



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



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

**DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS DE
HIDRODESULFURIZACIÓN SOPORTADOS EN SÍLICE
MESOPOROSA HMS MODIFICADA CON TITANIO.**

TESIS presentada por:

PEDRO JOVANNI VÁZQUEZ SALAS

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad
de Ingeniería Química como requisito
para obtener el grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Asesor: Doctor en Ciencias de Materiales Rafael Huirache Acuña

Co-asesor: Doctor en Ingeniería Trino Armando Zepeda Partida

Morelia, Michoacán, marzo del 2014

**“DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS
DE HIDRODESULFURIZACIÓN SOPORTADOS EN
SÍLICE MESOPOROSA HMS MODIFICADA CON
TITANIO”**

Asunto: Asignación de Jurado

Oficio número 61/2013/2014.

Ing. J. Carlos Estrada Toledano
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.
P r e s e n t e .-

Por medio de la presente me permito notificarle que se ha evaluado la propuesta de Tesis, y se le ha asignado Jurado y título de Tesis de acuerdo a los artículos 41 y 73 del Reglamento General de Estudios de Posgrado al Alumno: **Pedro Jovanni Vázquez Salas**, con matrícula 0300353H "DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS DE HIDRODESULFURACIÓN SOPORTADOS EN SÍLICE MESOPOROSA HMS MODIFICADA CON TITANIO"

Sin más por el momento me despido de usted, no sin antes agradecer la atención a la presente.

A t e n t a m e n t e .
Morelia, Michoacán a 11 de Febrero de 2014.

Presidente o Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña 11000201

Vocales:

Dr. Rafael Maya Yescas 04002040

Dr. Jaime Espino Valencia 04001940

Dr. Javier Lara Romero 02000245

Dr. Manuel Arroyo Albiter 11001151

Dr. Javier Lara Romero
Jefe de la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química.

JLR/mcpa.

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58060 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax: 443. 327 3584
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

RESUMEN

DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS DE HIDRODESULFURIZACIÓN SOPORTADOS EN SÍLICE MESOPOROSA HMS MODIFICADA CON TITANIO

Pedro Giovanni Vázquez Salas

Marzo del 2014

Maestro en Ciencias de la Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña

Se prepararon materiales de sílice hexagonal mesoporosa (HMS) pura y modificada con titanio (Ti-HMS) y se utilizaron como soportes para catalizadores de hidrotreatmento a base de níquel, molibdeno y tungsteno (NiMoW).

Los catalizadores se prepararon mediante el método de impregnación simultánea.

La activación de los catalizadores se realizó mediante la sulfuración de los materiales utilizando un método *ex situ*.

Se determinaron algunas de sus propiedades antes y después de la sulfuración, mediante las técnicas de caracterización: área superficial específica (BET), difracción de Rayos-X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃), reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H₂), espectroscopía UV-vis (UV-vis), espectroscopía de emisión (ICP-OES) y análisis termogravimétrico (TGA) con oxidación a temperatura programada (TPO) de los catalizadores utilizados en la reacción de HDS.

La actividad de los catalizadores de NiMoW soportados en HMS pura y modificada con titanio se determinó en la reacción de hidrodeshulfurización (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

Se encontró un área superficial que claramente se ve afectada por la incorporación de titanio al soporte.

Se observa una relación entre la actividad catalítica y la acidez total superficial la cual podría relacionarse con la susceptibilidad de los sitios ácidos, sin embargo ésta relación no es del todo precisa.

Por otro lado, respecto a la selectividad se observó una tendencia hacia la trayectoria de desulfurización directa.

Palabras clave: hidrodeshulfurización, NiMoW, Ti-HMS, DBT.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF TRIMETALLIC CATALYSTS FOR HYDRODESULFURIZATION SUPPORTED IN MESOPOROUS MODIFIED SILICA (HMS) WITH TITANIUM

by

Pedro Giovanni Vázquez Salas

March 2014

Master of Science in Chemical Engineering

Directed for: PhD. Rafael Huirache Acuña

Pure hexagonal mesoporous materials modified silica (HMS) with titanium (Ti- HMS) were prepared and used as supports for hydroprocessing catalysts based on nickel, molybdenum and tungsten (NiMoW).

The catalysts were prepared by the method of simultaneous impregnation.

Activation of the catalysts was carried out by sulfurization of the materials using an *ex situ* method.

Were determined some of their properties before and after sulfurization , through characterization techniques: nitrogen adsorption-desorption at 77 K (BET) , X- ray diffraction (XRD) , transmission electron microscopy (TEM) , desorption temperature programmed ammonia (TPD- NH₃) , hydrogen reduction temperature program (TPR -H₂) , UV-vis spectroscopy (UV -vis) emission spectroscopy (ICP- OES) and thermogravimetric analysis (TGA) with a temperature oxidation scheduled (TPO) of the catalysts used in the HDS reaction.

The activity of catalysts supported on pure NiMoW HMS modified with titanium was determined from the reaction of hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT).

It was found with a surface area clearly affected by the addition of titanium to the support.

A relationship between the catalytic activity and the total surface acidity which could be related to the susceptibility of the acid sites is observed however, this relationship is not entirely accurate.

Moreover, regarding selectivity a trend toward direct path desulfurization was observed.

Keywords: Hidrodesulfurization, NiMoW, Ti-HMS, DBT.

ÍNDICE	PÁG.
Resumen	iv
<i>Relación de Tablas</i>	xi
<i>Relación de Figuras</i>	xii
<i>Tabla para acrónimos</i>	xiv
<i>Agradecimientos</i>	xv
<i>Definición de Términos</i>	xvi
I. Introducción	1
1.1. Tratado y Consistencia del Proyecto.....	1
II. Justificación de la Investigación	6
III. Objetivos	7
3.1. Objetivo General.....	7
3.2. Objetivos Específicos.....	7
IV. Hipótesis	8
V. Marco Teórico	9
5. 1.- Petróleo.....	9
5. 2.- Hidrotratamiento HDT del petróleo.....	9
5. 3.- El proceso de hidrodesulfuración (HDS).....	12
5. 4.- Catalizadores convencionales utilizados en HDS.....	14
5. 4. 1.- Los sulfuros de metales de transición (SMT).....	16
5. 4. 2.- Estructura de los sulfuros de molibdeno y tungsteno.....	17
5. 4. 3.- Mecanismo de reacción HDS en MoS ₂ promovido.....	18
5. 4. 4.- Efecto sinérgico en la HDS.....	20

5. 9. - Cromatografía de gases.....	42
5. 10. - Determinación de la constante cinética de velocidad de reacción.....	43
5. 11.- Cálculo de la selectividad catalítica.....	45
VI.- Desarrollo del Trabajo (Metodología).....	46
6. 1.- <i>Preparación de los soportes</i>	46
6. 1. 1.- Síntesis de la sílice mesoporosa HMS pura y modificada en Ti/HMS.....	46
6. 2.- Síntesis de los catalizadores.....	48
6. 3.- Caracterización de los materiales.....	49
6. 3. 1.- Área superficial específica mediante fisisorción de N ₂ (BET)...	49
6. 3. 2.- Difracción de Rayos X (DRX).....	49
6. 3. 3.- Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	50
6. 3. 4.- Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H ₂).....	50
6. 3. 5.- Espectroscopía UV-vis.....	50
6. 3. 6.- Espectroscopía de Emisión ICP-OES.....	51
6. 3. 7.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	51
6. 3. 8.- Análisis Termogravimétrico (TGA), con Oxidación a Temperatura Programada (TPO).....	51
6. 4.- Activación de los catalizadores (sulfuración de los materiales).....	51
6. 5.- Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad)	

en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).....	52
VII.- Análisis y Discusión de Resultados.....	54
7. 1.- <i>Caracterización de los catalizadores en su estado de óxidos</i>	54
7. 1. 1.- Área superficial específica mediante fisisorción de N ₂ (BET).....	54
7. 1. 2.- Difracción de Rayos X (DRX).....	56
7. 1. 3.- Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS UV-vis).....	57
7. 1. 4.- Espectroscopía de Emisión ICP-OES.....	58
7. 1. 5.- Desorción con amoníaco a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	59
7. 1. 6.- Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H ₂).....	60
7. 2.- <i>Caracterización de los catalizadores en su estado de sulfuros</i>	61
7. 2. 1.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	61
7. 3. - <i>Caracterización después de la reacción de DBT</i>	63
7. 3. 1.- Cuantificación de coque mediante TGA/TPO.....	63
7. 4.- Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).....	65

VIII.- Conclusiones y recomendaciones.....	68
8. 1.- Perspectivas Futuras sobre el trabajo.....	69
Bibliografía.....	70
<i>Anexos.....</i>	<i>80</i>
• Cálculos del Isopropóxido de Titanio (TiIPO).....	80
• Cálculos de las Sales Metálicas.....	81
• Síntesis de soportes HMS.....	83
• Modificación del soporte HMS con Titanio.....	83

RELACIÓN DE TABLAS

Número de Tabla	Descripción	Página
1	Clasificación y diámetros de los materiales porosos	27
2	Resultados del análisis de adsorción de N ₂	55
3	Distribución porcentual (% W) de los metales Ni, Mo, W, Ti en los diferentes tipos de catalizadores	58
4	Resumen del tamaño de los cristales de MoS ₂ , en los diferentes catalizadores	62
5	Porcentaje de peso perdido en el análisis TGA, de los catalizadores usados	65
6	Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores utilizados en la HDS de DBT	66
7	Resultados cinéticos y rutas de reacción en los catalizadores utilizados en la HDS de DBT	67
8	Características de los materiales utilizados en la síntesis de los soportes HMS	83
9	Características del compuesto elegido para modificar los soportes HMS	84
10	Cantidad necesaria de Isopropóxido de Titanio necesario para modificar los diferentes soportes HMS	84

RELACIÓN DE FIGURAS

<i>Número de Figura</i>	<i>Descripción</i>	<i>Página</i>	<i>Número de Figura</i>	<i>Descripción</i>	<i>Página</i>
1	Representación de la acción de un catalizador	3	24	Proceso de agitación y formación del sólido (gel)	46
2	Desarrollo de catalizadores para HDS durante los últimos 50 años	4	25	Esquema general de la síntesis de la HMS	47
3	Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo	12	26	Impregnación simultánea de la solución al soporte.	48
4	Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT	13	27	Diagrama de flujo de la síntesis de los catalizadores	49
5	Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes Sulfuros de metales de transición	16	28	Esquema de reactor de vidrio para sulfuración	52
6	Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W	17	29	Reactor Parr 4848	53
7	Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos	18	30	Esquema de reactor tipo batch	53
8	Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al ₂ O ₃	19	31	Isotermas de Adsorción/Desorción de los catalizadores de NiMoW soportados en HMS Si/Ti = pura, 20, 40 y 60	54
9	Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos	21	32	Gráfica del diámetro de poro de los catalizadores de NiMoW soportados en HMS/Ti-HMS	55
10	Desarrollo de un catalizador	22	33	Difractograma de rayos X de los catalizadores NiMoW (HMS Si/Ti = pura, 20, 40 y 60) como óxidos	56
11	Esquema del proceso sol-gel	31	34	Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de catalizadores en su estado de óxidos	57
12	Esquema general y panorama visual del proceso sol-gel	32	35	Distribución porcentual gráfica de los metales contenidos en los diferentes catalizadores	58
13	Equipo utilizado en la activación ex situ de los precursores	33	36	Gráfica de los resultados de acidez del análisis por TPD de NH ₃	60
14	Adsorción física del nitrógeno	34	37	Gráfica de los resultados de reducción por TPR de H ₂	61

15	Equipo de fisisorción de N ₂	35	38	Imágenes por TEM de los catalizadores a) NiMoW/HMS-pura, b) NiMoW/HMS-Ti 20, c) NiMoW/HMS-Ti 40 y d) NiMoW/HMS-Ti 60	62
16	Esquema de la deducción de la Ley de Bragg	35	39	Promedio del tamaño de cristales en el análisis TEM	63
17	Equipo de difracción de rayos X (DRX)	36	40	Termograma de los catalizadores usados en la reacción de HDS de DBT	64
18	Equipo de TPD-NH ₃	37	41	Gráfico de la conversión de los distintos catalizadores soportados en HMS Si/Ti = pura, 20, 40 y 60	67
19	Equipo de UV-vis	39			
20	Equipo de Espectroscopía de Emisión ICP-OES	40			
21	Equipo para TGA-TPO, TA Instruments SDT Q ₆₀₀	40			
22	Microscopio electrónico de transmisión (TEM).	41			
23	a) Toma de muestras del reactor b) Cromatógrafo de gases	42			

TABLA PARA ACRÓNIMOS

HDS	Hidrodesulfuración
DBT	Dibenzotiofeno
HMS	Sílice Hexagonal Mesoporosa
NiMoW	Catalizador de níquel, molibdeno y tungsteno.
TCD	Detector de Conductividad Térmica
TPD-NH₃	Desorción de Amoniacó a Temperatura Programada
TPR-H₂	Reducción con Hidrógeno a Temperatura Programada
BET	Brunauer, Emmet y Teller modelo BET
DRX	Difracción de Rayos X
UV-vis	Espectro de Reflectancia Difusa UV-visible
TGA-TPO	Análisis Termogravimétrico con Oxidación a Temperatura Programada
ICP-OES	Plasma de Acoplamiento Inductivo con Espectrofotómetro de Emisión Óptico
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
HDT	Hidrotratamiento
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDM	Hidrodesmetalización

AGRADECIMIENTOS

A Dios ante todo, ya que es el motor de mi andar por este camino y que nunca me ha dejado solo a pesar de los inoportunos momentos que te pone día a día la vida.

A mis padres y hermanas que lo son todo para mí, que por su esfuerzo, dedicación, cariño, apoyo y tiempo que me han dado, tengo las bases para poder crecer en todo momento como persona, que gracias a su incentivo de todos los días tengo siempre un aliciente por el cual seguir adelante y que gracias a ellos hoy soy lo que soy.

A mis abuelos que aunque ya no están presentes en cuerpo siempre supieron brindarme buenos consejos.

A mis primos y tíos por sus palabras que siempre fueron un aliento y un ejemplo para mí.

A mis amigos Gilberto, Alfonso, Hipólito y Manuel que a pesar de que quizá no les he correspondido como ellos se lo merecen siempre han estado apoyándome, alentándome y brindándome el máximo de su tiempo y compañía.

A mis asesores, el Dr. Rafael Huirache y el Dr. Trino Zepeda, por darme la oportunidad de trabajar con ellos en un proyecto de investigación importante, que me permitió aprender sobre temas que muchas veces los tomé como abstractos y confusos.

Quiero agradecer de manera puntual a los que consideré mis mejores profesores de siempre; al I.Q. Jesús Chávez Flores, al Dr. Rafael Huirache y mis profesoras la M.A. María Guadalupe Martínez y la M.E.M. María del Rosario Gallardo que aparte de ser excelentes profesores son unas personas increíbles ya que en ellos pude observar y comprender la diferencia entre enseñar y dar clase, aparte de muchas otras virtudes que los caracteriza y valores humanos que los envuelve.

A los Doctores Bárbara Teresa Pawelec García y José Luis Fierro, por sus aportaciones en el análisis y desarrollo de este proyecto, que sin su valiosa ayuda hubiera sido imposible la realización del mismo.

A los centros de investigación del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC-Madrid) y el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México “CNyN-UNAM” (Ensenada), por la disposición del cuerpo técnico y personal asociado para realizar los análisis de los materiales elaborados en este proyecto.

A todos ustedes, ¡GRACIAS!

DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

<i>Activación</i>	El término activación suele utilizarse para denominar la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química.
<i>Actividad</i>	Es el proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química.
<i>Titanio</i>	El titanio es un elemento químico de símbolo Ti y número atómico 22. Se trata de un metal de transición de color gris plata.
<i>Adsorción</i>	Proceso de acumulación de adsorbato, sobre la superficie del adsorbente.
<i>Azufre</i>	Es un elemento químico de número atómico 16 y símbolo S (del latín sulphur). Es un no metal abundante con un olor característico.
<i>Catálisis</i>	Proceso en el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química, debido a la participación de un catalizador.
<i>Carbono</i>	Es un elemento químico de número atómico 6 y símbolo C. Es sólido a temperatura ambiente. Dependiendo de las condiciones de formación, puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas, carbono amorfo y cristalino en forma de grafito o diamante.
<i>Catalizador</i>	Substancia que ayuda o promueve una reacción química sin formar parte del producto final. Hace que la reacción tenga lugar más rápido o a menor temperatura, y permanece sin cambio al final de la reacción.
<i>Desorción</i>	Proceso contrario a la Adsorción.
<i>Desulfurización</i>	Proceso en el cual se elimina el Azufre de las fracciones de petróleo.
<i>Envenenamiento</i>	Se refiere en el sentido de que un catalizador puede ser 'envenenado' si éste reacciona con otro compuesto que vincula químicamente

	(similar a un inhibidor) pero no libera, o químicamente cambia al catalizador.
<i>Fisisorción</i>	Véase Adsorción.
<i>Heterocíclico</i>	Son compuestos orgánicos cíclicos en los que al menos uno de los componentes del ciclo es de un elemento diferente al carbono.
<i>Hidrotratamiento</i>	Es utilizado en la industria petroquímica y otras para distintos tratamientos con el hidrógeno, H ₂ .
<i>Impregnación</i>	Técnica por la cual se incrustan en los poros del soporte la solución de las sales metálicas.
<i>Malla Mesoporosa</i>	Estructura en forma de red, constituida por mesoporos.
<i>Mesoporo</i>	Material que contiene poros con un diámetro entre 2 y 50 nm.
<i>Sulfuro</i>	Es la combinación del azufre (número de oxidación -2) con un elemento químico o con un radical.
<i>Sílice</i>	Dióxido de Silicio (SiO ₂).
<i>Surfactante</i>	Sustancia que modifica la tensión superficial, en la superficie de contacto entre dos fases.

I. INTRODUCCIÓN

1. 1. Tratado y Consistencia del Proyecto

“Los catalizadores de sílice hexagonal mesoporosa, tienen el fin de poder remover la mayor cantidad de azufre en el proceso de hidrodesulfurización, participando en una catálisis durante el proceso de refinación del crudo”.

El petróleo, después del agua, es el líquido más importante en nuestro planeta, ya que en la actualidad no existe otra fuente energética de la que dependa tanto la humanidad. Sin embargo, al hacer mención de un recurso natural no renovable nos recuerda 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. Por otro lado, la cantidad de crudos ligeros del petróleo es cada vez menor y la industria de la refinación del petróleo tiene 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, están diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, los cuales hacen más difícil la refinación del petróleo, provocando envenenamiento y desactivación de los catalizadores, corrosión en equipos y al realizarse la reacción de combustión se convierten en gases contaminantes (NO_x, SO_x) generando daños al medio ambiente (Takatsuka et al., 1997; Grange y Vanhaeren 1997; Furimsky y Massot 1999).

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 hidrotratamiento (HDT) como lo son: la hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM) y en reacciones de desintegración catalítica o hidrocrqueo (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 y Pecoraro 1985; Lee et al., 1987; Topsøe et al., 1996, Hensen et al., 1997).

En la Unión Europea las regulaciones para el contenido de azufre en diesel y combustibles en el año 2003 fueron de 350 ppm, para el 2005 de 50 ppm, en tanto que para el año 2008 son de 10 ppm (Breyse et al., 2003). Actualmente la base se sustenta en una cifra no mayor a las 10 ppm. Por otro lado, en Japón la regulación se ha establecido en un contenido de azufre de menos de 10 ppm para el año 2007 (Fujikawa et al., 2006), en la actualidad se mantiene este criterio.

Dentro de éste contexto, la catálisis es importante en la industria de la refinación del petróleo, 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, podemos observar el efecto que produce el utilizar un catalizador en una reacción química con respecto al manifestado sin catalizador.

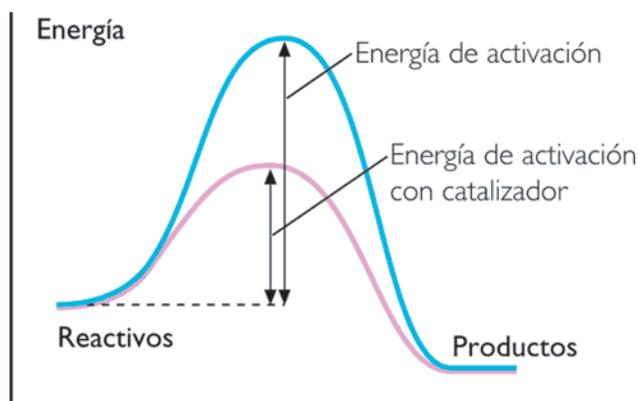


Figura 1. Representación de la acción de un catalizador (Tomado de Levenspiel, 1998, p. 507).

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 vida útil mayor 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.

Durante los últimos 50 años, sólo pequeños incrementos en la actividad ha caracterizado al desarrollo de nuevos catalizadores para HDT (Figura 2). Lo anterior se logró optimizando la estructura de la “fase activa” y las propiedades del soporte de alúmina (Plantenga et al., 2001). Sin embargo, la composición difícilmente cambió (Whitehurst et al., 1998). Todos los catalizadores para HDS fueron de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para HDN.

En 1998, Akzo Nobel introduce los catalizadores KF 757 STARS y KF 848 STARS, los cuales presentaban un incremento en actividad comparada con la mostrada por sus predecesores: el KF 756 y KF 846 (Sonneman et al., 1998).

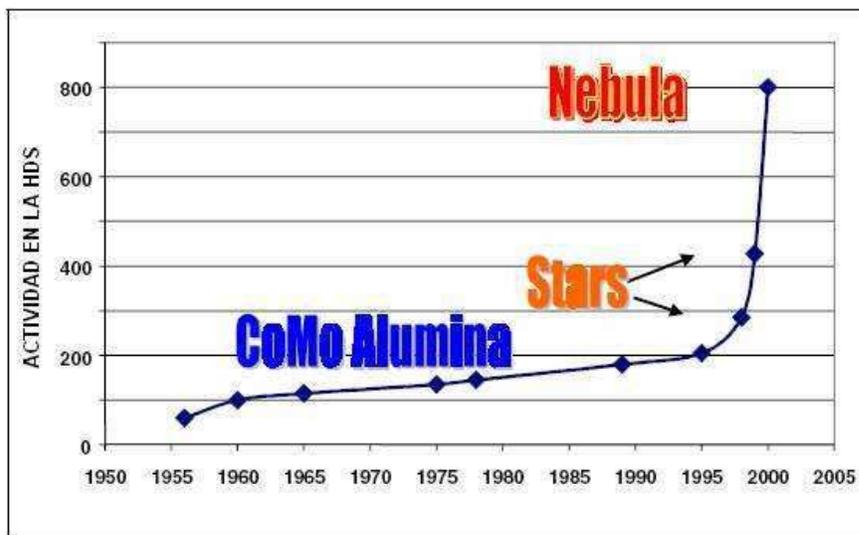


Figura 2. Desarrollo de catalizadores para HDS durante los últimos 50 años
(Tomado de Plantenga et al., 2001).

La investigación en catalizadores no soportados para HDT se renovó desde la aparición del interesante trabajo de investigación reportado por Soled et al. 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, el cual presenta la mayor actividad catalítica para reacciones de hidrotratamiento como la HDS (Soled et al., 2001).

En base a los conocimientos obtenidos en estudios previos, que han tenido gran importancia en la generación de bases científicas para la preparación de mejores catalizadores de HDS, el presente proyecto de investigación se centra en un estudio experimental en el que se propone llevar a cabo un estudio sistemático del efecto de las propiedades físico-químicas del material de soporte en la generación del tipo de sitio activo (morfología, estructura, propiedades electrónicas, grado de dispersión y sulfurabilidad) de catalizadores trimetálicos de NiMoW soportados en sílice mesoporosa hexagonal (HMS) pura y modificada con titanio. Los estudios serán también enfocados en conocer el comportamiento de los catalizadores en un proceso de Hidrodesulfurización (HDS), que permitirá conocer su funcionalidad. Para lo cual, nuestros catalizadores serán evaluados en la HDS del DBT.

Los estudios que se realizarán a los materiales de HMS NiMoW Si/Ti pura, 20, 40 y 60, permitirán obtener información acerca de la estructura, composición y grado de dispersión de los

componentes activos para poderlos relacionar con su comportamiento catalítico en el proceso de HDS. Lo anterior permitirá profundizar nuestros conocimientos acerca de la naturaleza de los sitios activos y contribuir al desarrollo de mejores catalizadores de HDS.

II. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La industria moderna de la refinación del petróleo está enfrentando un reto para cumplir las nuevas y cada vez más estrictas especificaciones para la producción de combustibles de transporte: limpios y de alta calidad. Actualmente, los catalizadores empleados en la etapa de hidrotratamiento del petróleo es cada vez más difícil que puedan cumplir con estas nuevas normas, por lo que es urgente y de mucha importancia desarrollar nuevos y mejores catalizadores. De acuerdo a lo anterior, la investigación en catalizadores para hidrodesulfurización (HDS) se ha convertido en un importante tema de estudio en catálisis ambiental en todo el mundo. La síntesis de catalizadores trimetálicos soportados en sílices mesoporosas del tipo Ti-HMS muestra una variedad de aplicaciones muy amplio en diferentes áreas de la ciencia. Los conocimientos generados por los estudios propuestos tienen gran importancia en la creación de bases científicas para la preparación de mejores catalizadores de HDS, así como para la industria petrolera, permitiendo el procesamiento profundo de los cortes pesados del petróleo, mejorando así la calidad de los combustibles y el disminuir la contaminación ambiental.

III. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Desarrollar catalizadores trimetálicos de NiMoW soportados en sílice mesoporosa (HMS) y estudiar el efecto que tiene la incorporación de titanio en el soporte sobre las propiedades catalíticas de los materiales propuestos al evaluarse en la reacción de HDS de DBT.

3.2. Objetivos Específicos

- a) Estudiar el comportamiento de la incorporación del titanio y de la fase activa de tipo trimetálico y sulfuros de NiMoW sobre sílice mesoporosa y estudiar sus propiedades fisicoquímicas con el propósito de indagar acerca del grado de dispersión de las partículas metálicas, del tipo de sitio activo, propiedades texturales y propiedades electrónicas de los catalizadores.
- b) Evaluación de las propiedades catalíticas en la reacción HDS del DBT. Las cuales se llevarán a cabo en un reactor tipo batch de alta presión a las siguientes condiciones: temperatura de 320°C, presión de 54.42 atm, agitación constante de 700 rpm.
- c) Cuantificación de coque presente en el catalizador usado en la reacción de HDS mediante la técnica de TGA/TPO para determinar su nivel de desactivación.
- d) Establecer y explicar la relación entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores, en base a los resultados que se obtengan mediante las técnicas de caracterización propuestas.

IV. HIPÓTESIS

La incorporación de titanio a diferentes concentraciones en la sílice hexagonal mesoporosa (HMS) modificará las propiedades físico-químicas del material de soporte, se provocarán diferencias en la dispersión de la fase activa (sulfuros trimetálicos de NiMoW), reducibilidad, morfología, propiedades electrónicas, en su acidez y en consecuencia mejorarán la actividad catalítica en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT).

V. MARCO TEÓRICO

5.1. 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 que contienen átomos 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”.

La composición de los crudos varía dependiendo del origen. El azufre es generalmente el heteroátomo más abundante, 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 nuestro país, el crudo extraído para exportación es clasificado en tres tipos:

- Crudo Olmeca. Se clasifica como superligero, 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).

El crudo Maya representa más del 50 % de la producción total de crudo en México (López-Salinas 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).

5.2. 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 y 427° C), con el fin de lograr la conversión a hidrocarburos de peso molecular más bajo, preparar la alimentación para conversiones posteriores y/o mejorarla calidad de productos finales. 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 consiste principalmente de las reacciones de HDS, HDN, HDO, HDM, y HID, las cuales se mencionan brevemente a continuación:

- Hidrodesulfurización (HDS). Es la remoción de azufre de los compuestos del petróleo mediante su conversión a H_2S 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 ó compuestos quelantes, los 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 del eventual bloqueo de los poros (Topsøe et al., 1996; Gosselink 1998).

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

- Heterocíclicos: Se llama compuestos heterocíclicos a aquellos que, además de carbono e hidrógeno, poseen al menos un átomo de otro elemento (denominado heteroátomo) formando parte del anillo. Algunos de estos compuestos son aquellos que contienen varios tiofenos (uno o varios anillos), y en ocasiones con sustituyentes de tipo alquil o aril.
- No-heterocíclicos: No existe un ciclo o anillo donde el heteroátomo esté presente, más bien se observan como compuestos lineales, ejemplos de ellos son los tioles (mercaptanos, RSH), sulfuros (RSR) y disulfuros (RSSR).

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 3.

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).

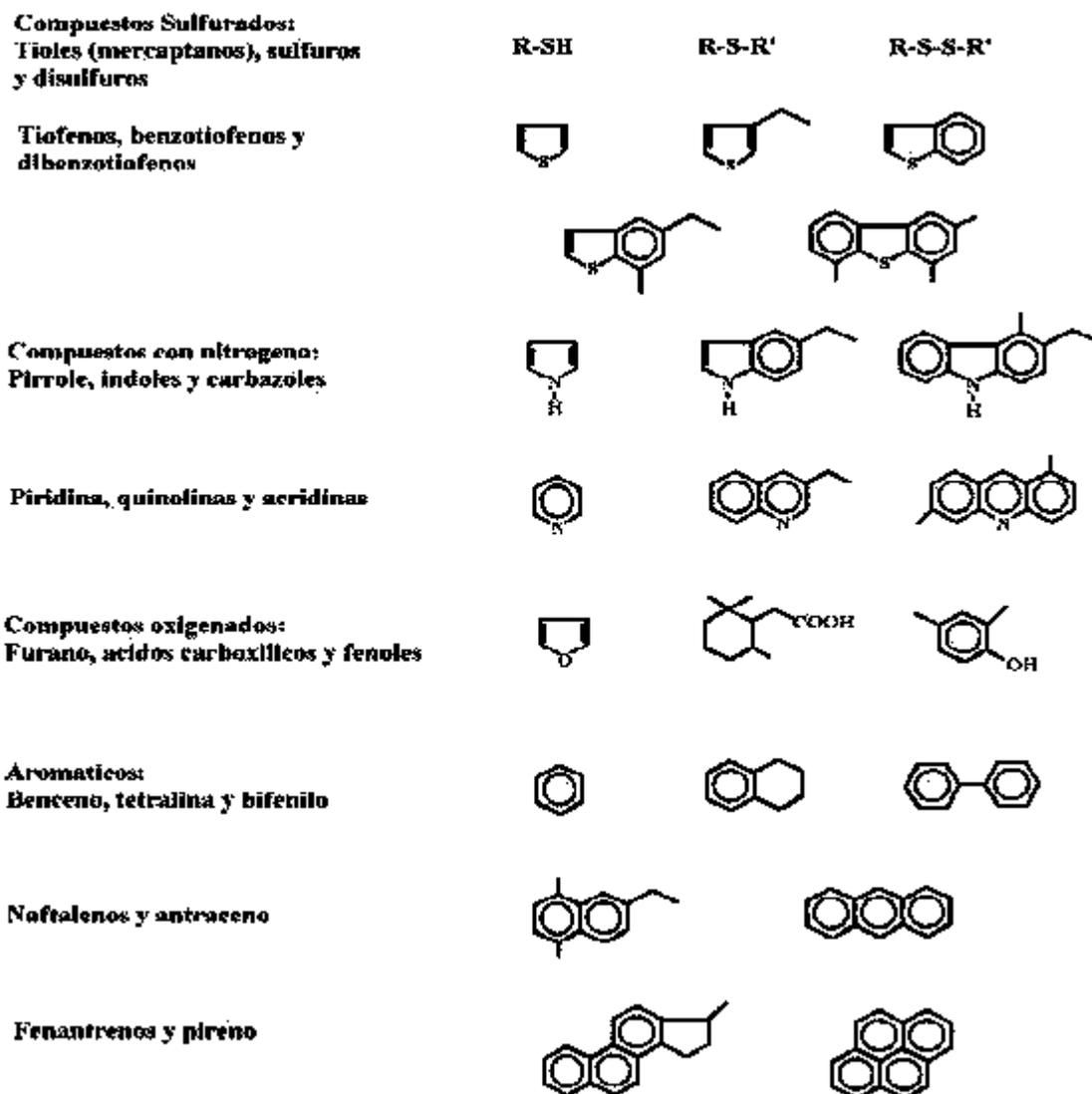


Figura 3. Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo.

5.3 El proceso de hidrodesulfurización (HDS)

El principio en el que se basa la HDS, es que los enlaces C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto los primeros son atacados más rápidamente por el hidrógeno. 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 y Chianelli 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 es uno de los compuestos menos reactivos en fracciones de más alto punto de ebullición de destilados atmosféricos, como es el caso del diesel.

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 diesel tienen una reactividad igual o menor que el DBT.

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

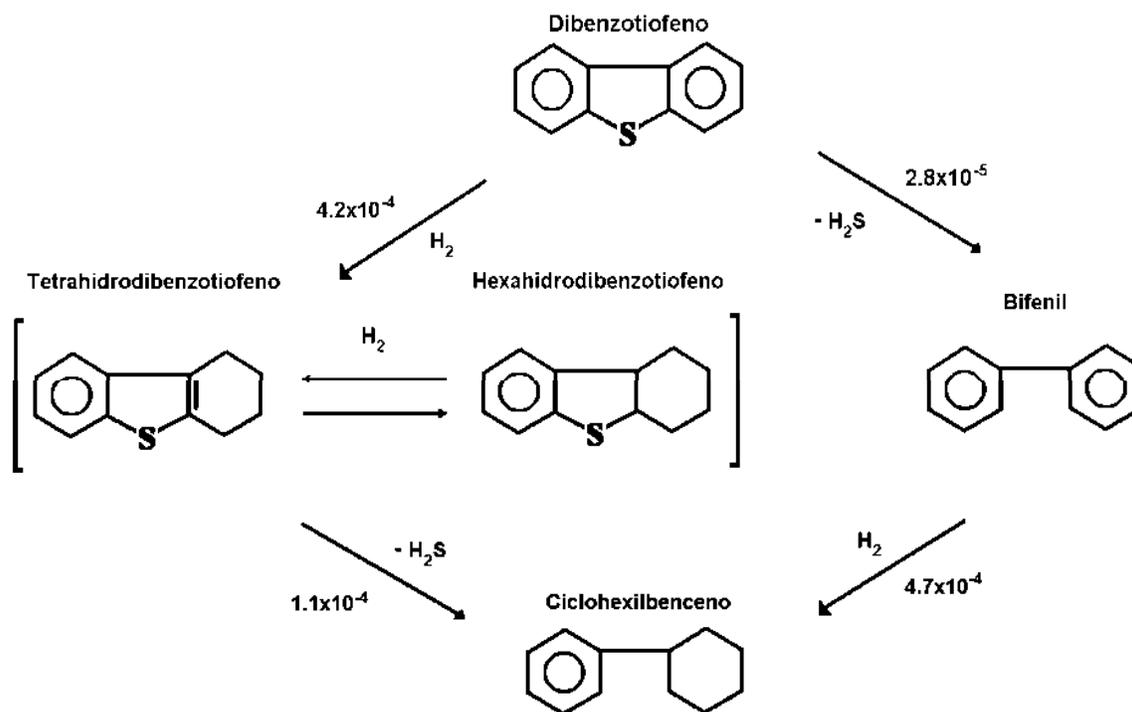


Figura 4. Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT.

- La hidrogenación: 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) o 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).

5.4 Catalizadores convencionales utilizados en HDS

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. Las sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador, son conocidas como promotores.

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, ya que son costosos.
- 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 CoO 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/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 en presencia de hidrógeno de remover azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno (Weisser y Landa 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.

5.4.1. 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 y Chianelli 1981; Chianelli 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 400° C y altas presiones, obteniendo una curva tal como la que se muestra en la Figura 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:

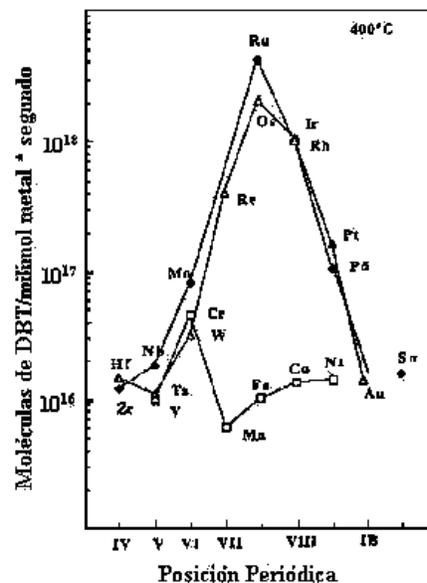
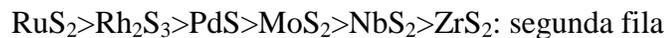


Figura 5. Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes Sulfuros de metales de transición (Tomado de Pecoraro y Chianelli 1981).

5.4.2. 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 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.

La superficie expuesta durante la reacción de HDS de acuerdo al modelo anterior corresponde a una superficie empacada 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 y Chianelli en 1994.

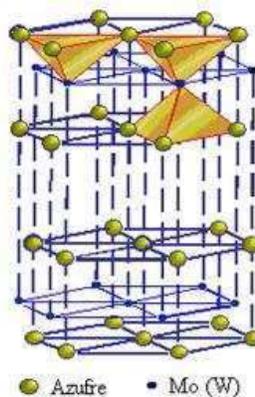


Figura 6. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.

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 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 básales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa (DSD).

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].

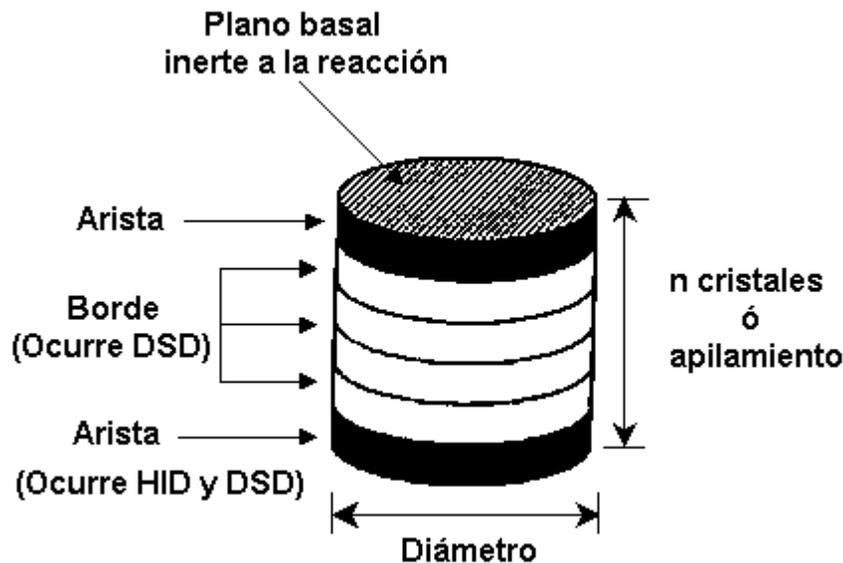


Figura 7. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos (Tomado de Daage y Chianelli 1994).

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).

5.4.3. Mecanismo de reacción de HDS en MoS_2 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 H_2S 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 H_2S y un nuevo sitio es formado. La segunda ruta se da entre el intercambio de azufre con H_2S , cuando una vacancia (sitio activo) es ocupada por azufre que proviene del H_2S formado durante la reacción de HDS, un azufre inestable en otro sitio de la estructura del catalizador, es puesto en libertad como H_2S para formar otra nueva vacancia (Figura 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.

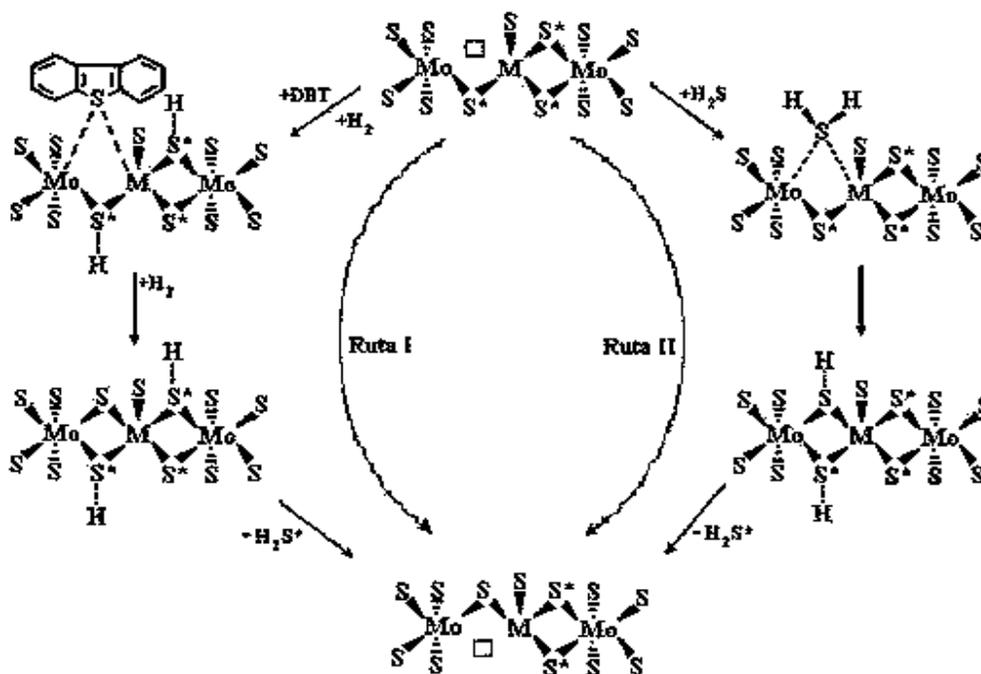


Figura 8. Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/ Al_2O_3 (Tomado de Qian et al., 1997).

Por lo tanto, una rápida adsorción/desorción de H_2S puede promover a la presencia de H_2S 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.

5.4.4. Efecto sinérgico en la HDS

Las teorías para explicar el 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 supuso 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 supuso que estaba en la superficie de la alúmina en posiciones tetrahedrales, reemplazando 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 reemplazo de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa (Figura 9).

De acuerdo a este modelo, iones sulfuro (S²⁻) reemplazan 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 MoS_2 (WS_2), 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 MoS_2 (WS_2) en los bordes del cristal (Figura 9).

Modelo de contacto sinérgico

El modelo de contacto sinérgico propuesto por Delmon et. al., (1979), se basa en molibdeno en forma de MoS_2 . 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 Co_9S_8 y MoS_2 , 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 9).

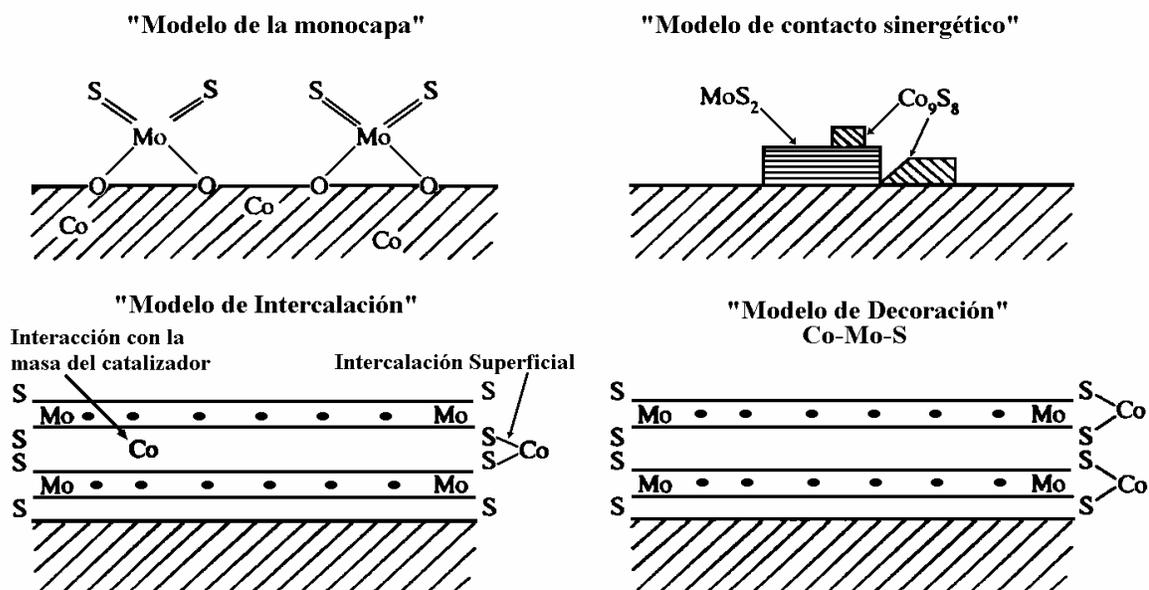


Figura 9. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos (tomado de Kabe et al., 1999).

Posteriormente, Karroua, *et al.*, (1993) propusieron un modelo modificado, en el cual el contacto se da entre fases CoMoS y Co₉S₈, y no entre las fases Co₉S₈ y MoS₂. Se sugiere que en condiciones de reacción la presencia de hidrógeno disociado por Co₉S₈, es capaz de activar las especies CoMoS.

Modelo de decoración o Modelo “Co-Mo-S”

La fase Co-Mo-S en catalizadores CoMo identificada principalmente por espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de absorción de rayos X y estudios de espectroscopia de infrarrojo desarrollado por Topsøe *et. al.*, (1996); en catalizadores soportados y no soportados, se sugirió que en catalizadores soportados la fase CoMoS está presente como una capa de S-Mo-S, en donde el Co se encuentra más probablemente en sitios de Mo. En catalizadores no soportados, la fase CoMoS probablemente consiste de varias capas con estructuras en su volumen de MoS₂.

5.5 Desarrollo de nuevos catalizadores para HDS

Los catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo soportados en alúmina (soporte) son utilizados convencionalmente en procesos de hidrot ratamiento como la HDS del petróleo.

Para lograr los requerimientos de producción de combustibles de transporte limpios, 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 10).

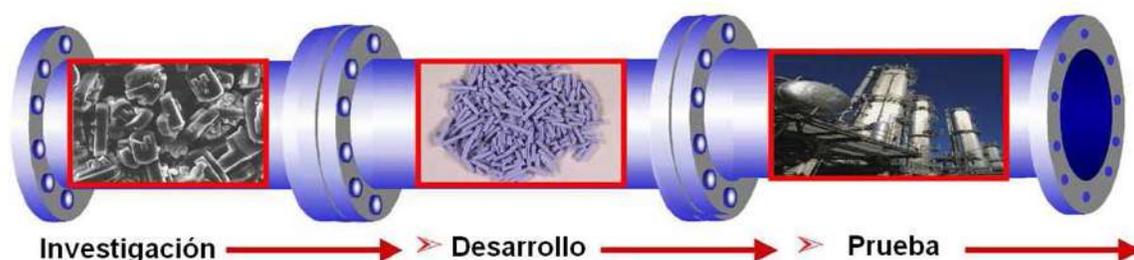


Figura 10. Desarrollo de un catalizador.

Para 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.

El soporte de alúmina tiene muchas ventajas y ha sido ampliamente estudiado en diferentes trabajos (Houalla et al., 1978; Vrinat et al., 1983; Topsøe y Clausen 1986; Vrinat et al., 1994; Suvanto et al., 1999; López Cordero y López Agudo 2000; Sakashita et al., 2001; Shimada et al., 2003; Okamoto et al., 2004; Thomazeau et al., 2005; Andonova et al., 2006). Sin embargo, para desarrollar nuevos catalizadores es muy importante estudiar otros tipos de soportes. Catalizadores de Co(Ni)-Mo(W) soportados en carbón han mostrado actividad catalítica mejorada comparada con la presentada por catalizadores soportados en alúmina (Ledoux et al., 1986; Breyse et al., 1991; Pawelec et al., 2001; Kouzu et al., 2004). El soporte de óxido de titanio no es adecuado para aplicaciones industriales por sus valores relativamente bajos de área superficial y la poca estabilidad térmica de la fase activa anatasa (Kabe et al., 1999). Por esta razón, se han sintetizado diferentes óxidos mixtos de TiO_2 (Al_2O_3 - TiO_2 , TiO_2 - ZrO_2 , TiO_2 - SiO_2) con el objetivo de mejorar las propiedades de este soporte (Pophal et al., 1997; Wei et al., 1998; Grzechowiak et al., 2003; Rana et al., 2003 y 2005).

Otros tipos de soportes que han sido estudiados son:

- ZrO_2 (Sotiropoulou et al., 1999; Afanasiev et al., 2002; Okamoto et al., 2002).
- SiO_2 y SiO_2 - Al_2O_3 (Okamoto et al., 2002; Venezia et al., 2002; Rivera Muñoz et al., 2004; Massoth et al., 1984) SiO_2 - ZrO_2 y Al_2O_3 - ZrO_2 (Damyanova et al., 2002, 2003).
- MCM-41 (Song y Reddy 1999).
- SBA-15 y SBA-16- TiO_2 (Vradman et al., 2003; Amezcua et al., 2005).
- Zeolitas (Sarbak 2001; Kunisada et al., 2004).

El uso de aditivos tales como el fosforo, boro, fluorina, y galio es utilizado también para modificar la actividad de los catalizadores convencionales de Ni(Co)Mo(W)/alúmina (Atanasova et al., 1988; Fierro et al., 1989; Lewis et al., 1989; Sarbak 1997; Flego y Parker 1999; Altamirano et al., 2005).

Además, existen reportes de la incorporación de aditivos en catalizadores base molibdeno y tungsteno soportados en diferentes tipos de soportes (Mizutani et al., 2005).

Un interesante intento por mejorar la actividad de los catalizadores de $\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$ ha sido desarrollado agregando tungsteno como segundo promotor (Lee et al., 1996; Park et al., 1997; Vakros y Kordulis 2001).

Los catalizadores para HDS generalmente están formados de fases activas de sulfuros de metales de transición, sin embargo se han reportado trabajos de investigación referentes a carburos y nitruros, en los cuales se observa que estos materiales también presentan características atractivas para la reacción de HDS (Zhang et al., 1999, Furimsky 2003; Alonso et al., 2005).

La investigación en catalizadores máxicos se ha caracterizado por reportes de catalizadores de tipo monometálico y bimetálico (Iwata et al., 1998; Pedraza y Fuentes 2000, Alonso et al., 2002; Nava et al., 2003; Espino et al., 2003; Alonso y Chianelli 2004; Álvarez et al., 2004; Alonso et al., 2004-a). Sin embargo, la aparición de un nuevo y atractivo catalizador trimetálico de Ni-Mo-W desarrollado por un equipo de investigadores de Exxon Mobil, Akzo Nobel y Nipon Ketjen, vino a revolucionar la síntesis de catalizadores no soportados.

Este catalizador es activo en su forma sulfurada, consecuentemente necesita sulfurarse antes de usarse ya que se encuentra comercialmente en forma de óxido. En este aspecto es completamente similar a los catalizadores actualmente utilizados en hidrotratamiento (Plantenga et al., 2001).

Recientemente, Olivas et al. (2005), Nava et al. (2005), y Huirache-Acuña et al. (2006-a, b, d), han reportado la síntesis de catalizadores a base de sulfuros de Ni(Co)-Mo-W, los cuales presentan propiedades morfológicas y estructurales interesantes, además de un incremento en actividad catalítica en la HDS de DBT comparado con sistemas bimetálicos sintetizados a condiciones similares y con catalizadores comerciales de $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$.

5.6 Métodos de obtención de catalizadores para HDS

Tradicionalmente, 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 Muñoz et al., 2004) han reportado como 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-Acuña 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 H_2S (Zdrazil 1988). Sin embargo, la sulfuración de los óxidos es difícil y no se realiza de manera regular (Wilkinson et al., 1997).

En este trabajo se utiliza para la elaboración de los diferentes soportes la técnica sol-gel y un método “ex-situ” en la activación del catalizador, por tal razón, más adelante se mencionará brevemente en qué consiste cada uno de ellos.

5.6.1. Soporte HMS y Ti/HMS

El desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y más estables son de las opciones más deseadas ya que ellas pueden mejorar la productividad e incrementar la calidad del producto sin impactos negativos en el capital de inversión.

En años recientes, para los procesos de HDS profunda, se explora el diseño de nuevos catalizadores basados en la síntesis y aplicación de nuevas mallas moleculares mesoporosas a base de sílice (puras o modificadas superficialmente) como soportes catalíticos. El procedimiento de diseño hace uso de las altas áreas superficiales que presentan este tipo de materiales para lograr más alta actividad por unidad de peso, mesoporo uniforme para facilitar la difusión de compuestos de azufre policíclicos, y un control en la acidez superficial para facilitar la dispersión metálica.

La sílice hexagonal mesoporosa (HMS) pura o modificada con Ti, Al y Zr, ha atraído gran atención como un posible soporte. La HMS tiene ciertas ventajas en comparación con la MCM-41, debido en parte a que presenta un espesor de pared más grueso, poros más cortos con morfología “wormhole” y mayor mesoporosidad textural. Estas características de la HMS han permitido preparar mejores catalizadores de HDS en comparación con los catalizadores de HDS soportados en alúmina.

Estudios previos, han demostrado que cuando se utiliza la HMS modificada superficialmente con Ti como soporte para catalizadores sulfurados de CoMo y NiMo, se obtienen catalizadores con más alta actividad catalítica en comparación con un catalizador comercial de CoMo/Al₂O₃, en la reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT). Otros estudios, también han demostrado que cuando la HMS modificada superficialmente con fósforo, utilizada como soporte, genera catalizadores altamente activos. Resultados recientes, permiten concluir que los materiales mesoporosos de SBA-15 y SBA-16, puros y modificados, son soportes efectivos para catalizadores de HDS de CoMo y CoMoW, medidos en la reacción de HDS del DBT (Huirache-Acuña et al., 2009).

Tomando como referencia lo anteriormente mencionado, en el presente proyecto se desarrollan catalizadores trimetálicos de Ni, Mo, W, utilizando como soporte HMS pura y modificada con Titanio (Ti-HMS). Lo anterior, con el propósito de proporcionar mayor

estabilidad a la estructura y obtener catalizadores más activos para la reacción de HDS. Además se pretende clarificar el efecto del promotor y la morfología del soporte en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

5.6.1.1. *Materiales mesoporosos como soportes catalíticos*

Los sólidos sintetizados con 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. Estos nuevos materiales se llaman tamices (mallas) moleculares mesoporosos.

Existen diversas metodologías para obtener sólidos con las características antes mencionadas. Actualmente un método muy usado para la preparación de estos sólidos es el proceso *sol-gel* en presencia de agentes surfactantes con el fin de obtener materiales mesoestructurados.

5.6.1.2. *Mallas Moleculares Mesoporosas*

Por definición de la IUPAC, los materiales porosos están divididos en tres clases de acuerdo al diámetro de poro (dp) que presentan:

Tabla 1. Clasificación y diámetros de los materiales porosos.

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

Los sólidos inorgánicos microporosos y mesoporosos son dos clases de materiales que se han utilizado como catalizadores y medios de adsorción. Los materiales mesoporosos en su mayoría son sólidos amorfos como silicatos o materiales en capas pilareados.

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 SiO_2 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.

La primera síntesis de materiales ordenados de dióxido de silicio fue descrita en una patente por Chiola et al., (1971). Sin embargo, debido a errores en los análisis, las características importantes de este material no fueron reconocidas.

Existen tres principales tipos de materiales conocidos como mallas moleculares mesoporosas obtenidos siguiendo diferentes procedimientos de síntesis.

La llamada familia M41S de sílice y aluminosilicatos introducida por Beck en 1992 y por los científicos de Mobil Oil Corporation. Estos investigadores obtuvieron un material similar al de la patente de 1971 y descubrieron importantes características de este tipo de sílice que abrió un nuevo campo de investigación. El material denominado MCM-41 (por sus siglas en inglés, que significan Mobil Composition of Matter No. 41) muestra un arreglo hexagonal ordenado de poros unidireccionales con una distribución de tamaño de poros de forma homogénea. Las paredes sin embargo se parecen a la sílice amorfa. La novedad en esta síntesis fue el uso de ensamblajes de moléculas orgánicas como agentes orientadores de la estructura, en lugar de las especies orgánicas catiónicas que tradicionalmente se usan en la síntesis de zeolitas. Otras propiedades químicas importantes para su empleo potencial son su acidez y estabilidad térmica, aunque ambas propiedades son relativamente bajas en relación con las zeolitas; esto limita su aplicación industrial en reacciones catalíticas. Casi al mismo tiempo, Yanagisawa et al., (1990) descubrieron

otro material alternativo, pero con menos versatilidad que los materiales mesoporosos mencionados, en el que la kanemite, un silicato en láminas, sirve como fuente de sílice y la ruta que se sigue es la formación de un material mesoporoso ordenado. El material que se obtiene por esta ruta se denomina FSM-n (Hoja Doblada Mesoporosa-n ó por sus siglas en inglés, Folded Sheet Mesoporous-n), donde “n” es el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del surfactante usado para la síntesis del material.

El segundo tipo de materiales fue introducido por el grupo de Pinnavaia et al., (1997) preparó mallas moleculares mesoporosas por medio de dos rutas neutrales basándose en enlaces de hidrógeno y auto-ensamble de aminas primarias no iónicas (como el surfactante hexadecilamina), o surfactantes neutros (óxidos de polietileno) y precursores de sílice neutros S^oI^o. Las sílices hexagonales mesoporosas (HMS y MSU) producidas por esta técnica muestran una estructura de poro “wormholelike”, es decir, el poro de estos materiales asemeja el agujero o camino dejado por un gusano. Este tipo de materiales tienen paredes de poro más gruesas y mayor estabilidad térmica que los materiales MS41.

Finalmente, Stucky et al. (1997) introdujeron una nueva síntesis que involucra copolímeros anfifílicos de dos y tres bloques como agentes directores de la estructura y precursores de sílice neutros S^oI^o. Debido a que los copolímeros de bloque utilizados tienen interacciones débiles con la superficie inorgánica, la extracción del surfactante es fácil ya sea por calcinación o por el uso de un solvente. Ejemplos de estos materiales son la SBA-16 (fase cúbica), la cual posee un arreglo cúbico de poros, y la SBA-15 (fase hexagonal) que tiene una estructura de poro “honeycomb-like”(similar a la MCM-41), es decir, presenta un arreglo hexagonal de poros uniformes parecido a un panal de abejas (Stucky et al. 1998).

5.6.2. Técnica Sol-Gel

EL proceso SOL-GEL tiene su origen desde mediados del siglo XIX, con el Ingeniero Jacques-Joseph Elbelme (1850`s) y el químico inglés Thomas Graham (1860`s), desde entonces se abre una brecha de investigaciones sobre este proceso para la fabricación del vidrio. A mediados de los años 50`s se utiliza para la obtención de cerámicos, vidrios, coloides, híbridos, etc.

Etapas básicas

1. *Preparación del Sol*

(Suspensión estable de partículas coloidales en un medio líquido 2-200 nm).

2. *Gelación*

Red tridimensional formada por la interconexión de partículas sólidas en un medio líquido. La fase sólida se va interconectando entre sí hasta formar una red que inmoviliza a la fase líquida.

3. *Remoción del solvente*

Evaporación de agua y disolvente, eliminación de residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios macro y microestructurales.

Coloide. Es un sistema físico-químico formado por dos o más fases, principalmente estas son una *continua*, normalmente fluida, y otra *dispersa* en forma de partículas.

El proceso sol gel es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se pueden obtener nuevos materiales que por los métodos tradicionales de fabricación son muy difíciles de obtener, tales como combinaciones de óxidos (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.), además de poder doparlos con iones de tierras raras ó colorantes orgánicos. Las estructuras únicas, micro estructuras y compuestos que pueden hacerse con el proceso sol-gel abren muchas posibilidades para aplicaciones prácticas, por nombrar algunas tenemos la fabricación de componentes ópticos, preformas para fibras ópticas, recubrimientos dieléctricos, superconductores, guías de onda, nanopartículas, celdas solares, etc.

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 11.

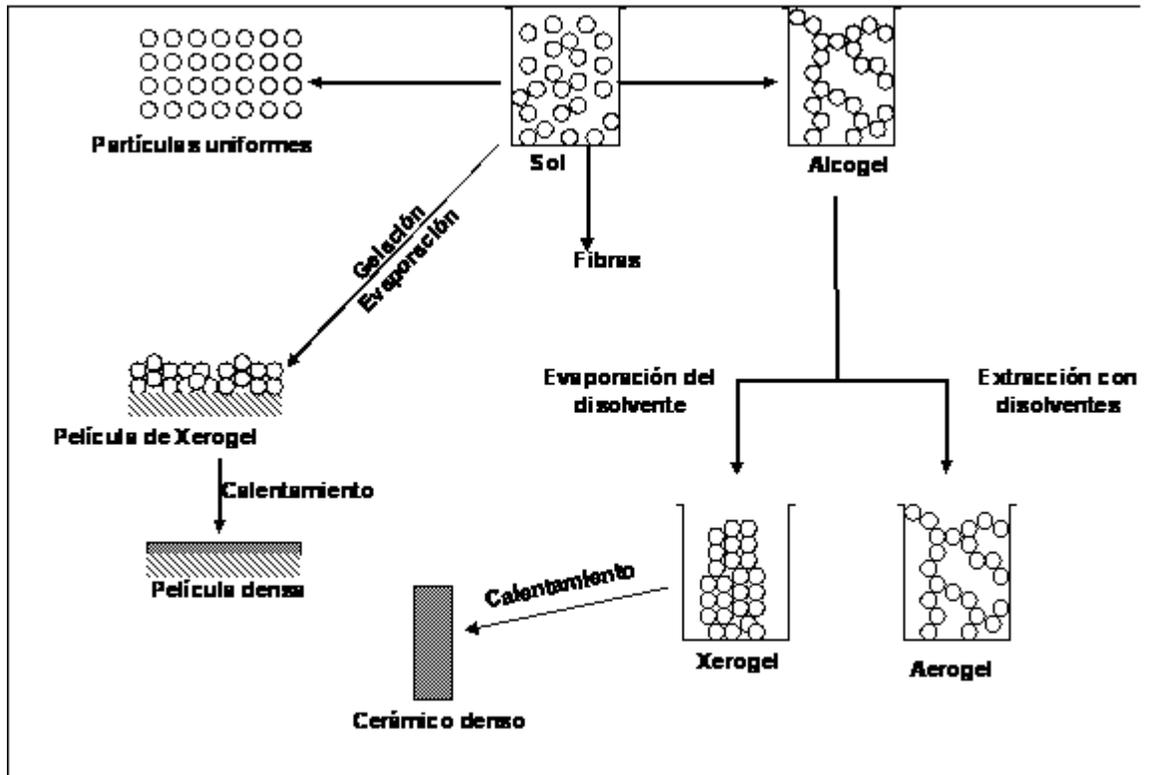


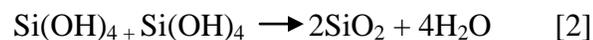
Figura 11. Esquema del proceso sol-gel

Las reacciones químicas involucradas son la hidrólisis y la policondensación que se producen simultáneamente y son incompletas, pueden resumirse en:

Hidrólisis:



Policondensación:



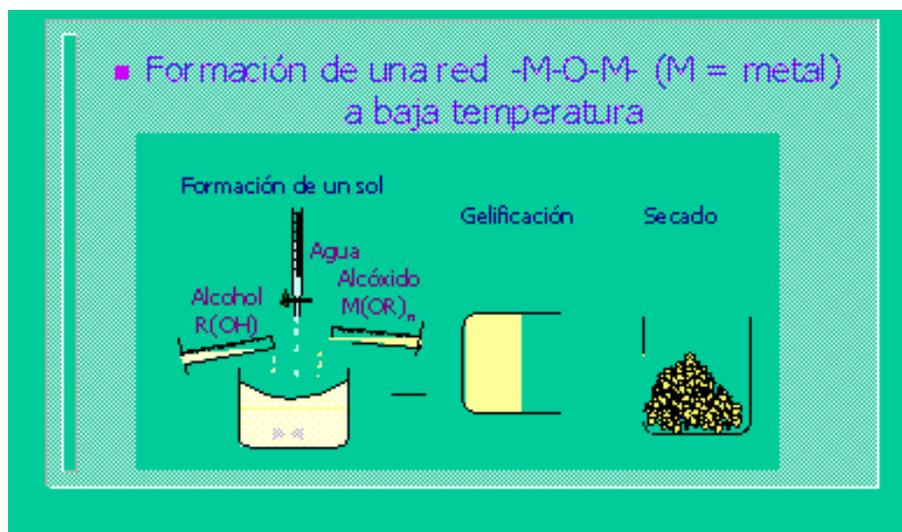


Figura 12. Esquema general y panorama visual del proceso sol-gel.

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 (Brinker et al., 1990).

5.6.3. Método por activación *ex situ*

Generalmente se realiza calentando los componentes precursores en un horno tubular (Figura 13), con flujo constante de helio, nitrógeno, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, ó una mezcla de H_2S/H_2 (Liang y Chianelli 1986; Iwata et al., 1998; Boone y Ekerdt 2000; Pawelec et al., 2001; Tsyganenko et al., 2004). En esta etapa los óxidos metálicos presentes en la superficie del soporte se convierten en sulfuros metálicos (fases activas para la HDS). En nuestro caso tenemos óxidos dispersos de Ni, Mo y W en la superficie de nuestro soporte (HMS y Ti-HMS) y para formar las fases activas se tiene que sulfurar el catalizador (en un horno tubular con atmósfera de H_2S/H_2 y temperatura de $400^\circ C$ durante 2 h).

Del estudio de los ambientes controlados usados se ha llegado a la conclusión de que un gas inerte conduce a un sulfuro no estequiométrico (Berhault et al., 2002). Por otro lado, la descomposición en atmósfera de hidrógeno remueve mucho azufre del sólido; por esta razón, para obtener una estequiometría adecuada se utiliza una mezcla de sulfuro de hidrógeno H_2/H_2S (Zdrazil 1988).

La temperatura de activación adecuada se encuentra entre $200^\circ C$ y $500^\circ C$, y más recomendable entre $350^\circ C$ y $400^\circ C$ (Alonso et al., 2002; Rivera Muñoz et al., 2004). El área superficial cambia de unos pocos metros a varios cientos de metros cuadrados dependiendo de las condiciones de conversión (Ramanathan 1985).

Precusores del tipo

MO_x M = Metal

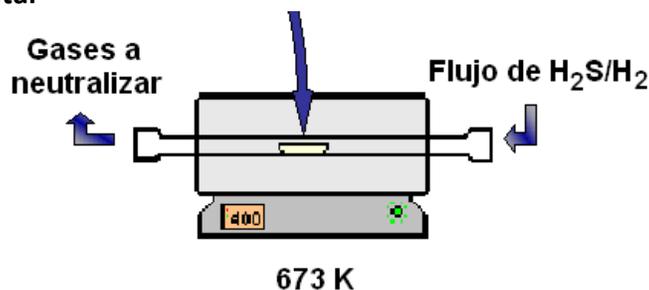


Figura 13. Equipo utilizado en la activación ex situ de los precursores

5.7. Técnicas de caracterización

Consiste en la obtención de información acerca de un material bajo estudio (composición, estructura, topología, topografía, morfología, propiedades en general) a partir de la interacción de una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.) con una porción de dicho material. Por tanto, toda caracterización de un material supone una agresión al mismo, es decir, una perturbación del mismo. El estudio de la respuesta del material a dicha perturbación nos permite conocer las propiedades o más concretamente, las peculiaridades del mismo.

5.7.1. Área superficial específica mediante fisorción de N_2 (BET)

La composición química no es solamente el factor determinante de la actividad de un catalizador. En muchos casos, algunas características físicas como el área superficial, porosidad,

tamaño de poro y distribución de tamaño de poro influyen en gran medida en la actividad y selectividad de un catalizador. En los catalizadores comerciales, la velocidad de conversión total por unidad de volumen del reactor es de gran importancia; sin limitaciones de transferencia de masa y energía, la velocidad es proporcional al área superficial activa expuesta al fluido por unidad de volumen o masa del catalizador.

El método BET se lleva a cabo adsorbiendo una molécula como el N_2 (Figura 14), sobre el sólido recién activado (desgasificado) con el fin de lograr la saturación de la superficie y el llenado de todos los poros de manera tal que se llegue a la construcción de la isoterma de adsorción (volumen adsorbido acumulativo en función de la presión relativa creciente).

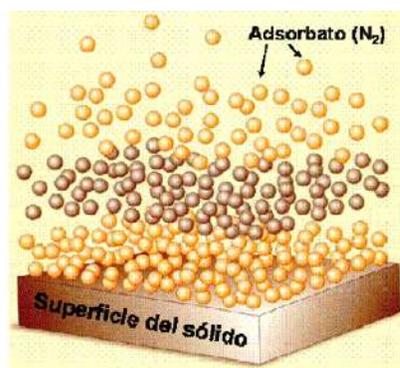


Figura 14. Adsorción física del nitrógeno.

La isoterma es la relación que existe entre la presión parcial del adsorbato y la cantidad del mismo que se adsorbe en el sólido (adsorbente). Se realizan a temperatura constante, ya que la adsorción depende fuertemente de esta variable.

El estudio detallado de la isoterma es una tarea fundamental para comprender las propiedades texturales del material en análisis. No todos los sólidos tienen la misma textura y comportamiento y es por ello que reflejan diferentes formas de isotermas de adsorción.



Figura 15. Equipo de fisisorción de N_2 .

5.7.2. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X ayuda a determinar la estructura cristalina de un material. Los rayos X con longitud de onda conocida inciden sobre una muestra en forma de polvo, el haz de rayos X se difracta a un ángulo específico en relación con el haz incidente, de acuerdo a la ley de Bragg (Figura 16):

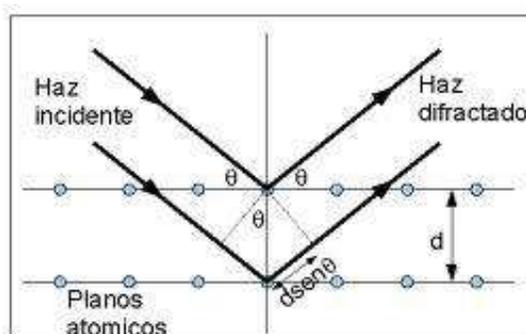


Figura 16. Esquema de la deducción de la Ley de Bragg.

En esta técnica se hace incidir sobre la muestra un haz de rayos X, con longitud de onda de 0.5 a 2 Å. El rayo es difractado en el espectro por las fases cristalinas en función de la distancia interplanar de cada material en particular y el ángulo de difracción 2θ . La intensidad de los rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción y de la orientación del

material. Un espectro de difracción de rayos X consiste en la representación de pares de valores intensidad-ángulo de difracción, y es característico de cada material. Se utilizan patrones de difracción para identificar las fases cristalinas de cada especie, el tamaño y orientación de los cristales, perfiles de concentración, distribución de átomos en materiales amorfos y multicapas (Reyes Rojas 2005).



Figura 17. Equipo de difracción de rayos X (DRX).

5.7.3. Desorción con amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

La desorción a temperatura programada está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores, el de conductividad térmica y el espectrofotómetro de masas son los más utilizados.

Puesto que se está hablando de quimisorción, la energía de interacción adsorbato-superficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol, es decir, una energía del orden de la que se requiere para la formación de enlaces. Por tanto, el gas adsorbato debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie.

En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interactúa con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto la desorción desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura.

La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sustrato. Las otras capas están fisisorbidas y por tanto están débilmente enlazadas. Esto implica que antes de

hacer un experimento se deben eliminar todas las capas fisisorbidas, para lo cual se utiliza un sistema de bombas de vacío. Mediante un monitor se observa una gráfica con las diferentes cantidades de adsorbato en función de la temperatura. El TPD permite determinar el tipo de centros activos que posee un determinado sólido así como la cantidad relativa de ellos. Dependiendo de las características del sólido a analizar se pueden caracterizar diferentes tipos de centros mediante la utilización de varias moléculas sonda. Así, para determinar centros activos metálicos se utilizan habitualmente como moléculas sonda H_2 o CO mientras que para determinar centros básicos se utiliza CO_2 y para determinar centros ácidos se utiliza NH_3 ó piridina.



Figura 18. Equipo de TPD- NH_3 y TPR- H_2

5.7.4. Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR- H_2)

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H_2 sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas.

A partir del termograma se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la reducción y se puede determinar el grado de reducción α en función del tiempo para varias temperaturas.

El grado de reducción se define como:

$$\alpha = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_f} \quad (1)$$

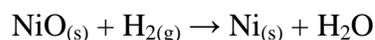
Donde W_o es el peso inicial de muestra antes de reducirse, W_t es el peso de muestra a una

temperatura t determinada y W_f es el peso final de la muestra después de la reducción.

La reducción a temperatura programada es una técnica interesante cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener el correspondiente metal, que es la fase activa de un catalizador. Esta técnica nos permite conocer el grado de reducción en el catalizador, así como nos aportará información sobre las propiedades superficiales y reducibilidad del precursor catalítico.

Los datos obtenidos nos permiten entender el comportamiento catalítico ya que éste es consecuencia de las características superficiales y éstas dependen de las propiedades del óxido precursor del metal, si bien el procedimiento de reducción puede modificar las características superficiales y morfológicas.

Ejemplo el proceso de reducción del NiO se produce según la siguiente reacción:



Para el óxido de níquel, la variación de la energía libre estándar es:

$$\Delta G = \Delta G_O + RT \log (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}) \quad (2)$$

El proceso de reducción puede ser posible aunque la ΔG_O sea positiva, si el valor de la presión parcial de vapor de agua es muy pequeño y por tanto el “ $\log (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})$ ” es suficientemente negativo para anular el valor de ΔG_O positivo. Para que eso suceda el H_2O producida en el proceso de reducción hay que ir evacuando constantemente de la zona de reacción.

El equipo usado para el análisis del actual trabajo se muestra en la Figura 18.

5.7.5. Espectroscopía UV-vis

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV, como es el caso del β -caroteno.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) ($T = I/I_0$). Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ($A = -\log T$), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert: $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ (ϵ : coeficiente de absortividad molar, l : camino óptico, c : concentración de la especie absorbente).



Figura 19. Equipo de UV-vis

5.7.6 Espectroscopía de Emisión ICP-OES

La técnica ICP-OES (ICP optical emission spectroscopy) se basa en la medida de la radiación emitida por distintos elementos presentes en una muestra introducida en una fuente ICP.

Las intensidades de emisión medidas se comparan con las intensidades de patrones de concentración conocida.

El sistema óptico empleado en ICP-OES consta de un monocromador, que separa las longitudes de onda individuales y enfoca las deseadas al detector.



Figura 20. Equipo de Espectroscopía de Emisión ICP-OES.

5.7.7 Análisis termogravimétrico (TGA), con oxidación a temperatura programada (TPO)

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o en función del tiempo.

En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isotérmico), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.



Figura 21. Equipo para TGA-TPO, TA Instruments SDT Q₆₀₀

5.7.8 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:

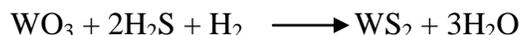
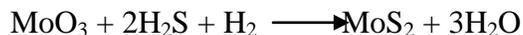
1. Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
2. Estudio de catalizadores.
3. Determinación de impurezas, precipitados, etc.
4. Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
5. Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
6. Determinación de tamaño de partícula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



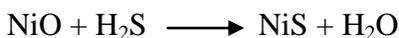
Figura 22. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).

5.8 Activación de los catalizadores (sulfuración de los materiales)

Los catalizadores antes de ser sometidos a la reacción de prueba de dibenzotiofeno, deben ser sulfurados para dar lugar a la formación de las especies activas que son los sulfuros metálicos. Esto se logra mediante el cambio de estado de oxidación de Mo^{VI} a Mo^{IV} , y de W^{VI} a W^{IV} de acuerdo a las reacciones siguientes:



Para la activación de níquel utilizado como promotor en estado NiO, es sulfurado de acuerdo a la siguiente reacción:



5.9 Cromatografía de gases

Mientras transcurre la reacción, se toman muestras a diferentes tiempos con la finalidad de poder apreciar de mejor forma el comportamiento catalítico y de reacción. Estas muestras son analizadas en un Cromatógrafo de gases que cuenta con una capilar, y equipado con un detector (Figura 23).

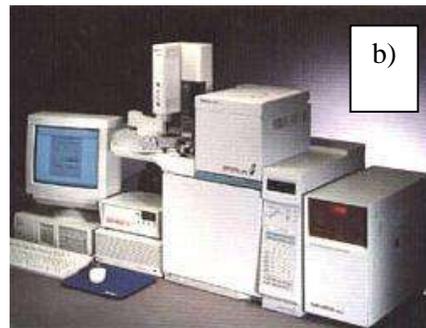
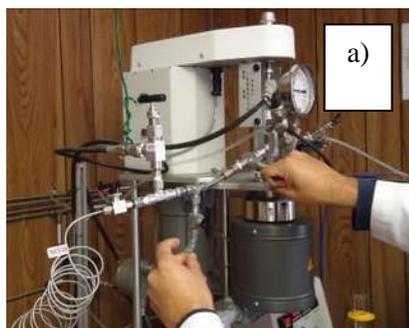


Figura 23. a) Toma de muestras del reactor y b) Cromatógrafo de gases.

La cromatografía es un conjunto de técnicas que permiten identificar, separar y determinar compuestos químicos en mezclas complejas.

Cabe destacar desde un principio que en todas las técnicas cromatográficas hay:

- Una Fase estacionaria.
- Una Fase móvil.

En Cromatografía Líquida, la fase móvil es un líquido que se hace pasar a través de una fase estacionaria.

Una de las características fundamentales en las cromatografías es que los componentes de la mezcla que se quieren separar, identificar y cuantificar, se separan cuando sus velocidades de migración son distintas. El análisis cualitativo está basado en la medida de parámetros cromatográficos (tiempos y volúmenes de retención) mientras que el análisis cuantitativo está basado en la medida de alturas o áreas de picos cromatográficos que se relacionan con la concentración. La columna cromatográfica y la forma con la que se diseña, constituye el corazón de la separación. El detector, situado al final de la columna es el que garantiza la respuesta de los componentes que se separan. En todas las separaciones cromatográficas la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas o un líquido. La fase móvil puede pasarse a través de una fase estacionaria, con la que es inmisible y que se fija a una columna o a una superficie sólida. Las dos fases se eligen de forma, que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos, por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente (Douglas et al., 1990, Harris et al., 1995). Estos resultados se recogen en forma de gráficos llamados cromatogramas.

Debido a que la velocidad de reacción aumenta al elevar la temperatura, en este trabajo las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores se determinan a una sola temperatura (320 °C), generalmente utilizada en los procesos de HDS de DBT.

Debido a que los catalizadores se evalúan en forma de polvos, en constante agitación y el tamaño de sus poros es suficientemente grande y el tamaño de partícula uniforme (80 micras) para permitir el acceso de las moléculas de dibenzotiofeno dentro y fuera de los mismos, no se evalúan las resistencias a la difusión.

5.10. Determinación de la constante de velocidad de reacción

De acuerdo a la Figura de la reacción de HDS de DBT y suponiendo la existencia de dos sitios activos catalíticos diferentes, podemos expresar la ecuación de velocidad total en dos partes:

$$r_{DSD} = k_1 [DBT]_t \quad (3)$$

$$r_{HID} = k_2 [DBT]_t \quad (4)$$

Donde r_{DSD} y r_{HID} son: la velocidad de desulfurización directa (DSD) y la velocidad de hidrogenación (HID), k_1 y k_2 son las constantes de velocidad pertenecientes a las rutas de desulfurización directa e hidrogenación, $[DBT]_t$ es la concentración de dibenzotiofeno en un tiempo de reacción definido.

La velocidad total, r_{TOTAL} , es la suma de las velocidades de la reacción de desulfurización directa (r_{DSD}) y la reacción de hidrogenación (r_{HID}):

$$r_{TOTAL} = r_{DSD} + r_{HID} \quad (5)$$

$$r_{TOTAL} = k_1 [DBT]_t + k_2 [DBT]_t \quad (6)$$

$$r_{TOTAL} = (k_1 + k_2) [DBT]_t \quad (7)$$

Si consideramos que la constante de velocidad total involucra solamente las constantes de cada ruta y despreciamos los efectos negativos como la desactivación por H_2S , entonces la constante de velocidad total será:

$$k_{ap} = (k_1 + k_2) \quad (8)$$

donde k_{ap} es la constante de velocidad aparente y la reacción total quedará:

$$r_{TOTAL} = k_{ap} [DBT]_t \quad (9)$$

La ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{d[DBT]_t}{dt} = -k_{ap} [DBT]_t \quad (10)$$

Si la condición inicial es $[DBT]_t = [DBT]_0$, la integración de esta ecuación queda de la siguiente forma:

$$1 - \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0} = k_{ap} t \quad (11)$$

La velocidad de reacción corresponde a la pendiente que se obtiene de la correlación lineal de la gráfica del $\ln \frac{[DBT]}{[DBT]_0}$ contra t . De esta correlación lineal se verifica que la linealidad sea aceptable.

5. 11. Cálculo de la selectividad catalítica

Para obtener la selectividad presentada por los catalizadores en la reacción de hidrodesulfurización del dibenzotiofeno (DBT), se toman en cuenta todos los productos obtenidos: tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB). Los cálculos se realizan a partir de los datos obtenidos en un 40 % de conversión de DBT.

Primeramente se interpolan los datos para obtener el tiempo en alcanzar la conversión del 40 % de DBT convertido, a partir de este dato se interpola para obtener los porcentajes de cada uno de los productos. Este procedimiento se aplica para todos los resultados de cada uno de los catalizadores.

La selectividad se calcula usando la siguiente fórmula:

$$S = \frac{[C]_t}{[C]_t + [B]_t + [D]_t} \quad (12)$$

VI. DESARROLLO DEL TRABAJO (METODOLOGÍA)

A continuación se describirá la manera de preparar los catalizadores que se estudian en este proyecto de investigación, las técnicas utilizadas para su caracterización y la prueba de actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT.

6.1. Preparación de los soportes

6.1.1. Síntesis de la sílice mesoporosa HMS pura y modificada en Ti/HMS

El material de sílice mesoporoso HMS se sintetizó de acuerdo al procedimiento descrito por Zhang et al., (1997). Un resumen de este procedimiento se describe a continuación: se prepara una solución homogénea del surfactante dodecilamina (DDA, 98 % 4.7554 g ó 5.9 mL, Aldrich), disolviéndolo en etanol (absoluto, 58.4 mL, Sigma-Aldrich) y en la cantidad adecuada de agua desionizada en agitación constante (H_2O , 234.2 mL); segundo, se adiciona el mesitileno (MES, 97 %, 16.1 mL, Aldrich) a la solución anterior y se continúa la agitación, a temperatura ambiente y por 20 minutos. A esta nueva solución se le adiciona lentamente el tetraetilortosilicato (TEOS, 98 %, 22.8 mL, Aldrich) y se permite que se lleve a cabo la reacción (hidrólisis y condensación) bajo agitación; a temperatura ambiente y por 20 horas. Finalmente, el sólido obtenido se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a temperatura ambiente, seguido por un secado a 110 °C. El material orgánico se elimina por medio de la calcinación en aire a 550 °C por 4 horas. Las relaciones molares de los reactivos utilizados son: 1 mol TEOS: 0.25 mol DDA: 10 mol Etanol: 130 mol H_2O : 1.125 mol MES. En la Figura 24 se muestra un ejemplo del proceso de la preparación de la HMS.



Figura 24. Proceso de agitación y formación del sólido (gel).

El material de sílice mesoporoso HMS que contiene titanio (Ti/HMS) también se sintetizó utilizando el mismo procedimiento que para el material de HMS, pero en esta ocasión disolviendo la cantidad apropiada de isopropóxido de titanio (TiIPO, 97 %, Aldrich) en el TEOS con el propósito de obtener muestras con relaciones molares de Si/Ti de 20, 40 y 60. Las cantidades usadas de isopropóxido de titanio son las siguientes para cada una de las correspondientes relaciones molares (a Ti/HMS 20 = 1.5276ml, para Ti/HMS 40 = 0.7636ml y Ti/HMS 60 = 0.5091ml, “ver anexos”). Siguiendo este procedimiento se obtiene el material mesoporoso HMS (sílice hexagonal mesoporosa), que es un polvo muy fino de color blanco; la Figura 25 muestra un esquema de este procedimiento experimental.

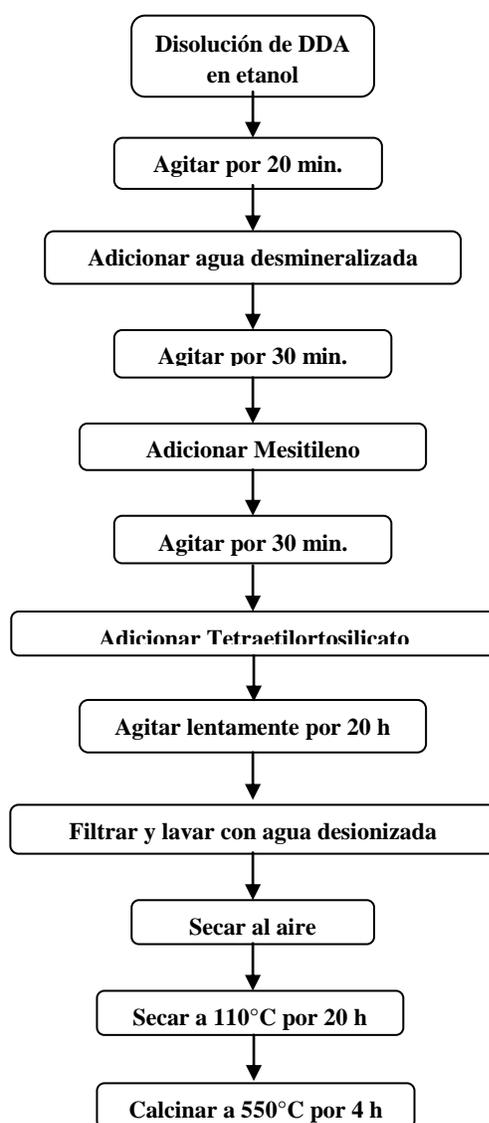


Figura 25. Esquema general de la síntesis de la HMS.

6.2. Síntesis de los catalizadores

Se disolvieron por separado (con agua) las sales precursoras de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (HMA, heptamolibdato de amonio), $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (MTA, metatungstato de amonio) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NNO_3 , nitrato de níquel), utilizando una relación atómica $[\text{Ni}/\text{W}+\text{Mo}] = 0.3$, con contenido de 35% en peso de metales Mo, W y Ni (1:1). La solución de HMA fue vertida en la solución de MTA con agitación constante, después la solución de NNO_3 fue vertida sobre la mezcla W y Mo, para luego aforar la probeta a 10 mL, obteniéndose una solución color verde claro (ver anexos).

Los soportes calcinados a 550°C fueron impregnados instantáneamente con la solución verde claro; “para obtener una mejor distribución de los metales en los poros del soporte”. Se agregó la solución al soporte dentro de un matraz redondo durante 30 min con agitación automática y por acción del movimiento de un rotavapor hasta la evaporación del agua contenida por la solución trimetálica y la impregnación en el soporte (*impregnación simultánea*: “los tres metales se encuentran en la misma solución”); inmediatamente se sometió a secado en una mufla a 85°C por 16 h, y se calcinó a 500°C por 4 h, utilizando en ambos tratamientos un perfil de temperatura de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.



Figura 26. Impregnación simultánea de la solución al soporte.

Después de la adición de los metales al soporte, cada uno fue etiquetado anteponiendo la primera letra de cada uno de los metales adicionados, aunado al nombre de la etiqueta ya dada en el apartado del soporte. Ejemplo: al adicionarle los metales Ni, Mo, y W al HMS/Ti (x) donde $x = \text{Si}/\text{Ti} = 0, 20, 40, 60$ de una relación molar de Si/Ti; este se etiquetó como NMW/ Ti(x)-HMS.

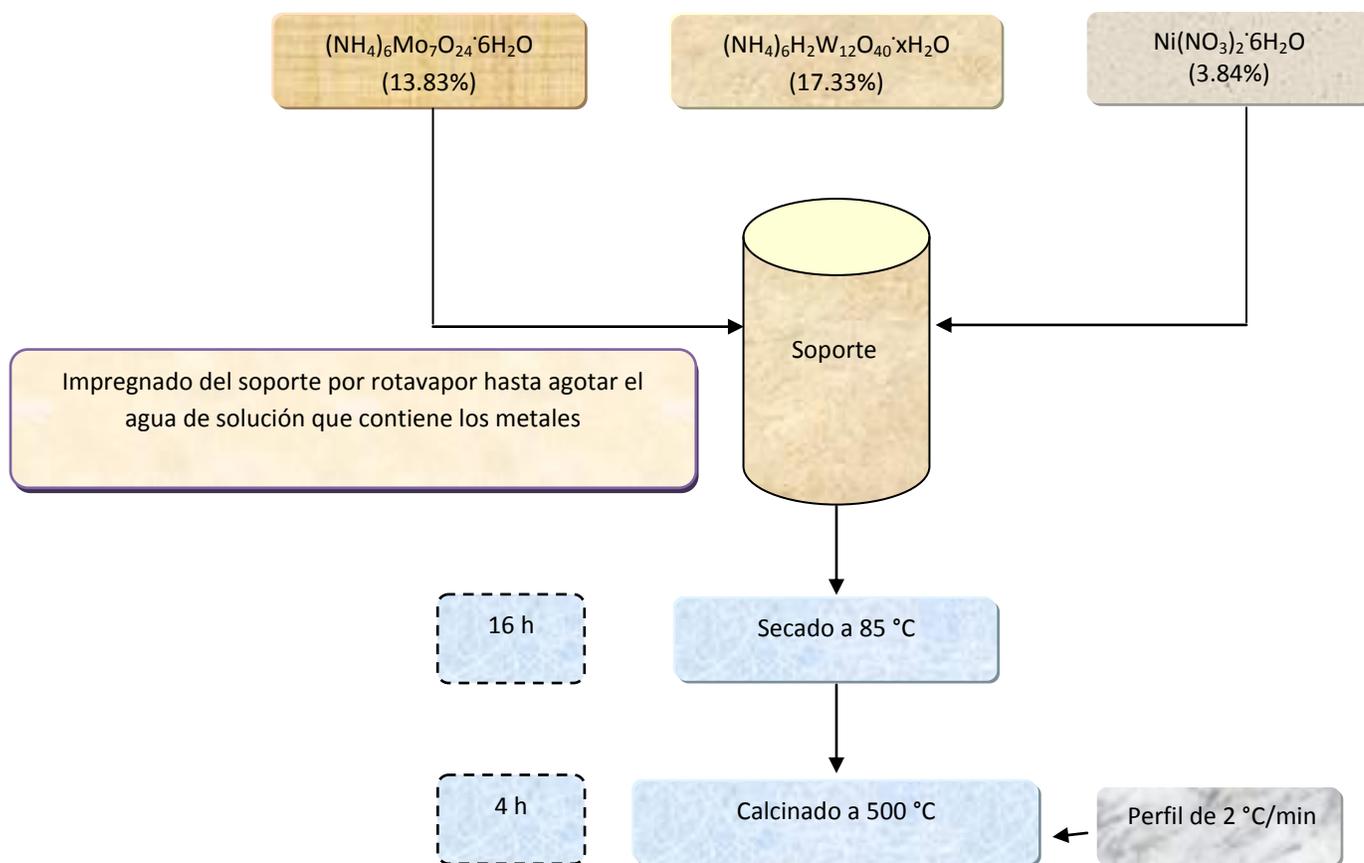


Figura 27. Diagrama de flujo de la síntesis de los catalizadores.

6.3. Caracterización de los materiales

6.3.1. Área superficial específica mediante fisisorción de N₂ (BET)

El análisis de área superficial (S_g) se realizó por Fisisorción de N₂ a -195.8° C, en un equipo Micromeritics TriStar II, contemplando la siguiente característica; tres puertos de análisis pueden operar simultáneamente y de forma independiente el uno del otro.

6.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas de los catalizadores en forma de óxidos y sulfuros se caracterizaron por difracción de rayos X mediante el método para polvos (en un difractómetro Philips X'Pert, equipado con un tubo de ánodo de cobre).

6.3.3. Desorción con amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

La acidez de los materiales fue determinada mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH₃) llevada a cabo en un equipo Micromeritics TPR/TPD 2900 con detector de conductividad térmica (TCD). Las muestras (0.040 g) fueron desgasificadas en un flujo de He (99.996%) a 250 °C durante 1 h. Posteriormente, la muestra fue enfriada hasta 100° C y se saturó con una corriente de NH₃ (5% NH₃/He) con flujo de 50 ml/min por 1 h, seguido de flujo de He durante 15 minutos.

La desorción se llevó a cabo calentando las muestras hasta 1000° C con una velocidad de calentamiento de 15° C/min. Para determinar la acidez total en base a su perfil de desorción de NH₃, el área bajo la curva fue integrada. La acidez débil, media y fuerte fue definida como el área bajo la curva de los picos en los intervalos de temperatura de 100-250° C, 250-400° C y 400-600° C, respectivamente.

6.3.4. Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H₂)

La reducción de los materiales fue determinada mediante reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR de H₂) llevada a cabo en un equipo Micromeritics TPR/TPD 2900 con detector de conductividad térmica (TCD). Las muestras (0.040 g) fueron desgasificadas en un flujo de He (99.996%) a 180° C durante 0.5 h. Posteriormente, la muestra fue enfriada hasta temperatura ambiente.

La reducción se llevó a cabo calentando las muestras hasta 1000° C con una corriente de H₂ (10% H₂/Ar) con flujo de 50 ml/min por 0.5 h a una velocidad de calentamiento de 15° C/min. Para determinar la reducción con H₂ total, el área bajo la curva fue integrada. La reducción débil, media y fuerte fue definida como el área bajo la curva de los picos en los intervalos de temperatura de 100-250° C, 250-400° C y 400-600° C, respectivamente.

6.3.5. Espectroscopía UV-vis

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Varian Cary 5000. El intervalo de adquisición fue de 200-900 nm con una velocidad de registro de 120 nm/min.

6.3.6. Espectroscopía de Emisión ICP-OES

La cuantificación másica de los elementos presentes en los catalizadores en su forma de óxidos se obtuvieron mediante un plasma de acoplamiento inductivo con espectrofotómetro de emisión óptico ICP-OES Radial Simultáneo Varian 725-ES, trabajando secuencialmente en un rango aproximado que va de los 230 a los 330 nm, usando como fuente de plasma y sistema de ionización gas argón ($>1\% \text{ Ar}^+$) a condiciones de presión atmosférica y temperatura entre los 6000 a los 8000 K.

6.3.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

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.

6.3.8. Análisis termogravimétrico (TGA), con oxidación a temperatura programada (TPO)

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA Instruments SDT Q₆₀₀, acoplado a un PFEIFFER Vacuum Thermo Star, las muestras analizadas fueron los catalizadores “usados”, todas las muestras recibieron un pre-tratamiento de 10° C/min hasta llegar a los 500° C, con una isoterma de 30 min; en atmosfera de Helio, con el fin de eliminar el solvente que pudieran tener. Las condiciones del análisis mediante TPO fueron de 10° C/min hasta alcanzar los 700° C, en atmosfera de oxígeno.

6.4. Activación de los catalizadores (sulfuración de los materiales)

La sulfuración de los catalizadores se realizó en un reactor de lecho fijo de vidrio de borosilicato con una mezcla de 15% H₂S/H₂ (Praxair) con un flujo de 60 ml/min (Figura 28). Se fue aumentando la temperatura con una velocidad de 10° C/min hasta 400° C, donde permaneció por 2 h. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y se depositó en un vaso de precipitados con hexadecano para evitar la oxidación del catalizador activado.

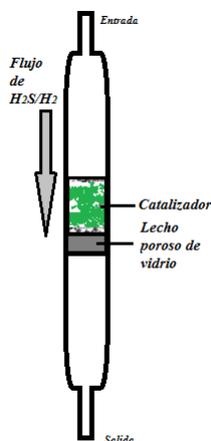


Figura 28. Esquema de reactor de vidrio para sulfuración.

6.5. Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT)

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor por lotes Parr 4848. El reactor se calentó a razón de $5.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 320°C y se presurizó a 54.42 atm con hidrógeno (Praxair), respecto a la velocidad de agitación, ésta se mantuvo intensa (700 rpm) para evitar limitaciones de difusión externa. El tiempo de reacción comprende 300 min y el muestreo se llevó a cabo en los siguientes períodos de tiempo: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 270 y 300 minutos. Por consiguiente, el análisis de las muestras se realizó durante el curso de cada corrida para determinar la conversión contra dependencia del tiempo. Cada reacción requirió de 500 ppm de azufre; aproximadamente 0.226 g de DBT, 100 ml de hexadecano y 0.255 g de cada catalizador.



Figura 29. Reactor Parr 4848

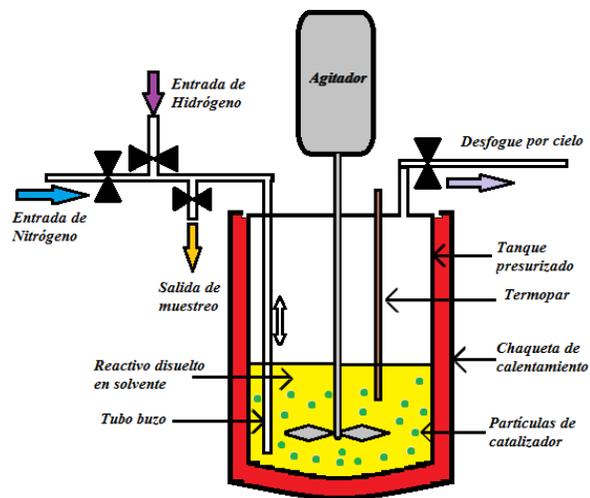


Figura 30. Esquema de reactor por lotes.

VII. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7. 1. Caracterización de los catalizadores en su estado de óxidos

7.1.1. Área superficial específica mediante fisisorción de N₂ (BET)

Las isotermas de adsorción de N₂ para los catalizadores de NiMoW soportados en HMS pura y modificada con titanio (Si/Ti = 20, 40, 60) se presentan en la Figura 31. Se observa que todos los materiales exhiben isotermas de tipo IV (clasificación IUPAC), la cual está asociada con mesoporosidad, y muestran histéresis tipo “cuello de botella” principalmente en los catalizadores con relación Si/Ti = 60, Si/Ti = 20 y en la HMS pura. Asimismo, se observa que a medida que se incrementa la concentración de titanio en la superficie del material, se presenta una disminución de área superficial específica (con excepción del material NiMoW/HMS Si/Ti = 20) (Ver Tabla 2).

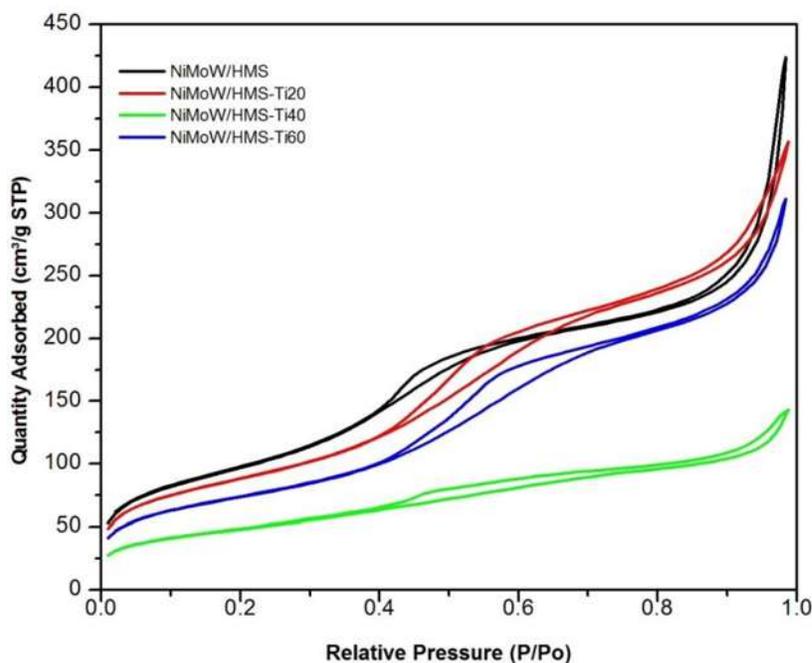


Figura 31. Isotermas de Adsorción/Desorción de los catalizadores de NiMoW soportados en HMS Si/Ti = pura, 20, 40 y 60.

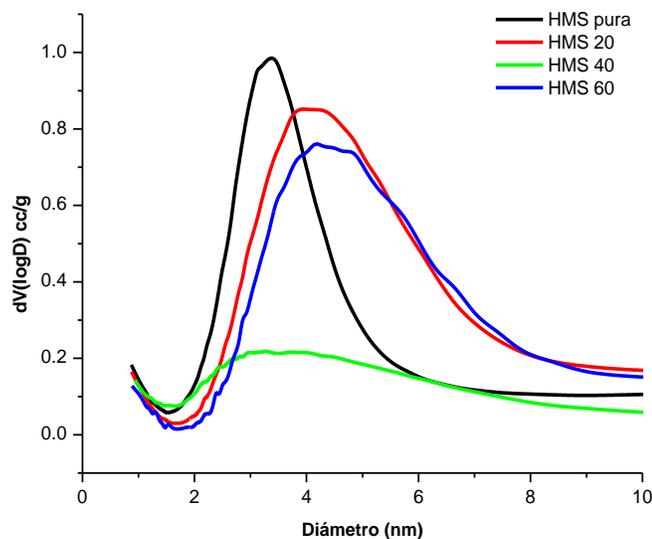


Figura 32. Gráfica del diámetro de poro de los catalizadores de NiMoW soportados en HMS/Ti-HMS.

La medida del diámetro de poro (d_p) presenta una ligera discrepancia entre los materiales, presentando uniformidad y menor tamaño en los casos de los catalizadores soportados en HMS pura y HMS (Si/Ti = 40), en su contraparte con los catalizadores soportados en HMS (Si/Ti = 20 y 60) los cuales presentan también uniformidad pero mayor tamaño de poro. El diámetro de poro fue calculado mediante el método de Barret–Joyner–Halenda (BJH) aplicado a las isothermas de adsorción.

Tabla 2. Resultados del análisis de adsorción de N_2 .

<i>Catalizador</i>	<i>Área Superficial</i> <i>m^2/g</i>	<i>Diámetro de Poro</i> <i>nm</i>
HMS pura	353.6510	3.4
HMS Si/Ti = 20	316.2694	4.1
HMS Si/Ti = 40	171.3738	3.2
HMS Si/Ti = 60	262.9476	4.2

7.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

Se analizaron las muestras mediante esta técnica de caracterización con el objetivo de estudiar las fases presentes en el catalizador sintetizado. En la Figura 33 se muestran los difractogramas de los catalizadores de Ni-Mo-W soportados en HMS pura y modificada con diferentes cantidades de titanio. Todos los catalizadores presentan un pico ancho aproximadamente a $2\theta = 24$ (ángulo de difracción), el cual es típico de la sílice amorfa (Nava et al., 2007).

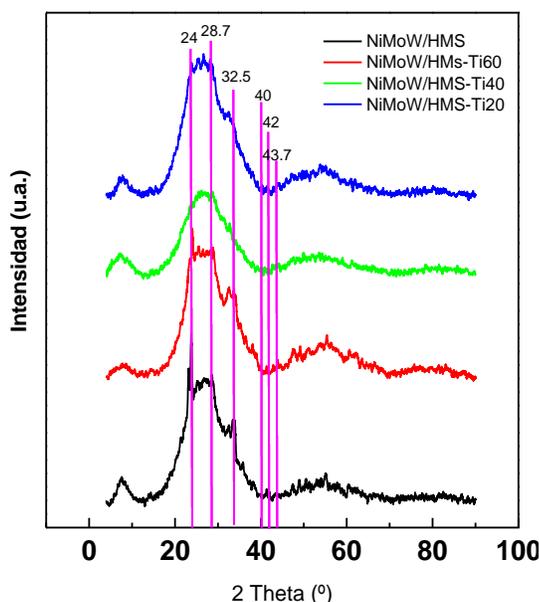


Figura 33. Difractograma de rayos X de los catalizadores NiMoW (HMS Si/Ti = pura, 20, 40 y 60) como óxidos.

Por otro lado, se pueden apreciar con claridad reflexiones en el patrón que pertenecen a las fases NiMoO_4 (JCDPS 00-008-0357) en los ángulos de 28.7° , 32.5° y 43.7° , MoO_3 (JCDPS 01-084-1360) con ángulo 40° y WO_3 (JCDPS 00-041-0905) con ángulo 42° respectivamente, independientemente del tipo de soporte.

La presencia de las fases podría estar relacionada con la formación de “cúmulos” de óxidos metálicos, es decir, no se logró una total dispersión de las sales metálicas sobre la superficie del soporte durante la etapa de impregnación. Es posible que se haya formado otro tipo de fase cristalina, sin embargo, si el tamaño de cristal de las especies presentes son menores a 4 nm, no es posible detectarlas por medio de esta técnica.

7.1.3. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

El ambiente de coordinación de los iones de Ni^{2+} y Mo^{6+} (W^{6+}) en los catalizadores calcinados fue estudiado por espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa (DRS-UV vis). Los espectros de DRS UV-vis de los catalizadores se muestran en la Figura 34 como una función Kubelka-Munk-Schuster. Independientemente de la incorporación de titanio en el soporte los catalizadores presentan dos bandas cercanas a 239 nm y 330 nm. La primera implica la presencia de transferencia de carga ligando-metal, la cual involucra sitios de metales de transición aislados adscritos en la literatura al tungsteno en coordinación tetraédrica, (Graselli et al., 1991). Un desplazamiento en las bandas mencionadas podría atribuirse a la influencia del tungsteno en las propiedades electrónicas de este tipo de catalizadores. Las especies tetraédricas son más difíciles de reducir y por tanto de sulfurar.

La segunda se asigna en la literatura a la transición de transferencia de carga ligando-metal $\text{O}^{2-}\text{-Mo}^{6+}$ (W^{6+}) de iones de molibdeno ó tungsteno en coordinación octaédrica (Schoonheydt et al., 1984). Adicionalmente, los espectros DRS UV-vis exhiben bandas en la región de 600–900 nm. Se observa un “hombro” a 675 nm el cual podría relacionarse con iones de Ni^{2+} coordinados en forma tetraedra. Por otro lado, la banda a 800 nm se ha relacionado con iones de Ni^{2+} de tipo octaedra (Atanasova et al., 1997).

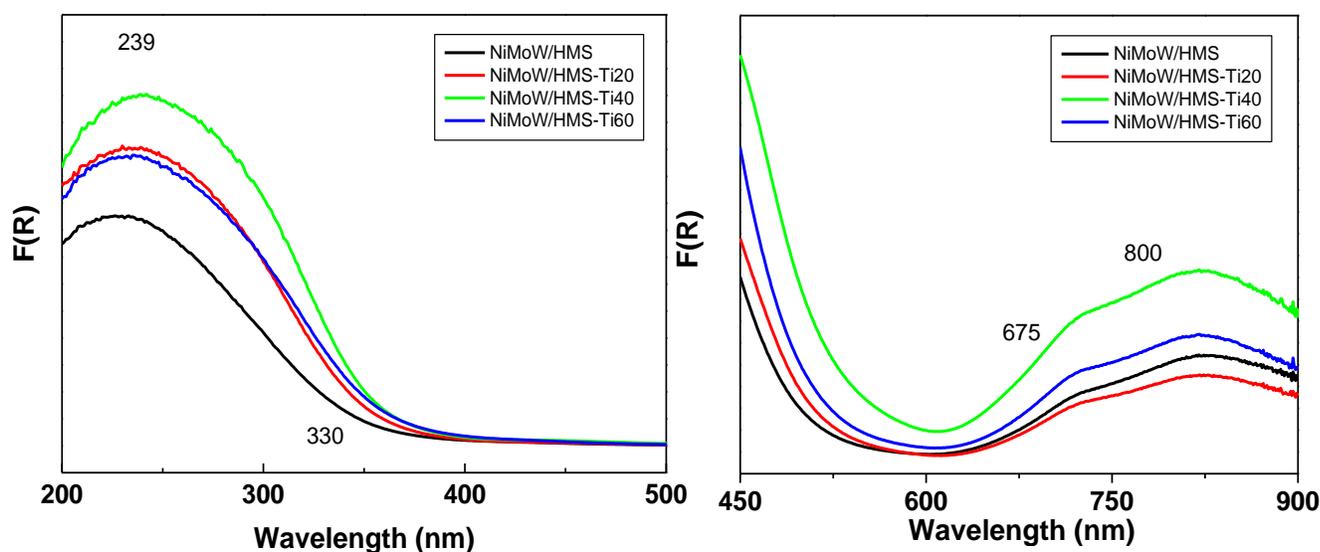


Figura 34. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de catalizadores en su estado de óxidos

7.1.4 Espectroscopía de Emisión ICP-OES

Se obtuvo el porcentaje en peso de los metales de interés que se encuentran en cada uno de los catalizadores en su forma de óxidos, por lo que a continuación se presenta cuantitativa y gráficamente la distribución de los metales antes mencionados (Ni, Mo, W, Ti) en los diferentes tipos de catalizadores.

Tabla 3. Distribución porcentual (%W) de los metales Ni, Mo, W, Ti en los diferentes tipos de catalizadores.

Elementos	Mo, Ni, Ti, W			
Muestra	Mo (%W) 281.616 nm	Ni (%W) 231.604 nm	Ti (%w) 334,940 nm	W (%w) 239.708 nm
NiMoW/HMS	13.48	4.8	NO	21.27
NiMoW/HMS-Ti20	13.64	5.0	2.11	22.55
NiMoW/HMS-Ti40	11.46	3.9	0.98	17.57
NiMoW/HMS-Ti60	14.97	5.2	0.59	22.99

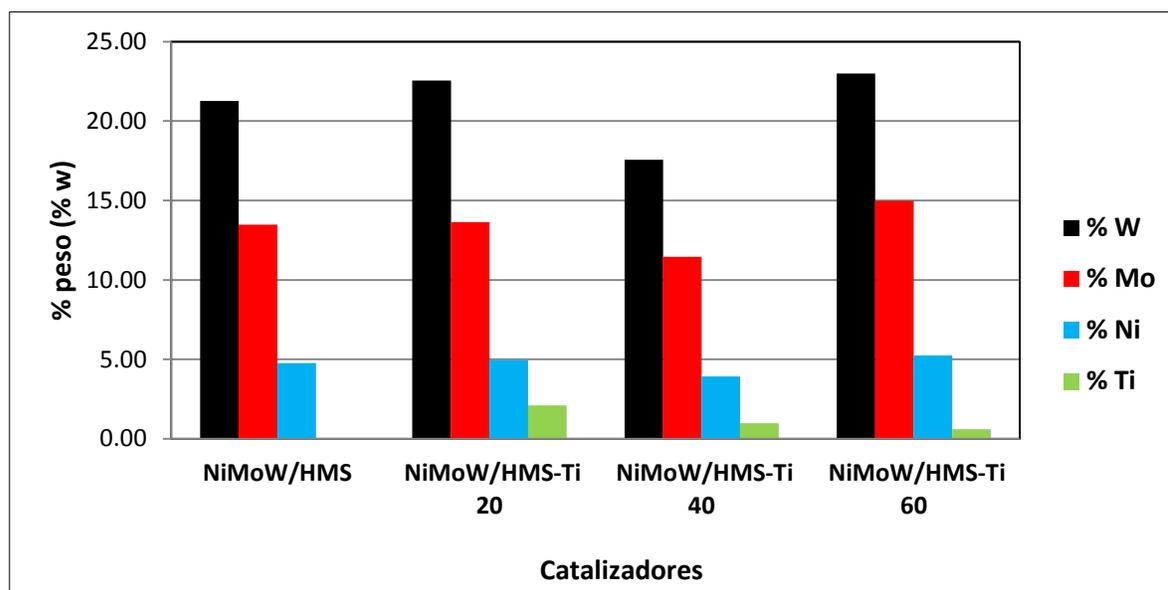


Figura 35. Distribución porcentual gráfica de los metales contenidos en los diferentes catalizadores.

De acuerdo al resultado cuantitativo y gráfico anterior se corrobora que las cantidades de metales contenidos en los diferentes catalizadores mantienen la relación propuesta a los cálculos realizados en las etapas de preparación del soporte (puro y modificado con titanio), e impregnación con las sales metálicas, previamente ya establecidas las condiciones de relación molar ($\text{Si/Ti} = 0, 20, 40$ y 60), porcentaje de carga metálica ($35\% \text{ w}$) y relación atómica ($[\text{Ni}/(\text{Mo} + \text{W})] = 0.3$) respectivamente.

De igual forma se observa una pequeña discrepancia del contenido metálico entre los catalizadores, especialmente en el NiMoW/HMS-Ti 40, la cual puede deberse a pérdidas ocasionadas por el propio proceso de síntesis.

7.1.5 .Desorción con amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

El efecto de la modificación con titanio del soporte HMS ($\text{Si/Ti} = 20, 40, 60$) sobre la acidez fue determinado por TPD de NH₃. La Figura 36, compara los perfiles de TPD de NH₃ de los precursores catalíticos. La acidez de los catalizadores sulfurados no se estudia porque es bien sabido que la sulfuración conduce a la formación de grupos SH unidos a la superficie del soporte y esto puede enmascarar el efecto de los soportes modificados. La fuerza de los sitios ácidos puede determinarse por medio de la temperatura a la cual la molécula de amoníaco se desorbe. Basados en la temperatura de desorción, los sitios ácidos fueron clasificados como: débiles ($100\text{-}250^\circ\text{C}$), medios ($250\text{-}400^\circ\text{C}$) o fuertes ($T > 400^\circ\text{C}$). Todos los catalizadores muestran sitios ácidos débiles, medios y fuertes. Los primeros dos picos se atribuyen a sitios ácidos de Brønsted débiles ($T_{\text{max}} \approx 200^\circ\text{C}$) y moderados ($T_{\text{max}} \approx 300^\circ\text{C}$), respectivamente. De igual manera se puede observar una mayor cantidad de sitios ácidos débiles de acuerdo al perfil mostrado en la fig. 36 para los catalizadores NiMoW/HMS-Ti puro, 20 y 60.

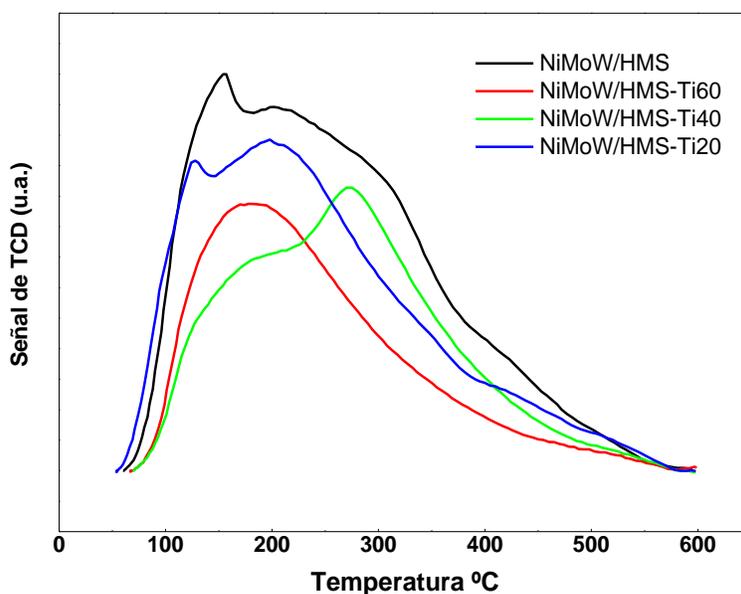


Figura 36. Grafica de los resultados de acidez del análisis por TPD de NH_3 .

7.1.6 Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR- H_2)

Los perfiles por TPR de los precursores en su forma de óxidos se muestran en la Figura 37. Estos perfiles en los catalizadores de NiMoW/HMS-Ti = pura y 60 así como en los catalizadores NiMoW/HMS-Ti = 20 y 40, muestran un pico estrecho en 462°C y 488°C , respectivamente. Este pico estrecho podría atribuirse a la formación de especies de Mo (W) que interactúan con Ni, así como a especies de óxido de níquel, las cuales son más fácilmente de reducir en comparación de las especies de Mo(W)O_3 .

Para todos los catalizadores, se muestra un consumo de hidrógeno en la región de $500\text{--}900^\circ\text{C}$ la cual contiene picos probables que pertenecen a una reducción en dos pasos para las especies Mo(W)O_3 interactuando fuertemente con el soporte (Nava et. al., 2007). Contrariamente a los catalizadores NiMoW/HMS-Ti pura y 60, en los resultados por TPR se observa una mayor interacción entre especies de Mo(W) y Ni en la superficie de las muestras NiMoW/HMS-Ti 20 así como de la NiMoW/HMS-Ti 40.

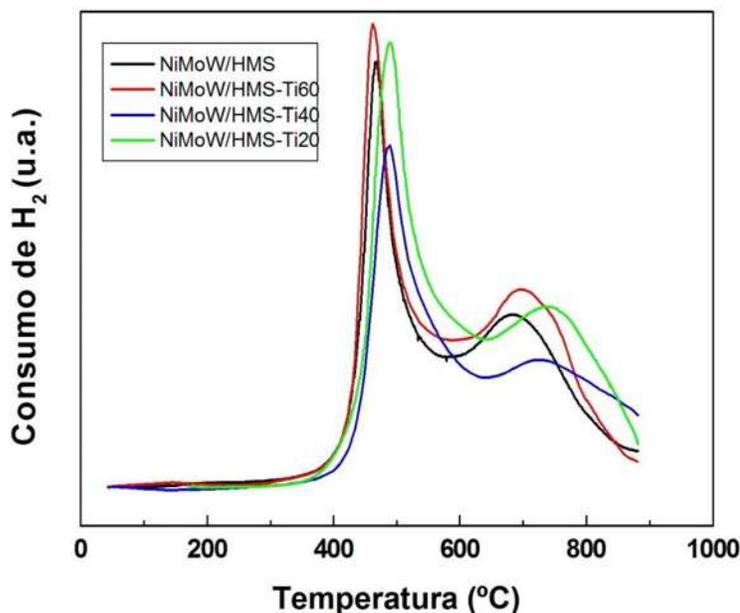


Figura 37. Grafica de los resultados de reducción por TPR de H₂.

7. 2. Caracterización de los catalizadores en su estado de sulfuros

7.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Los catalizadores fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión, ya que los sulfuros de metales de transición son las fases activas para la reacción de HDS. Con relación a la morfología del soporte, en las imágenes de TEM, 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. Todos los catalizadores muestran las franjas típicas de cristales de MoS₂. La localización de las láminas de Mo(W)S₂ en los soportes HMS/Ti-HMS se muestra en la Figura 38. En general, se muestra un ligero incremento en la densidad de apilamiento de Mo(W)S₂ en los catalizadores soportados en HMS (Si/Ti = 40 y 60) que sus contrapartes soportados en HMS pura y HMS (Si/Ti = 20). Una mayor densidad de Mo(W)S₂ en los catalizadores podría afectar la actividad catalítica en la HDS de DBT. La distribución de la longitud del apilamiento y número de franjas se muestra en la Tabla 4, respectivamente. Los datos mostraron partículas más grandes que se forman en los catalizadores soportados en HMS (Si/Ti = 40 y 60) (Figura 38 c) y d)), finalmente, la distancia interplanar fue mayor en los catalizadores soportados en HMS (Si/Ti = 40 y 60) que

los catalizadores soportados en HMS pura y (Si/Ti = 20) de Mo(W)S₂ (0.65 y 0.61 nm vs. 0.71 y 0.84 nm).

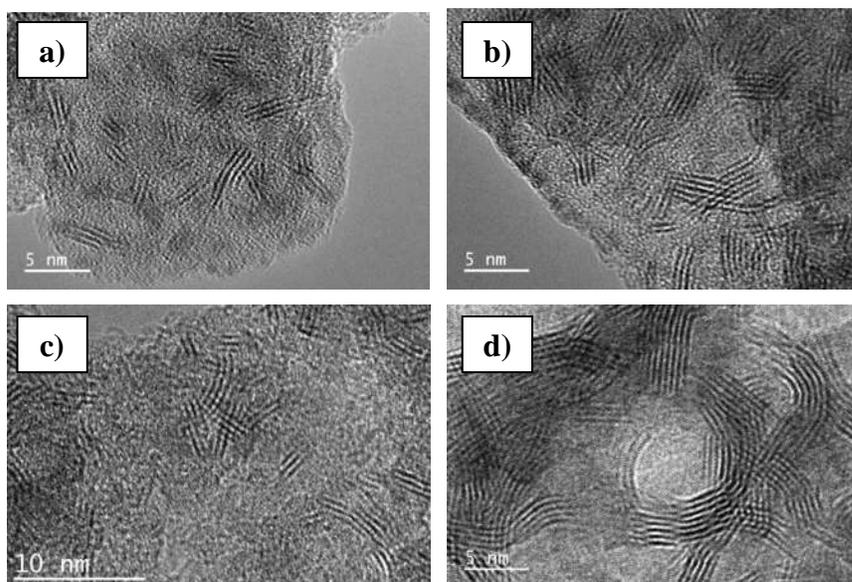


Figura 38. Imágenes por TEM de los catalizadores a) NiMoW/HMS-pura, b) NiMoW/HMS-Ti 20, c) NiMoW/HMS-Ti 40 y d) NiMoW/HMS-Ti 60.

Tabla 4. Resumen del tamaño de los cristales de MoS₂, en los diferentes catalizadores.

CATALIZADOR	Longitud de Planos (nm)					
	Longitud de Capas	5	5.4	4.4	5.1	5.2
HMS pura	Altura de Apilamiento	2.1	1.7	1.5	1.6	1.9
	Longitud de Capas	4.6	4.9	4.9	4.4	5.7
HMS Si/Ti = 20	Altura de Apilamiento	2	1.8	1.7	1.6	2.1
	Longitud de Capas	5.8	4.9	5.7	3.8	4.8
HMS Si/Ti = 40	Altura de Apilamiento	2	1.7	2.6	1.1	2
	Longitud de Capas	8.7	8.9	7.8	6	5.8
HMS Si/Ti = 60	Altura de Apilamiento	4	3.4	2.7	2.2	2.2

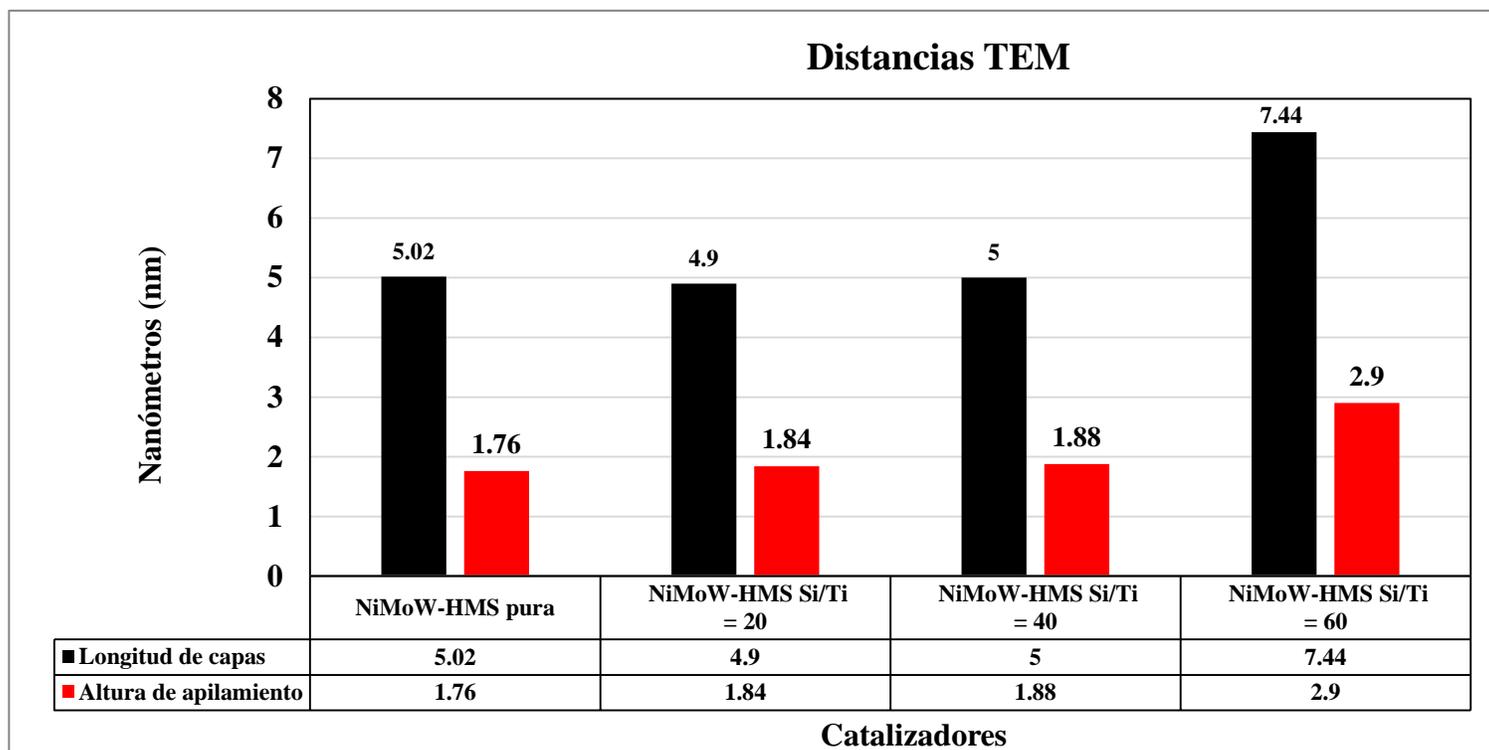


Figura 39. Promedio del tamaño de cristales en el análisis TEM.

7.3. Caracterización después de la reacción de DBT

7.3.1. Cuantificación de coque mediante TGA/TPO

La cantidad de coque depositado en los catalizadores utilizados en la reacción de HDS fue determinado mediante análisis termogravimétrico (TGA), midiendo la diferencia en peso durante la oxidación a temperatura programada (TPO). La cantidad de coque presente en el catalizador fue calculada mediante la diferencia en peso inicial y final de la muestra posterior al pretratamiento.

La pérdida de peso correspondiente al rango de temperatura entre 30-300° C se atribuye a la desorción de los reactivos/productos adsorbidos en los poros de los catalizadores (Barman et. al., 1997). La segunda pérdida de peso aproximadamente a 400° C se puede asignar a la pérdida de átomos de azufre de especies de oxo-sulfuros mientras que la tercera pérdida de peso (500° C) es característica de la descomposición de especies de sulfuros metálicos y de la oxidación de coque (Soares et. al., 1997).

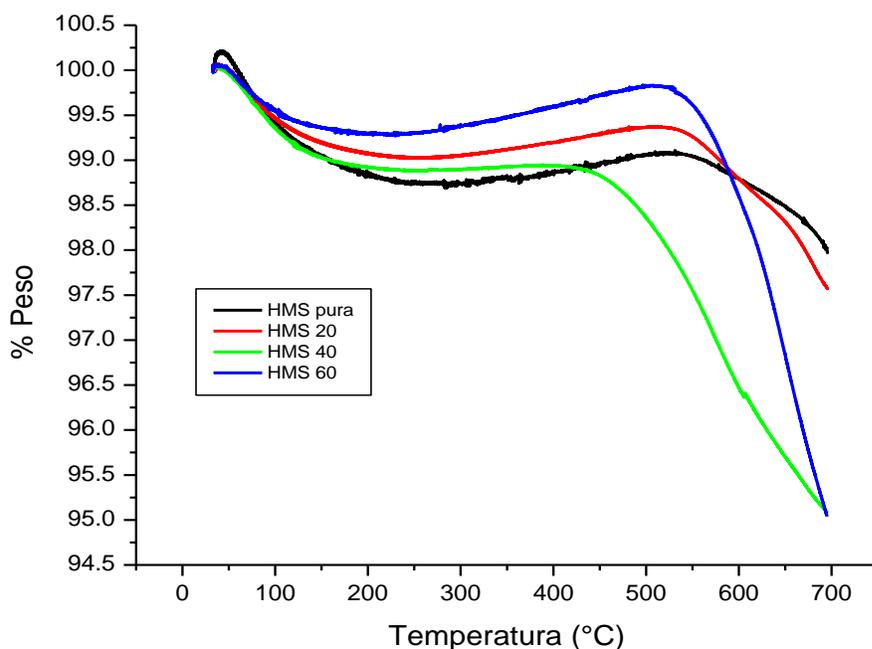


Figura 40. Termograma de los catalizadores usados en la reacción de HDS de DBT.

Se observa la siguiente tendencia respecto a la cantidad de coque presente en los catalizadores: NiMoW/HMS-Ti 60 > NiMoW/HMS-Ti 40 > NiMoW/HMS-Ti 20 > NiMoW/HMS pura. En el caso de los catalizadores soportados en HMS (Si/Ti = 40) y con una ligera cantidad de titanio (Si/Ti = 60) se cuantificaron las mayores cantidades de coque (3.3 y 4.8 %, respectivamente).

En estudios previos se ha observado que mayor acidez contribuye a un incremento en la formación de coque. Sin embargo, en el presente trabajo no se observa relación directa entre acidez y la cantidad de coque. Dimon et. al., (1993) mencionan que el coque sigue un “proceso selectivo de forma”, por tal razón, la diferencia en diámetros de poro podría influir en la deposición de coque. A este respecto, los materiales con un mayor diámetro de poro (NiMoW/HMS-Si/Ti = 20 y 60) (4.1 y 4.2 nm respectivamente) presentan una menor cantidad de coque a excepción del catalizador con relación Si/Ti = 60 con respecto a la observada en los catalizadores NiMoW/HMS y NiMo/HMS-Si/Ti = 40, en los cuales el diámetro de poro es menor (3.4 nm y 3.2 respectivamente) a excepción del catalizador con relación Si/Ti = 40 (Dimon et. al., 1993).

De igual forma se observa una relación entre la cantidad de coque y la actividad catalítica registrada para todos los catalizadores, siendo el catalizador con menor cantidad de titanio (Si/Ti = 60) el mayormente activo y a su vez el que presenta la mayor cantidad de coque.

Tabla 5. Porcentaje de peso perdido en el análisis TGA, de los catalizadores usados.

PERDIDA DE PESO EN EL ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (%)		
<i>CATALIZADOR</i>	400°C < T < 500°C	T > 500°C
HMS pura	5.3	1.1
HMS-Ti 20	4.1	1.8
HMS-Ti 40	3.9	3.3
HMS-Ti 60	3.1	4.8

7.4. Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT)

La actividad catalítica y el por ciento (%) de conversión de DBT se presentan en las Tablas 6 y 7. Los productos obtenidos después de la conversión del DBT, son el bifenil (BF) como producto de la ruta de desulfuración directa (DSD), mientras que los productos biciclohexilo (BCH) y ciclohexilbenceno (CHB) son los productos resultantes de la ruta de hidrogenación (HID). Puesto que estas trayectorias son paralelas, la selectividad de los catalizadores se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$Selectividad = \frac{(BCH) + (CHB)}{(BF)} \quad (13)$$

Respecto a la actividad catalítica, los materiales evaluados mostraron un buen desempeño y alta actividad en la reacción de HDS de DBT a excepción del catalizador soportado en HMS-Ti = 40, puesto que los valores de conversión de los otros tres catalizadores (NiMoW/HMS-Ti = pura, 20 y 60) de DBT fueron de 84-100%. Se observó la siguiente tendencia respecto a la velocidad global de reacción: NiMoW/HMS-Ti = 60 > NiMoW/HMS-Ti = 20 > NiMoW/HMS pura > NiMoW/HMS-Ti = 40. En general, se observa que la incorporación de titanio al material

HMS no disminuye la actividad catalítica en un sistema trimetálico de Ni, Mo y W. Por otro lado, la adición de una cantidad moderada de titanio ($\text{Si/Ti} = 40$) disminuye el desempeño en la reacción de HDS de DBT comparado con el mostrado por los catalizadores NiMoW/Ti(60)-HMS y NiMoW/Ti(20)-HMS. Este comportamiento podría estar relacionado con la cantidad de sitios de acidez total presentes en el soporte. Lo anterior puesto que se observa que los materiales con menor acidez presentan valores mayores de velocidad global en la reacción de HDS de DBT, excepto el catalizador NiMoW/Ti(40)-HMS.

La actividad catalítica se ve relacionada directamente con el diámetro de poro al presentar aumento en la conversión y velocidades globales de reacción con el incremento de los diámetros en los poros de los catalizadores (el efecto es correspondiente en todos los materiales). Por otro lado, respecto a la selectividad se observó una tendencia hacia la trayectoria de desulfurización directa (DSD): NiMoW/60-Ti-HMS > NiMoW/HMS > NiMo/40-Ti-HMS > NiMo/20-Ti-HMS. Este comportamiento podría estar relacionado con la estructura y morfología de los materiales sintetizados, ya que una tendencia muy similar se observa en la longitud de las capas del Mo(W)S_2 medido por TEM.

Tabla 6. Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores utilizados en la HDS de DBT.

Catalizador	% de Conversión	Velocidad Global $\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{s})^{-1}$
HMS NiMoW pura	84	58.7E-8
HMS NiMoW Si/Ti = 20	98	68.8E-8
HMS NiMoW Si/Ti = 40	44	19.6E-8
HMS NiMoW Si/Ti = 60	100	75.3E-8

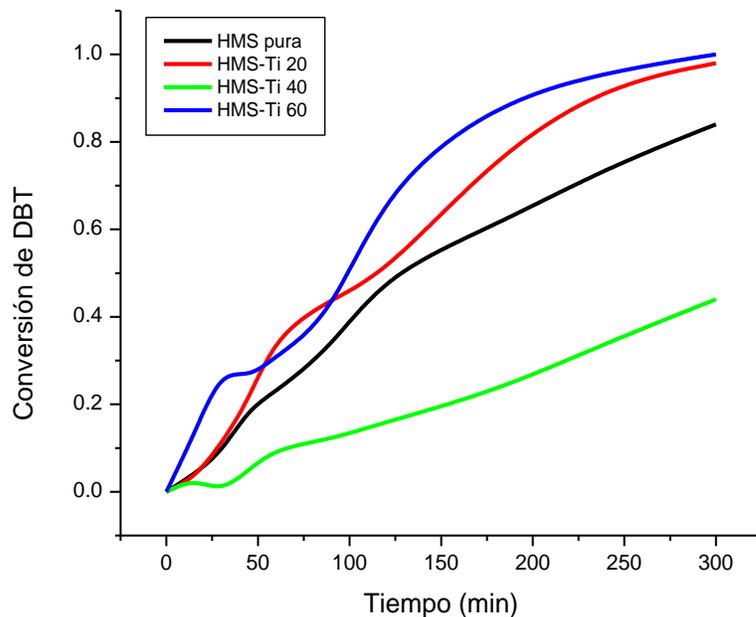


Figura 41. Conversión de DBT sobre los distintos catalizadores soportados en HMS Si/Ti = pura, 20, 40 y 60.

Tabla 7. Resultados cinéticos y rutas de reacción en los catalizadores utilizados en la HDS de DBT.

SELECTIVIDAD A 40% DE CONVERSION			
Catalizador	HID	DSD	HID/DSD
HMS NiMoW pura	26%	74%	0.35
HMS NiMoW Si/Ti = 20	36%	64%	0.56
HMS NiMoW Si/Ti = 40	30%	70%	0.43
HMS NiMoW Si/Ti = 60	15%	85%	0.18

VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La incorporación de titanio en el soporte HMS provoca cambios en las propiedades estructurales, texturales y fisicoquímicas de los catalizadores de NiMoW sintetizados mediante un método de impregnación. El titanio incorporado podría estar integrado dentro de la estructura de los materiales el cual se adjudica a lo observado en el estudio realizado por espectroscopía de reflectancia difusa del UV-vis (Tuel et. al., 2003).

Respecto a la estructura, se observó la presencia de fases pobremente cristalinas de MoNiO_4 , Mo(W)O_3 lo anterior debido al tipo de precursor usado además del método de síntesis. Se observa un efecto del titanio en la longitud de las capas de Mo(W)S_2 .

Los catalizadores presentan isotermas tipo IV características de materiales mesoporosos con poros tipo cuello de botella y con valores elevados de área superficial específica. De igual forma el diámetro de los poros en los materiales presenta una relación directa con la actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT el cual podría señalarse como un factor que influye en la catálisis heterogénea de dicha reacción.

La acidez total cuantificada mediante TPD de NH_3 podría estar relacionada con la actividad catalítica mostrada por el sistema investigado en este trabajo. Lo anterior puesto que se observa una tendencia entre acidez y la velocidad global en la reacción de HDS de DBT. La cantidad de sitios ácidos se ve influenciada por la cantidad de titanio presente en los catalizadores, siendo esto entonces, se determina que en ausencia de titanio y en materiales que presenten más cantidad de este metal en su estructura, la acidez total será mayor.

Los materiales con menor acidez presentan valores mayores de velocidad global en la reacción de HDS de DBT excluyendo al catalizador NiMoW/(40)Ti-HMS. Por otro lado cuando la acidez total es mayor se presentó un decremento en la actividad catalítica (NiMoW/(40)Ti-HMS y HMS pura).

El decremento en la actividad catalítica al aumentar la acidez total superficial no muestra relación con la susceptibilidad de los sitios ácidos para formar centros para la adsorción de coque.

8.1. Perspectivas y trabajo futuro

Profundizar en las propiedades catalíticas relacionadas con los sitios activos del material, investigar la dependencia de las propiedades catalíticas con relación a las fases formadas, es decir, hacer mayor caracterización con otras técnicas como: Espectroscopia foto electrónica de rayos-X (XPS) y espectroscopia Raman.

En trabajo futuro también se puede modificar a la fase activa, cambiando metales tales como Co ó Fe para probablemente generar catalizadores más activos en la reacción de HDS del DBT.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Bastianon Ricardo, 2008, Cálculo y Diseño de la Hélice Óptima para Turbinas Eólicas.
- A. Tuel, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J. Catal. 217(2003)343.
- Afanasiev, P., Cattenot, M., Geantet, C., Matsubayashi, N., Sato, K., Shimada, S. 2002. (Ni)W/ZrO₂ hydrotreating catalysts prepared in molten salts. Applied Catalysis A: General 237: 227-237.
- Alonso, G., Del Valle, M., Cruz, J., Petranovskii, V., Licea-Claverie, A., Fuentes, S. 1998. Preparation of MoS₂ catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammoniumthiomolybdates. Catalysis Today 43: 117-122.
- 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., and Chianelli, R.R. 2004. WS₂ catalysts from tetraalkylthiotungstate precursors and their concurrent in situ activation during HDS of DBT. Journal of Catalysis 221: 657-661.
- Alonso, G., Espino, J., Berhault, G., Álvarez, L., Rico, J. L. 2004-a. Activation of tetraalkylammoniumthiotungstates for the preparation of Ni promoted WS₂ catalysts. Applied Catalysis A: General 266: 29-40.
- Alonso, G., Siadati, M.H., Berhault, G., Aguilar, A., Fuentes, S., and Chianelli, R.R.2004-b. Synthesis of tetraalkylammoniumthiometalate precursors and their concurrent in situ activation during hydrodesulfurization of dibenzothiophene. Applied Catalysis A: General 263:109-117.
- Alonso, G., Chianelli, R. R., Fuentes, S. 2005. Molybdenum Sulfide/Carbide Catalysts. U.S. Patent No. 2005/0059545 A1.
- Altamirano, E., De los Reyes, J. A., Murrieta, F., Vrinat, M. 2005. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyl- dibenzothiophene: Gallium effect over NiMo/Al₂O₃sulfided catalysts. Journal of Catalysis 235: 403-412.
- Álvarez, L., Espino, J., Ornelas, C., Rico, J. L., Cortez, M.T., Berhault, G., Alonso, G. 2004. Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammoniumthiomolybdates. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 210:105-117.
- Amezcua, J.C., Lizama, L., Salcedo, C., Puente, I., Domínguez, J. M., Klimova, T. 2005. NiMo catalysts supported on titania-modified SBA-16 for 4,6-dimethyldibenzothiophene. Catalysis Today 107-108: 578-588.

- Andonova, S., Vladov, Ch., Kunev, V., Mitov, I., Tyuliev, G., Fierro, J.L.G., Damyanova, S., Petrov., S. 2006. Study of the effect of mechanical-chemical activation of CoMo/g-Al₂O₃ and NiMo/g-Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General* 298: 94-102.
- Aoki, K., Sherif El-Eskandaran, M., Sumiyama, K. and Susuki. K. 1998. "Cyclic Crystalline-Amorphous Transformations by Mechanical Alloying". Trans Tech Publications, Switzerland. *Material Science Forum* 269-272: 119-126.
- Atanasova, P., Halachev, T., Uchytíl, J., Kraus, M. 1988. Effect of phosphorus on the surface concentration of molybdenum and nickel in the oxide form of nickel-molybdenum/alumina catalysts and on their hydrodesulphurization activity. *Applied Catalysis A: General* 38: 235-240.
- Atanasova, P.; Tabakova, T.; Vladov, Ch.; Halachev, T.; Lopez Agudo, A. *Appl. Catal. A : Gen.*, 161 (1997) 105.
- B. Dimon, P. Cartraud, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal. A. Gen.* 101 (1993) 351.
- B.N. Barman, L. Skarlos, D.J. Kushner, *Energy & Fuels* 11 (1997) 593.
- Beck, J.S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. D., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. and Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992. 114: 10834-10843.
- Benjamin, J.S., 1992. Mechanical Alloying-History and Future Potential Novel Powder Processing. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. Vol 7, 155-168.
- Berhault, G., Cota Araiza, L., Duarte Moller, M., Mehta, A., and Chianelli, R.R. 2002. Modifications of unpromoted and cobalt-promoted MoS₂ during thermal treatment by dimethylsulfide. *Catalysis Letters* vol. 78, Nos. 1-4, 81-90.
- Breysse, M., Portefaix, J.L. and Vrinat, M. 1991. Support effects on hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 10: 489-565.
- Breysse, M., Djega-Mariadassou, G., Pessayre, S., Geantet, C., Vrinat, M., Pérot, G., Lemaire, M. 2003. Deep desulfurization: reaction, catalysts and technological challenges. *Catalysis Today* 84: 129-138.
- Brito, J.L., Severino, F., Ninoska Delgado, N., Laine, J. 1998. HDS activity of carbon-supported NiMo catalysts derived from thiomolybdate complexes. *Applied Catalysis A: General* 173: 193-199.
- Boone, W. P., and Ekerdt, J. G. 2000. Hydrodesulfurization Studies with a Single-Layer Molybdenum Disulfide Catalyst. *Journal of Catalysis* 193: 96-102.
- C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press, 1990.
- 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.

- Chang, R. 2003. *Cinética química. Química 7° Edición*. McGraw Hill. México p. 541, 968-969.
- Changlong, Y., Huiji, Z., Ruiyu, Z., Chenguang, L. 05. (Eds.) in: *Preparation and catalytic activity of bulk Ni-Mo-W catalyst for ultra clean fuels*. Abstracts of Papers, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March 13-17, 2005.
- Chianelli, R. R., Pecoraro, T. A. 1985. Carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts. U.S. Patent No. 4, 508, 847.
- Chianelli, R.R., Berhault, G., Raybaud, P., Kazstelan, S., Hafner, J., Toulhoat, H. 2002. Periodics trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle. *Applied Catalysis A: General* 227: 83-96.
- Chiola, V.; Ritsko, J. E. and Vanderpool, C. D. "Process for producing low-bulk density silica." Publication No. US 3556725 A published on 19-Jan-1971.
- Daage, M., and Chianelli, R.R. 1994. Structure-function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *Journal of Catalysis* 149: 414-427.
- Damyanova, S., Petrov, L., Centeno, M.A., Grange, P. 2002. Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on $ZrO_2-Al_2O_3$ and ZrO_2-SiO_2 carriers. *Applied Catalysis A: General* 224: 271-284.
- Damyanova, S., Petrov, L., Grange, P. 2003. XPS characterization of zirconium-promoted CoMo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General* 239: 241-252.
- Daniel C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, 1995.
- Delmon B. 1979. Proc. 3rd Int. Conference on Chemistry and uses of molybdenum, climax molybdenum compounds, 73.
- Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, F. James Holler, *Principios de Análisis Instrumental* 1990.
- Espino, J., Álvarez, L., Ornelas, C., Rico, J. L., Fuentes, S., Berhault, G., and Alonso, G. 2003. Comparative study of WS_2 and $Co(Ni)/WS_2$ HDS catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium thiotungstate. *Catalysis Letters* 90: 71-80.
- Favennec, J. P. 2005. Oil and natural gas supply for Europe. *Catalysis Today* 106: 2-9.
- Fierro, J.L.G., López Agudo, A., Esquivel, N., López Cordero, R. 1989. Effect of Phosphorus on Molybdenum-Based Hydrotreating Catalysts: II. Hydrodesulphurization Activity and Characterization of the Sulphided State of P-Mo/ Al_2O_3 Systems. *Applied Catalysis A: General* 48:353-363.
- Flego, C., Parker O. 1999. Characterization of g-Alumina and borated alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* 185: 137-152.
- Fujikawa, T., Kimura, H., Kiriyama K., Hagiwara, K. 2006. Development of Ultra-deep HDS

- catalysts for production of clean diesel fuels. *Catalysis Today* 111: 188-193.
- Furimsky, E., Massoth, F.E. 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today* 52: 381-495.
 - Furimsky, E. 2003. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General* 240: 1-28. Glasson, C.
 - Gosselink, J.W. 1998. Sulfide Catalysts in refineries. *CatTech* 4: 127-144.
 - Grange, P., Vanhaeren, X. 1997. Hydrotreating catalysts an old story with new challenges. *Catalysis Today* 36: 375-391.
 - Grzechowiak, J. R., Wereszczako-Zielinska, I., Rynkowski, J., Ziólek, M. 2003. Hydrodesulphurisation catalysts supported on alumina-titania. *Applied Catalysis A: General* 250: 95-103.
 - 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., 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., 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, 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.
- J.G. Graselli, B.J. Bulkin, *Analytical Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, 1991, p. 352.
- 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.
- Kouzu, M., Kuriki, Y., Hamdy, F., Sakanishi, K., Sugimoto, Y., Saito, I. 2004. Catalytic potential of carbon-supported NiMo-sulfide for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel fuel. *Applied Catalysis A: General* 265: 61-67.
- Kunisada, N., Choi, K.H., Korai, Y., Mochida, I., Nakano, K. 2004. Novel Zeolite based support for NiMo sulfide in deep HDS of gas oil. *Applied Catalysis A: General* 269: 43-51.
- Lee, J.S., Oyama, T., Boudart, M. 1987. Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders. *Journal of Catalysis* 106: 125-133.
- Lee, D. K., Lee, H. T., Lee, I. C., Park, S. K., Bae, S. Y., Kim, C. H., Woo, S. I. 1996. W-Incorporated $\text{CoMo/g-Al}_2\text{O}_3$ Hydrodesulfurization Catalyst. II. Characterization. *Journal of Catalysis* 159: 219-229.
- 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.
- Levenspiel, O. 1998. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Ed. Reverté. 7^a reimpresión, p. 505-507.
- Lewis, J.M., Kydd, R.A., Boorman, P.M. 1989. A study of fluorided $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ catalysts in cumene conversion and thiophene HDS reactions. *Journal of Catalysis* 120: 413-420.
- Liang, K.S., and Chianelli, R.R. 1986. Structure of poorly crystalline MoS_2 a modeling study. *Journal of Non-Crystalline Solids* 79: 251-273.
- Livage, J. 1998. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. *Catalysis Today* 41: 3-19.
- López Cordero, R., López Agudo, A. 2000. Effect of water extraction on the surface properties of $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* 202: 23-25.
- 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.

- Massoth, F.E., Murali Dahr, G., Shabtai, J. 1984. Catalytic functionalities of supported sulfides: I. Effect of support on Mo dispersion. *Journal of Catalysis* 85: 53-62.
- 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., Lemberton, 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.
- Minato, Y., Aoki, K., Shirai, M., Arai, M. 2001. Cobalt based catalysts prepared by a sol-gel method for thiophene hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General* 209: 79-81.
- Mizutani, H., Godo, H., Ohsaki, T., Kato, Y., Fujikawa, T., Saih, Y., Funamoto, T., Segawa, K. 2005. Inhibition effect of nitrogen compounds on CoMoP/Al₂O₃ catalysts with alkali or zeolite added in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6 dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 295:193-200.
- Nava, H., Ornelas, C., Aguilar, A., Berhault, G., Fuentes, S., Alonso, G. 2003. Cobalt-molybdenum sulfide catalysts prepared by in situ activation of bimetallic (Co-Mo) alkylthiomolybdates. *Catalysis Letters* 86 : 257-265.
- Nava, H., Pedraza, F., and Alonso, 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.
- Okamoto, Y., Ochiai, K., Kawano, M., Kobayashi, K., Kubota, T. 2002. Effect of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts. *Applied Catalysis A: General* 226: 115-127.
- Okamoto, Y., Ochiai, K., Kawano, M. and Kubota, T. 2004. Evaluation of the maximum potential activity of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis* 222: 143-151.
- Olivas, A., Avalos, M., Fuentes, S. 2000. Evolution of crystalline phases in nickel-tungsten sulfide catalysts. *Materials Letters* 43: 1-5.
- Olivas, A., Verduzco, R., Alonso, G., and Fuentes, S. 05. Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS. Abstracts of Papers, 230th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, Aug. 28-Sept. 1, 2005.
- 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.
- Pawelec, B., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., Greenwood, A., Vasudevan, P.T. 2001. Carbon-supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General* 206: 295-307.

- Pecoraro, T.A., and Chianelli, R. R. 1981. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis* 67: 430-445.
- Pedraza, F., Fuentes, S. 2000. NiMo and Ni-W sulfide catalysts prepared by decomposition of binary thiometallates. *Catalysis Letters* 65: 107-113.
- 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.
- Plantenga, F. L., Cerfontain, R., Eijsbouts, S., Van Houtert, F., Riley K., Soled, S., Miseo, S., Anderson, G., Fujita, K. 2001. “NEBULA”: A HYDROPROCESSING CATALYSTS WITH BREAKTHROUGH ACTIVITY. AkzoNobel Catalysts, Exxon Mobil, Nippon Ketjen Co. 1-15.
- Pophal, C., Kameda, F., Hoshino, K., Yoshinaka, S., Segawa, K. 1997. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported sulfided molybdenum catalyst. *Catalysis Today* 39: 21-32.
- Qian, W., Ishihara, A., Wang, G., Tsuzuki, T., Godo, M., Kabe, T. 1997. Elucidation of Behavior of Sulfur on Sulfided Co-Mo/ Al_2O_3 Using a ^{35}S Radioisotope Pulse Tracer Method. *Journal of Catalysis* 170: 286-294.
- R.W. Soares, V.J.Menezes, M.V.A. Fonseca, J. Dweck, J. *Thermal Anal.* 49 (1997) 657.
- R. Nava, J. Morales, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 321 (2007) 58–70.
- Ramanathan, K., and Weller, S. 1985. Characterization of tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* 95: 249-259.
- Rana, M.S., Maity, S.K., Ancheyta, J., Murhali Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R. 2003. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ supported hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities. *Applied Catalysis A: General* 253: 165-176.
- Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P., Maity, S.K. 2004. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hidrosulfurization of Maya crude. *Catalysis Today* 98: 151-160.
- Rana, M.S., Ancheyta, J., Maity, S.K., Rayo, P. 2005. Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts: An effect of TiO_2 incorporation in Al_2O_3 . *Catalysis Today* 109: 61-68.
- Reyes Rojas, A. 2005. Notas de Difracción de rayos X. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, Chih., México.
- Rivera-Muñoz, E., Alonso G., Siadati, M.H., Chianelli, R.R. 2004. Silica gelsupported, metal promoted MoS_2 catalysts for HDS reactions. *Catalysis Letters* Vol. 94, Nos. 3-4, 199-204.
- Sakashita, Y., Araki, Y., Shimada, H. 2001. Effects of surface orientation of alumina supports on

- the catalytic functionality of molybdenum sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General* 215: 101-110.
- Sarbak, Z. 1997. Acidity, cumene conversion and thiophene hydrodesulfurization over alumina and surface modified aluminas. *Applied Catalysis A: General* 159: 147-157.
 - Sarbak, Z. 2001. NiMo catalysts supported on anion modified zeolites type Y-structural properties and HDS activity. *Applied Catalysis A: General* 216: 9-12.
 - 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.
 - Shimada, H., 2003. Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance. *Catalysis Today* 86:17-29.
 - Soled, S. L., Miseo, S., Krikak, R., Vroman, H., Ho T. H., Riley K. L. 2001. Nickel Molybdtungstate hydrotreating catalysts. US Patent No. 6, 299, 760 B1.
 - Song, C., Reddy, K.M. 1999. Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co-Mo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels. *Applied Catalysis A: General* 176: 1-10.
 - Sonnemans, J.W.M., Gerritsen, L.A., Inoue, Y. 1998. Mid-distillate: Quality and Quantity Problem. Akzo Nobel Catalysts Symposium.
 - 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.
 - Sotiropoulou, D., Yiokari, C., Vayenas, C. G., Ladas, S. 1999. An X-ray photoelectron spectroscopy study of zirconia-supported Mo and Ni-Mo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General* 183: 15-22.
 - 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.
 - Suvanto, M., Rätty, J., Pakkanen, T.A. 1999. Catalytic activity of carbonyl precursor based W/Al₂O₃ and CoW/Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization of thiophene. *Applied Catalysis A: General* 181: 189-199.
 - Takatsuka, T., Inoue, S., Wada. Y. 1997. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil. *Catalysis Today* 39: 69-75.
 - Thomazeau, C., Geantet, C., Lacroix, M., Danot, M. and Harle, V. 2005. EXAFS

Characterization of New Active Phases for Catalytic Hydrotreatment: Two Cations Disulfide Layers in the $\text{Mo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{S}_2$ Lamellar Solution. *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*. Vol. 60, No. 5, p. 781-790.

- 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.
- Topsøe, H., Hinneman, B., Nørskov, J.K., Lauritsen, J. V., Besenbacher, F., Hansen, P. L., Hytoft, G., Egeberg, R. G., Knudsen, K. G. 2005. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 107-108: 12-22.
- Tsyganenko, A.A., Can, F., Travert, A., Maugé, F. 2004. FTIR study of unsupported molybdenum sulfide-in situ synthesis and surface properties characterization. *Applied Catalysis A: General* 268: 189-197.
- Vakros, J., Kordulis, C. 2001. On the synergy between tungsten and molybdenum in the W-incorporated $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General* 217: 287-293.
- Venezia, A.M., La Parola, V., Deganello, G., Cauzzi, D., Leonardi, G., Predieri, G. 2002. Influence of the preparation method on the thiophene HDS activity of silica supported CoMo catalysts. *Applied Catalysis A: General* 229: 261-271.
- Voorhoeve, R. J. H. 1971. Electron spin resonance study of active centers in nickel tungsten sulfide hydrogenation catalysts. *Journal of Catalysis* 23: 236-242.
- Vradman, L., Landau, M.V., Herskowitz, M., Ezersky, V., Talianker, M., Nikitenko, S., Koltypin, Y., and Gedanken, A. 2003. High loading of short WS_2 slabs inside SBA-15: promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation. *Journal of Catalysis* 213: 163-175.
- Vrinat, M.L. 1983. The kinetics of the hydrodesulfurization process-a review. *Applied Catalysis A*: 6:137-158.
- Vrinat, M., Breysse, M., Geantet, C., Ramírez, J., Massoth, F. E. 1994. Effect of the MoS_2 morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts. *Catalysis Letters* 26 : 25-35.
- Wei, Z.B., Yan, W., Zhang, H., Ren, T., Xin, Q., Li, Z. 1998. Hydrodesulfurization activity of $\text{NiMo}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 167: 39-48.
- Weisser, O., and Landa, S. 1973. *Sulfide Catalysis: Their properties and Applications*. Pergamon Press, New York, p. 506.

- Whitehurst, D. D., Isoda, T., Mochida, I. 1998. Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of aromatic compounds. *Advances in Catalysis*. Academic Press Vol. 42 p. 345.
- Wilkinson, K., Merchán, M.D., Vasudevan, P.T. 1997. Characterization of Supported Tungsten Sulfide Catalysts ex Ammonium Tetrathiotungstate. *Journal of Catalysis* 171: 325-328.
- Yanagisawa, Tsuneo; Shimizu, Toshio; Kuroda, Kazuyuki; Kato, Chuzo (1990). "The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 63 (4): 988.
- Zdrazil, M. 1988. Recent advances in catalysis over sulphides. *Catalysis Today* 3: 269-365.
- Zhang, W., Pauly T.R., Pinnavaia, T.J., *Chem. Mater.* 9 (1997) 2491.
- Zhang, Y.J., Qin, X., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A. 1999. Simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and hydrogenation of Cyclohexene over dimolybdenum nitride catalysts. *Applied Catalysis A: General* 180: 237-245.

ANEXOS

En este apartado se incluyen los cálculos realizados para obtener las determinaciones másicas entre otras particularidades de los compuestos y sales a usar en los distintos pasos realizados durante la elaboración de los soportes y la impregnación de las sales metálicas.

- **Cálculos del isopropóxido de titanio (TiIPO)**

Para:

$$\text{Si/Ti} = 60 \quad \longrightarrow \quad \text{Ti} = \text{Si}/60 = 0.1001/60 = \text{Ti} = 1.668 \times 10^{-3} \text{ mol de TiIPO.}$$

$$1.668 \times 10^{-3} \text{ mol de TiIPO} \left(\frac{284.22 \text{ g.de TiIPO}}{1 \text{ mol TiIPO}} \right) \left(\frac{1}{0.97} \right) \left(\frac{1}{0.96} \right) = 0.5091 \text{ ml de TiIPO}$$


 Porcentaje de pureza

$$\text{Si/Ti} = 40 \quad \longrightarrow \quad \text{Ti} = \text{Si}/40 = 0.1001/40 = \text{Ti} = 2.502 \times 10^{-3} \text{ mol de TiIPO.}$$

$$2.502 \times 10^{-3} \text{ mol de TiIPO} \left(\frac{284.22 \text{ g.de TiIPO}}{1 \text{ mol TiIPO}} \right) \left(\frac{1}{0.97} \right) \left(\frac{1}{0.96} \right) = 0.7636 \text{ ml de TiIPO}$$


 Densidad

$$\text{Si/Ti} = 20 \quad \longrightarrow \quad \text{Ti} = \text{Si}/20 = 0.1001/20 = \text{Ti} = 5.005 \times 10^{-3} \text{ mol de TiIPO.}$$

$$5.005 \times 10^{-3} \text{ mol de TiIPO} \left(\frac{284.22 \text{ g.de TiIPO}}{1 \text{ mol TiIPO}} \right) \left(\frac{1}{0.97} \right) \left(\frac{1}{0.96} \right) = 1.5276 \text{ ml de TiIPO}$$

- **Cálculos de las Sales Metálicas**

Cálculos para las sales de Níquel, Molibdeno y Tungsteno (NiMoW).

$$\text{Relación Ni} / (\text{Mo} + \text{W}) = 0.3$$

Tomando como base cálculos para NiMoW / Ti-HMS.

Cálculos para el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\text{Moles de Ni} = 4.26 \times 10^{-3}$$

$$4.26 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni} \left(\frac{1 \text{ mol de NiO}}{1 \text{ mol de Ni}} \right) \left(\frac{74.6928 \text{ g NiO}}{1 \text{ mol de NiO}} \right) = 0.3182 \text{ g de NiO}$$

$$0.3182 \text{ g de NiO} \left(\frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.6928 \text{ g de NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de NiO}} \right) \left(\frac{290.8 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{1}{0.994} \right) =$$

$$1.2463 \text{ g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Porcentaje de pureza

$$\text{Ni} = 58.6934$$

$$\text{N} = 14.0067 \times 2 = 28.0134$$

$$\text{O} = 15.9994 \times 6 = 95.9964 + 95.9964$$

$$\text{H} = 1.00794 \times 12 = \underline{12.09528}$$

$$290.7948$$

- Siguiendo este mismo procedimiento para el Heptamolibdato de amonio y para el metatungstato de amonio tenemos que:

- **Síntesis de soportes HMS**

En la preparación de los soportes se siguió la misma relación molar descrita en la bibliografía (Zhang et al., 1997).

1 mol TEOS: 0.25 mol DDA: 10 mol Etanol: 130 mol H₂O: 1.125 mol MES

En el siguiente cuadro se presentan las propiedades de los reactivos, así como las cantidades utilizadas de cada uno de ellos, para la preparación de aproximadamente 6 g de soporte HMS seco y calcinado.

Tabla 8. Características de los materiales utilizados en la síntesis de los soportes HMS.

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Pureza (%)	Volumen necesario (mL)
Tetraetilortosilicato	208.33	0.934	99	22.8
Dodecilamina	185.36	0.806	98	5.9
Etanol	46.07	0.790	100	58.4
Agua desmineralizada	18.01	0.999	100	234.2
Mesitileno	120.20	0.864	97	16.1

- **Modificación del soporte HMS con Titanio**

La modificación del soporte HMS se realizó con la utilización de Isopropóxido de Titanio (C₁₂H₂₈O₄Ti) con las siguientes características:

Tabla 9. Características del compuesto elegido para modificar los soportes HMS.

Isopropóxido de Titanio	
Peso molecular	284.22 g/mol
Pureza	97 %

El material de sílice mesoporoso HMS que contiene titanio (Ti/HMS) también se sintetizó utilizando el mismo procedimiento que para el material de HMS, pero en esta ocasión vertiendo la cantidad apropiada de isopropóxido de titanio (TiIPO, 97 %, Aldrich) en el TEOS con el propósito de obtener muestras con una relación molar de Si/Ti de 20,40 y 60 (Zhang et al., 1997).

Las relaciones molares de los reactivos utilizados son:

1 mol TEOS: X mol TiIPO: 0.25 mol DDA: 10 mol Etanol: 130 mol H₂O: 1.125 mol MES.

Tabla 10. Cantidad necesaria de Isopropóxido de Titanio necesaria para modificar los diferentes soportes HMS.

Relación Si/Ti	X (mol TiIPO)	Cantidad necesaria (ml)
20	0.005	1.5276
40	0.0025	0.7636
60	0.00166	0.5091