrodesulfurization (HDS) is applied to eliminate sulfur from different petroleum fractions [2]. Bimetallic catalysts based on Mo/W active phase, promoted by Ni/Co and supported on γ -Al₂O₃ have been widely used for the HDS process. However, these catalysts exhibit low activity in removing refractory sulfur-containing compounds [3,4]. It is well known that the catalytic performance of HDS catalysts depends not only on the nature and structure of the active phase, but also on the chemical and textural characteristics of the support used, since the change in the support affects the catalyst's performance. Alumina is commonly used as a support because of its mechanical properties, low cost and easy regeneration [5], but this material has several

* Corresponding author.

E-mail address: klimova@unam.mx (T.E. Klimova).