



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**CATALIZADORES TRIMETÁLICOS SOPORTADOS EN
OXIDOS DE SILICIO-TITANIO PARA DESULFURACIÓN
DEL DIBENZOTIOFENO**

**Que presenta:
ANAYELI YAZMIN GALLEGOS HERNÁNDEZ**

**Para obtener el grado de:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Asesor:
Doctor en Ciencias de Materiales
Jaime Espino Valencia**

**Co-asesor:
Doctor en Física de Materiales
Dr. Gabriel Alonso Núñez**

Morelia, Mich.

Agosto 2013

DEDICATORIA

A Dios

Al Gran Arquitecto del Universo, por haberme dado la salud y la fuerza necesaria para seguir adelante en todo momento.

A mi madre

A tí Mama por tu fe, confianza y sabios consejos guiándome siempre hacia adelante, que gracias a tí hoy soy lo que soy.

A mis hermanas

A ustedes por el apoyo moral, por sus palabras que me han brindado siempre de aliento durante mis estudios. Gracias por estar siempre conmigo.

A mis sobrinos

A mis sobrinos, por hacerme sentir su guía e impulsarme a ser mejor cada día y por que confio en la superación personal de cada uno de ustedes.

A mis Amigos

A mis amigos, que a pesar de que quizá no les he correspondido como ellos se lo merecen, siempre me brindan el máximo de su tiempo y compañía.

“El éxito es tener lo que quieres, la felicidad es querer lo que tienes”

AGRADECIMIENTOS

Al Gran Arquitecto del Universo, por darme la fortaleza necesaria, para ver este proyecto de mi vida cumplido.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por haberme brindado la oportunidad de ser parte de su alumnado.

Al Dr. Jaime Espino Valencia por permitirme ser parte de sus tesis y haber depositado su confianza en mí para la realización del presente proyecto de tesis, así como transmitirme sus conocimientos durante el desarrollo de la misma.

Al C.P.C. Horacio Guillermo Díaz por su apoyo económico en la titulación del grado, así como en las inscripciones durante el tiempo que estuve estudiando en la universidad.

Al Dr. Agustín Andaya Espinosa, por su apoyo incondicional, confianza, aliento y estar pendiente siempre de mi crecimiento intelectual.

Al Dr. Manuel Arroyo Albiter, Dr. Rafael Huirache Acuña y a la Dra. Maritza Cervantes Gaxiola, por su gran apoyo durante el desarrollo del trabajo experimental realizado en la presente tesis.

Al Dr. Gabriel Alonso Nuñez y al centro de investigación de nanociencias y nanotecnología - UNAM (CNyN) por la disposición del cuerpo técnico para realizar los análisis de los materiales elaborados en este proyecto.

A los miembros de la mesa sinodal, Dr. José Luis Rico, Dr. Rafael Maya Yescas, por sus aportaciones y tiempo dedicado a la revisión de este escrito.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico a través de la beca de maestría (Registro 313524 y CVU 392023) y beca mixta otorgada.

A mis amigos, personal administrativo y compañeros del posgrado, por su apoyo incondicional durante mi estancia en el posgrado.

“Cuando bebas agua, recuerda la fuente”

Proverbio chino

RESUMEN

“CATALIZADORES TRIMETALICOS SOPORTADOS EN OXIDOS DE SILICIO-TITANIO PARA DESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO”

Tesis presentada por:

I.Q. Anayeli Yazmín Gallegos Hernández

Agosto del 2013

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Jaime Espino Valencia

Co-asesor: Dr. Gabriel Alonso Núñez

En la presente tesis se reporta el desarrollo de catalizadores trimetalicos soportados en óxidos de silicio-titanio para desulfuración del dibenzotiofeno. Se prepararon materiales de óxido simple de silicio, titanio, así como de óxido mixto Si-Ti con relación peso (60/40) utilizando como variables de estudio: el precursor de titanio y tipo de templante. Una vez preparado el gel, éste fue envejecido, secado a temperatura ambiente durante 3 a 5 días. El soporte fue calcinado a 500 °C durante cuatro horas bajo flujo de aire y posteriormente tamizado con un número de malla entre 25-40, obteniendo así soportes con tamaño de partícula similar. Los cuales fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja (IR), fisisorción de N₂, difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido. Los resultados mostraron que para el óxido mixto, el mejor precursor y templante empleado es el butóxido de titanio y bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB) respectivamente, ya que proporciona una mayor área superficial, así como un diámetro promedio de poro considerado en la mesoporosidad según lo marca la IUPAC.

Posteriormente a esto, las especies activas W, Mo y promotor Ni, fueron depositadas al soporte mediante el método de co-impregnación manteniendo una relación atómica constante $R = \frac{Ni}{Ni+(W+Mo)} = 0.5$ y 18 % en peso de metales Mo y W, varias impregnaciones fueron necesarias para incorporar la cantidad de especies activas y promotor. Los materiales obtenidos fueron activados y reducidos bajo flujo de H_2S/H (15% v/v) a 400 °C por 4 horas.

Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por medio de las técnicas de difracción de Rayos X (DRX), fisisorción de N_2 , espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (TEM). La evaluación de la actividad catalítica de la HDS del DBT se llevó a cabo en un reactor por lotes de medio litro y a alta presión, los productos resultantes fueron analizados en un cromatografo de gases haciendo uso de una columna capilar. Los resultados obtenidos mostraron que el catalizador soportado en óxido mixto (sin templante), presentó la mejor actividad durante la HDS-DBT, ya que se obtuvieron propiedades texturales adecuadas, tales como elevada área superficial y distribución de tamaño de poro, así como una mejor dispersión del promotor y de los metales activos W y Mo, lo cuál condujo a la presencia de politungstos, polimolibdatos, que favorecen un mayor grado de reducción y sulfurabilidad.

ABSTRACT
“TRIMETALLIC CATALYSTS SUPPORTED SILICON-TITANIUM OXIDES FOR
DIBENZOTHIOPHENE DESULPHURIZATION”

Thesis presented by:

I.Q. Anayeli Yazmin Gallegos Hernández

August of 2013

Master of Science in Chemical Engineering

Adviser: Dr. Jaime Espino Valencia

Co-advisor: Dr. Gabriel Alonso Núñez

In this thesis reports the development of trimetallic catalysts supported on silicon-titanium oxides for desulfurization of dibenzothiophene. Materials were prepared single silicon oxide, titanium and Si-Ti mixed with weight ratio (60/40) using as study variables: the type of template and titanium precursor. After preparing the gel, it was aged, dried at ambient temperature for 3 to 5 days. The support was calcined at 500 °C for four hours under air flow and then sifted through a number of 25-40 mesh, thus obtaining supports with similar particle size. Which were characterized by infrared spectroscopy (IR), N₂ physisorption, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. The results showed that for the mixed oxide, the best template and precursor used is hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) and titanium butoxide respectively, because it provides a greater surface area as well as an average pore diameter of as considered in the mesoporosity is marked by the IUPAC.

Following this, the active species W, Mo and promoter Ni were deposited the support by the method of co-impregnation maintaining an atomic ratio constant R=

(Ni/(Ni+(W+Mo)))=0.5 and 18% by weight Mo and W metal, several impregnations were necessary to incorporate the amount of active species and promoter. obtained materials were activated and reduced under flowing H₂S/H₂ (15% v/v) at 400 ° C for 4 hours.

The catalysts obtained were characterized by means of the techniques of X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, Raman, scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM). Evaluating the catalytic activity of HDS DBT conducted in a batch reactor half liter and high pressure, the resulting products were analyzed on a gas chromatograph using a capillary column. The results showed that the mixed oxide catalyst supported on (with no template), had the best activity for the HDS-DBT, as appropriate textural properties were obtained, such as high surface area and pore size distribution and a better dispersion of the promoter and active metals W and Mo, which led to the presence of polytungstates, polymolybdates, which favors a greater degree of reduction and sulfurability.

ÍNDICE

Resumen		i
Abstract		iii
Lista de tablas		viii
Lista de figuras		ix
Nomenclatura y abreviaciones		xii
Glosario		xvii
Capítulo 1	Introducción	1
1.1	Generalidades	1
1.2	Objetivo General	6
1.2.1	Objetivos Específicos	6
1.3	Hipótesis	7
Capítulo 2	Marco teórico	8
2.1	El petróleo	8
2.2	Hidrotratamiento (HDT) del petróleo	9
2.3	Proceso de hidrodeshulfuración (HDS)	12
2.4	Catalizadores convencionales utilizados en HDS	14
2.4.1	Los sulfuros de metales de transición (SMT)	16
2.4.2	Estructura de los sulfuros de molibdeno y tungsteno	18
2.4.3	Mecanismo de reacción HDS en MoS ₂ promovido.	20
2.4.4	Efecto sinérgico en la HDS	21
2.5	Desarrollo de nuevos catalizadores para HDS	26
2.6	Método de obtención de catalizadores para HDS	27
2.6.1	Propiedades del TiO ₂ como soporte	28

2.6.2	Propiedades del SiO ₂ como soporte	28
2.6.3	Materiales mesoporosos como soportes catalíticos	29
2.6.4	Templante	30
2.7	Técnica Sol-Gel	31
2.8	Activación de los catalizadores	33
Capítulo 3	Metodología	34
3.1	Preparación del soporte.	34
3.2	Síntesis de las tiosales precursoras Tiotungstato y Tiomolibdato de Amonio.	38
3.2.1	Síntesis de Tiotungstato de Amonio (TTA).	38
3.2.2	Síntesis de Tiomolibdato de Amonio (TMA).	39
3.3	Preparación de los catalizadores soportados.	40
3.3.1	Síntesis de los catalizadores por co-impregnación de los soportes.	40
3.4	Evaluación de la actividad catalítica y selectividad en la reacción (HDS) del (DBT).	41
Capítulo 4	Resultados y Discusión	45
4.1	Espectroscopía infrarrojo (IR)	45
4.2	Fisisorción de N ₂	46
4.2.1	Isoterma de adsorción de los soportes	46
4.2.2	Isoterma de adsorción de los catalizadores	50
4.3	Difracción de rayos X (DRX)	53
4.3.1	Soportes	53
4.3.2	Difracción de Rayos X de los catalizadores	55
4.4	Espectroscopía Raman	56
4.4.1	Soportes	56

4.4.2	Espectroscopía Raman de los catalizadores	57
4.5	Microscopia de electrónica de barrido (MEB)	58
4.5.1	Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	62
4.6	Microscopia de electrónica de transmisión (MET)	63
4.7	Actividad catalítica y selectividad	65
Capítulo 5	Conclusiones	69
	Referencias	71
	Anexo 1	77

LISTA DE TABLAS

Tabla	Título	Página
3.1	Cantidades adicionadas para la preparación de los soportes vía Sol-Gel.	35
3.2	Relación precursor / templante adicionado para la preparación de los soportes vía Sol-Gel.	36
3.3	Nombre de los soportes sintetizados.	37
3.4	Equipo y reactivos utilizados.	43
4.1	Áreas superficiales, diámetro de poro de soportes con diferente precursor de titanio y templante.	49
4.2	Áreas superficiales, diámetro de poro de soportes y catalizadores soportados.	52
4.3	Relaciones atómicas de los catalizadores determinadas por medio el análisis químico (EDS).	63
4.4	Conversiones de DBT alcanzadas a 5 horas de reacción y productos de reacción.	67
4.5	Constantes de actividad catalítica y selectividades de los diferentes catalizadores preparados.	68

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1.1	Visualización de la contaminación atmosférica.	1
1.2	Representación de la acción de un catalizador.	3
1.3	Desarrollo de catalizadores para HDS durante los últimos 50 años.	5
2.1	Petróleo crudo.	8
2.2	Refinación del petróleo.	10
2.3	Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo.	11
2.4	Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT.	14
2.5	Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes Sulfuros de metales de transición.	17
2.6	Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.	18
2.7	Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos.	19
2.8	Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al ₂ O ₃ .	21
2.9	Modelo de la Monocapa.	22
2.10	Localización de los átomos del promotor en la estructura MoS ₂ .	23
2.11	Fases activas en los catalizadores CoMo según el modelo de contacto sinérgico.	24
2.12	Estructura Ni-Mo-S.	25

Figura	Título	Página
2.13	Desarrollo de un catalizador.	26
2.14	Clasificación y diámetros de los materiales porosos.	29
2.15	Esquema del proceso sol-gel.	32
3.1	Diagrama de Preparación de los soportes.	37
3.2	Síntesis de tiotungstato de amonio (TTA).	38
3.3	Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA).	39
3.4	Preparación de los catalizadores.	41
3.5	Reactor utilizado para la prueba de actividad catalítica.	42
3.6	Cromatografo de gases, modelo 4890, marca Hewlett Packard.	42
4.1	Modos ópticos transversales de SiO ₂ en TiO ₂ .	46
4.2	Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno de los soportes STB y STE.	47
4.3	Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno de todos los soportes preparados.	48
4.4	Distribución de poro de los soportes sintetizados.	50
4.5	Isoterma de adsorción-desorción de Nitrógeno de los catalizadores trimetálicos soportados.	51
4.6	Distribución de poro de los catalizadores sintetizados SiO ₂ , TiO ₂ , y SiO ₂ -TiO ₂ .	53
4.7	Difracción de rayos X de los soportes sintetizados a partir del precursor butóxido y CTAB como templante.	54
4.8	Patrones de difracción de rayos X para el NiMoW sulfurados.	55
4.9	Espectros Raman de los soportes calcinados a 500°C.	56
4.10	Espectros Raman de los catalizadores calcinados a 450°C.	58

Figura	Título	Página
4.11	Micrografías de MEB de los soportes.	60
4.12	Micrografías de MEB de los catalizadores	61
4.13	Micrografías de TEM de catalizadores soportados donde se muestran las distancias interplanares.	64
4.14	Conversión de DBT a 5 horas de reacción.	65
A1.1	a)Difractómetro de polvos Philips X'Pert, b) Preparación y c) Colocación de muestras en el equipo.	77
A1.2	Equipo QuadrachromeAutosorb 1. Donde se realizó el análisis de área superficial específica y tamaño de poro.	79
A1.3	Equipo Espectrómetro Perkin Elmer 400. Donde se realizó el análisis de Espectroscopía de Infrarrojo.	84
A1.4	Vibraciones de espectroscopia de IR.	86
A1.5	Equipo utilizado para caracterización por SEM.	87
A1.6	a) Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), b) Colocación de muestras en el equipo.	87
A.1.7	Microscopio electrónico de transmisión (TEM).	88

NOMENCLATURA Y ABREVIATURA

Å	Ångstrom
A	Área de la superficie, Å ²
Al₂O₃	Alúmina
API	American Petroleum Institute
ASE	Área superficial específica, m ² /g
atm	Atmósfera
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BF	Bifenilo
cc	Centímetros cúbicos
CHB	Ciclohexilbenceno
cm	Centímetros
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO₂	Dióxido de carbono
CO₃²⁻	Carbonatos
CoMoO₄	Molibdato de cobalto
Conv.DBT	Conversión de dibenzotiofeno
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DBT	Dibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DSD	Desulfuración directa

DPP	Diámetro promedio de poro, Å
DRX	Difracción de rayos X
g	Gramo
g_{cat}	Gramo de catalizador, g
H₂	Hidrogeno
HDM	Hidrodeshmetalización
HDN	Hidrodeshnitrogenación
HDO	Hidrodeshoxigenación
H₂S	Ácido sulfhídrico
HDS	Hidrodeshsulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HYD	Hidrogenación
IR-TF	Infrarrojo de transformada de Fourier
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
k	Constante de velocidad de reacción, mol/gs
K	Grados Kelvin
kV	Kilovoltios
L/h	Litros por hora
m	Metro
m_c	Peso del catalizador, g
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión

Mg	Magnesio
MgO	Magnesia
min	Minuto
ml	Mililitro
mm	Milímetros
Mo	Molibdeno
MoO₃	Trióxido de molibdeno
MoO₄⁻²	Molibdatos
Mo₇O₂₄⁻⁶	Polimolibdatos
MoS₂	Sulfuro de molibdeno
4-MDBT	4-Metilbenzotiofeno
N₂	Nitrógeno
NH₄OH	Hidróxido de amonio
(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O	Heptamolibdato de amonio
(NH₄)₂MoS₄	Tiomolibdato de amonio
(NH₄)S	Sulfuro de amonio
(NH₄)₆W₁₂O₃₉	Metatungstato de amonio
(NH₄)₂WS₄	Tiotungstato de amonio
Ni	Níquel
Ni(NO₃)₂·6H₂O	Nitrato de níquel hexahidratado
nm	Nanométrp
NiO	Óxido de níquel
NO_x	Óxidos de nitrógeno

N₂O	Óxido nitroso
NO₂	Dióxido de nitrógeno
O	Oxígeno
O₃	Ozono
OH⁻	Grupo hidroxilo
P	Presión, atm
s	segundos
S	Azufre
Si	Silicio
SiO₂	Silice
SO_x	Óxidos de azufre
t	Tiempo
T	Temperatura, °C
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
Ti	Titanio
TiO₂	Titania
Ti(OC₂H₅)₄	Butóxido de titanio
TMA	Tiomolibdato de amonio
TTA	Tiotungstato de amonio
u.a.	Unidades arbitrarias
W	Tungsteno
WO₃	Trióxido de tungsteno
W₇O₂₄⁻⁶	Politungstatos

WS₂	Sulfuro de tungsteno
%	Porcentaje
°C	Grados centígrados
λ	Longitu de onda, nm

GLOSARIO

Acidez Tipo Bronsted: Acidez que presentan las especies donadoras de un proton a una base.

Acidez Tipo Lewis: Acidez que presentan las especies al aceptar un par electrónico.

Adsorbato: Sustancia que adsorbida ya sea física o químicamente en un adsorbente.

Adsorbente: Sólido capaz de retener sobre la superficie a algún componente presente en una corriente líquida o gas.

Adsorción: Proceso de acumulación de adsorbato, sobre la superficie del adsorbente.

Amorfo: Que no posee un ordenamiento cristalino determinado. Es decir que sus moléculas están entrelazadas de cualquier forma.

Catálisis: Proceso en el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química, debido a la participación de un catalizador.

Coque: Producto residual de elevado contenido de carbon, resultante de la pirolisis de compuestos orgánicos.

Craqueo: Proceso químico en el cual se rompen moléculas complejas de un compuesto, produciendo moléculas más pequeñas.

Desorción: Proceso contrario a la Adsorción.

Desulfuración: Proceso en el cual se elimina el Azufre de las fracciones de petróleo.

Ex-situ: Activación de los catalizadores fuera de la reacción catalítica: las tiosales precursoras se colocan en un horno tubular con flujo constante de gas que puede ser: helio, nitrógeno, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, ó una mezcla de H_2S/H_2 .

Fase cristalina: Arreglo de átomos en un material con un patrón regular repetible.

Fisisorción: Proceso físico por medio del cual, un elemento o compuesto químico, se adhiere a una superficie, que puede estar formada por el mismo tipo de compuesto o por alguno diferente, y en el que la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química.

Hidrólisis: Reacción química mediante la cual resultan dos nuevos compuestos a partir de una sustancia compleja mediante la adición de agua y su posterior descomposición.

Histéresis: La tendencia de un material a conservar una de sus propiedades, en ausencia del estímulo que la ha modificado.

In situ: Activación de los catalizadores durante la reacción catalítica.

Isoterma: Gráfico a temperatura constante, que muestra la variación a otras variables.

Macroporo: Material según la clasificación de la IUPAC que contiene poros con un diámetro superior a 50 nm.

Mesoporo: Material que contiene poros con un diámetro entre 2 y 50 nm.

Microporo: Material que contiene poros con un diámetro inferior a 2 nm según la clasificación de la IUPAC.

Precursor: Sustancia que se envuelve en una serie de reacciones químicas para dar origen a una otra.

Radical: Moléculas en cuya última órbita existe un electrón impar, inestable, altamente reactivo.

Radicalaria: Que involucra radicales libres como un intermediario de reacción.

Redox: Término abreviado para las reacciones de reducción-oxidación.

Sol: Suspensión o dispersión coloidal de partículas.

Soporte: Sustancia inerte que en un proceso proporciona la adecuada superficie de contacto.

Substratos: Reactivo involucrado en alguna reacción.

Templante: Sustancia que modifica la tensión superficial, en la superficie de contacto entre dos fases. Actúa en la superficie empleada como agente director de la estructura para la síntesis de mesoestructuras, también se conoce como surfactante.

UV: Luz Ultra Violeta comprendida en el rango del espectro de luz entre 200-400 nm.

Xerogel: Sólido formado desde un gel por secado con contracción sin obstáculos, a condiciones ambiente.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

El petróleo, después del agua, es el líquido natural más importante en nuestro planeta, ya que hoy en día no existe otra fuente energética de la que dependa tanto la humanidad. Sin embargo, el hacer mención de un recurso natural no renovable con lleva a recordar que su existencia está limitada. Actualmente, la cantidad de petróleo en los yacimientos petrolíferos está disminuyendo como consecuencia de la creciente demanda a nivel mundial de sus productos. Por otro lado, la cantidad de crudos ligeros del petróleo es cada vez menor y la industria de la refinación del petróleo se ve en la necesidad de utilizar los crudos pesados, los cuales por su naturaleza contienen un mayor número de “impurezas” (Stiefel, *et al.*, 1986; Park, *et al.*, 1997; Favennec, 2005).

Entre las impurezas principales, se encuentran diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, los cuales hacen más difícil la refinación del petróleo, provocan envenenamiento y desactivación de los catalizadores, corrosión en equipos y al realizarse la reacción de combustión se convierten en gases contaminantes (NOx, SOx) provocando daños al medio ambiente figura 1.1 (Takatsuka, *et al.*, 1997; Grange *et al.*, 1997; Furimsky *et al.*, 1999).



Figura 1. Visualización de la contaminación atmosférica

Hoy en día, la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón con frecuencia los centros reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre la calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O₃) (Pinzón, *et al.*, 2001).

La justificación a la existencia de las especificaciones de calidad mínima para los combustibles es en principio controlar a los productores, ya que es más fácil atacar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera por su propio origen. Es decir, se busca la mejora inmediata de la calidad del aire por la vía del mejoramiento de los combustibles (Pinzón, *et al.*, 2001).

Por lo anteriormente descrito, la industria moderna de la refinación del petróleo ha incrementado su interés en investigación para mejorar la eficiencia de sus procesos de hidrot ratamiento (HDT) como lo son: la hidrodeshulfurización (HDS), hidrodeshnitrogenación (HDN), hidrodesharomatización (HDA), hidrodeshoxigenación (HDO), hidrodeshmetalización (HDM) y en reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK), con el objetivo de obtener combustibles de mayor valor agregado, reducir el contenido de contaminantes de azufre, nitrógeno y aromáticos, y cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales (Chianelli *et al.*, 1985; Lee, *et al.*, 1987; Topsøe, *et al.*, 1996, Hensen, *etal.*, 1997).

Dentro de éste contexto, la catálisis juega un papel importante en la industria petroquímica, debido a las propiedades de los catalizadores de: a) incrementar la velocidad de reacción (actividad), y b) favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos (selectividad). Un catalizador, lo podemos definir como una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse. En la figura 1.2, se puede observar el efecto que produce el utilizar un catalizador en una reacción química con respecto al manifestado sin catalizador.

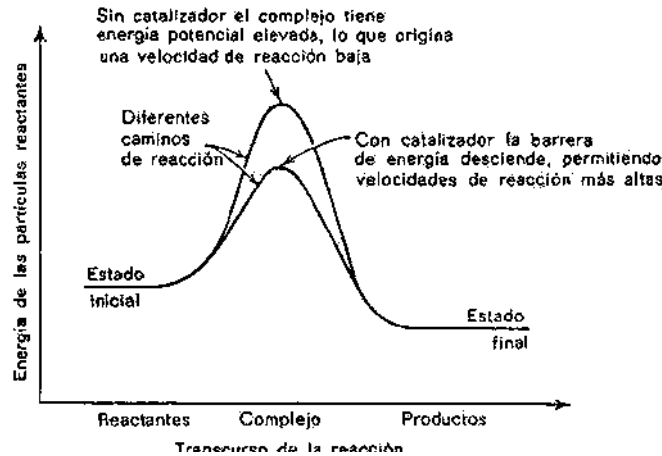


Figura 1.2 Representación de la acción de un catalizador (Tomado de Levenspiel, 1998, P. 507)

Por tal razón, es necesario mencionar la importancia en la selección de un buen catalizador para el proceso de HDT (Topsøe, *et al.*, 2005), el cual debe reunir ciertas características: actividad catalítica y selectividad, estabilidad térmica y mecánica, área superficial específica elevada. Este conjunto de características dará como resultado, una mayor vida útil del catalizador y mayor obtención de productos libres de sustancias contaminantes.

A pesar de los grandes avances en las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y de azufre se refiere (Pinzón, *et al.*, 2001). Para lograr los requerimientos en el futuro, es necesaria una nueva generación de catalizadores, los cuales deben presentar mejores propiedades en el proceso de HDT.

Entre los catalizadores industriales más utilizados en la industria del petróleo para procesos de HDT se encuentran los sulfuros de metales de transición como

molibdeno y tungsteno promovidos por el níquel o cobalto, soportados en alúmina, ya que exhiben propiedades interesantes, capaces de remover azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas como el tiofeno, el benzotiofeno y el dibenzotiofeno en presencia de grandes cantidades de hidrógeno.

Los primeros catalizadores para HDS fueron sistemas monometálicos, más tarde y aún en la actualidad se siguen desarrollando sistemas bimetálicos y la investigación en catalizadores no soportados para HDT se renovó desde la aparición del interesante trabajo de investigación reportado por Soled, *et al.*, 2001 como se observa en la figura 1.3. Este grupo de investigadores patentó un nuevo catalizador no soportado llamado NEBULA (New Bulk Activity) basado en los metales de transición: Ni, Mo y W ver figura 1.3, el cual se ha comentado que presenta la mayor actividad catalítica para reacciones de hidrotratamiento como la HDS (Soled, *et al.*, 2001).

Los trabajos realizados (Nava, *et al.*, 2005) en la preparación de precursores alquil Ni-Mo-W por activación *in-situ* durante la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Dichos materiales al parecer son muy compactos y con estructura pobremente cristalina, exhiben área superficial específica alta ($194.1 \text{ m}^2/\text{g}$) y diámetro de poro entre 10 \AA y 40 \AA .

La investigación (Ramírez, *et al.*, 2005) en el hidrotratamiento de crudo maya utilizando catalizadores Ni-Mo y Ni-W soportados sobre $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, en los cuales se encontró que la forma o método de incorporar el TiO_2 juega un papel importante en el catalizador. Uno de estos métodos de incorporación permite la formación de grupos de Ti-O-Al, otro es por adición del TiO_2 a la alúmina que permite la formación de estructuras de TiO_2 sobre la superficie, siendo más efectiva esta última forma de incorporación. En este trabajo se reportó que la incorporación de titanio en el soporte incrementa la reducibilidad y sulfidabilidad de las especies de tungsteno, además, la incorporación de Ni como promotor también influye en el incremento de la reducibilidad de las especies.

Huirache-Acuña *et al.* (2006) sintetizaron catalizadores de Ni-Mo-W no soportados por la descomposición *ex-situ* de precursores trimetálicos. Los catalizadores obtenidos exhiben áreas específicas bajas (alrededor de $11.3 \text{ m}^2/\text{gr}$), pobre

cristalinidad y estructuras desordenadas. En su trabajo concluyeron que mediante la activación de tiometalatos por el método *ex-situ* se generan catalizadores de NiMoWS, la naturaleza de los grupos alquil influye en el área superficial específica, lo cual influye a su vez en selectividad y actividad catalítica de estos materiales.

Robles *et al.* (2008) estudiaron la influencia de la concentración del Ni y el método de preparación en catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W soportados en una mezcla de óxidos de Al-Ti. Sus resultados muestran que el catalizador con relación atómica $R=0.5=Ni/[Ni+(W+Mo)]$ exhibió la mayor conversión de DBT. Los resultados también muestran que el mejor método de activación para estos materiales es bajo flujo de H_2S/H_2 .

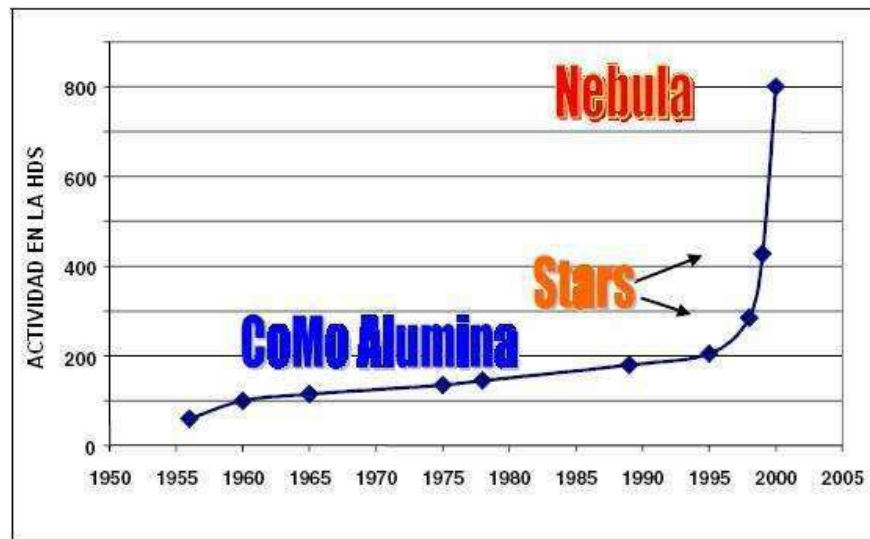


Figura 1.3 Desarrollo de catalizadores para HDS durante los últimos 50 años
(Tomado de Plantenga, *et al.*, 2001)

También se han estudiado los efectos que provoca la variación en peso de TiO_2 en SiO_2 en la síntesis de los óxidos mixtos mediante el método Sol-Gel a diferentes relaciones de titanio, empleados para fotocatalisis (Valdez, *et al.*, 2010). Tomando como base los resultados obtenidos para el catalizador NEBULA, la influencia que ejerce el utilizar un soporte de óxido mixto titanio-alumino, y las exigencias actuales de generar menores contaminantes para el ambiente, este trabajo tiene como finalidad la preparación de catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W soportados en óxido

mixtos de silicio-titanio preparados mediante el método Sol-Gel, tratando de influir en las propiedades superficiales, a través de la adición de un templante y precursor de titanio durante la síntesis, para ser probados en la reacción de HDS del dibenzotiofeno.

1.2 Objetivo General

Sintetizar catalizadores a base de sulfuro de Ni-Mo-W soportados en óxidos mixtos de Ti-Si a través del método sol-gel, así como su evaluación catalítica en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

1.2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar soportes de óxido mixto de Si-Ti por el método Sol-Gel con porcentaje en peso Si(60)-Ti(40), utilizando diferentes templantes y precursores de Titanio.
- Caracterizar los soportes por fisisorción de N₂, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopía infrarroja (IR) y microscopía electrónica de barrido (MEB) para estudiar el efecto del templante.
- Sintetizar las tiosales de Molibdeno y Tungsteno a partir de heptamolibdato y metatungstato de amonio.
- Incorporar las tiosales de Mo y W a relación atómica Ni/[Ni+(Mo+W)]=0.5 sobre el óxido mixto de Si-Ti mediante el método de co-impregnación.
- Caracterizar los catalizadores trimetálicos soportados antes de reacción mediante DRX, fisisorción de N₂, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Evaluación de actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de HDS del DBT en un reactor por lotes de alta presión.

1.3 Hipótesis

La adición de un templante al sistema Si-Ti durante la síntesis Sol-Gel, permitirá mejorar algunas propiedades del soporte (óxido mixto Si-Ti) como área superficial y distribución de tamaño de poro, esto conllevará mejorar la dispersión de los metales activos (Mo y W) y promotor Ni durante la etapa de impregnación, lo cual dará como resultado un mejor rendimiento de los catalizadores en la reacción de HDS del DBT.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 El petróleo

De manera general, el petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, en donde la mayor parte de estos compuestos corresponden a hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio. El petróleo no refinado, es un líquido viscoso de color café oscuro, se conoce como petróleo crudo (figura 2.1).

La composición de los crudos varía dependiendo del origen, y de acuerdo a la bibliografía, la concentración de azufre es más alta en los crudos de Medio Oriente en donde existe el 50% de los depósitos existentes en el mundo (Kabe, *et al.*, 1999).

En México, el crudo extraído para exportación es clasificado en tres tipos:

- Crudo Olmeca. Se clasifica como súper ligero, con densidad de 39.3 °API y con un 0.8 % en peso de azufre.
- Crudo Istmo. Se clasifica como ligero, con densidad de 33.6 °API y con un contenido de azufre de 1.3% en peso.
- Crudo Maya. Este tipo de crudo está situado en los crudos pesados, con densidad de 22 °API y con un contenido de azufre de aproximadamente 3.3 % en peso (Rana, *et al.*, 2004).



Figura 2.1 Petróleo crudo

El crudo maya representa más del 50 % de la producción total de crudo en México (López, *et al.*, 2005), se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre, metales, asfaltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación. Actualmente, las refinerías de México operan con mezclas de crudo (55-60% istmo y 45-40% Maya).

2.2 Hidrotratamiento (HDT) del petróleo

El proceso de refinación del petróleo involucra el hidrotratamiento catalítico (HDT), el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 49 – 197 atmósferas y temperaturas entre 27 - 427 °C), con el fin de lograr la conversión a hidrocarburos de peso molecular más bajo, preparar la alimentación para conversiones posteriores y/o mejorar la calidad de productos finales (Figura 2.2). El HDT puede aplicarse a una gran variedad de corrientes: solventes, destilados (ligeros, medios y pesados), residuos y combustibles, (Alonso *et al.*, 2005).

En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación (HID) de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis, de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). Todas las reacciones son exotérmicas, por lo tanto, el control de la temperatura en el reactor, especialmente en el lecho catalítico es muy importante durante la operación (Kabe, *et al.*, 1999). El HDT comprende las reacciones de HDS, HDN, HDO, HDM, y HID, las cuales se mencionan brevemente a continuación:

- Hidrodesulfurización (HDS). Conduce a la remoción de azufre de los compuestos del petróleo mediante su conversión a H₂S y productos en forma de hidrocarburos de menor masa molecular y punto de ebullición.
- Hidrodesnitrogenación (HDN). Se realiza la remoción de nitrógeno para minimizar el envenenamiento de los catalizadores en procesos subsecuentes, ya

que son fuente de formación de coque en la desintegración catalítica e inhiben la reacción por adsorción en los sitios ácidos.

- Hidrodesoxigenación (HDO). Los compuestos oxigenados están presentes en concentraciones bajas en el petróleo, incrementándose con el punto de ebullición. De igual manera se lleva a cabo el proceso para remover el oxígeno presente.
- Hidrodesmetalización (HDM). En el petróleo están presentes trazas de níquel y vanadio (~330 ppm de Ni^{+V} en el crudo Maya) generalmente en forma de porfirinas, las cuales durante los procesos de conversión, pueden depositarse en los catalizadores en forma de sulfuros de metales de transición (Ni_3S_2 , V_3S_4 y V_2S_3). Esta deposición envenena el material catalítico disminuyendo la cantidad de sitios activos e impidiendo el transporte de los reactantes por efecto de un eventual bloqueo de los poros (Topsøe, *et al.*, 1996; Gosselink, 1998).

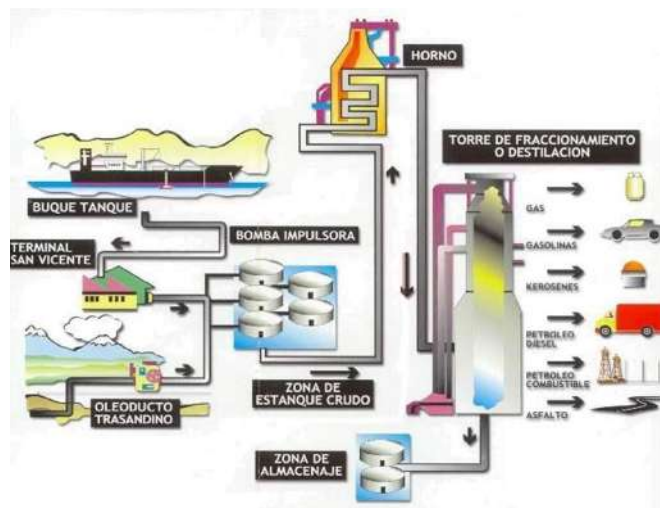


Figura 2.2 Refinación del petróleo

En el petróleo, los compuestos que contienen azufre son clasificados generalmente en dos tipos:

- No-heterocíclicos: tioles (mercaptanos, RSH), sulfuros (RSR) y disulfuros (RSSR).
- Heterocíclicos: compuestos que contienen varios tiofenos (uno o varios anillos), y en ocasiones con sustituyentes de tipo alquil o aril.

Los compuestos nitrogenados son divididos también en dos tipos:

- No heterocíclicos: compuestos derivados de la anilina.
- Heterocíclicos: compuestos como la piridina, quinolinas, acridinas, que están presentes en cantidades mayores y a la vez son más difíciles de tratar.

Algunos ejemplos de los compuestos que contienen nitrógeno, oxígeno y azufre son presentados en la figura 2.3.

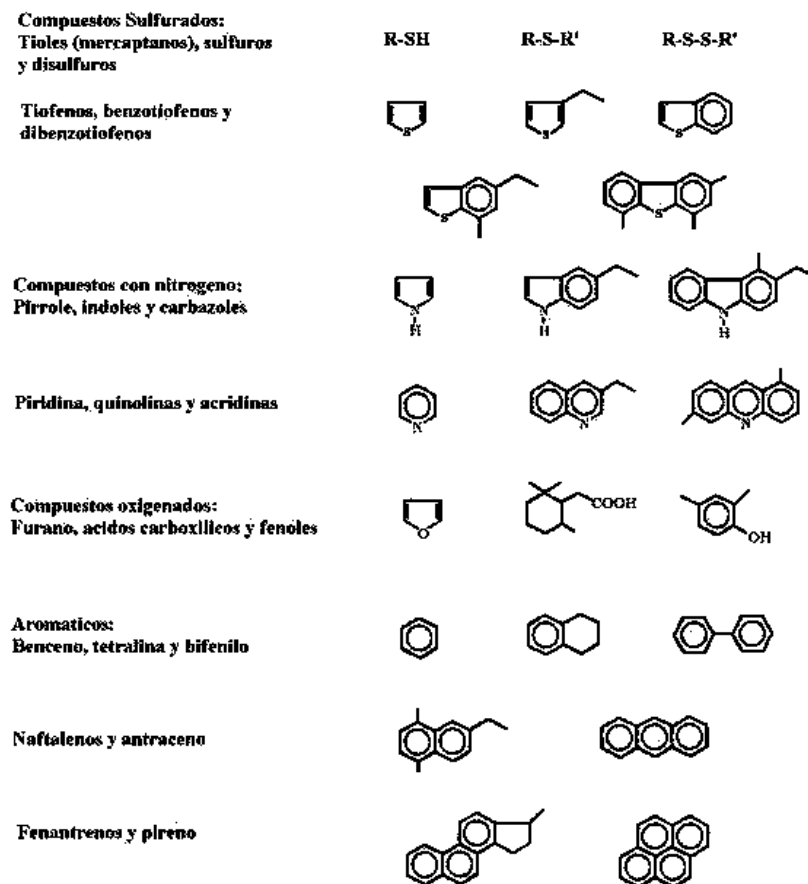


Figura 2.3 Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo.

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Las moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. La reactividad decrece con el incremento del tamaño

molecular y varía dependiendo de si R es un grupo alifático o aromático (Schulz, *et al.*, 1999).

2.3 El proceso de hidrodesulfurización (HDS)

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso destinado a eliminar azufre (que se considera un contaminante) que se encuentre en el combustible, utilizando hidrógeno, presión y temperaturas altas y un catalizador.

El proceso de HDS puede clasificarse de la siguiente manera:

- Procesos clásicos de desulfuración química. Estos permiten la desulfuración de los productos ligeros: gases, naftas, disolventes y kerosenos; dichos procesos disminuyen el contenido en azufre o la corrosividad debido a ciertos compuestos sulfurados y son los siguientes:
 - Lavado de los gases con disoluciones de aminas.
 - Endulzamiento de naftas y keroseno utilizando oxidantes tales como el plumbito de sodio, el cloruro de cobre o los hipocloritos.
 - Tratamiento con ácido sulfúrico de naftas pesadas y kerosenos con alta concentración de azufre.
- Tratamiento con hidrógeno. Generalmente estos procesos se llevan a cabo a temperatura entre 350° C y presiones entre 25 y 40 bar; en presencia de catalizadores del tipo cobalto-molibdeno, cuya finalidad es generar una hidrogenación suave y selectiva. Las moléculas azufradas presentes en los crudos, dependiendo de su carácter refractario, se destruyen en el siguiente orden:

mercaptanos>sulfuros>polisulfuros>compuestos tiofénicos

El azufre es liberado en forma de ácido sulfhídrico (H₂S), mientras que la parte hidrocarbonada de la molécula se hidrogena. Esta desintegración hidrogenante produce algunas moléculas ligeras. Además del efecto desulfurante, el tratamiento con

hidrógeno permite incrementar la estabilidad del producto por saturación de los hidrocarburos olefínicos. La generalización de estos procesos de desulfuración catalítica determina de manera necesaria, la existencia de una unidad de producción de hidrógeno para complementar la unidad de reformado catalítico.

Para tener una idea del proceso de hidrodesulfurización, se ha llevado a cabo la HDS de compuestos modelo que sean representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (Pecoraro, *et al.*, 1981; Ishihara, *et al.*, 1993; Michaud, *et al.*, 1998; Meille, *et al.*, 1999; Alonso, *et al.*, 2002). Es importante mencionar que la reactividad de los compuestos puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción, la complejidad de la molécula y el tipo de catalizador utilizado (Kabe, *et al.*, 1999).

En experimentos realizados a alta presión, el DBT y DBT sustituidos son los compuestos menos reactivos en fracciones de más alto punto de ebullición de los crudos. Debido a que el DBT se encuentra disponible a nivel comercial, este compuesto es un modelo adecuado, para caracterizar la química de HDS de compuestos heterocíclicos, que contienen azufre, además de que aproximadamente el 95% de los compuestos de azufre, que se encuentran presentes en el petróleo tienen una reactividad igual o menor que el DBT.

La reacción de HDS de DBT generalmente sigue dos rutas paralelas (Figura 2.4):

- La hidrogenólisis: en donde el azufre del DBT es retirado directamente sin la hidrogenación de los anillos aromáticos para dar como producto bifenilo (BF) a esta ruta se le denomina ruta de desulfuración directa (DSD).
- La hidrogenación (HID): la HDS se realiza después de la hidrogenación de un anillo aromático, en donde el DBT primeramente es hidrogenado para obtener un producto intermedio llamado tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) ó en algunos casos el hexahidrodibenzotiofeno (HDBT), el cual es desulfurizado para formar el ciclohexilbenceno como producto (CHB); a esta ruta se le denomina ruta de hidrogenación (HID) (Houalla, *et al.*, 1978).

Durante la reacción de HDS se forma sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual se dice que es un fuerte inhibidor para la hidrogenólisis, pero no es un inhibidor para la hidrogenación en muchos casos, además un buen catalizador tendrá la habilidad para regenerar los sitios activos durante el proceso (Kabe, *et al.*, 1999).

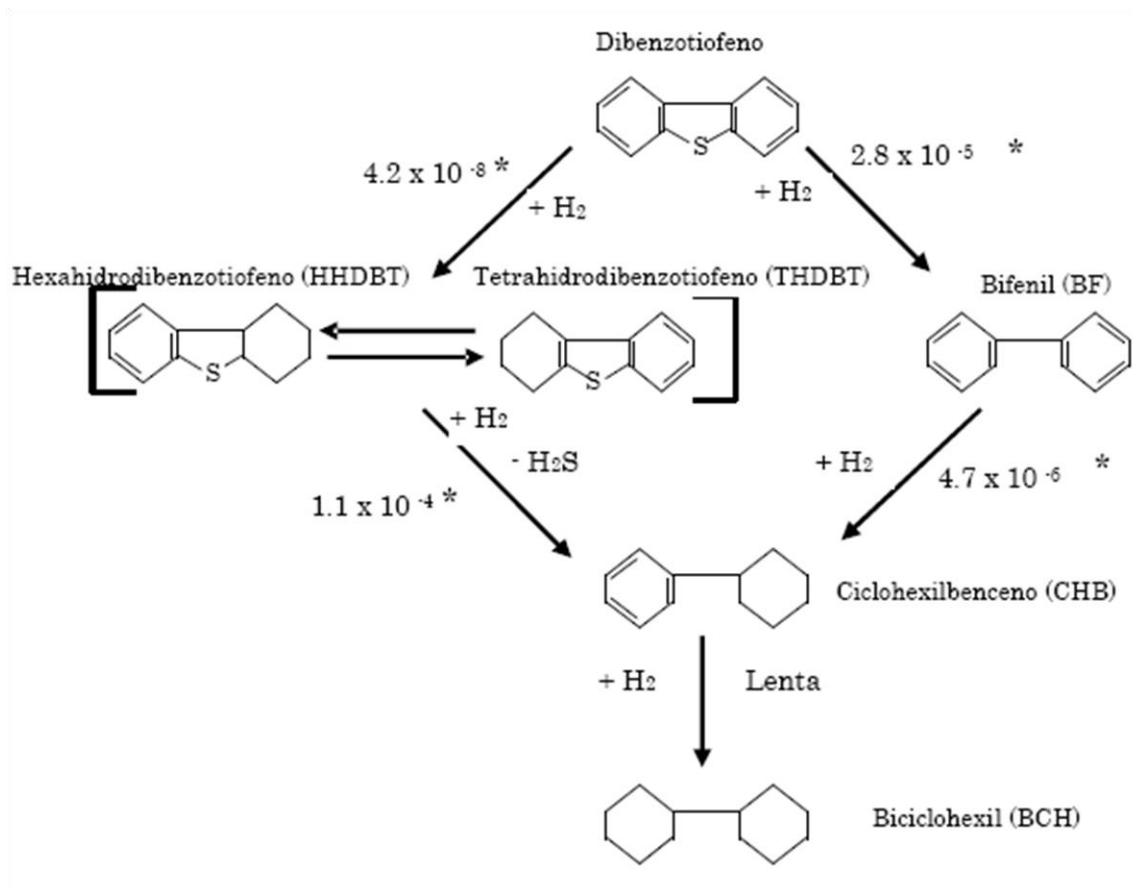


Figura 2.4 Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT (Tomado de Houlla, *et al.*, 1980).

2.4 Catalizadores convencionales utilizados en HDS

Antes de abordar el tema, es importante mencionar los componentes básicos de los catalizadores y los diferentes tipos que existen.

Componentes de un catalizador:

- Agente activo. Es el constituyente primario responsable de la función catalítica y este incluye metales, semiconductores y aislantes.
- Soporte. Los materiales frecuentemente usados como soportes catalíticos son sólidos porosos con área superficial específica alta (externa e interna).
- Promotor. Son sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador.

Aunque los promotores son adicionados en relativamente pequeñas cantidades, su elección es frecuentemente decisiva para propiedades del catalizador. Los promotores pueden ser incorporados en alguna etapa del procesamiento químico de los constituyentes del catalizador. En algunos casos los promotores son adicionados durante el curso de la reacción.

. Tipos de catalizadores:

- Catalizadores másicos (no soportados). Los cuáles están exclusivamente constituidos por sustancias activas. No son utilizados en gran proporción en la industria del petróleo.
- Catalizadores soportados. A diferencia de los anteriores, las especies activas están depositadas sobre el soporte previamente preparado. Este soporte confiere al catalizador su textura, resistencia mecánica y térmica, morfología, etc. La mayor parte de los catalizadores utilizados en la industria del petróleo son de este tipo.
- Catalizadores homogéneos. Los reactivos y el catalizador se encuentran dispersos en una sola fase, generalmente líquida.

Los primeros catalizadores empleados fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno (Mo) soportado en alúmina. Posteriormente, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDS, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica (Pinzón, *et al.*, 2001).

Los metales son dispersados sobre un óxido inorgánico de alta porosidad que funciona como soporte. Generalmente, cobalto y molibdeno son utilizados como los componentes en forma metálica y alúmina como soporte. La concentración en peso de Co generalmente es de 3-5% y de 12-20% para el MoO₃. En ocasiones, los elementos Ni y W son utilizados en lugar de Co y Mo, respectivamente. En este caso, los sistemas molibdeno/alúmina y tungsteno/alúmina son la base, y el Co y Ni los promotores. Por tal razón, se han sintetizado diferentes catalizadores combinando los metales base con los promotores; las combinaciones más comunes son de CoMo, NiMo y NiW (Kabe, *et al.*, 1999).

Los sulfuros de metales de transición forman un grupo muy importante de materiales que exhiben propiedades interesantes. Una propiedad química en particular es la habilidad, que en presencia de hidrógeno remueve azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno (Weisser, *et al.*, 1973). Por tal motivo, la forma activa de los catalizadores utilizados en HDS, es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su activación.

2.4.1 Los Sulfuros de Metales de Transición (SMT)

La actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT) no soportados, ha sido estudiada de manera sistemática (Pecoraro, *et al.*, 1981; Alonso, *et al.*, 2002), como una función de la posición del metal en la tabla periódica. Para tal efecto usaron como molécula modelo el DBT a una temperatura de 400 °C y altas presiones, obteniendo una curva “tipo volcán” como se muestra en la figura 2.5.

Los resultados mostraron que la segunda fila (con carácter *4d*) y tercera fila (con carácter *5d*) de los SMT son mucho más activas, con un máximo para los sistemas de sulfuros metálicos del grupo VIII. Sin embargo, la primera fila (con carácter *3d*) no presentó un comportamiento claro, estos fueron menos activos presentando un mínimo

en actividad para el manganeso. Un comportamiento similar fue observado en la HDS del tiofeno con SMT (Ledoux, *et al.*, 1986).

En resumen el orden de actividad observado fue el siguiente:

$RuS_2 > Rh_2S_3 > PdS > MoS_2 > NbS_2 > ZrS_2$: segunda fila

$OsS_x > IrS_x > ReS_2 > PtS > WS_2 > TaS_2$: tercera fila

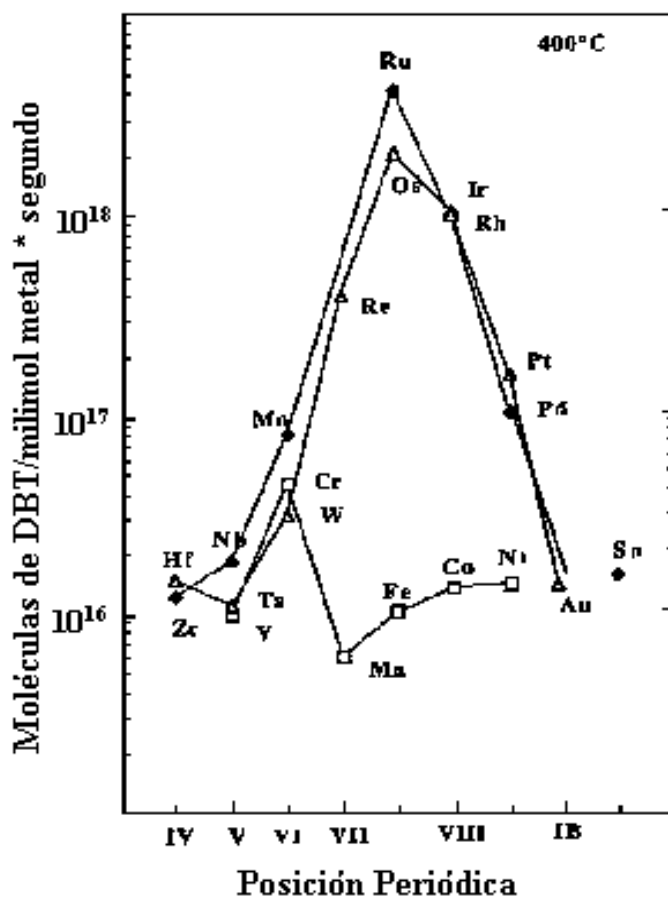


Figura 2.5 Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes Sulfuros de metales de transición (Tomado de Pecoraro y Chianelli, 1981).

2.4.2 Estructura de los sulfuros de molibdeno y tungsteno

El MoS_2 y WS_2 pertenecen a un grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas, cada lámina está compuesta de una hoja de átomos de molibdeno y dos hojas de átomos de azufre (tipo sándwich) con enlace principalmente covalente entre ellos (Figura 2.6), mientras que entre las capas el enlace es principalmente de tipo Van der Waals (Kabe, *et al.*, 1999). Los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W presentan estructuras laminares en las cuales el metal está rodeado por una coordinación prismática trigonal de seis átomos de azufre. El apilamiento de las capas de azufre es de tipo hexagonal y los defectos estructurales son comunes.

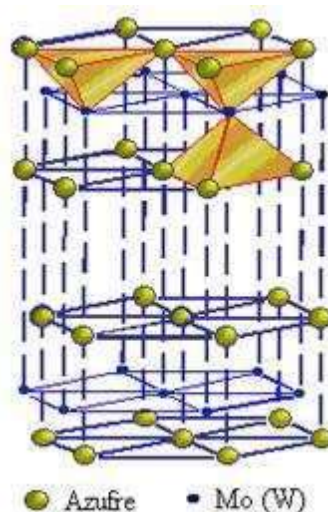


Figura 2.6 Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.

La superficie expuesta durante la reacción de HDS de acuerdo al modelo en la figura 2.6, corresponde a una superficie empaçada de átomos de azufre, los cuales están compartidos con tres átomos de Mo (W), como se mencionó anteriormente las fuerzas entre las placas de átomos de azufre son de tipo Van der Waals, por esta razón el plano basal no exhibe reactividad, de acuerdo al modelo propuesto por Daage, *et al.*, (1994).

Para n capas de sulfuro de metal, en el modelo, ellos sugieren que existen dos tipos de sitios:

- “*Sitios arista*”: situados en las capas exteriores, adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante como se muestra en la figura 2.7, en estos sitios puede ocurrir la hidrogenación (HID) y la desulfuración directa (DSD).
- “*Sitios borde*”: situados en las capas interiores, los cuales no tienen superficies de planos basales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa (DSD).



Figura 2.7 Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos (Tomado de Daage, *et al.*, 1994).

En tal estudio, los autores mencionan que el porcentaje de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, sino del apilamiento de los cristales, por tal motivo, este modelo está muy relacionado con la selectividad y actividad, por lo que un parámetro importante a considerar es el apilamiento de las capas de Mo(W)S_2 en la dirección [001].

Una característica importante de la estructura de los SMT para la reacción de HDS, es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en su estructura (Olivas, *et al.*, 2000).

2.4.5 Mecanismo de reacción de HDS en MoS₂ promovido

El mecanismo de generación de sitios activos y el mecanismo para la HDS, fue discutido por Kabe, *et al.*, (1999). Existen dos rutas donde el azufre inestable, presente en forma de especies de sulfuros bimetálicos, es desorbido como H₂S liberado por el catalizador formando una vacancia.

La primera ruta, sucede en la HDS cuando un compuesto sulfurado es adsorbido sobre una vacancia, el enlace C-S es subsecuentemente fracturado, y el azufre permanece sobre el catalizador. Simultáneamente otro azufre inestable, es liberado como H₂S y un nuevo sitio es formado. La segunda ruta se da entre el intercambio de azufre con H₂S, cuando una vacancia (sitio activo) es ocupada por azufre que proviene del H₂S formado durante la reacción de HDS, un azufre inestable en otro sitio de la estructura del catalizador, es puesto en libertad como H₂S para formar otra nueva vacancia (figura 2.8).

En las dos rutas, la migración de vacancias en el catalizador ocurre siempre a causa de la transformación entre azufre inestable y vacancias en la superficie del catalizador.

Por lo tanto, puede ser asumido que una rápida adsorción/desorción de H₂S pudiera siempre tener lugar en la presencia de H₂S bajo condiciones de hidrotratamiento típicas, conduciendo a una rápida inter-conversión del sitio activo y azufre inestable. De esta manera, las vacancias bajo condiciones de reacción serán móviles.

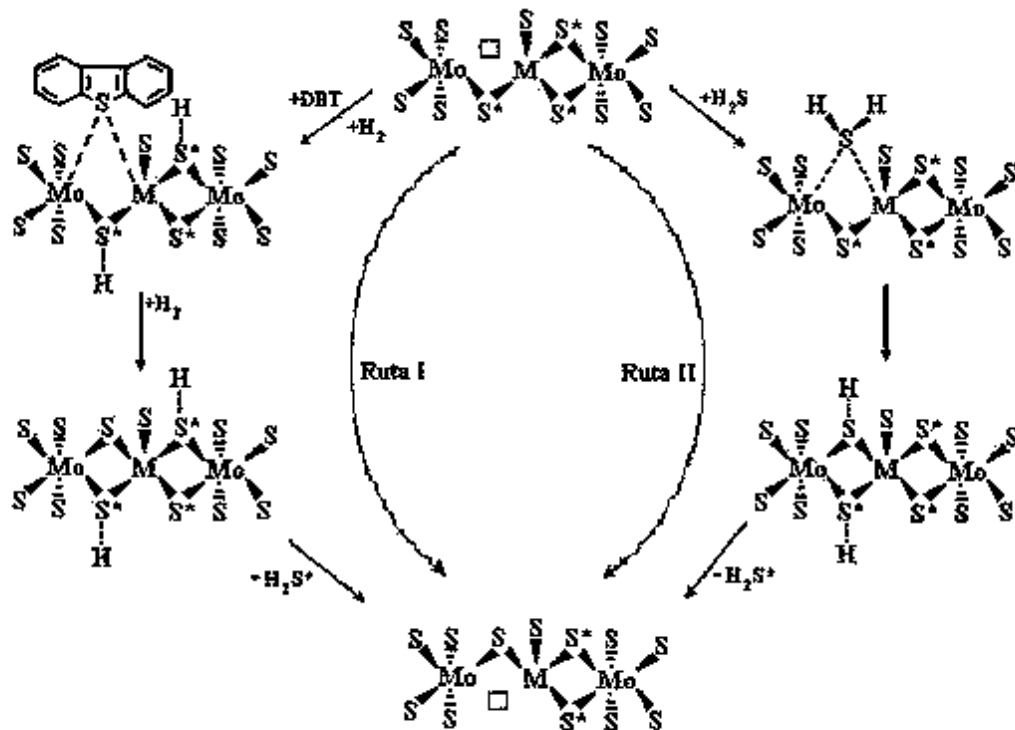


Figura 2.8 Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ (Tomado de Qian, *et al.*, 1997).

2.4.6 Efecto sinérgico en la HDS

Las propuestas para una explicación del efecto sinérgico han permanecido sin cambios por mucho tiempo, concentrándose en la identificación de las especies activas mediante la búsqueda de correlación entre características estructurales y la actividad. Tales tipos de investigaciones han conducido a la formulación de varios modelos estructurales de los catalizadores entre los que destacan: “el modelo de la monocapa”, “el modelo de pseudo-intercalación”, “modelo de contacto sinérgico” y “el modelo de pseudo fase Co-Mo-S” ó “modelo de decoración”.

Modelo de la monocapa

El primer modelo detallado de la estructura del catalizador CoMo/Al₂O₃ fue el modelo de la “*monocapa*” desarrollado por Schuit, *et al.*, (1973). En el estado calcinado, se asumió que las especies de molibdeno están enlazadas a la superficie de la alúmina (soporte) formando una monocapa. La interacción del molibdeno con la alúmina se cree que fue vía puentes de oxígeno como resultado de la reacción con los grupos superficiales OH. Se propuso que la incorporación de iones de Mo⁶⁺ son compensados por una capa superficial de iones de O²⁻ en la parte superior de la monocapa. Cuando el catalizador es promovido, en este caso por cobalto (presente como Co²⁺), se asumió que estaba en la superficie de la alúmina en posiciones tetrahedrales, remplazando iones Al³⁺. Se sugirió que el efecto promocional del cobalto resultó en un incremento en la estabilidad en las monocapas del molibdeno causada por la presencia del remplazó de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa (figura 2.9).

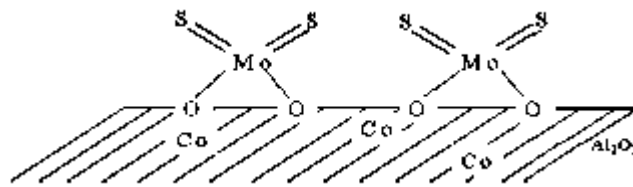


Figura 2.9 Modelo de la Monocapa.

De acuerdo a este modelo, iones sulfuro (S²⁻) remplazan a iones oxígeno (O²⁻) en la capa superficial hasta su sulfuración, y debido a que los iones azufre son más grandes que los de oxígeno, puede ser incorporado en un máximo solo un ión azufre por dos iones de oxígeno en la monocapa. La presencia de hidrógeno bajo condiciones de reacción, causa la remoción de algunos iones de S²⁻ resultando una reducción adyacente de iones molibdeno a Mo³⁺. Debido a esta remoción de iones de azufre, se cree que estos son los sitios catalíticamente activos para HDS.

Modelo de pseudo-intercalación

Este modelo se basa en las estructuras de MoS₂ (WS₂), con un arreglo prismático de átomos de azufre rodeando cada átomo de Mo(W) (Voorhoeve, *et al.*, 1971). Las cuales consisten de placas, cada una de las cuales comprende un plano de átomos de Mo(W) tipo sándwich entre dos planos empacados cercanos tipo hexagonal de átomos de azufre. Se cree que los iones Co(Ni) están intercalados entre las placas de MoS₂ (WS₂) en los bordes del cristal (figura 2.10).

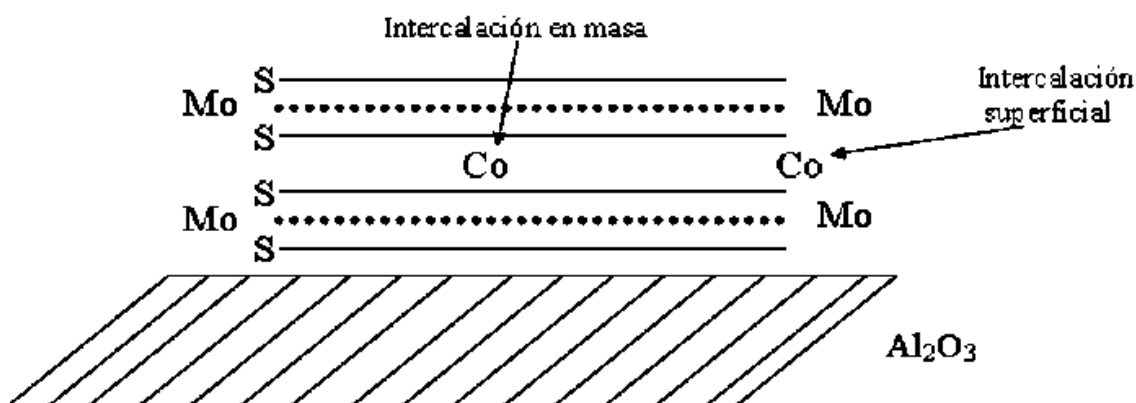


Figura 2.10 Localización de los átomos del promotor en la estructura MoS₂ de los estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos (tomado de Kabe, *et al.*, 1999).

Modelo de contacto sinérgico

El modelo de contacto sinérgico propuesto por Delmon, *et al.*, (1979), se basa en molibdeno en forma de MoS₂. Debido a los problemas en la caracterización de catalizadores soportados, estudiaron catalizadores CoMo no soportados, los cuales exhiben efectos de promoción semejantes a los catalizadores soportados. En catalizadores no soportados mostraron la presencia de las fases Co₉S₈ y MoS₂, se propuso que estas fases se encuentran presentes en los catalizadores soportados y que son sulfuros puros termodinámicamente estables bajo condiciones de reacción. El

efecto de promoción del Co fue atribuido al contacto que ocurre entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 , en la que el sinergismo en la interfase de ambas fases ocurre una transferencia electrónica (figura 2.11).

Posteriormente, Karroua, *et al.*, (1993) propusieron un modelo modificado, en el cual el contacto se da entre fases CoMoS y Co_9S_8 , y no entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 . Se sugiere que en condiciones de reacción la presencia de hidrógeno disociado por Co_9S_8 , es capaz de activar las especies CoMoS .

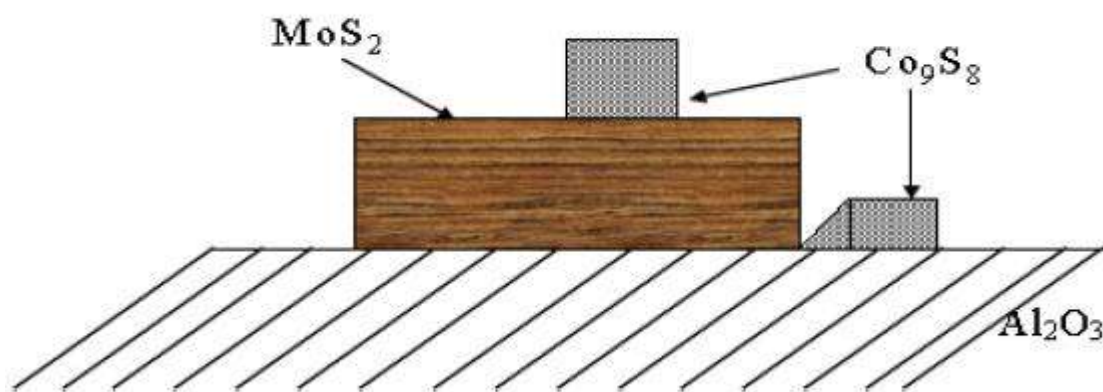


Figura 2.11 Fases activas en los catalizadores CoMo según el modelo de contacto sinérgico.

Modelo de decoración o Modelo "Co-Mo-S"

La observación directa de una fase Co-Mo-S en catalizadores CoMo identificada principalmente por espectroscopia (Mössbauer in-situ, EXAFS e IR) y estudios de espectroscopia de infrarrojo desarrollada por Topsoe, *et. al.*, (1996); en catalizadores soportados y no soportados demostró que la fase Co-Mo-S son estructuras de tipo MoS_2 con los átomos del promotor localizados en los bordes en sitios pentacoordinados

(geometría de pirámide de tetragonal) en los planos de borde de MoS_2 (10 10) como se muestra en la figura 2.12.

Los resultados por las técnicas de espectroscopía han demostrado que la mayoría de los resultados de actividad catalítica están relacionados con la presencia de átomos promotores en estructuras de tipo Co-Mo-W. Este tipo de estructuras parecen estar presentes en otros catalizadores promovidos con Ni-Mo-S.

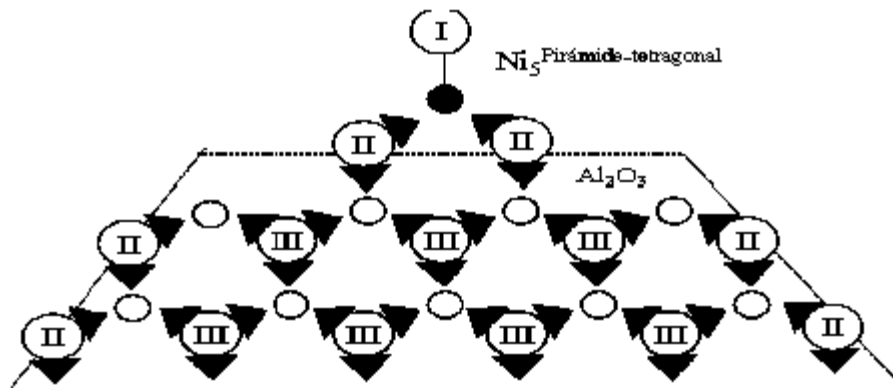


Figura 2.12 Estructura Ni-Mo-S.

La figura 2.12, muestra la estructura Ni-Mo-S, mostrando el ambiente local del promotor con bordes en sitios pentacoordinados en una estructura tipo pirámide tetragonal ($\text{Ni}_5\text{pir-t}$) de los átomos del promotor en el plano (10 10) de MoS_2 . El átomo de azufre I con un enlace, está localizado en el plano del Mo. Las señalizaciones II y III representan átomos de azufre con enlaces dobles y triples, los cuales están presentes en las capas de azufre superiores o inferiores.

En este tipo de estructuras propuestas se encuentran dos tipos de sitios denominados "esquina y borde". Por lo que se propuso que los sitios esquinas son los responsables de la remoción directa del azufre, pero la naturaleza de estos sitios esquina no se conoce. Sin embargo, se puede decir que aproximadamente el 10% de los sitios activos son los que se ocupan de la remoción de azufre.

Dado que este modelo ha sido comprobado por medio de mediciones fisicoquímicas en el más aceptado para los catalizadores de HDT.

2.5 Desarrollo de nuevos catalizadores para HDS

Para lograr los requerimientos de producción de combustibles de transporte con menor cantidad de heteroátomos contaminantes, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores que presenten mejores propiedades. Lo anterior se realiza simulando el proceso de HDS y realizando investigación a nivel laboratorio. En el caso de presentar propiedades atractivas para el proceso de HDS, los catalizadores pueden ser escalados y probados a nivel industrial (figura 2.13).

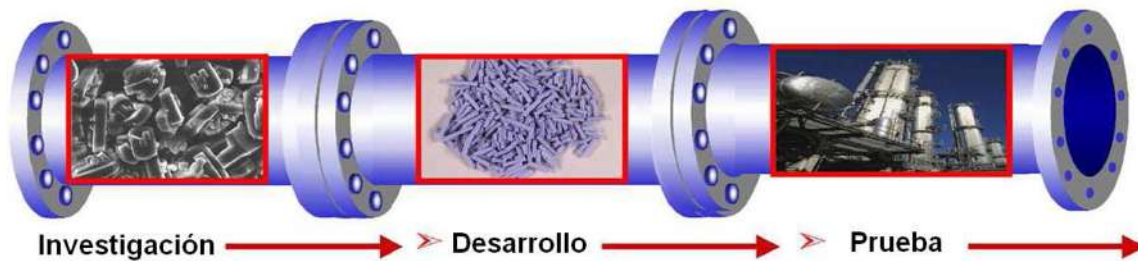


Figura 2.13 Desarrollo de un catalizador.

En la bibliografía, se puede encontrar una gran variedad de nuevos catalizadores para HDS (másicos y soportados), en los cuales, se utilizan como metales base molibdeno y/o tungsteno, además de Ni, Co y algunos metales nobles como promotores.

En el caso de los catalizadores soportados, el uso de diferentes tipos de soportes es uno de los métodos más simples para preparar nuevos catalizadores. Las propiedades de los soportes dependen en gran medida del método de preparación utilizado.

La investigación y desarrollo de nuevos catalizadores másicos ha estado generalmente enfocada en la búsqueda de métodos de síntesis y componentes que produzcan mejores fases activas.

2.6 Métodos de obtención de catalizadores para HDS

Comúnmente, los catalizadores soportados se han sintetizado utilizando el método de impregnación (Zdrazil, 1988; Wei, *et al.*, 1998; Brito, *et al.*, 1998).

Este método consiste en poner los componentes metálicos en solución en contacto con el soporte, en el cual, bajo el efecto de capilaridad, la solución se introduce dentro de los poros del soporte. Posteriormente se somete a un proceso de secado y calcinación. La impregnación puede realizarse de dos maneras:

- Impregnación con exceso de solución. Si el soporte es sumergido en una solución y la cantidad de ésta es superior a la cantidad de adsorción del soporte.
- Impregnación incipiente. Si por el contrario el soporte adsorbe toda la solución.

Diferentes autores (Livage, 1998; Minato, *et al.*, 2001; Rivera, *et al.*, 2004) han reportado como una alternativa para la preparación de catalizadores el método sol-gel, el cual permite la introducción de varios componentes en una sola etapa.

Una gran variedad de métodos se han utilizado para la síntesis de catalizadores soportados y másicos: comaceración, precipitación homogénea de sulfuros y descomposición térmica de tiosales (Hagenbach, *et al.*, 1973; Candia, *et al.*, 1982; Zdrazil, 1988). Recientemente, varios autores han reportado la preparación de catalizadores para HDS utilizando el método de aleado mecánico (Sosa, *et al.*, 2003; Huirache, *et al.*, 2006-c, e). Las propiedades catalíticas de los materiales obtenidos dependen en gran medida de las condiciones utilizadas en la síntesis, el tipo de elementos y la composición del catalizador.

Los catalizadores soportados y másicos pueden también ser sintetizados, siguiendo el método convencional, de conversión de óxidos de metales de transición, a sus respectivos sulfuros en una atmósfera reductora de H₂S (Zdrazil, 1988).

2.6.1 Propiedades del TiO₂ como soporte

El óxido de titanio es un material de gran interés, por sus aplicaciones como: pigmento, en pinturas: blancura u opacidad, en plásticos, en papel y en alimentos. Las propiedades catalíticas del TiO₂ dependen principalmente de tres estructuras cristalinas, conocidas comúnmente como las fases Rutilo, Anatasa y Brookita.

La fase Anatasa del TiO₂ se usa como catalizador o soporte. En esta fase el TiO₂ tiene aplicaciones en la oxidación selectiva de hidrocarburos, descomposición del isopropanol, amoxidación de hidrocarburos aromáticos, reducción catalítica selectiva de óxido nítrico (M. Shneider, et al., 1997). Matsuda y Kato, et al., 1983 por su parte reportan que el catalizador NiMo sulfurado soportado sobre TiO₂ es más activo que el soportado en γ -Al₂O₃ en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, en una carga de nafta presenta propiedades químicas y electrónicas que lo hace un material muy activo para diferentes aplicaciones, y puede funcionar adecuadamente como fotocatalizador, como soporte de catalizadores e incluso como electrodo en electroquímica.

A pesar de sus buenas propiedades de soporte, el TiO₂ tiene una baja área superficial, en comparación con el óxido de aluminio Al₂O₃ y una baja resistencia mecánica (E. Rodenas, et al., 1984), por lo que su utilización a escala industrial es limitada, si no se mejoran las características de textura no obstante estas pueden mejorarse con la adición de algún otro óxido metálico logrando incrementos en su área específica y diámetro de poro.

2.6.2 Propiedades del SiO₂ como soporte

El dióxido de silicio es una sustancia amorfa llamado comúnmente sílice, que se produce sintéticamente mediante un proceso de hidrólisis en fase de vapor. La sílice pirogenada se produce esencialmente en estado anhidro, mientras que los productos del proceso húmedo se obtienen como hidratos o contienen agua absorbida en su superficie.

Los silicatos son compuestos en los que un átomo de silicio está rodeado de cuatro oxígenos que forman un tetraedro. En los silicatos el silicio se encuentra en su estado de oxidación 4⁺.

Cuando los cuatro vértices de los tetraedros de SiO₂ están ligados a otros tetraedros, la estructura se extiende en tres dimensiones. Un ejemplo de este tipo de estructura es la que presenta el cuarzo, que es un silicato más duro que los de tipo laminar y fibroso. En el caso de los silicatos laminares, el tamaño de los poros puede controlarse a través de la intercalación de capas de silicatos con especies orientadoras o surfactantes, los cuales mantienen la naturaleza laminar del compuesto precursor.

2.6.3 Materiales mesoporosos como soportes catalíticos

Los sólidos de estructura porosa controlada han mostrado ser mejores materiales que aquellos cuya superficie se modifica por métodos tradicionales. La versatilidad de estos materiales está directamente ligada con la capacidad de sintetizar una gran variedad de estructuras híbridas, dependiendo del agente orientador empleado, sean de tipo aniónico, catiónico o neutro. Estos agentes pueden usarse sobre sílices, aluminosilicatos o una gran variedad de soportes catalíticos. Por definición de la IUPAC, los materiales porosos están divididos en tres clases de acuerdo al diámetro de poro (dp) que presentan (figura 2.14):

Clasificación	Diámetro (nm)
Ultra microporosidad	Menor a 0.5
Microporosidad	Entre 0.5 y 1.4
Supermicroporosidad	Entre 1.4 y 2
Mesoporosidad	Entre 2 y 50
Macroporosidad	Mayor a 50

Figura 2.14 Clasificación y diámetros de los materiales porosos [Vázquez, et al., 2012].

Los sólidos inorgánicos microporosos y mesoporosos son dos clases de materiales que se han utilizado como catalizadores y medios de adsorción. La utilidad de estos materiales se relaciona con su estructura, la cual permite el acceso de moléculas a superficies internas grandes y cavidades en las cuales se favorece la actividad catalítica y la capacidad adsorptiva. Los materiales mesoporosos en su mayoría son sólidos amorfos como silicatos o materiales en capas pilareados.

Existen diversas metodologías para obtener sólidos con la característica antes mencionada. Actualmente un método muy usado para la preparación de estos sólidos, es el proceso *sol-gel*; en presencia de agentes surfactantes ó templantes con el fin de obtener materiales mesoestructurados.

2.6.4 Templante

Las sustancias anfifílicas (moléculas que poseen un extremo hidrofílico o sea que es soluble en agua y otro hidrófobo o sea que rechaza el agua) conocidas bajo el nombre de templante ó surfactantes pueden representarse esquemáticamente por la fórmula L-H. La parte lipofílica de la molécula (L) es en general un radical hidrocarbonado tal como el dodecil benceno o el tridecano. Por otra parte, H representa la parte hidrofílica o polar de la molécula, que es en general un grupo oxigenado.

Según el tipo de disociación del grupo hidrofílico en fase acuosa, se denominan surfactantes aniónicos (H = éstersulfato, sulfonato, carboxilato); catiónicos (H = amonio cuaternario); noiónico (H = polímero de óxido de etileno), o anfotérico, es decir a la vez aniónico y catiónico.

A pesar de la gran variedad de sustancias que corresponden a la fórmula L-H, estas poseen numerosas propiedades en común; el comportamiento global de cada templante depende de la importancia relativa de estas dos tendencias H y L.

En todo caso una solución de anfífilo presentará siempre una particularidad, a saber que una de las partes del templante, tendrá afinidad para el solvente, mientras que la otra no (Jeans-Ñouis, 1993).

2.7 Técnica Sol-Gel

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura, en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol); y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material. El proceso sol-gel se esquematiza en la figura 2.15.

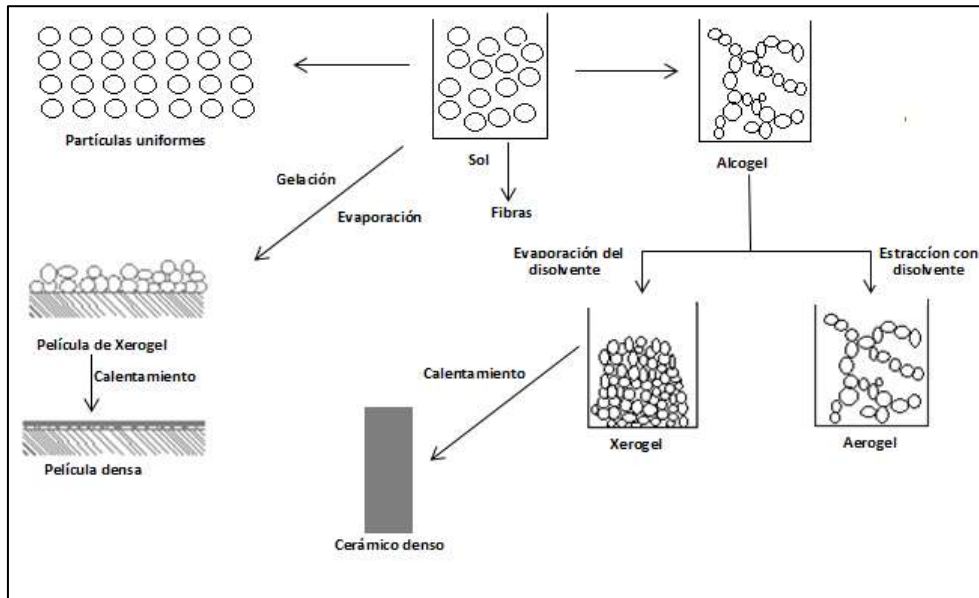
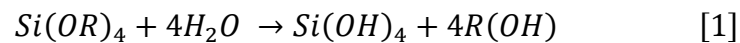


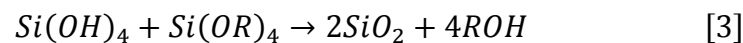
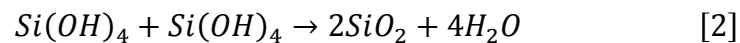
Figura 2.15 Esquema del proceso sol-gel

Las reacciones químicas involucradas son la hidrólisis y la policondensación que se producen simultáneamente y son incompletas, pero pueden resumirse en cómo sigue tomando como ejemplo al silicio:

Hidrólisis:



Policondensación:



La hidrólisis y la policondensación se pueden acelerar o frenar utilizando el catalizador ácido o base correspondiente. Para pH bajo las partículas se agregan para formar estructuras poliméricas, mientras que a pH alto las partículas aumentan de tamaño; este efecto se debe a la variación de la solubilidad con la curvatura de la superficie y con el pH. Dependiendo de la cantidad de agua presente, la reacción de hidrólisis puede completarse o detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado. En el caso de que se utilicen diversos cationes para formar redes de óxidos mezclados, es necesario un paso inicial para formar el complejo mixto (C. J. Brinker et al. 1990).

2.8 Activación de los catalizadores

La descomposición térmica de los precursores de sulfuros de metales de transición (SMT) ha sido estudiada en diversos ambientes, tales como vacío, en helio, en nitrógeno, en una mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno, en sulfuro de hidrogeno o bajo condiciones de reacción (*in-situ*). Se han realizado estudios de la temperatura de activación y se ha encontrado que el intervalo óptimo es entre 200° C y 500° C; es más recomendable utilizar temperaturas entre 350° C y 400° C (Alonso, *et al.*, 2002; Rivera, *et al.*, 2004). Se ha encontrado también que la descomposición más adecuada se obtiene con una mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno para conservar la estequiometría, ya que con los gases inertes conducen a sulfuros no estequiométricos y con una corriente de hidrógeno se remueve gran cantidad de azufre del sólido.

Cuando se usan tiosales $[(\text{NH}_4)_2\text{MS}_4, (\text{M}=\text{Mo},\text{W})]$ como precursores para la síntesis de catalizadores para HDS. La descomposición de éstas, durante la etapa de activación se presenta en tres etapas, las cuales son:

1. *Eliminación de disulfuro de amonio.* Esta etapa se caracteriza por ser ligeramente endotérmica, se forma MS_3 , liberando amoniaco y ácido sulfhídrico en fase gaseosa, en el intervalo de temperatura de 200° C a 300° C.
2. *Eliminación de azufre.* A diferencia de la primera etapa esta es notablemente exotérmica y ocurre entre los 350° C y 450°C, obteniéndose un disulfuro (MS_2)

altamente desordenado por la eliminación de azufre, o H_2S si existe exceso de hidrógeno.

- 3.** *Acomodo y ordenación de cristales.* Esta etapa ocurre a temperaturas mayores a $500^\circ C$, sin pérdida de peso significativa e involucra un proceso de reacomodo de los cristales de MS_2 .

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

En este apartado se reporta la síntesis de los soportes, precursores, catalizadores y prueba de actividad catalítica en la reacción de Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno, así como la caracterización de los mismos.

En general la preparación de cada uno de los catalizadores consistió en los siguientes pasos:

1. Preparación del soporte.
2. Síntesis de los precursores: Tiotungstato de Amonio y Tiomolibdato de Amonio.
3. Impregnación de las especies activas y promotor sobre el soporte.
4. Activación de cada uno de los catalizadores.
5. Actividad catalítica en la HDS del DBT

Una vez preparado cada uno de los diferentes catalizadores, se procedió a realizar su caracterización y prueba de actividad catalítica. A continuación se hace la descripción de cada uno de los pasos mencionados con anterioridad en forma detallada.

3.1 Preparación del soporte

Para la síntesis del soporte simple de SiO_2 , TiO_2 y óxidos mixtos de Ti-Si, se utilizaron dos precursores de Titanio (étoxido y butóxido de titanio IV) y tetraetilortosilicato TEOS, ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$), haciendo uso del método Sol-Gel basada en la técnica descrita por Valdez-Maya, et al., 2010. Además se utilizaron dos templantes catiónicos: el Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y Bromuro de tetrametilamonio (TMAB). La síntesis se realizó de la manera siguiente:

1. En un vaso de precipitado, de acuerdo a los cálculos realizados para preparar 2

gramos de soporte (tabla 3.1), se colocan 15.9 mL de etanol como solvente y se calentó a 60°C con agitación mecánica constante.

- Alcanzada la temperatura, se adiciona el precursor de titanio (étóxido ó butóxido de titanio IV) y Tetra Etil Orto Silicato (TEOS), en las cantidades calculadas para mantener la relación inicial 60% SiO₂/40% TiO₂, manteniendo la solución a 60°C y agitación mecánica constante durante una hora, para obtener un sistema homogéneo.

Tabla 3.1 Cantidades adicionadas para la preparación de los soportes vía Sol-Gel

Soporte	Etóxido de Titanio IV (mL)	Butóxido de Titanio IV (mL)	TEOS (mL)
Si(100)	-----	-----	7.56
Si(60)-Ti(40)	2.59	3.51	4.54
Ti(100)	6.49	8.78	-----

Transcurrida la hora a 60°C, se dio enfriamiento a la mezcla de etanol-alcóxidos, hasta alcanzar una temperatura de 3°C, una vez alcanzada dicha temperatura (Valdez, et, al., 2010), se procedió a la hidrolisis.

La hidrolisis se realizó mediante la adición gota a gota de una solución de agua, etanol y ácido nítrico concentrado con relación volumen 7:4.5:0.5 ml, respectivamente, esto llevo a la formación del gel y posterior a esto se llevó a cabo una etapa de envejecimiento por 24 horas.

Después al envejecimiento, el gel fue expuesto al ambiente en un vidrio de reloj para dar paso a la etapa de secado a temperatura ambiente, la cual tuvo una duración de 3 a 5 días.

Una vez secos los soportes, se procedió a su calcinación a 500°C durante 4 horas, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo flujo de aire. La finalidad de la calcinación es la eliminación de materiales extraños como solventes, lubricantes, así como aniones y cationes volátiles e inestables que han sido introducidos en el

transcurso de la preparación de cada muestra, pero que no son deseados en el producto final, además de mejorar la estabilidad térmica del soporte.

Para el caso de la síntesis de soportes con la adición de un templante, se repiten los pasos del 1-6, con excepción que en el paso 4, se adiciona el templante en la solución de hidrólisis (Carreón, *et al.*, 2010). La tabla 3.2 muestra las cantidades calculadas del templante adicionado:

Tabla 3.2 Relación precursor / templante adicionado para la preparación de los soportes vía Sol-Gel

Soporte	CTAB (gramos)	TMAB (gramos)
Si(100)	2.2874	0.9668
Si(60)-Ti(40)	2.0570	0.8694
Ti(100)	1.7204	0.7275

Debido a que después de calcinado, el soporte no tenía tamaño uniforme, se procedió a prensarlo para hacer pastillas y posteriormente tamizarlo. El tamaño de partícula usado para el presente trabajo fue malla 25-40.

Enseguida fueron llevados a caracterización, por Difracción de Rayos X (DRX) haciendo uso del difractómetro Philips X'Pert equipado con un tubo de ánodo de Cobre. Para las propiedades superficiales se usó el equipo QANTACHROME AUTOSRB 1, en el que se midió el área superficial por el método BET, distribución de tamaño de poro mediante el método BJH, así como las isothermas de adsorción-desorción. Además los sólidos se caracterizaron por Espectroscopía Raman, Infrarrojo y microscopía electrónica de barrido y transmisión.

En la figura 3.1, se encuentra representado un diagrama general de la preparación de los soportes y para poder ser identificados con mayor facilidad, cada uno nombrado de acuerdo a la tabla 3.3.

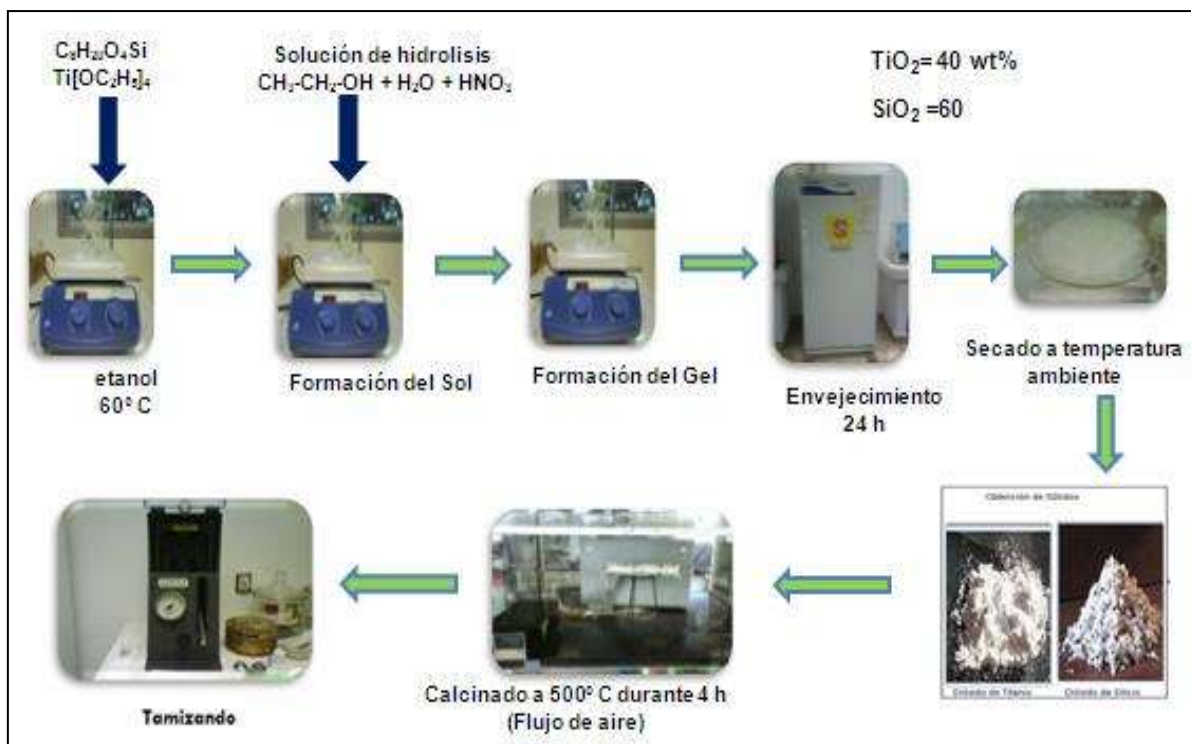


Figura 3.1 Diagrama de preparación de los soportes

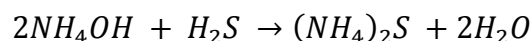
Tabla 3.3 Nombre de los soportes sintetizados

Soporte	Etiqueta
Silica	S
Silica-CTAB	SC
Silica-TMAB	ST
Titania-(Butóxido)	TB
Titania(Etóxido)	TE
Titania(Butóxido)-CTAB	TBC
Titania(Butóxido)-TMAB	TBT
Silica-Titania-Etóxido	STE
Silica-Titania-Butóxido	STB
Silica-Titania-CTAB	STBC
Silica-Titania-TMAB	STBT

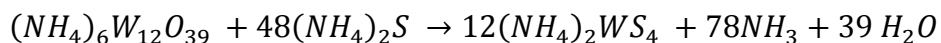
3.2 Síntesis de las tiosales precursoras Tiotungstato y Tiomolibdato de Amonio

3.2.1 Síntesis de tiotungstato de amonio (TTA)

El tiotungstato de amonio $[(NH_4)_2WS_4]$ fue preparado en el laboratorio mediante burbujeo con H_2S en una solución de hidróxido de amonio (70 mL), agua (100 mL) y metatungstato de amonio hidratado (20 g). El burbujeo se realizó a 60 °C durante el tiempo necesario (aprox. 6 h) para la formación de cristales de la tiosal de color naranja, ver la figura 3.2. La reacción ocurre en dos etapas, en la primera etapa el hidróxido de amonio (NH_4OH) reacciona con el H_2S de acuerdo a la siguiente ecuación:



En la segunda etapa de reacción el sulfuro de amonio reacciona con el metatungstato de amonio como se muestra a continuación:



El rendimiento de la reacción es de aproximadamente el 50% de los cristales de $(NH_4)_2WS_4$ (Guzmán, *et al.*, 2009).

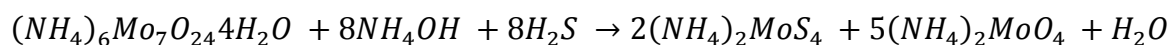


Figura 3.2 Síntesis de tiotungstato de amonio (TTA)

3.2.2 Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA)

El método de síntesis de tiomolibdato de amonio $[(NH_4)_2MoS_4]$ es muy parecido al empleado para la síntesis del tiotungstato de amonio. Una solución conteniendo hidróxido de amonio (150 mL), agua (45 mL) y heptamolibdato de amonio (15 g) se sometió a burbujeo con H_2S . El burbujeo se realizó a temperatura ambiente con el tiempo necesario (aprox. 2.5 h) para la formación y precipitación de los cristales de la tiosal de color rojo, ver figura 3.3.

La reacción química que tiene lugar es la siguiente:



El rendimiento de la reacción es de aproximadamente el 80% de los cristales de $[(NH_4)_2MoS_4]$ (Guzmán, et al., 2009).



Figura 3.3 Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA)

3.3 Preparación de los catalizadores soportados

3.3.1 Síntesis de los catalizadores por co-impregnación de los soportes

Cada uno de los precursores, TTA y TMA, así como también el nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, fueron disueltos por separados en la menor cantidad de agua desionizada. Posteriormente estas tres soluciones se mezclaron para formar una solución oscura. Esta solución fue impregnada en cada uno de los soportes (sintetizados a base butóxido y CTAB) en varias etapas manteniendo la relación $\text{Ni}/[\text{Ni}+(\text{W}+\text{Mo})]$ igual a 0.5 y 18% en peso de (W+Mo). Después de cada etapa de impregnación, las muestras se secaron a 120°C durante dos horas.

Una vez impregnado el soporte con los precursores, se procedió a tratarlos térmicamente primero bajo flujo de aire a 450 °C durante 4 horas con velocidad de calentamiento de 10°C/min. Posteriormente, se realizó la reducción y activación a 400°C durante 4 horas con velocidad de calentamiento de 4°C/min bajo una mezcla de gases $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15% v/v). Finalmente, el sistema fue enfriado a temperatura ambiente con flujo de argón para evitar la posible oxidación. Las muestras se almacenaron bajo atmósfera de argón para su posterior prueba catalítica y caracterización, ver Figura 3.4. Para poder ser identificados los catalizadores seguirán la nomenclatura descrita para los soportes, solo le antecederá una “c” para especificar que tiene fases activas y promotor, además de que ya ha sido activado. Por ejemplo el CSTBC, indicará que es el catalizador que tiene NiMoW y su soporte es silica-titania-CTAB.

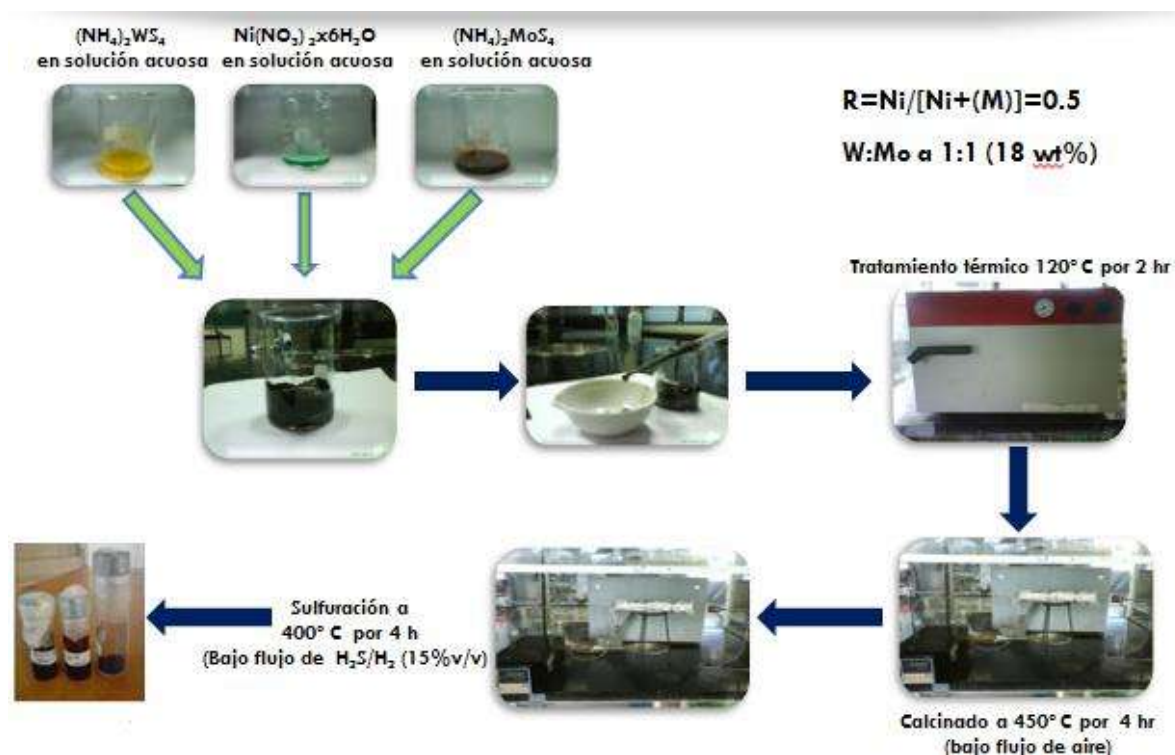


Figura 3.4 Preparación de los catalizadores.

3.4 Evaluación de la actividad catalítica y selectividad en la reacción (HDS) del (DBT)

La prueba de actividad catalítica se realizó en la reacción de HDS del DBT, en un reactor por lotes de alta presión y 500 mL, modelo 4575, marca PARR, en el cual se colocaron 0.5 gramos de catalizador adicionando una mezcla reactiva de 2.5089 g DBT en n-heptano (75 ml). El sistema fue presurizado con hidrógeno (160 psi) y calentado a temperatura ambiente hasta 350°C con velocidad de calentamiento de 10°C/min y agitación mecánica constante de 400 rpm; una vez calentado el sistema alcanza una presión de aproximadamente 500 psi. El tiempo de reacción fue de 5 horas, con toma de muestra cada media hora.



Figura 3.5 Reactor utilizado para la prueba de actividad catalítica

Posteriormente, las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases, modelo 4890 con columna empacada de 10 ft de longitud con fase activa OB17 y tamiz 80-100, marca Hewlett Packard.



Figura 3.6 Cromatógrafo de gases, modelo 4890, marca Hewlett Packard.

Los principales productos de la reacción de HDS del DBT son: Bifenilo (BF), el cual se obtiene por la ruta de desulfuración directa (DSD) debido a la ruptura del enlace C-S;

tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexilbenceno (CHB) por la ruta de hidrogenación (HYD). En la figura 2.4 se mostraron ambas rutas de reacción para HDS del DBT.

La selectividad de la reacción se calculó con relación a la concentración de los productos de reacción, de la siguiente manera $(\text{THDBT}+\text{CHB})/\text{BF}$ o HYD/DSD . La reacción fue ajustada a orden cero de acuerdo a resultados reportados por Pecoraro, *et al.*, 1981, para varios sulfuros de metales de transición en la cual los porcentajes de DBT en función del tiempo son cercanos a la linealidad. Debido a esto, la constante de velocidad de reacción esta expresada en $\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$.

Después de reacción, el catalizador fue separado de la mezcla de reacción, filtrando y lavando con isopropanol para remover los hidrocarburos residuales. Los catalizadores trimetálicos soportados fueron caracterizados antes de reacción mediante fisisorción de N_2 , difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, microscopía de electrónica de barrido (MEB) y Transmisión (MET) y después de reacción por DRX.

Tabla 3.4 Equipo y reactivos utilizados.

Nombre	Formula	PM	T _{fu} (°C)	T _{eb} (°C)	Densidad (g/m ³)
Butóxido de Titanio IV, contiene, 20% Tetraisopropilortotitanio	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	228.15	28	110-115	1.1
Tetraetilortosilicato 98%	Si (OC ₂ H ₅) ₄	208.33	48	163-167	0.933
Dióxido de Titanio	TiO ₂	79.9	1830	2500	4.2 exp 3
Dióxido de Silicio	SiO ₂	60.1	1713	2230	2.6 exp 3
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ NBr	364.46			
Bromuro de tetrametilamonio (TMAB).	(CH ₃) ₄ NBr	154.05			

GASES USADOS: Aire, H₂, H₂S, He, N₂

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

- Vaso de precipitados de 250, 100 y 50 mL.
- Matraz Erlenmeyer de 250 mL.
- Pipetas
- Tubo de cuarzo
- Vidrio de reloj
- Varrilla de vidrio
- Probeta de 100 mL
- Termómetro (-10°C a 150°C)
- Crisoles
- Parrilla con agitador magnético
- Agitador magnético
- Estufa
- Horno tubular programable
- Pinzas para crisol
- Soporte universal
- Mallas de No. 25 y 40
- Refrigerador
- Prensa
- Manguera
- Perillas

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente apartado, se presentan los resultados obtenidos, durante la experimentación y caracterización de las diferentes muestras preparadas; los cuales son analizados, discutidos de acuerdo a la siguiente orden: espectroscopía de infrarrojo, después área superficial, tamaño y distribución de poro e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, posteriormente difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y transmisión; finalmente se hace el análisis de actividad catalítica, y selectividad obtenidas a través de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

4.1 Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopia infrarroja permite interpretar la estructura del material y composición de acuerdo a la posición y ancho de las bandas localizadas en el espectro. En las figuras 4.1 se encuentran reportados los espectros de infrarrojo analizados en el rango de 500 a 4000 cm^{-1} . Se pueden observar las siguientes bandas de interacción: a 785.01 cm^{-1} se tiene modo de vibración de doblamiento del enlace Si-O, a 960.21 cm^{-1} pertenece a una vibración de enlace Si-OH, el pico más intenso localizado a 1062.75 corresponde al modo vibracional de estiramiento del enlace Si-O, a 1639.22 cm^{-1} se da la deformación de agua molecular y por último a 3326.64 se tiene el modo de estiramiento de los grupos hidroxilos. Por otro lado, se puede apreciar que por esta técnica no existe diferencia conforme a la utilización de diferente precursor de titanio, lo que puede indicar que predomina las señales de sílice (Valdez, et al., 2010).

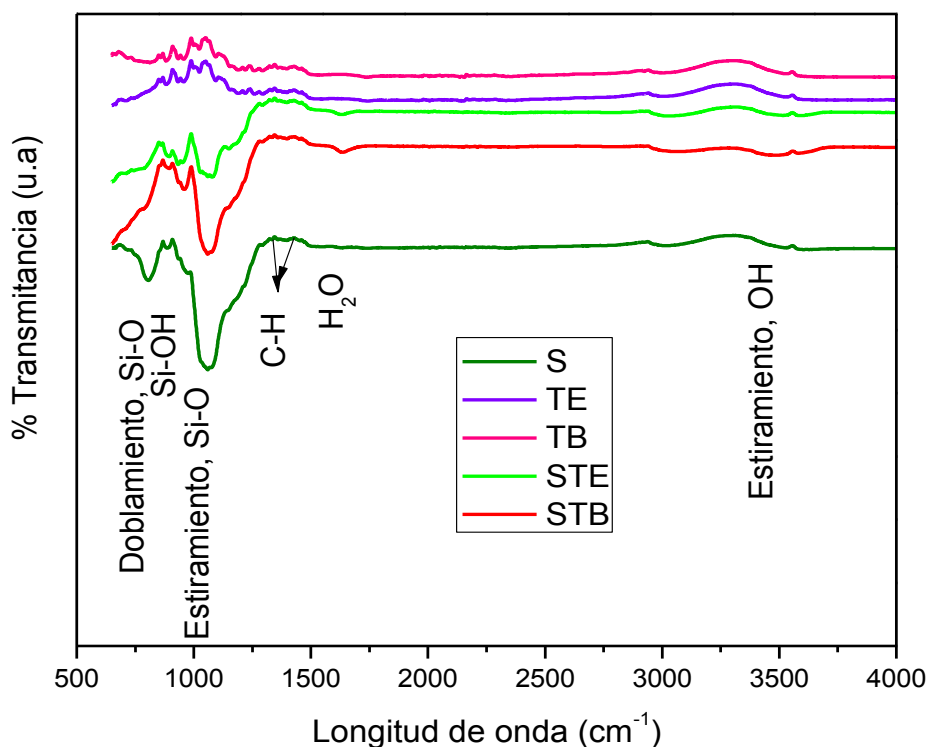


Figura 4.1 Modos ópticos transversales de SiO₂ en TiO₂.

4.2 Fisisorción de N₂

Las mediciones realizadas fueron: área superficial específica por el método BET, isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro mediante el método BJH.

4.2.1 Isothermas de adsorción de los soportes

Las isothermas de adsorción de N₂ para los soportes a base de óxido mixtos de Si-Ti preparado con diferente precursor de titanio y calcinado a 500 ° C, se presenta en la

figura 4.2. Se observa la comparación de las isothermas de adsorción-desorción, en las cuales se puede observar, que exhiben isothermas de adsorción de tipo IV (de acuerdo con la clasificación IUPAC), el cual está asociada con mesoporosidad y normalmente este tipo de materiales exhiben histéresis que se puede asociar a poros de sección variable. Asimismo, se observa en las isothermas, que el tipo de precursor de titanio utilizado durante la síntesis, no presenta influencia de acuerdo a la adsorción y desorción en el material.

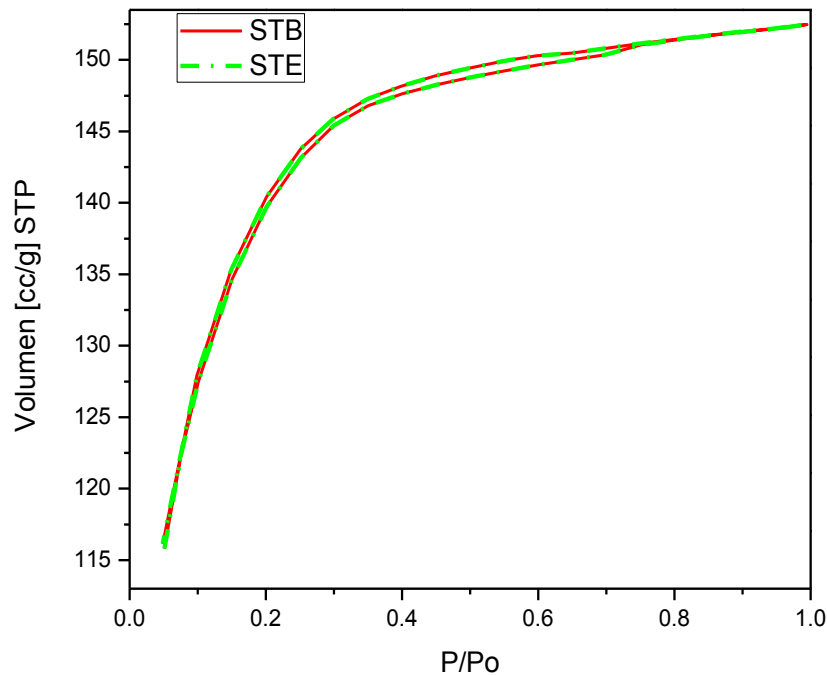


Figura 4.2 Isothermas de adsorción-desorción de Nitrogeno de los soportes STB y STE.

En la figura 4.3 indican el comportamiento de adsorción y desorción de los soportes sintetizados con bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB) ó bromuro de tetrametilamonio (TMAB) como templante, refiriéndose a la adsorción como la posible forma física que se tiene dentro de los poros y el comportamiento de la

desorción a la boca del poro, exhiben histéresis que se pueden asociar a poros de sección variable, la mayoría de las isothermas son de tipo IV (clasificación IUPAC).

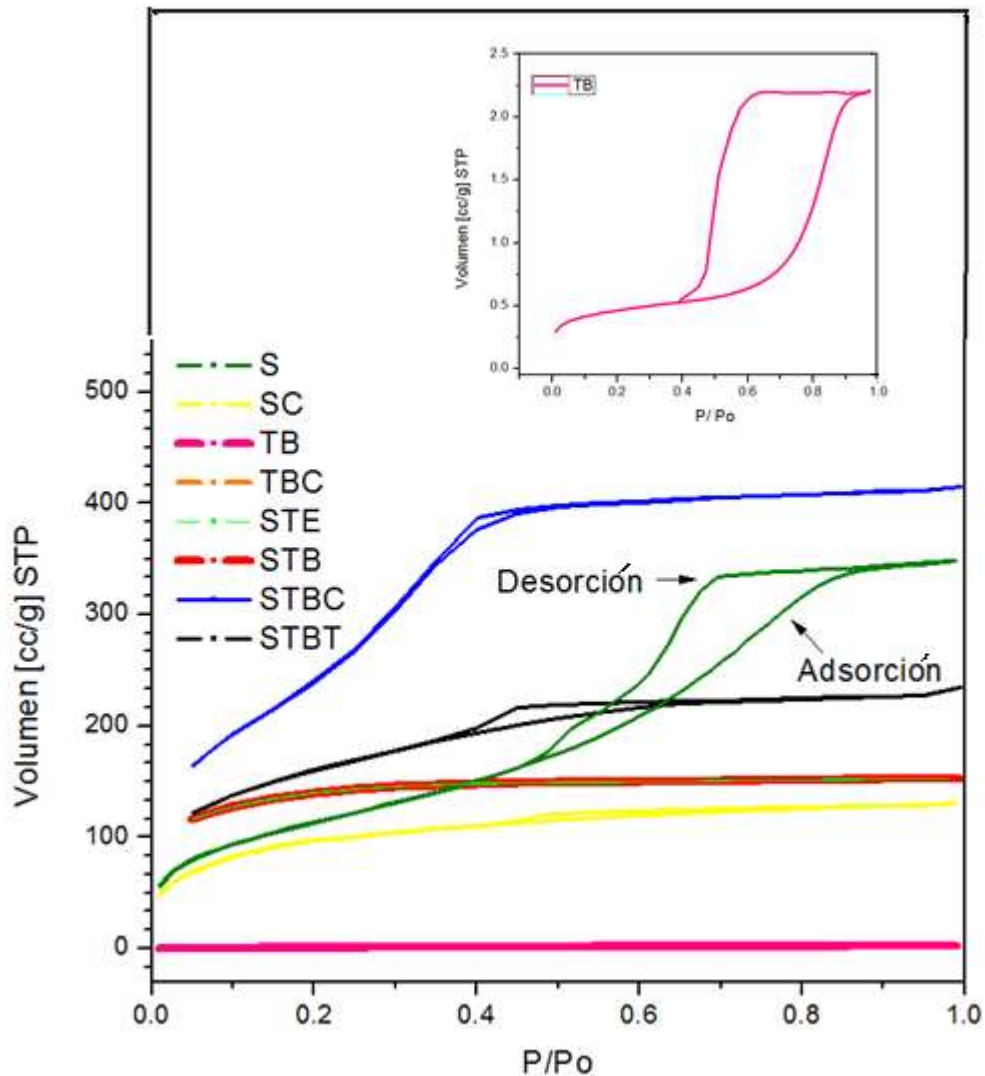


Figura 4.3 Isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno de todos los soportes preparados.

En la tabla 4.1, se muestran los resultados obtenidos para el área superficial y diámetro de poro promedio de los soportes sintetizados con diferente precursor de titanio y templante. Se puede observar que el área más grande fue obtenida para el

material STBC, y que en presencia del templante TMAB para este óxido mixto, el área superficial tiende a disminuir. Por otro lado, Se observa que el precursor de titanio tiene influencia en cuanto al diámetro y área en la síntesis de los soportes, Por lo que, de acuerdo a las principales propiedades texturales encontradas de 958.4 m²/g en el área superficial específica (ASE) y 30 Å en el diámetro promedio de poro (DPP), se optó por utilizar como precursor de titanio al butóxido durante la síntesis de los soporte, así como el uso del CTAB como templante.

Tabla 4.1 Áreas superficiales, diámetro de poro de soportes con diferente precursor de titanio y templante.

Soporte	Área superficial específica (m ² /g)	Diámetro promedio de poro, Desorción (Å)
S	416.0	43.0
SC	326.9	28.3
TB	1.5	34.2
TBC	0.0	-----
STB	727.8	20
STE	446.5	15.0
STBC	958.4	30.0
STBT	552.4	35.0

En la figura 4.4, se muestran los resultados de la distribución de tamaño de poro obtenida por el método BJH para la adsorción y la desorción de los materiales, se puede observar que generalmente presentan un comportamiento de poro unimodal, además de pertenecer al intervalo de materiales mesoporosos indicados por la IUPAC, los cuales van de 20 a 500 Å, con excepción del soporte STE que pertenece a los materiales microporosos.

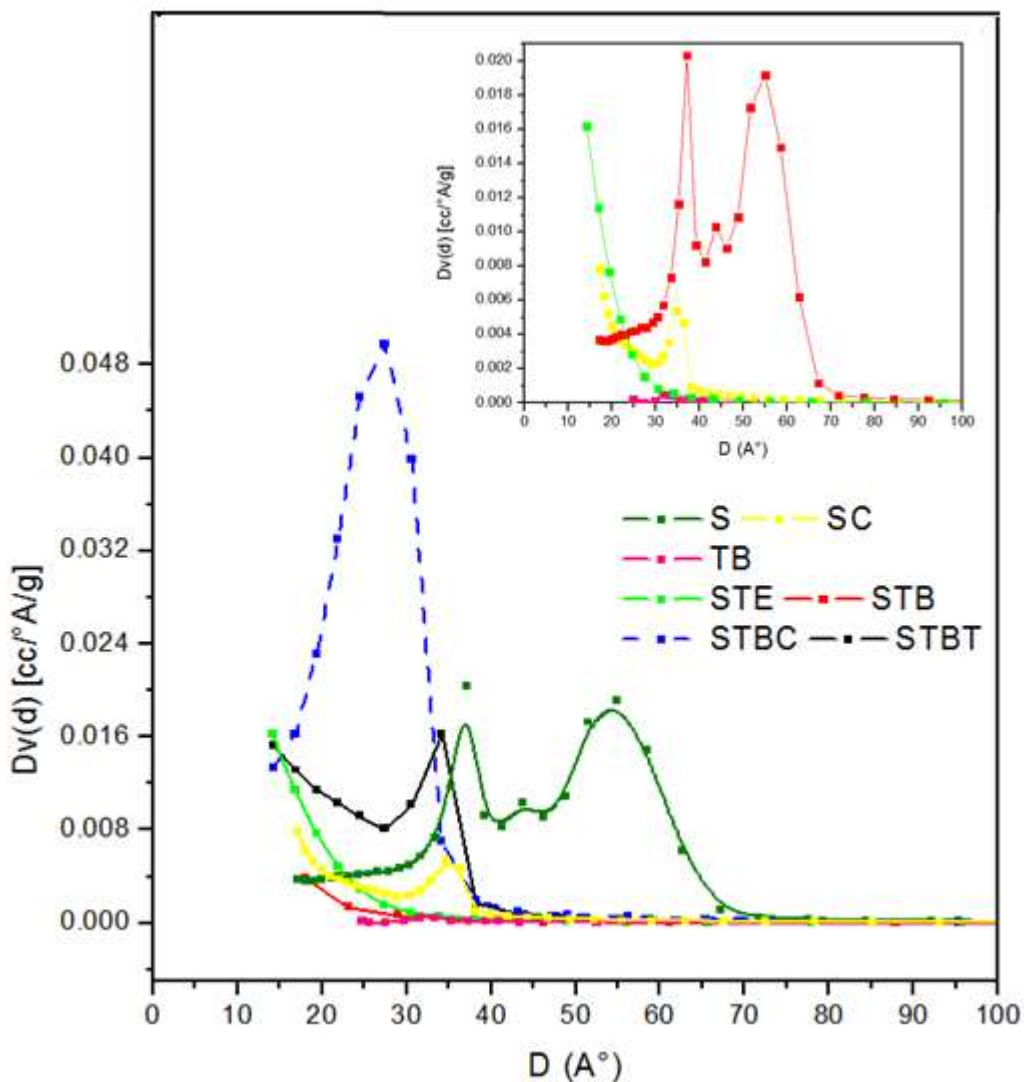


Figura 4.4 Distribución de poro de los soportes sintetizados

4.2.2 Isotermas de adsorción de los catalizadores

En la figura 4.5 se muestran las isotermas de adsorción-desorción correspondientes a los catalizadores de Ni-Mo-W soportados en SiO_2 , TiO_2 , y óxido mixto Si-Ti. Estas isotermas son de tipo IV (clasificación IUPAC), por lo cual este tipo de materiales

están asociados con mesoporosidad y normalmente exhiben histéresis que se puede asociar a poros de sección variable. Por lo tanto se tiene que las isotermas son del mismo tipo con respecto a los soportes.

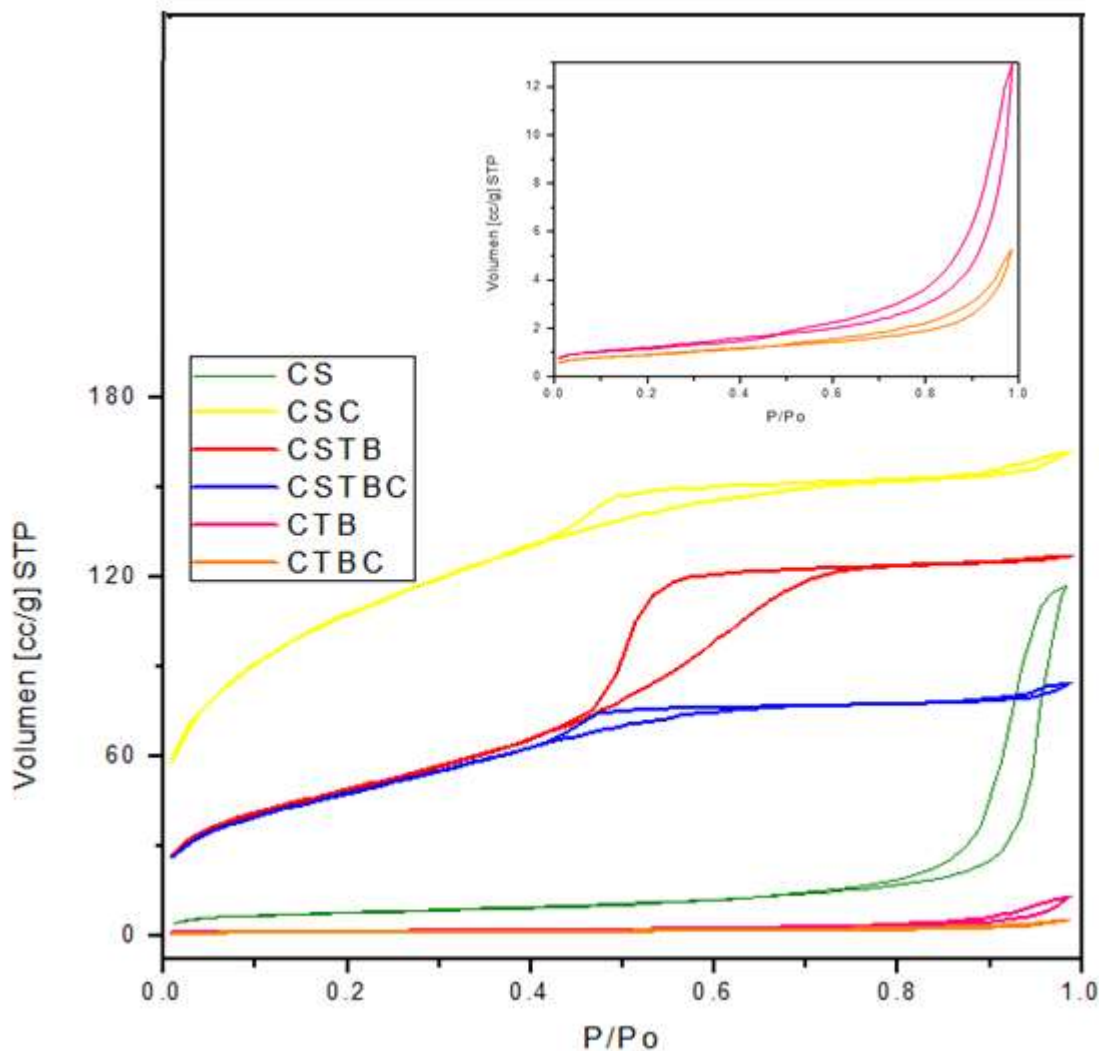


Figura 4.5 Isotherma de adsorción-desorción de Nitrógeno de los catalizadores trimetálicos soportados.

En la tabla 4.2, se encuentra reportada el área superficial específica de los catalizadores, en la que se puede observar que los catalizadores soportados en óxidos mixtos presentan una disminución de área superficial muy marcada comparada con los soportes, lo cual puede ser causada por la obstrucción de

algunos poros por las especies metálicas depositadas.

Tabla 4.2 Áreas superficiales, diámetro de poro de soportes y catalizadores soportados.

Catalizador	Área superficial específica (m ² /gr)	Diámetro promedio de poro, Desorción (Å)
CS	27.0	35/55/282
CSC	375.9	38
CTB	4.3	27.75/36
CTBC	3.2	28/44.3
CSTB	177.8	38
CSTBC	173.8	36

En la figura 4.6, se muestran los resultados de la distribución de tamaño de poro obtenida por el método BJH para la adsorción y la desorción de los catalizadores, se puede observar que generalmente presentan un comportamiento de poro unimodal, además de pertenecer al intervalo de materiales mesoporosos indicados por la IUPAC, los cuales van de 20 a 500 Å.

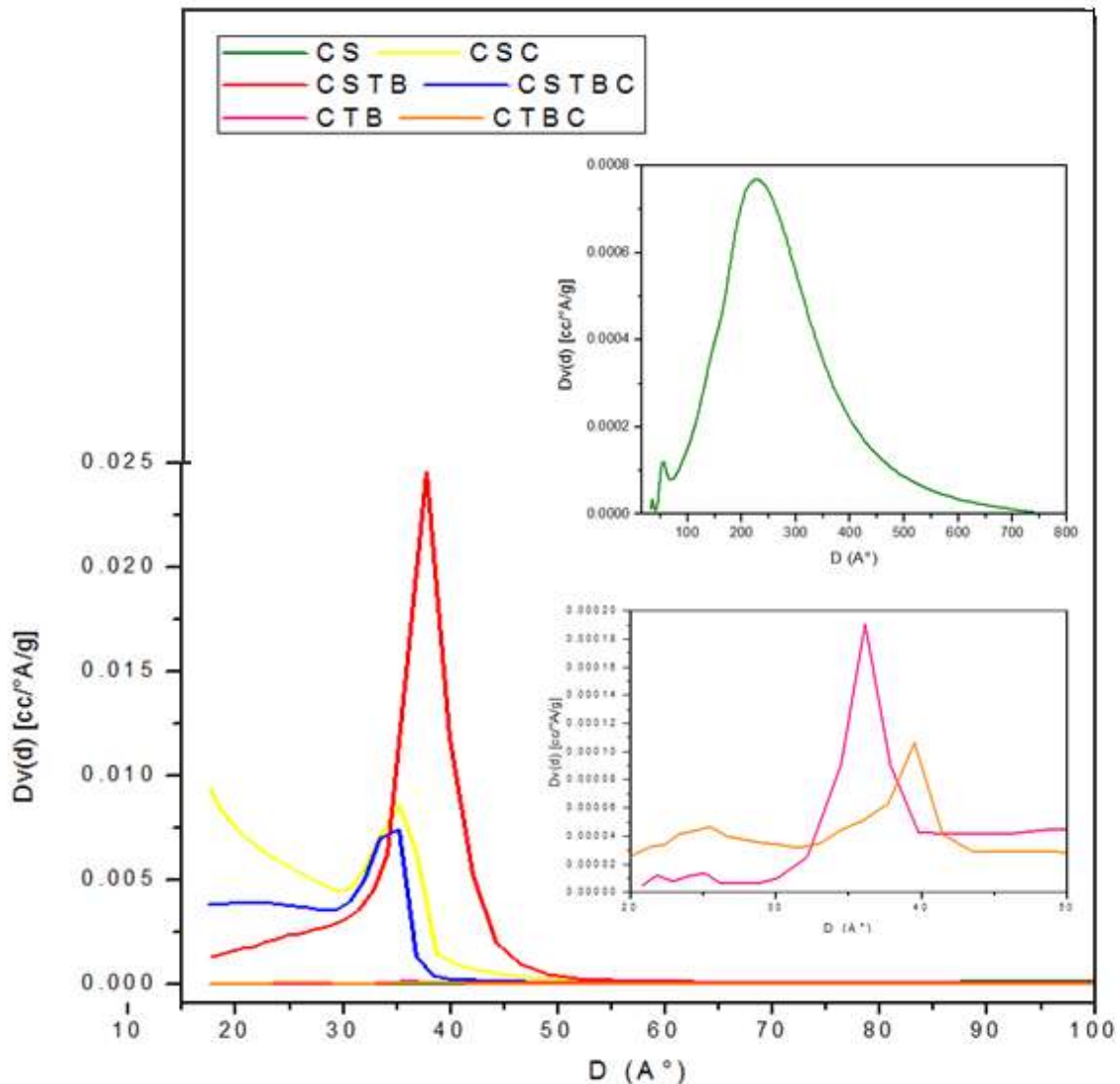


Figura 4.6 Distribución de poro de los catalizadores sintetizados SiO_2 , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

4.3 Difracción de rayos X (DRX)

4.3.1 Soportes

Los difractogramas de los soportes calcinados se presentan en la figura 4.7 (JCPDS-ICDD 8-237); los soportes TB y TBC exhiben los picos característicos a la fase anatasa ($25^\circ, 39^\circ, 41.5^\circ, 44^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 55.4^\circ, 56.5^\circ, 62.5^\circ, 69^\circ, 69.5^\circ$) y de la fase rutilo ($27^\circ, 36^\circ, 55^\circ, 64^\circ$), en los que predomina la fase anatasa. También es posible

observar, que en los soportes de óxidos mixtos estas fases tienden a disminuir, lo cual indica de que por este método se obtiene un óxido mixto amorfo que permitió una buena distribución de las especies, permitiendo de esta manera menor segregación de fases. Los soportes con silicio (S y SC) presentan una estructura desorganizada, amorfa, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos en cuanto a área superficial y porosidad, además de que los diagramas térmicos de transformación reportados para el silicio (Valdez, *et al.*, 2010), se especifican que la transformación de fases se realiza a altas temperaturas, y las condiciones de calcinación de los materiales para este trabajo fue de 500°C.

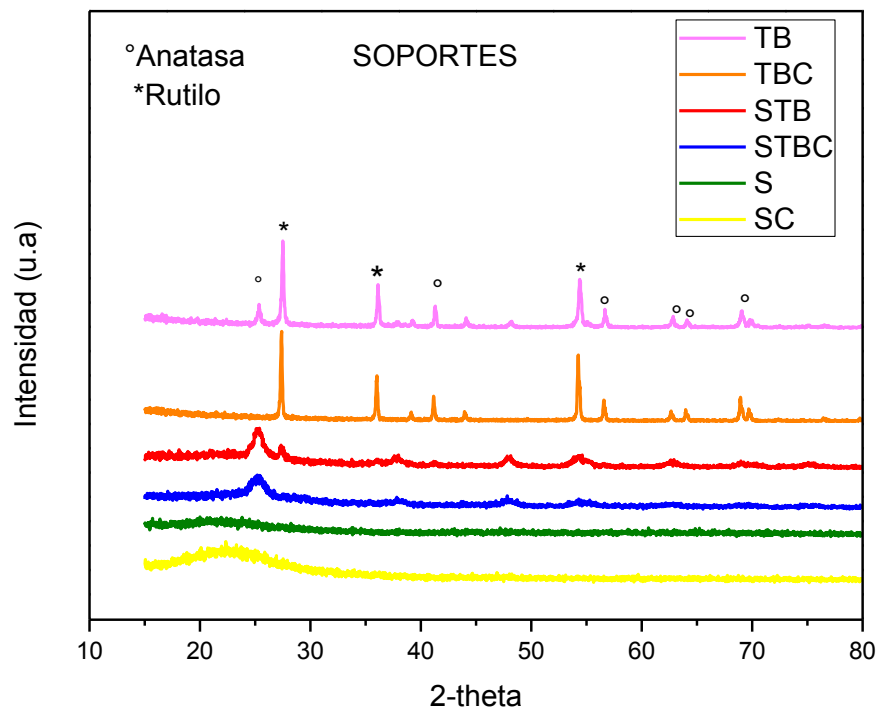


Figura 4.7 Difracción de rayos X de los soportes sintetizados a partir del precursor butóxido de titanio y CTAB como templante.

4.3.2 Difracción de Rayos X de los catalizadores

Los patrones de difracción de rayos X se muestran en la figura 4.8, la caracterización fue realizada antes y después de reacción de la HDS. Los patrones de difracción muestran que las estructuras del soporte pertenecen a materiales desordenados ó materiales amorfos, lo cual refleja una buena dispersión de la fase activa y promotor sobre los soportes preparados proporcionando señal de los sulfuros de W o Mo en la dirección (002), cuya organización de acuerdo con el modelo arista-borde propuesto por Daage, *et al.*, 1994, para un monocristal de MoS₂, el apilamiento en esta dirección es uno de los factores que determinan la selectividad de un catalizador.

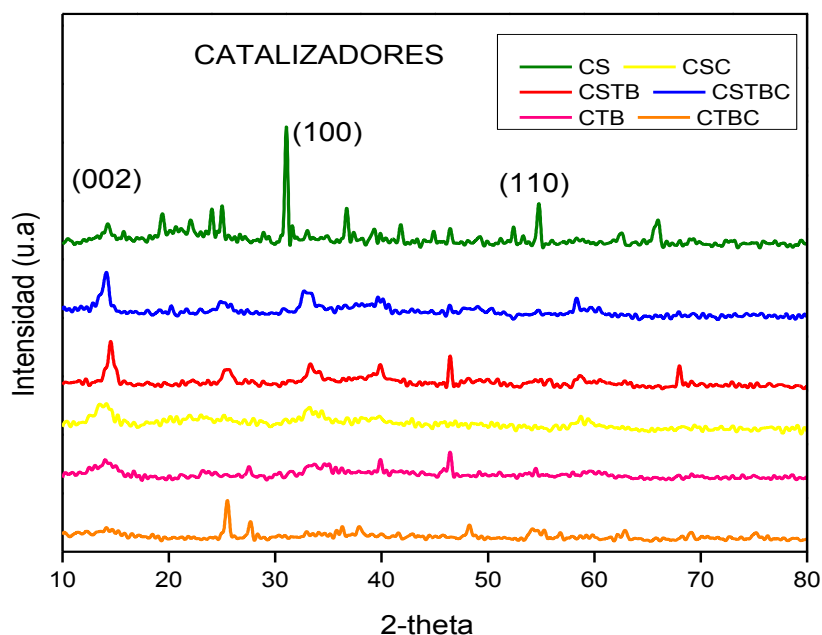


Figura 4.8 Patrones de difracción de rayos X para el NiMoW sulfurados, donde (002), (100) y (110) representan los planos de MoS₂ y WS₂.

4.4 Espectroscopia Raman

4.4.1 Soportes

El óxido de titanio (TiO_2), presenta principalmente tres formas polimórficas o fases cristalinas: broquita (romboédrica), rutilo y anatasa (ambas tetragonales); el óxido de silicio (SiO_2) presenta varias estructuras diferentes, el cuarzo, la tridimita y la cristobalita que poseen estructuras de alta y baja temperaturas con transformaciones de una a otra rápidas y reversibles. En la figura 4.9, se observan los espectros Raman de los soportes a base de TiO_2 , SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. En el espectro se puede apreciar que se encontraron picos o bandas características a la fase anatasa ($396, 516$ y 630 cm^{-1}) y bandas correspondientes a especies de SiO_2 , Si-O-Si, Ti-O-Si en los sólidos preparados (Xia B- Huang H. et al., 1999).

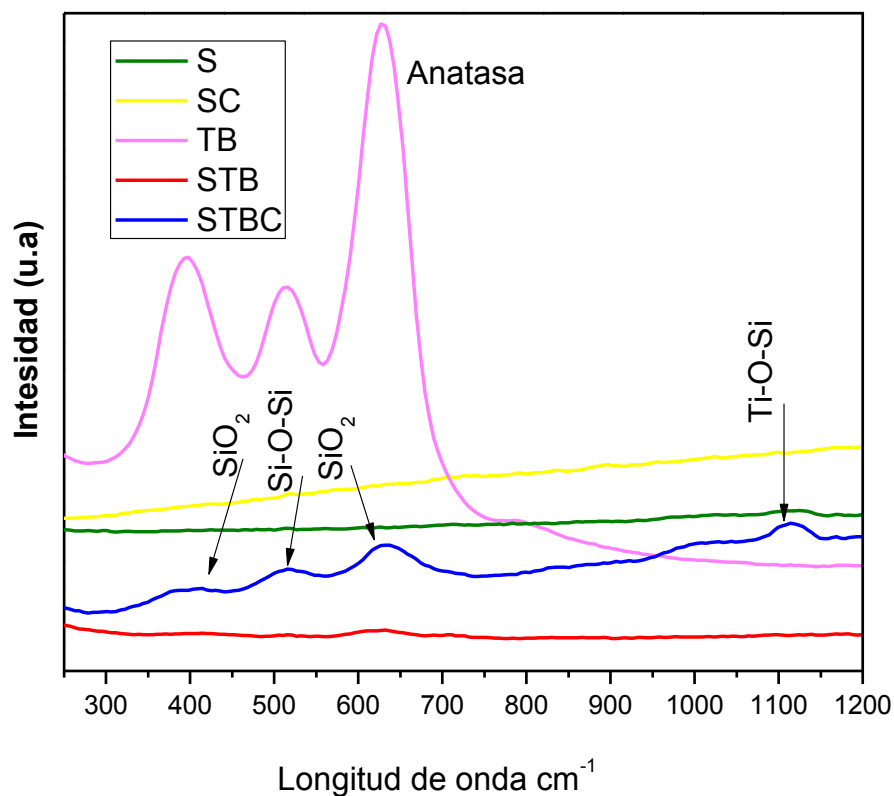


Figura 4.9 Espectros Raman de los soportes calcinados a 500°C .

4.4.2 Espectroscopia Raman de los catalizadores

El análisis de catalizadores trimetálicos en estado óxidado por Espectroscopía Raman se muestra en la figura 4.10, esto con objeto de identificar las especies de Mo y W en interacción con la superficie del soporte. Para todos los catalizadores, se aprecia la ausencia de la banda sobre $1040\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$, con lo cual se confirma que los iones de nitrato fueron completamente eliminados por calcinación a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h.

El espectro Raman para todos los catalizadores mostraron una banda principal entre la región $900\text{ y }1000\text{ cm}^{-1}$. La posición y la amplitud de esta banda indican la presencia de varias especies con diferente simetría de Mo y W. Sin embargo, considerando la carga de metal de los catalizadores estudiados (con relación molar W:Mo de 1:1 (18% en peso)), podría ser que la contribución principal, a esta intensidad, viene de la banda de la especie W; por esta razón la banda alrededor 962 cm^{-1} puede ser asignado a la vibración del estiramiento simétrico de W=O en una coordinación octaédrica $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Huirache-Acuña *et. al* 2009, Cervantes-Gaxiola, *et. al* 2012), además, se observa a 715 cm^{-1} una intensidad que podría corresponder a WO_3 (Huirache-Acuña *et. al* 2009). Los espectros Raman, respecto a las especies de Mo, muestran un pequeño hombro en la región 983 cm^{-1} , que es característico de varias formas de estiramiento del polimolibdato Mo-O-Mo [Cervantes-Gaxiola, *et. al* 2012]. La banda de entre $820\text{ y }825\text{ cm}^{-1}$ se debe al ligamiento ortorrómbica Mo-O-Mo en MoO_3 (Gajardo P, Grange, *et. al* 1979). La banda a 203 cm^{-1} esta asociada a los iones $\text{Mo}_7\text{O}_6^{24-}$ con un modo de vibración Mo-O-Mo y el hombro alrededor de 360 cm^{-1} se asigna normalmente para el modo de flexión de la Mo-O_t (donde t es de terminales átomos de oxígeno) en la especie heptamolibdato (Cervantes-Gaxiola, *et. al* 2012), estas especies son fácilmente sulfurables y probablemente involucradas en la generación de sitios activos. Por lo tanto, en los catalizadores CSTB y CSTBC a base de óxido mixto existe la presencia de MoO_3 , y tiende a disminuir su señal en el catalizador CSC, así como la presencia de WO_3 . Estos resultados presentan

relación de selectividad de la dispersión mostrada en la intensidad mayor del plano (002) obtenido en DRX.

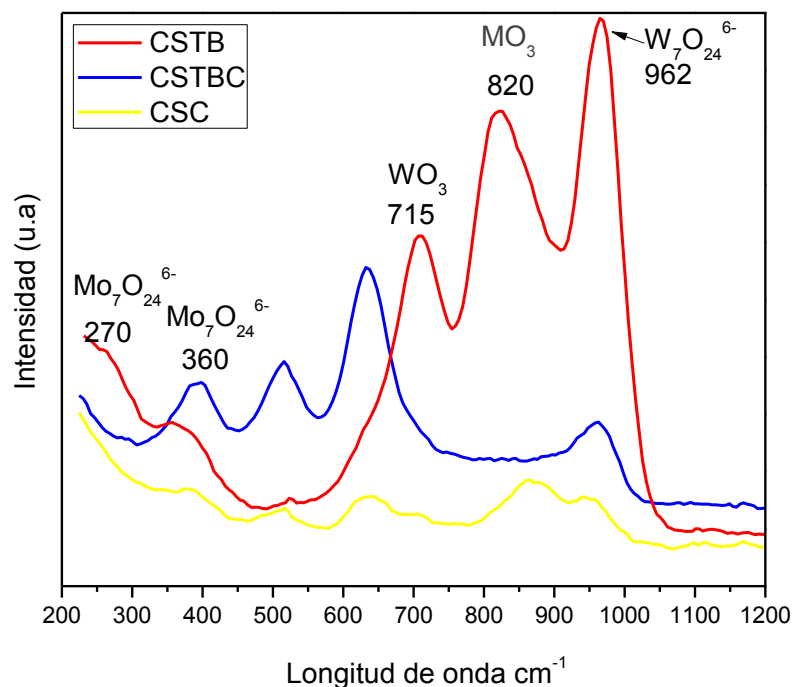


Figura 4.10 Espectros Raman de los catalizadores calcinados a 450°C.

4.5 Microscopía electrónica de Barrido (MEB)

Con el objetivo de estudiar las características morfológicas de los diferentes soportes y catalizadores preparados, se utilizó el microscopio electrónico de barrido. Las micrografías obtenidas se reportan en las figura 4.11 y 4.12 respectivamente.

Las micrografías de los soportes y catalizadores, muestran partículas en forma de aglomerados esponjosos, los cuales son característicos de materiales con altas

áreas superficiales, con el excepción del soporte y catalizador soportado con titania pura, el cual presenta una estructura más compacta que va de acuerdo con lo reportado en area superficial, debido a que este catalizador presentó la menor area superficial.

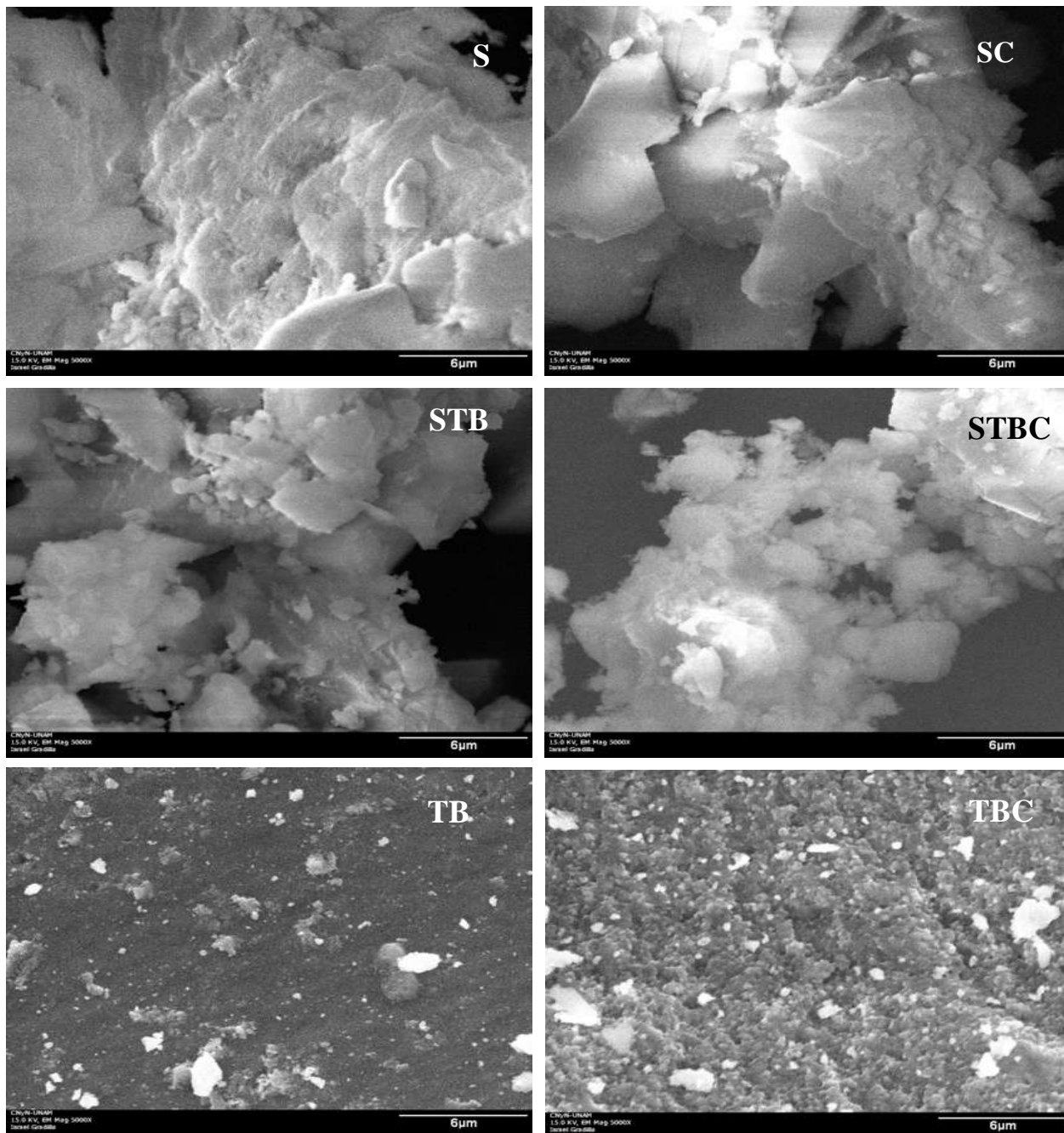


Figura 4.11 Micrográficas de MEB de los soportes.

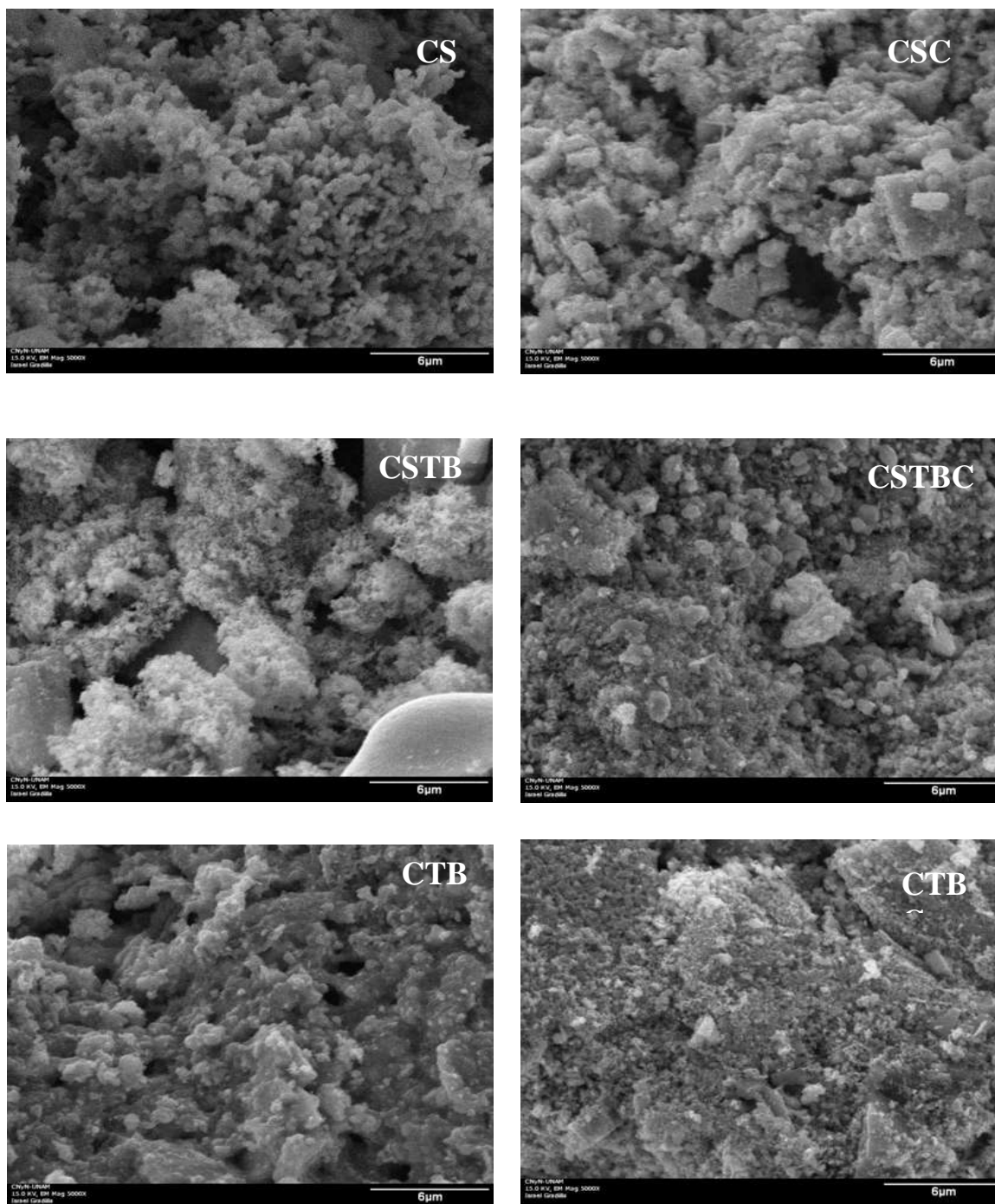


Figura 4.12 Micrografías de MEB de los catalizadores.

4.5.1 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La tabla 4.3 presenta las relaciones atómicas $Ni/[Ni+(Mo+W)]$ para los catalizadores antes de reacción de HDS, determinadas mediante el análisis químico por EDS. La relación atómica $Ni/[Ni+(Mo+W)]$ son muy cercanas al valor teórico esperado de 0.5 y concuerdan con los patros de difracción rayos X de los catalizadores sulfurados.

Tabla 4.3 Relaciones atómicas de los catalizadores antes de racción, determinadas por medio del análisis químico (EDS).

Catalizador	$Ni/[Ni+(Mo+W)]$	$(W+Mo)/S$
CS	0.6	2.07
CSC	0.4	1.50
CSTB	0.5	0.60
CSTBC	0.5	0.60
CTB	0.6	1.22
CTBC	0.5	1.74

De acuerdo al análisis químico realizado no se encontró carbón en los diferentes catalizadores preparados, lo cual sugiere que la temperatura de calcinación del soporte fue la adecuada para eliminar completamente el carbón remanente en el óxido mixto de Si-Ti, así como del templante en su caso.

Las relaciones $(W+Mo)/S$, podrían dar un idicativo del grado de sulfuración del W y Mo, sin embargo se observa una influencia en el grado de sulfuración de los materiales, en especial donde a mayor grado de sulfuración del W, se presenta una mayor interacción con el soporte a través de enlaces de oxígeno.

La información respecto al oxígeno no es muy representativa puesto que la cantidad obtenida puede provenir en mayor proporción del soporte, por lo cual aunque los

porcentajes atómicos obtenidos por la microscopía de EDS son muy altos, no son tomados en cuenta en el análisis.

4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Los catalizadores fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión. Con relación a la morfología del soporte, en las imágenes de MET, se pueden distinguir algunas áreas distorsionadas, colapsadas y poros. Es bien sabido que las fases de Mo(W)S₂ adoptan una estructura en forma de capas con átomos de Mo situados en coordinación prismática trigonal (Kabe, Ishihara, *et. al* 1999). Todos los catalizadores muestran las franjas típicas de cristales de MoS₂ o WS₂. La localización de las láminas de Mo(W)S₂ se muestra en las figura 4.13. En general, se muestra un ligero incremento en la densidad de apilamiento de Mo(W)S₂ en los catalizadores soportados en los que se involucro un templante en su síntesis. Las micrografías mostraron, que los catalizadores soportados en el óxido mixto (CSTB, CSTBC) tienden a formar cadenas casi en forma de esferas, y ampliamente se observa que el catalizador CTB no tiene una orientación determinada. Finalmente, la distancia interplanar de los catalizadores obtenidos se encuentra intermedia (0.618 nm) entre los valores de distancias interplanares respecto del MoS₂ (0.52 nm) y WS₂ (0.67 nm) lo cual podría sugerir que los átomos de Mo y W se encuentran intercalados.

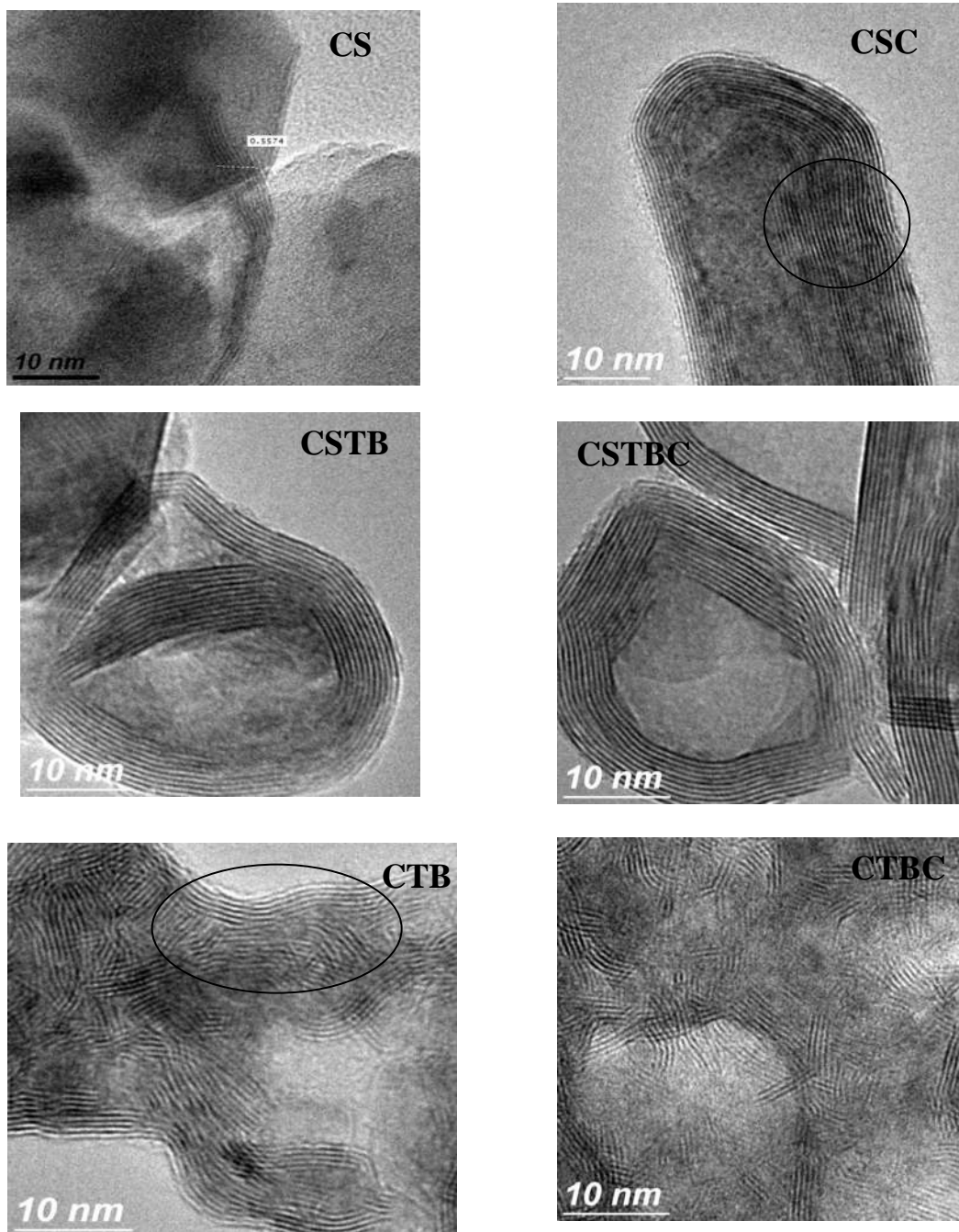


Figura 4.13 Micrografías de TEM de catalizadores soportados donde se muestran las distancias interplanares.

4.7 Actividad Catalítica y Selectividad

Los resultados de la evaluación catalítica obtenidos en la HDS del DBT, se muestran en la figura 4.14. En la cual se puede observar que durante la primera hora de reacción todos los catalizadores mostraron un comportamiento similar; posteriormente la velocidad de reacción fue variable para cada catalizador presentando los mejores resultados el catalizador CSTB, alcanzado una conversión de DBT de 65.83 % a 5 horas de reacción.

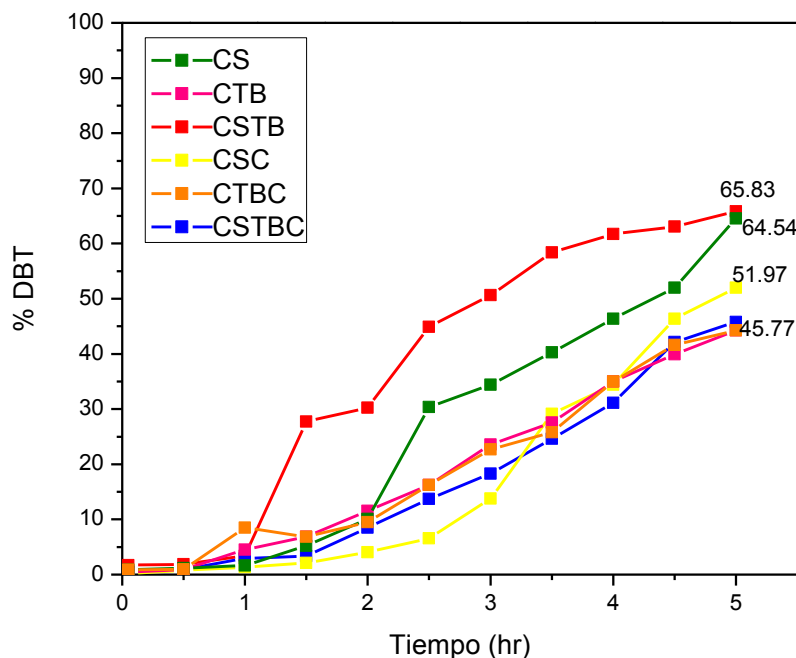


Figura 4.14 Conversión de DBT a 5 horas de reacción.

Se observa que los catalizadores siguen un comportamiento similar en cuanto a la velocidad de reacción hasta llegar a un máximo de conversión de DBT al concluir las

5 horas de reacción, si embargo no se llega a un equilibrio, por lo que se esperaría que a un mayor tiempo de reacción se conviertan mayores cantidades de DBT.

En la tabla 4.4 se encuentran reportados los productos de reacción y la máxima conversión de DBT alcanzada a 5 horas de reacción para cada uno de los catalizadores. De la cual se puede observar que el catalizador de óxido mixto presenta mejor grado de conversión de DBT hasta cerca de un 66%, sin embargo, el catalizador CS presenta conversiones similares.

Tabla 4.4. Conversiones de DBT alcanzadas a 5 horas de reacción y productos de reacción.

CATALIZADOR	Conv.DBT%	BF%	CHB%	THDBT
CS	64.54	70.15	25.61	1.98
CTB	44.25	68.61	26.15	3.16
CSTB	65.83	96.78	2.58	0
CSC	51.97	72.58	23.88	3.22
CTBC	44.25	68.61	26.15	3.16
CSTBC	45.77	85.41	10.30	1.97

Los productos principales de la reacción de HDS del DBT son bifenilo (BF), el cual se obtiene por la ruta de desulfuración directa (DSD) y el ciclohexilbenceno (CHB) y tetrahidrobenzotiofeno (THDBT) por la ruta de hidrogenación (HYD). De acuerdo a esto las constantes de velocidad de reacción se calcularon considerando una reacción de orden cero, el grafico de DBT convertido contra el tiempo se ajusto a una línea recta, para de esta manera calcular el coeficiente de velocidad de reacción de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$k = \left[\text{Pendiente} \left(\frac{1}{hr} \right) * \left(\frac{hr}{3600s} \right) * \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) * 17.9mmolDBT * \left(\frac{1}{gr_{cat}} \right) \right] \quad (4.1)$$

En donde 17.9 mmol corresponden a la concentración inicial de DBT.

Debido a que las dos rutas de reacción pueden tomarse como paralelas, la selectividad se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{HYD}{DSD} = \frac{(CHB) + (THDBT)}{BF} \quad (4.2)$$

Los valores obtenidos para las actividades y selectividades se encuentran reportados en la tabla 4.5 de la cual se observa que el catalizador que presenta un coeficiente intermedio de velocidad de reacción es CSTB, lo cual está relacionado con la capacidad de conversión del catalizador.

En cuanto a las selectividades, los catalizadores obtenidos muestran que tienen preferencia hacia la ruta de desulfuración directa, es decir hacia la formación de BF, este efecto es muy marcado.

Tabla 4.5 Constantes de actividad catalítica y selectividades de los diferentes catalizadores preparados.

Catalizador	K * 10 ⁶ (mol/gs)	HYD/DSD
CS	2.4	0.43
CTB	2.1	0.46
CSTB	2.3	0.03
CSC	3.2	0.38
CTBC	2.5	0.46
CSTBC	2.6	0.17

Los resultados reportados en esta sección muestran que el uso de soportes de óxidos mixtos de Si-Ti influye en la preparación de catalizadores trimetálicos, al igual que en las características morfológicas de los mismos, así como también en las actividades y selectividades al momento de ser probados en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Estudios realizados en catalizadores con titania como soporte han concluido que un mayor grado de sulfuración del W es obtenido debido a la débil interacción con el TiO_2 (Ruiz, et., 2006). La combinación de TiO_2 - SiO_2 conduce a soportes que superan las desventajas de la baja área superficial y poca estabilidad térmica de la titania. Este óxido mixto presenta buena área superficial con el método de preparación y contenido de titania en el soporte, además se ha sugerido que incrementa la acidez de Lewis favoreciendo la dispersión de Mo o W.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

De acuerdo a la síntesis del soporte de óxido mixto Si-Ti con relación peso (60/40), se concluye que, el mejor precursor y templante en estudio, es el butóxido de titanio y bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB) respectivamente, ya que proporciona una mayor área superficial y un diámetro promedio de poro de 30 nm.

Los catalizadores soportados en óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, presentan buenas áreas superficiales en un rango de 173.8 a 177.8 m^2/gr , con características pertenecientes a materiales mesoporosos y diámetro de poro que entre 36-38 Å. Sin embargo, se observó una disminución de área superficial cuando se impregnaron los metales a los soporte.. Lo cual puede ser causada por la obstrucción de algunos poros por las especies metálicas depositadas.

Por difracción de rayos X, en general todos los catalizadores presentan estructuras pobremente cristalinas y se aprecia con apilamiento en la dirección (002), con mayor intensidad para CSTB y CSTBC, correspondiente al MoS_2 ó WS_2 , lo cual sugiere una buena dispersión del promotor y de los metales activos W y Mo en el soporte.

El análisis por Espectroscopía Raman para los catalizadores CSTB y CSTBC en estado oxidado mostraron la presencia de polimolibdatos y politungstos en su posición octaédrica, lo cual está asociado a los iones $\text{Mo}_7\text{O}_6^{6-}$ con un modo de vibración Mo-O-Mo y $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$, respectivamente, estas especies son fácilmente sulfurables y probablemente involucradas en la generación de sitios activos en función de su interacción con el soporte.

El mejor valor de actividad catalítica fue la del catalizador CSTB, alcanzó hasta un 66 % de conversión de DBT, al ser comparado con el valor reportado en otros

sistemas como NiMoW/TiO₂-AlO₃, NiMoW/TiO₂-CeO₂. Lo cual podría sugerir que el uso del soporte mixto Si-Ti en el catalizador ayuda a mejorar el efecto sinérgico de las especies y el buen desempeño de las mismas en la reacción de HDS.

REFERENCIAS

- Alonso, G., Berhault, G., Aguilar A., Collins, V., Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R.R. 2002. Characterization and HDS Activity of Mesoporous MoS₂ Catalysts Prepared by in Situ Activation of Tetraalkylammonium Thiomolybdates. *Journal of Catalysis* 208: 359-369.
- Alonso, G., Chianelli, R. R., Fuentes, S. 2005. Molybdenum Sulfide/Carbide Catalysts. U.S. Patent No. 2005/0059545 A1.
- Candia, R., Clausen, B.S., Topsøe, H. 1982. The origin of catalytic synergy in unsupported Co-Mo HDS catalysts. *Journal of Catalysis* 77: 564-566.
- Carreón-Garcidueñas
- Cervantes-Gaxiola M., Albitier, M., Maya, R., Rico, J., Guevara, A., Espino, J. Synthesis, characterization and catalytic activity during hydrodesulfurization of dibenzothiophene of NiMoW catalysts supported on Al-Ti mixed oxides modified with MgO, *FUEL* 2012.
- Chianelli, R. R., Pecoraro, T. A. 1985. Carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts. U.S. Patent No. 4,508,847.
- C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press, 1990.
- Daage, M., and Chianelli, R.R. 1994. Structure-function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *Journal of Catalysis* 149: 414-427.
- Daniel MF, Desbat B, Lassegues JC, Gerand B, Figlarz M. Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃·xH₂O tungsten trioxide hydrates. *J Solid State Chem* 1987;67:235–47.
- Delmon B. 1979. Proc. 3rd Int. Conference on Chemistry and uses of molybdenum, climax molybdenum compounds, 73.
- E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida Teruo Suzuca (1987), *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 18, pp. 325.

- Favennec, J. P. 2005. Oil and natural gas supply for Europe. *Catalysis Today* 106: 2+9.
- Furimsky, E., Massoth, F.E. 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today* 52: 381+495.
- Gajardo P, Grange P, Delmon B. Physicochemical characterization of the interaction between cobalt molybdenum oxide and silicon dioxide. 1. Influence of the cobalt-molybdenum ratio. *J Phys Chem* 1979;83:1771–9.
- Grange, P., Vanhaeren, X. 1997. Hydrotreating catalysts an old story with New challenges. *Catalysis Today* 36: 375+391.
- Gosselink, J.W. 1998. Sulfide Catalysts in refineries. *CatTech* 4: 127-144.
- Guzman Cruz Mario (2009), “Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores con base en Mo, W y Ni soportados en TiO_2 y para TiO_2 - CeO_2 . Tesis de licenciatura.
- Hagenbach, G., Courty, Ph., and Delmon, B. 1973. Physicochemical investigations and catalytic activity measurements on crystallized molybdenum sulfide-cobalt sulfide mixed catalysts. *Journal of Catalysis* 31: 264-273.
- Hensen, E.J.M, De Beer, V.H.J., van Santen, R.A. 1997. Transition Metal Sulphides, Chemistry and Catalysis. Weber, T., Prins, R., van Santen, R.A. (Eds.). NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, p. 169.
- Houalla, M., Nag, N.K., Sapre, A.V., Broderick, D.H., Gates, B.C. 1978. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided $\text{CoO-MoO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: The reaction network. *AIChE J.* 24: 1015-1021.
- Huirache Acuña, R. 2001. Efecto de las condiciones de descomposición del precursor en el área superficial y actividad catalítica del MoS_2 y M/MoS_2 (M= Co, Ni, Fe). Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería Química-UMSNH. Morelia, Mich., Mex. p. 19.
- Huirache Acuña, R. 2003. Sulfuro de molibdeno como catalizador y

- adsorbente. Tesis de maestría. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas UMSNH. Morelia, Mich., Mex. p. 27-28.
- Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Espino, J., Ornelas, C., Alonso-Núñez, G., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., Martínez-Sánchez, R. 2006-a. Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis A: General* 304: 124-130.
 - Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Nuñez, G. 2006-b. Ni(Co)-Mo-W Sulphide unsupported HDS catalysts by ex-situ decomposition of alkylthiomolybdates. *Applied Catalysis A: General* 308: 134-142.
 - Huirache-Acuña, R., Flores Z., M.I., Albiter, M.A., Estrada-Guel, I., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., Bejar-Gómez, L., Alonso-Nuñez, G., and Martínez-Sánchez, R. 2006-c. Ni-Mo-W Catalysts Synthesized by Mechanical Alloying for HDS of Dibenzothiophene. *Adv. In Tech. of Mat. and Mat. Proc. J. (ATM Journal)*. Vol 8 [2] 140-145.
 - Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Paraguay-Delgado, F., LumbrerasPacheco, J. A., Ornelas, C., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Nuñez, G. 2006-d. Síntesis y caracterización de catalizadores no soportados de sulfuros de Ni, Mo y W para la HDS de DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 5, No. 3, 285-292.
 - Huirache-Acuña R, Pawelec B, Rivera-Muñoz E, Nava R, Espino J, Fierro JLG. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009; 92:168-84.
 - Ishihara, A., Itoh, T., Hino, T., Masatoshi, N., Qi, P., and Kabe, T. 1993. Effects of Solvents on Deep Hydrodesulfurization of Benzothiophene and Dibenzothiophene. *Journal of Catalysis* 140: 184-189.
 - Iwata, Y., Sato, K., Yoneda, T., Miki, Y., Sugimoto, Y., Nishijima, A.,

- Shimada, H. 1998. Catalytic functionality of unsupported molybdenum sulfide catalysts prepared with different methods. *Catalysis Today* 45: 353-359.
- Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W. 1999. Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering*. Kodansha and WILEY-VCH. Tokyo, 4-16, 36-37, 350-352.
 - Karroua, M., Matralis, H. K., Grange., P., Delmon, B. 1993. Synergy between “NiMoS” and Co_9S_8 in the Hydrogenation of Cyclohexene and Hydrodesulfurization of Thiophene. *J. of Catalysis* 139: 371-374.
 - Ledoux, M. J., Micraux, O., Agostini, G., Pannisod, P. 1986. The influence of sulfide structures on the hydrodesulfurization activity of carbon-supported catalysts. *Journal of Catalysis* 102 : 275-288.
 - Lee, J.S., Oyama, T., Boudart, M. 1987. Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders. *Journal of Catalysis* 106: 125+133.
 - Livage, J. 1998. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. *Catalysis Today* 41: 3-19.
 - López-Salinas, E., Espinosa, J. G., Hernández-Cortez, J.G., SánchezValente, J., Nagira, J. 2005. Long-term evaluation of NiMo/alumina-carbon black composite catalysts in hydroconversion of Mexican 538 °C+ vacuum residue. *Catalysis Today* 109: 69-75.
 - Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M. 1999. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene : a detailed mechanistic study. *Applied Catalysis A: General* 187: 179-186.
 - Michaud, P., Lemberon, J.L., Pérot, G. 1998. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene : Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst. *Applied Catalysis A: General* 169: 343-353.
 - Nava, H., Pedraza, F., and Kabe, G. 2005. Nickel-Molybdenum-Tungsten

- Sulphide Catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates. *Catalysis Letters* 99 Vol. 1-2: 65-71.
- Olivas, A., Avalos, M., Fuentes, S. 2000. Evolution of crystalline phases in nickel-tungsten sulfide catalysts. *Materials Letters* 43: 1-5.
 - Park, Y., Oh, E., and Rhee H. 1997. Characterization and Catalytic Activity of WNiMo/Al₂O₃ for Hydrodenitrogenation of Pyridine. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36: 5083-5089.
 - Pecoraro, T.A., and Chianelli, R. R. 1981. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis* 67: 430-445.
 - Pinzón, M. H., Centeno, A., Giraldo, S. A. 2001. Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo. Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Colombia.
 - Qian, W., Ishihara, A., Wang, G., Tsuzuki, T., Godo, M., Kabe, T. 1997. Elucidation of Behavior of Sulfur on Sulfided Co-Mo/Al₂O₃ Using a ³⁵S Radioisotope Pulse Tracer Method. *Journal of Catalysis* 170: 286-294.
 - Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P., Maity, S.K. 2004. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hidrodesulfurization of Maya crude. *Catalysis Today* 98: 151-160.
 - Rivera-Muñoz, E., Alonso G., Siadati, M.H., Chianelli, R.R. 2004. Silica gelsupported, metal promoted MoS₂ catalysts for HDS reactions. *Catalysis Letters* Vol. 94, Nos. 3-4, 199-204.
 - Schuit, G. C. A, and Gates, B. C. 1973. Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization. *AIChE Journal* 19, 417-438.
 - Schulz, H., Böhringer, W., Waller, P., Ousmanov, F. 1999. Gas oil deep Hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics. *Catalysis Today* 49: 87-97.
 - Sosa, M., Estrada-Guel, I., Alonso, G., Ornelas, C., De la Torre, S.D. and Martínez-Sánchez, R. 2003. Ni-Mo Catalysts Synthesized by Mechanical

- Alloying. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, Vols. 15-16 p. 745-750.
- Soled, S. L., Miseo, S., Krikak, R., Vroman, H., Ho T. H., Riley K. L. 2001. Nickel Molybdenum tungstate hydrotreating catalysts. US Patent No. 6, 299, 760 B1.
 - Stiefel, E. I., Pan, Wie+Hin, Chianelli, R. R., and Ho, T. C. 1986. Hydrotreating using self-promoted molybdenum and tungsten sulfide catalysts formed from bistetrathiometalate precursors. US Patent No. 4,581,125.
 - Takatsuka, T., Inoue, S., Wada. Y. 1997. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil. *Catalysis Today* 39: 69+75.
 - Topsøe, H. and Clausen, B.S. 1986. Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A*: 25:273-295.
 - Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. 1996. *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*. Springer-Verlag, Berlin, Vol. 11.
 - Valdez Maya Linda (2010), "Síntesis de Óxidos Mixtos SiO₂-TiO₂ para Aplicaciones Fotocatalíticas. Tesis de licenciatura.
 - Voorhoeve, R. J. H. 1971. Electron spin resonance study of active centers in nickel tungsten sulfide hydrogenation catalysts. *Journal of Catalysis* 23: 236-242.
 - Weisser, O., and Landa, S. 1973. *Sulfide Catalysis: Their properties and Applications*. Pergamon Press, New York, p. 506.
 - Zdrzil, M. 1988. Recent advances in catalysis over sulphides. *Catalysis Today* 3: 269-365.

ANEXO 1**Difracción de Rayos X (DRX)**

La cinta metálica amorfa fue analizada con el Difractómetro de rayos-X (Philips X'Pert), empleando en su operación una lámpara de cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a una aceleración de voltaje de 40 keV y una emisión de corriente de 20 mA para un rango de barrido de 5 a 80° con un tamaño de paso de 0.02° y tiempo de medida entre pasos de 0.6 segundos, ver figura A1.1.

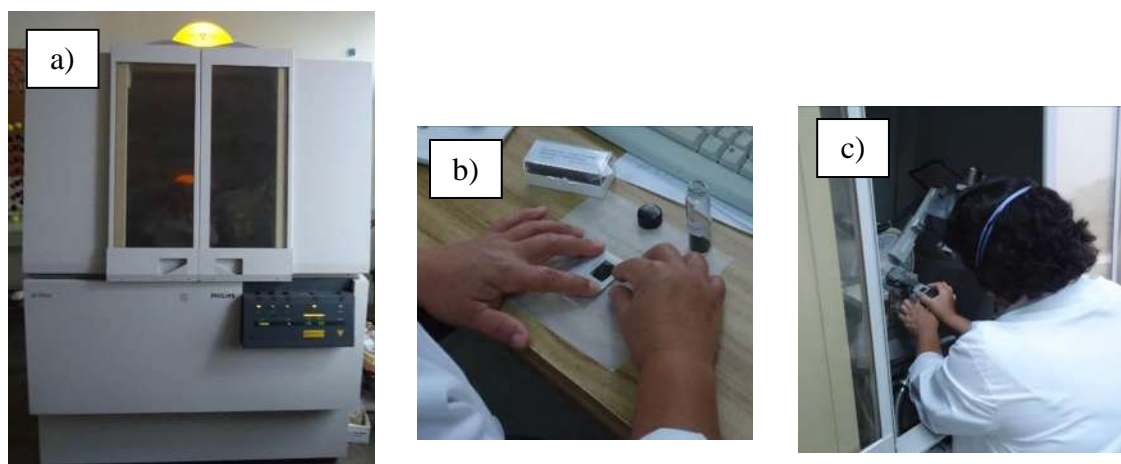


Figura A1.1 a) Difractómetro de polvos Philips X'Pert, b) Preparación y c) Colocación de muestras en el equipo.

Determinación de Área Superficial

Los catalizadores dependen para su actividad, cuando menos en parte, de la extensión de su área superficial. Es difícil obtener áreas superficiales externas de más de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ por medio de una subdivisión de sólidos no porosos en partículas pequeñas. Para que resulten efectivos la mayoría de los catalizadores

sólidos deben tener áreas superficiales del orden de 5 a 1000 m²/g. Por consiguiente, los catalizadores sólidos casi siempre son porosos. En este tipo de materiales, las propiedades geométricas de los poros pueden afectar a la velocidad total de la reacción.

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8° C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular.

Cuando el catalizador está dispersado en un portador de área considerable, es posible que solo una parte del área del portador esté recubierta con átomos

catalíticamente activos y esta área puede ser de varios átomos de profundidad. Por

tanto, los átomos activos pueden estar juntos en grupo de modo que la superficie catalítica sea menor que si los átomos estuvieran más completamente dispersos o separados.

En el método clásico para determinar áreas superficiales se usa un aparato en su totalidad construido de vidrio para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra del material sólido. El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta 1 atmósfera. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal (0°C y 1 atm). Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones en la cámara de

adsorción. Los volúmenes observados se corrigen a cm^3 a 0°C y 1 atm (temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros o en forma de la relación entre la presión y la presión de vapor a la temperatura de operación, ver Figura A1.2.



Figura A1.2. Equipo Quadrachrome Autosorb 1. Donde se realizó el análisis de Área superficial específica y tamaño de poro

Después de un análisis cuidadoso de muchos datos, se concluyó que la parte inferior de la región lineal corresponde a una adsorción monomolecular completa. Si este punto pudiera localizarse con precisión, el volumen de una capa de gas, v_m . El volumen de gas correspondiente a la capa monomolecular, se tiene:

$$v_m = \frac{1}{1 + s} \quad \text{Ec. 1}$$

$$S = \frac{(C - 1)}{v_m C} \quad \text{Ec. 2}$$

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m} \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

$$P_0 = \text{Presión de vapor de saturación}$$

$$v_m = \text{capacidad de monocapa}$$

$$C = \text{Aproximadamente igual a } \exp\left[-\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_{liq}}{RT}\right]$$

Distribución del volumen de poros

Existen 2 métodos para medir la distribución del volumen de poros.

- 1) Método de penetración de mercurio
- 2) Método, el experimento de adsorción de nitrógeno para medir el área superficial. En este caso de análisis el método utilizado fue el de desorción de nitrógeno.

Método de desorción de nitrógeno

A medida que se continúa el experimento de adsorción de nitrógeno a temperaturas bajas hasta llegar a las capas adsorbidas son presiones más altas, se presenta una adsorción en capas múltiples y en última instancia suficientemente gruesas para llenar completamente el poro. Entonces, la subsecuente acumulación de nitrógeno resultara en una condensación capilar. Puesto que la presión de vapor disminuye a medida que el tamaño del capilar se hace más pequeño, dicha condensación se presentara primero en los poros más pequeños. La condensación será completa, esto es, $P/P_0 \rightarrow 1.0$, cuando la totalidad de espacios vacíos esté llena de nitrógeno condensado.

La ecuación Kelvin proporciona una relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco de líquido. Puesto que parte del nitrógeno se adsorbe en la superficie, por consiguiente no está presente como condensación capilar, la relación de Kelvin debe corregirse con respecto al espesor δ de las capas adsorbidas con esta correlación, el radio del poro queda expresada en función de la relación de presión de saturación (presión de vapor en el poro, P , dividido entre la presión de vapor normal, P_0)

$$\alpha - \delta = \frac{-2\sigma V_1 \cos \theta}{R_g T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (a)$$

Dond
e:

V_1 = volumen molar del liquido condensado

σ = tensión superficial

θ = ángulo de contacto entre la superficie y el condensado.

Puesto que el nitrógeno moja completamente la superficie cubierta con la capa adsorbida, $\theta=0^\circ$ y $\cos \theta = 1$. El espesor δ depende P/P_0

$$\delta(^{\circ}A) = 9.52 \left(\log \frac{P_0}{P} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (b)$$

Para el nitrógeno a $-195.8 \text{ } ^{\circ}C$ (P_{eb} normal), la ecuación anterior $P/\alpha - \delta$ en angstroms es:

$$\alpha - \delta = 9.52 \left(\log \frac{P_0}{P} \right)^{-1} \quad (c)$$

Para un determinado valor de P/P_0 , las ecuaciones (b) y (c) dan el radio de poro por encima del cual todos los poros estarán vacíos de condensado capilar. Por tanto, si se mide la cantidad de desorción para varios valores de P/P_0 , se puede evaluar el volumen de los poros a diversos radios. La diferencia de la curva para un volumen

de poros acumulativo en función del radio, proporciona la distribución del volumen.

La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño;
[2]

Macroporos >50

nm Mesoporos

2-50 nm

Microporos <2 nm

BHJ (Metodo Barret-Joyner-régimen Halenda)

Barret-Joyner-régimen Halenda (1955) para el cálculo de la distribución de mesoporo partir de los datos de adsorción de nitrógeno se puede resumir en la fórmula:

$$v_{\text{ads}}(x_k) = \sum_{i=1}^k \Delta V_i(r_i \leq r_c(x_k)) + \sum_{i=k+1}^n \Delta S_i t_i(r_i > r_c(x_k))$$

En esta fórmula, los anuncios de $V(x_k)$ es el volumen de (el líquido) adsorbato [cm^3 / g] a la presión relativa x_k (calculado a partir del valor de adsorción se expresa en [cm^3 / g STP] de anuncios $v(x) = 0.0015468 A(x)$), volumen V de los poros se da en [cm^3 / g], S es la superficie [m^2 / g] y t es el espesor de la capa adsorbida (en unidades apropiadas).

Esta fórmula dice, que la cantidad adsorbida en el punto k -o de la adsorción isoterma puede ser dividido en 2 partes distintas:

V_1 es un volumen de condensado en todos los poros de tamaño más pequeño que algunas características en función de la presión relativa actual, $c_r(x_k)$, V_2 es un volumen de la película adsorbida en todos los poros más grandes, calcula una suma de términos: Σ (superficie de los poros)(espesor de la película en los poros).

Espectroscopia Infrarroja (IR)

La radiación infrarroja, radiación térmica o radiación IR es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que la de las microondas. Consecuentemente, tiene menor frecuencia que la luz visible y mayor que las microondas. Su rango de longitudes de onda va desde unos 700 nanómetros hasta 1 milímetro. La radiación infrarroja es emitida por cualquier cuerpo cuya temperatura sea mayor que 0 Kelvin, es decir, -273,15 grados Celsius (cero absoluto).

El nombre de infrarrojo significa por debajo del rojo pues su comienzo se encuentra adyacente al color rojo del espectro visible.

Los infrarrojos se pueden categorizar en:

- Infrarrojo cercano (0,78-1,1 μm [14000-4000 cm^{-1}]); las bandas de absorción en esta zona son sobretonos o combinaciones de las bandas vibracionales de tensión que se producen en la región de 3000 a 1700 cm^{-1} . Los enlaces implicados por lo general son: $^{\circ}\text{C-H}$ $^{\circ}\text{N-H}$ $^{\circ}\text{O-H}$.
- Infrarrojo medio (1,1-15 μm ; [4000-400 cm^{-1}]); la absorción es característica de vibraciones de estiramiento del H con elementos de masa más pesadas, las frecuencias se superponen en la región de enlace triple. (4.0-5.0 μm). Las frecuencias de enlaces dobles quedan en la región entre (5.0-6.5 μm).
- Infrarrojo lejano (15-100 μm ; [400-10 cm^{-1}]) contiene las vibraciones de flexión de Carbono, Nitrógeno, Oxígeno, y Flúor con masa superior a 19 y vibraciones moleculares adicionales de sistemas cíclicos o insaturados.

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales), ver figura A1.3 .



Figura A1.3.- Equipo Espectrómetro Perkin Elmer 400. Donde se realizó el análisis de Espectroscopía de Infrarrojo.

Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente.

En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónicas, i.e. cuando el Hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico puede ser aproximado por un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado

electrónico de la molécula.

Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace.

Generalmente, cuando se habla de equipos emisores de infrarrojo, se distinguen cuatro tipos en función de la longitud de onda que utilicen:

1. Emisores de infrarrojo de onda corta
2. Emisores de infrarrojo de onda media rápida
3. Emisores de infrarrojo de onda media
4. Emisores de infrarrojo de onda larga

Los infrarrojos se utilizan en los equipos de visión nocturna cuando la cantidad de luz visible es insuficiente para ver los objetos. La radiación se recibe y después se refleja en una pantalla. Los objetos más calientes se convierten en los más luminosos.

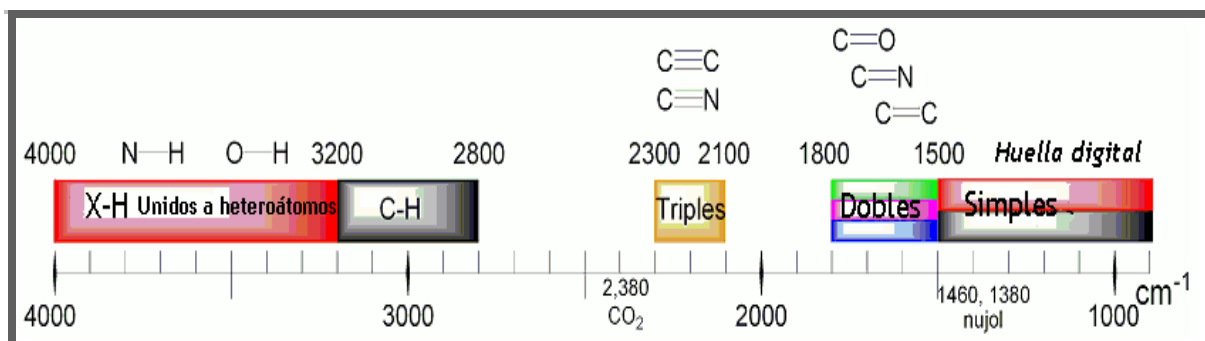


Figura A1.4. Vibraciones de espectroscopia de IR.

Microscopio electrónico de barrido (MEB)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. El análisis mediante

microscopia electrónica de barrido (MEB) se realizó a los catalizadores sulfurados, utilizando un microscopio JEOL JSM-5300.



Figura A1.5 Equipo utilizado para caracterización por SEM.

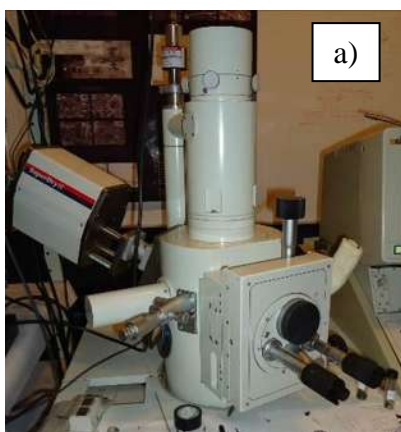


Figura A1.6 a) MEB, b) Colocación de muestras en el equipo
Equipo utilizado para caracterización por SEM.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar la estructura de un material orgánico o inorgánico. Para esto, existen diferentes formas de operación que posibilitan el estudio de una característica en particular. Entre las aplicaciones del TEM para el estudio de materiales no- biológicos y biológicos podemos nombrar:

1. Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
2. Estudio de catalizadores.
3. Determinación de impurezas, precipitados, etc.
4. Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
5. Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
6. Determinación de tamaño de partícula en catalizadores, minerales, etc.
7. Identificación de planos cristalinos.
8. Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

El estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó a los catalizadores sulfurados. Se usó un microscopio JEOL 100 CXII operando con 200 kV de voltaje y equipado con una señal de rayos X INCA (OXFORD INSTRUMENTS). Los catalizadores en polvo fino se dispersaron en etanol con un baño de ultrasonido a temperatura ambiente. Posteriormente, una gota de la suspensión se colocó en una rejilla de cobre recubierto con carbón.



Figura A.1.7. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).