



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**MCIAM**  
Maestría en Ciencias  
en Ingeniería Ambiental  
UMSNH

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS  
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

***“Remoción de azufre en la HDS de DBT mediante catalizadores de  
NiMoW soportados en SBA-15 pura y modificada con Ti”***

para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Presenta:

***SILVIA YOLANDA GÓMEZ OROZCO***

Ingeniera Bioquímica

---

Director de Tesis:

***Doctor en Ciencias de los Materiales Rafael Huirache Acuña***

Co-Director de Tesis:

***Dr. Gabriel Alonso Núñez***

***Morelia, Michoacán, Octubre del 2014***



## AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios, por darme la paciencia, la fortaleza y la confianza para seguir mi camino y lograr concluir con éxito mis estudios, a él que nunca me ha dejado solo a pesar de los altibajos a los que nos enfrentamos en algunos momentos en nuestra vida.

A mis padres, hermanas y hermano que lo son todo en mi vida, 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 mi novio Rodrigo Carranza que con su amor incondicional siempre me dio su apoyo, fortaleciéndome con palabras de aliento y apoyándome en todo momento, dándome todos mis momentos de felicidad dentro de los momentos de estrés que pase a lo largo de este camino.

A mis amigos Olimpia, Irving, Jorge y Viry que siempre han estado apoyándome, que juntos hemos pasado momentos de estrés, estudio, alegrías y nostalgia, que siempre hemos estado apoyándonos en todo y que fueron mi motor durante toda la maestría, brindándome su tiempo y compañía incondicional.

A mis asesores, el Dr. Rafael Huirache y el Dr. Gabriel Alonso, por darme la oportunidad de trabajar con ellos en un proyecto de investigación importante, que me dieron las bases para aprender y que creyeron en mí y me apoyaron incondicionalmente.

A los Doctores Bárbara Teresa Pawelec García y José Luis Fierro, por sus aportaciones en el análisis y desarrollo de este proyecto, que con su valiosa ayuda fue posible 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.

Por su gran apoyo, ¡GRACIAS!



## RESUMEN

### *“Remoción de azufre en la HDS de DBT mediante catalizadores de NiMoW soportados en SBA-15 pura y modificada con Ti”*

Por

IBQ. Silvia Yolanda Gómez Orozco

Octubre 2014

Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental

El petróleo y los combustibles fósiles constituyen más del 70% de las fuentes de energía primaria, hecho que involucra apreciables problemas de contaminación. Uno de ellos es la producción de emisiones sulfurosas a la atmósfera, ya que el petróleo tiene una fracción relativamente pesada que contiene una gran cantidad de compuestos azufrados y nitrogenados, los cuales durante el proceso de combustión, emiten a la atmósfera dióxido de azufre y diversos óxidos de nitrógeno, contribuyendo a la contaminación del aire y a la producción de la lluvia ácida. La hidrodesulfuración profunda (HDS) de los combustibles derivados del petróleo ha atraído mucha atención en los últimos años debido a los requisitos ambientales cada vez más exigentes en la eliminación de azufre. Hoy en día, los combustibles de transporte con contenido de azufre ultra bajo (menos de 10-15 ppm) son usados en muchos países de todo el mundo.

Para producir estos combustibles se han desarrollado nuevos catalizadores de HDS más activos que los tradicionales basados en Mo (W) como fase activa promovida por Ni o Co soportados en alúmina. Un nuevo sistema de sílice mesoporosa (SBA-15) ha atraído la atención de los investigadores por tener tamaño superficial elevado, tamaño de poro uniforme, elevado espesor de pared, y estabilidad térmica como ventajas. Con propósito de buscar nuevos catalizadores activos de HDS, este trabajo estudia el efecto del soporte SBA-15 modificado con Ti en reacciones de HDS de DBT usando catalizadores ternarios de NiMoW.



Los catalizadores calcinados y sulfurados fueron caracterizados por una variedad de técnicas (DRX,  $S_{BET}$ , TPR, TPD-NH<sub>3</sub>, DRS-UV-vis, Raman y HRTEM). Los catalizadores sulfurados se probaron en la HDS de (DBT) en un reactor batch. Reacción seleccionada ya que el DBT es un hidrocarburo típico presente en la fracción de petróleo, con contenido de azufre, la ausencia de cualquier limitación de la difusión para la molécula DBT a la entrada en la estructura porosa de la SBA -15 la hicieron la molécula ideal para llevar a cabo la reacción.

Se observó que la incorporación de Ti no disminuyó la actividad catalítica en las reacciones de HDS de DBT excepto para el catalizador Si/Ti = 40. La ruta principal en la HDS de DBT fue vía desulfuración directa (DDS) (selectividad). El catalizador CAT/ 60Ti-SBA-15 mostró la mayor actividad catalítica después de 5 horas de reacción.

**Palabras Clave:** Hidrodesulfuración profunda, SBA-15, DBT, Catalizador trimetálico NiMoW.

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-Dirigida por: Dr. Gabriel Alonso Nuñez



## ABSTRACT

The oil and fossil fuels constitute more than 70% of primary energy sources which involves significant pollution, one of them is the production of sulfur emissions to the atmosphere; since oil has a relatively heavy fraction containing sulfur and nitrogen compounds which during the combustion process produce sulfur dioxide and nitrogen oxides, which contribute to air pollution and the production of acid rain. Because of these; deep hydrodesulphurization (HDS) of petroleum-derived fuels has attracted much attention in recent years due to environmental requirements demanding significant improvement in sulfur elimination. Nowadays, transportation fuels with ultra low sulfur content (less than 10-15 ppm) are used in many countries all over the world.

To produce these fuels many efforts are aimed for developing novel HDS catalysts that are more active than the traditional ones based on a Mo(W) active phase promoted by Ni or Co and supported on alumina carriers. Recently, a mesoporous silica SBA-15 system has attracted attention of researchers because their elevated surface, uniform size of pore, large wall thickness porosity texture and thermal stability advantages. Based on this and with the propose of research for new active HDS catalysts, this work studies the effect of the support modification (SBA-15) with Ti by using a ternary system as active phase (Ni, Mo, W).

Calcined and sulfided catalysts have been characterized by variety of techniques (XRD,  $S_{BET}$ , TPR, TPD-NH<sub>3</sub>, DRS-UV-vis, micro-Raman spectroscopy and HRTEM). Sulfided catalysts were tested in the hydrodesulphurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) performed in a batch reactor. This reaction was selected for the catalyst screening because DBT is a typical sulfur-containing hydrocarbon present in the petroleum fraction of high-boiling oil or coal derived liquids and the absence of any diffusion limitation for DBT molecule to entry into the porous structure of the SBA-15 supported catalysts.

We observed that incorporation of Ti did not decrease the catalytic activity in the HDS of DBT reaction except for Si/Ti = 40 catalyst. The main route in the HDS of DBT reaction was the direct desulfurization (DDS) pathway (selectivity). The CAT/60Ti-SBA-15 catalyst showed highest catalytic activity after 5 h of the reaction.

**Keywords:** Deep hydrodesulphurization, SBA-15, DBT, Trimetallic NiMoW catalysts.



## ÍNDICE

Capítulo No.	TÍTULO	PÁG
	RESUMEN	I
	ABSTRACT	III
	ÍNDICE GENERAL	IV
	ÍNDICE DE FIGURAS	VII
	ÍNDICE DE TABLAS	IX
	ACRÓNIMOS	X
I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	MARCO TEÓRICO	4
2.1.	El petróleo	4
2.2.	El azufre y sus efectos en el medio ambiente	5
2.3.	Regulaciones ambientales	7
2.4.	Hidrotratamiento (HDT) del petróleo	9
2.5.	Proceso de hidrodesulfuración (HDS)	12
2.6.	Catalizadores	14
2.6.1.	Propiedades de los catalizadores	15
2.6.2.	Constituyentes de un catalizador	15
2.7.	Sulfuros de metales de transición (SMT)	15
2.8.	Estructura y comportamiento de los sulfuros de Mo y W	17
2.8.1.	Mecanismo de reacción de HDS en MoS <sub>2</sub> promovido	19
2.8.2.	Efecto sinérgico en la hidrodesulfuración	20
2.9.	Material mesoporoso SBA-15	23
2.10.	Proceso Claus	24
III.	ANTECEDENTES	26
IV.	JUSTIFICACIÓN	30
V.	HIPÓTESIS	30
VI.	OBJETIVOS	31



<b>6.1.</b>	<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>31</b>
<b>6.2.</b>	<b>OBJETIVOS ESPECIFICOS</b>	<b>31</b>
<b>VII.</b>	<b>METODOLOGÍA</b>	<b>32</b>
<b>7.1.</b>	Síntesis de soportes catalíticos SBA-15 pura	<b>32</b>
<b>7.2.</b>	Síntesis de soportes catalíticos SBA-15 modificados con Ti <i>in situ</i>	<b>32</b>
<b>7.3.</b>	Síntesis de catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15	<b>33</b>
<b>7.4.</b>	Activación de los catalizadores	<b>37</b>
<b>7.5.</b>	Caracterización de catalizadores	<b>37</b>
<b>7.5.1.</b>	Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> (BET)	<b>38</b>
<b>7.5.2.</b>	Difracción de Rayos X (XRD)	<b>38</b>
<b>7.5.3.</b>	Desorción a Temperatura Programada (TPD) de NH <sub>3</sub>	<b>38</b>
<b>7.5.4.</b>	Reducción a Temperatura Programada (TPR)	<b>39</b>
<b>7.5.5.</b>	Espectroscopia de Reflectancia Difusa en el rango UV-vis (DRS UV-vis)	<b>39</b>
<b>7.5.6.</b>	Espectroscopia Raman	<b>39</b>
<b>7.5.7.</b>	Microscopia de Transmisión (TEM)	<b>40</b>
<b>7.5.8.</b>	Espectroscopia de Emisión ICP-OES	<b>40</b>
<b>7.6.</b>	Actividad catalítica	<b>40</b>
<b>7.6.1.</b>	Activación de los catalizadores	<b>40</b>
<b>7.6.2.</b>	Evaluación de la actividad catalítica en la HDS de DBT	<b>41</b>
<b>7.6.3.</b>	Determinación de la constante de velocidad de reacción	<b>41</b>
<b>7.6.4.</b>	Cálculo de la selectividad catalítica	<b>44</b>
<b>VIII.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	<b>45</b>
<b>8.1.</b>	Caracterización físico-química de los soportes SBA-15 y (x)-Ti-SBA-15	<b>45</b>
<b>8.1.1</b>	Reflectancia Difusa en el rango Ultravioleta-visible	<b>45</b>
<b>8.1.2</b>	Difracción de Rayos X	<b>46</b>
<b>8.2.</b>	Caracterización físico-química de los catalizadores soportados en SBA-15 y (x)-Ti-SBA-15 en su estado de óxidos	<b>47</b>
<b>8.2.1.</b>	Reflectancia difusa en el rango Ultravioleta-visible	<b>47</b>
<b>8.2.2.</b>	Difracción de Rayos X	<b>49</b>



<b>8.2.3.</b>	Microscopia Raman	<b>50</b>
<b>8.2.4.</b>	Fisisorción de Nitrógeno a 77 K	<b>52</b>
<b>8.2.5.</b>	Reducción a Temperatura Programada (TPR)	<b>56</b>
<b>8.2.6.</b>	Desorción de Amoniac a Temperatura Programada (TPD)	<b>57</b>
<b>8.2.7.</b>	Espectroscopia de Emisión ICP-OES	<b>59</b>
<b>8.3.</b>	Caracterización de los catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/20Ti-SBA-15 en su estado de sulfuros	<b>60</b>
<b>8.3.1.</b>	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	<b>60</b>
<b>8.4.</b>	Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) de la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT)	<b>62</b>
<b>IX.</b>	CONCLUSIONES	<b>68</b>
<b>X.</b>	Perspectivas futuras sobre el trabajo	<b>70</b>
	ANEXO A	<b>71</b>
	ANEXO B	<b>74</b>
	ANEXO C	<b>77</b>
<b>XI.</b>	DOCUMENTOS CONSULTADOS	<b>79</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura No.</b>	<b>TÍTULO</b>	<b>PÁG</b>
1.	Moléculas complejas presentes en el petróleo	11
2.	Mecanismo de reacción para la HDS de DBT a) representan las reacciones de hidrogenación y b) las reacciones de hidrogenólisis.	13
3.	Variación de la actividad de HDS de DBT para diferentes Sulfuros de Metales de Transición	16
4.	Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Molibdeno y Tungsteno	17
5.	Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos	18
6.	Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19
7.	Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos	22
8.	Mecanismos de síntesis del material mesoporoso SBA-15.	24
9.	Impregnación de los metales (NiMoW) por el método de humedad incipiente	34
10.	Síntesis directa del soporte SBA-15 (línea continua) y de los soportes x-Ti-SBA-15 (línea punteada)	35
10.1.	Método de síntesis de los catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/x-Ti-SBA-15 (x=60, 40 y 20)	36
11.	Espectros DRS UV-vis de los soportes puros	45
12.	Patrones de Difracción de rayos-X a bajos ángulos de los soportes SBA-15 puro y (x)Ti-SBA-15	46
13.	Espectros DRS UV-vis en el rango 200-900 nm de los precursores óxidos NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15	48
13.1.	Espectros DRS UV-vis en el rango 400-900 nm de los precursores óxidos NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15	48
14.	Patrones de Difracción de rayos-X de ángulo alto de los catalizadores	49



	en su forma de óxidos: NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15	
15.	Espectros Raman de los catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15 en el rango 200-1200 cm <sup>-1</sup>	51
16. A.	Efecto de la carga de Ti en isothermas N <sub>2</sub> de precursores óxidos de NiMoW/(x)Ti-SBA-15 (A.1). Tipos de isothermas de adsorción e histéresis presentes en materiales mesoporosos según la IUPAC(A.2).	52
16. B.	Isothermas N <sub>2</sub> de los precursores óxidos de NiMoW/(x)Ti-SBA-15 y NiMoW/ Ti-SBA-15. La distribución de poro correspondiente a cada catalizador se muestra en el interior de cada gráfica	53
17.	Distribución de tamaño de poro en los catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15, determinados por las ramas de adsorción de las isothermas N <sub>2</sub>	54
18.	Perfiles de TPR de los catalizadores precursores óxidos NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15	57
19.	Perfiles de TPR de los catalizadores precursores óxidos NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15	58
20.	Distribución porcentual gráfica de los metales contenidos en los diferentes catalizadores	60
21.	Micrografías TEM de los catalizadores a) y b) CAT/SBA-15 pura a escala de 5 y 10 nm, c) y d) CAT/20Ti-SBA-15 a escala de 5 y 10 nm; en su estado de sulfuros	61
22.	Promedio del tamaño de cristales y distancias interplanares en el análisis TEM de los diferentes catalizadores sulfurados	62
23.	Esquema de reacción para la HDS de DBT sobre los catalizadores CAT/SBA-15 y CAT/(x)Ti-SBA-15 (x=60, 40 y 20)	63
24.	Gráfico de la conversión de los distintos catalizadores soportados en SBA-15 Si/Ti = pura, 20, 40 y 60	66
25.	Distribución de reactivo y productos en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno	66
26.	Perfil de formación de los productos para el catalizador CAT/60Ti-SBA-15	67



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla No.</b>	<b>TÍTULO</b>	<b>PÁG</b>
1.	Moles de Ortosilicato de Tetraetilo (TEOS) e Isopropoxido de Titanio (IPT) empleados para la síntesis directa de los soportes (Ti)SBA-15	33
2.	Catalizadores obtenidos al término de la síntesis	34
3.	Técnicas de caracterización realizadas para cada material	37
4.	Propiedades estructurales de los catalizadores	53
5.	Acidez TPD de NH <sub>3</sub> de los catalizadores	59
6.	Distribución porcentual (%w) de los metales Ni, Mo, W, Ti en los diferentes tipos de catalizadores	59
7.	Resultados obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración de dibenxotiofeno	65



## ACRÓNIMOS

<b>HDS</b>	Hidrodesulfuración
<b>DBT</b>	Dibenzotiofeno
<b>SBA-15</b>	Sílice Hexagonal Mesoporosa
<b>NiMoW</b>	Catalizador de níquel, molibdeno y tungsteno en estado de óxido
<b>CAT</b>	Catalizador de níquel, molibdeno y tungsteno en estado de sulfuro
<b>TPD-NH<sub>3</sub></b>	Desorción de Amoniaco a Temperatura Programada
<b>TPR-H<sub>2</sub></b>	Reducción con Hidrógeno a Temperatura Programada
<b>BET</b>	Brunauer, Emmet y Teller modelo BET
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>UV-vis</b>	Espectro de Reflectancia Difusa UV-visible
<b>ICP-OES</b>	Plasma de Acoplamiento Inductivo con Espectrofotómetro de Emisión Óptico
<b>TEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión
<b>HDT</b>	Hidrotratamiento
<b>HDN</b>	Hidrodesnitrogenación
<b>HDO</b>	Hidrodesoxigenación
<b>HDM</b>	Hidrodesmetalización



## I. INTRODUCCIÓN

El petróleo y los combustibles fósiles constituyen más del 70% de las fuentes de energía primaria, hecho que involucra apreciables problemas de contaminación.

Uno de ellos es la producción de emisiones sulfurosas a la atmósfera, ya que el petróleo tiene una fracción relativamente pesada que contiene una gran cantidad de compuestos azufrados y nitrogenados. Estos, durante el proceso de combustión, emiten a la atmósfera dióxido de azufre y diversos óxidos de nitrógeno, por lo que contribuyen a la contaminación del aire y a la producción de la lluvia ácida. Para disminuir la descarga de contaminantes por esta combustión existen dos tendencias: las medidas preventivas y las medidas correctivas. Las medidas correctivas involucran el tratamiento de los efluentes que salen de chimeneas y de escapes de los automotores por medio de convertidores catalíticos. Los tratamientos preventivos involucran la remoción de los precursores de los contaminantes durante el proceso de elaboración de los combustibles en las refinerías de petróleo.

Existen muchas razones para remover del petróleo compuestos de azufre: la reducción de corrosión durante el procesamiento posterior de las fracciones tratadas; control y disminución de emisiones a la atmósfera; en el caso de la gasolina, se aumenta la estabilidad de color y la resistencia a la formación de gomas, y se incrementa el número de octano; para querosinas, se disminuyen los depósitos indeseables y humos; para gasóleos, se mejora su estabilidad.

La eliminación de azufre de las fracciones del petróleo se conoce como hidrodesulfuración (HDS) y pertenece a un proceso llamado hidrotratamiento, en el cual se realiza la conversión catalítica y eliminación de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados de las fracciones del petróleo a altas presiones de hidrógeno, acompañado por la hidrogenación de insaturados de hidrocrackeo de compuestos pesados a hidrocarburos moleculares menos pesados. La HDS de las fracciones pesadas del petróleo es uno de los procesos más importantes en la industria moderna de la refinación, debido al incremento continuo en el contenido de azufre presente en las fracciones pesadas del petróleo y a las severas restricciones ambientales impuestas sobre el porcentaje permitido de compuestos como azufre, nitrógeno y aromáticos presentes en los destilados intermedios.



Existe un interés considerable por investigar las moléculas azufradas que son más difíciles de convertir, como los dibenzotiofenos (DBT,  $C_{12}H_8S$ ), las cuales dan origen a la emisión de  $SO_2$  a la atmósfera; mismas que han recibido mayor atención en los estudios de hidrodesulfuración debido a que este tipo de moléculas no son particularmente reactivas bajo las condiciones típicas en la reacción de hidrodesulfuración; este compuesto y sus derivados metilados son los más persistentes y probablemente los hidrocarburos poliaromáticos más tóxicos en ambientes marinos. La gran preocupación en torno a los problemas ambientales y la gran demanda de los combustibles derivados del petróleo con un bajo contenido de azufre, ha llevado a las refinerías a buscar nuevas tecnologías de procesamiento y mejores catalizadores activos para la hidrodesulfuración, sin disminuir la calidad del combustible.

La eliminación de los compuestos azufrados de las naftas es difícil, por lo que es necesario un proceso de HDS muy severo y cuando éste se lleva a cabo se origina una saturación significativa de las olefinas presentes en el grupo, lo que conlleva a una reducción del octanaje. Por lo que, por un lado se debe realizar una HDS profunda, pero por otro se debe de reducir la pérdida de octanaje que ocurre simultáneamente con el aumento de la función de hidrogenación que realiza el catalizador. Esto apunta a la necesidad de sintetizar nuevos catalizadores selectivos para HDS, los cuales pueden llevar a cabo una hidrodesulfuración adecuada, pero evitando tanto como sea posible la saturación de olefinas, para así contribuir al octanaje del producto. La alternativa que se considera más adecuada desde el punto de vista económico para cumplir con las nuevas y más estrictas legislaciones ambientales en cuanto al contenido de azufre en los combustibles, es el desarrollo de mejores catalizadores de hidrodesulfuración para lo cual, se considera la opción del mejoramiento de las propiedades superficiales (físicas y químicas) del material utilizado como soporte; como lo son: el total de dispersión de sitios activos, la alta selectividad de hidrogenación y de HDS y las habilidades que permitirán la eliminación del impedimento estérico que disminuye la reactividad de los compuestos refractarios. Recientemente, las investigaciones en el desarrollo de catalizadores apuntan a una nueva clase de materiales llamados mallas moleculares mesoporosas como materiales de soporte (Gosh, *et. al.*, 2009).



Estos materiales son sistemas altamente organizados cuyas estructuras se pueden formar a partir de un componente inorgánico y un surfactante o agente director de la estructura. En 1998 D. Zhao y col. reportaron la síntesis de una nueva sílice mesoporosa periódica (SBA-15), preparada en medio ácido utilizando un copolímero de tres bloques como agente director de estructura (Pluronic 123). La SBA-15 caracterizada por tener un área superficial específica alta ( $600-100 \text{ m}^2/\text{g}$ ), formada por un arreglo hexagonal de canales tubulares de distribución uniforme con diámetros de poro que oscilan entre los 6.5-10nm, la cual presenta una estabilidad hidrotérmica elevada en comparación con otras estructuras, es una de las opciones más viables para combatir esta problemática. En el presente proyecto con la finalidad de evaluar la función catalítica en la remoción de azufre, se sintetizará el material mesoporoso SBA-15 por el método de sol-gel, se modificará su estructura mediante la incorporación de titanio por síntesis directa a diferentes relaciones (20, 40, 60) para estudiar la interacción del soporte con las fases activas. Estas bases mesoporosas serán utilizadas como soportes catalíticos en la preparación de catalizadores NiMoW/(Ti)-SBA-15 y NiMoW/SBA-15 para ser evaluados en la reacción de HDS de DBT.

Los soportes y catalizadores se caracterizarán mediante: isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (SBET), difracción de rayos X (DRX), DRS en el rango UV-vis, espectroscopía Raman, desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco, espectroscopía FTIR de NO adsorbido y reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores en su estado de óxido y microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) de los catalizadores en su estado de sulfuros.



## II. MARCO TEÓRICO

### 2.1 El petróleo.

Desde principios del siglo XX dos nuevos recursos geológicos vinieron a sustituir al carbón como principal fuente de energía: el petróleo y el gas natural. Además, el petróleo proporcionó los hidrocarburos que sirven para sintetizar un sin fin de compuestos químicos nuevos y los petroquímicos, que constituyen materiales esenciales en la industria y en la vida actual. Estos recursos geológicos comprenden el grupo de recursos no renovables de la tierra, puesto que los procesos geológicos para su formación requieren millones de años (Aburto, *et al.*, 2003).

El petróleo bruto o crudo en estado natural es una mezcla de una gran variedad de compuestos hidrocarburos, que difieren mucho de unos yacimientos a otros. En general, los compuestos parafínicos (lineales, ramificados, ciclados, aromáticos y especies complejas) son los más abundantes, tanto en el petróleo líquido como en el gas natural. La composición media elemental puede ser de un 85% de carbono, 12% de hidrógeno, 3% de la suma de elementos azufre, oxígeno y nitrógeno, y varios elementos metálicos. En general, los constituyentes más importantes son compuestos orgánicos azufrados, pero también hay azufre inorgánico como azufre elemental, ácido sulfhídrico y piritas, (Tissot y col., 1984). El compuesto inorgánico conocido como piritas de hierro ( $\text{FeS}_2$ ) está presente como partículas discretas y, por tanto se puede someter a remoción física mediante el lavado por gravedad. El azufre en forma orgánica está químicamente enlazado en el carbón; por tanto se requieren procesos químicos más complicados y costosos para eliminarlo (Wark y Warner, 2010).

El contenido de azufre en el crudo varía en los diferentes yacimientos en el rango de 0.03% en peso a valores superiores al 8% dependiendo su origen (Rallet *et al.*, 1972), e incluso hasta el 30%, (Kropp y Fredorak, 1998).

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

- **Crudo Olmeca.** Clasificado como super ligero, con densidad de 39.3 °API y con un 0.8% en peso de azufre.
- **Crudo Istmo.** Clasificado como ligero, con densidad de 33.74 °API y con un contenido de azufre de 1.3 % en peso.



- **Crudo Maya.** Clasificado en los crudos pesados, con densidad de 22.6 °API y con un contenido de azufre de aproximadamente 3.3 % en peso.
- **Panuco.** Clasificado en los crudos pesados, con densidad 10° API y con un contenido de azufre de 3 % en peso (Rana, *et al.*, 2004).

Siendo el crudo maya el que representa más del 50% de la producción total de crudo en México (López-Salinas, *et al.*, 2005), caracterizado por su alta viscosidad, su contenido de azufre, metales, asfaltenos y su 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). 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 ya que provocan envenenamiento y por consiguiente desactivación de los catalizadores, así como corrosión en equipos; al realizarse la reacción de combustión estos compuestos se convierten en gases contaminantes (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) generando severos daños al medio ambiente (Takatsuka, *et al.*, 1997; Furimsky y Massoth, 1999).

## 2.2 El azufre y sus efectos en el medio ambiente

El dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) es un gas incoloro, no flamable y no explosivo que produce una sensación gustatoria a concentraciones de 0.3 a 1.0 ppm en el aire. A concentraciones mayores de 3.0 ppm, el gas tiene un olor acre e irritable. Es un componente de todos los petróleos y carbones naturales, con una composición que varía de 0.1 a más del 5%. Por tanto la emisión total de SO<sub>2</sub> varía considerablemente con la naturaleza u origen de los combustibles fósiles (Pearl *et al.*, 1979).



En los problemas de la contaminación del aire es importante la capacidad que tiene el  $\text{SO}_2$  gaseoso para reaccionar ya sea fotoquímica o catalíticamente con otros contaminantes atmosféricos formando dióxido de azufre el cual se convierte parcialmente a ácido sulfúrico o trióxido de azufre y a sus sales. El trióxido de azufre forma ácido sulfúrico con la humedad del aire; las diminutas gotas de ácido sulfúrico formadas, además de ser altamente corrosivas, tienden a reducir la visibilidad al dispersar y absorber la luz, ya que forman parte de las brumas que se observan en las ciudades contaminadas; fenómeno causante de la lluvia ácida. Los ácidos sulfúrico o sulfuroso son capaces de atacar una amplia variedad de materiales de construcción incluyendo caliza, mármol, pizarras de techo y mortero (Wark y Warner, 2010). Recientemente, se han reconocido a las emisiones de  $\text{SO}_2$  por su contribución a la formación de aerosoles inorgánicos secundarios, partículas finas que son perjudiciales para la salud humana. Se asocia a la humedad de las mucosas conjuntival y respiratoria, constituye un riesgo en la producción de irritación e inflamación aguda o crónica; suele asociarse también con el material particulado (PST,  $\text{PM}_{10}$ ) y dar lugar a un riesgo superior, puesto que su acción es sinérgica (Diario Oficial de la Federación).

Información científica de estudios epidemiológicos sobre los efectos que se producen por la exposición a periodos de 24 horas de  $\text{SO}_2$  de manera individual o asociado a material particulado o a otros contaminantes, establece la exacerbación en la sintomatología de pacientes sensibles, cuando se exceden los valores de 0.087 ppm ( $228 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en presencia de materia particulada (Johnson *et al.*, 2002). Estudios recientes muestran de manera consistente que la mezcla de emisiones de  $\text{SO}_2$  provenientes de fuentes industriales y fuentes vehiculares, presentes con mayor frecuencia en las áreas urbanas, causan un aumento en la mortalidad total en adultos mayores por padecimientos cardiovasculares y respiratorios (10 a 18 casos aprox.) y eleva el ingreso a los servicios de emergencia (19-22) por causas respiratorias y obstrucción crónica pulmonar a niveles por debajo de la media anual 0.017 ppm o  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (promedio anual) (Schwartz, 1992).



El reto de la moderna industria de la refinación no es simple, por un lado están las estrictas regulaciones ambientales impuestas sobre el bajo contenido permitido de azufre en los combustibles líquidos y por otro lado está la problemática de las moléculas complejas que contiene el azufre en las fracciones de petróleo. En la actualidad hay que vencer problemas difusionales y estéricos para lograr remover el azufre contenido en las diversas moléculas que están presentes en las fracciones del petróleo, los cuales van en aumento debido a que las fracciones del petróleo cada vez son más pesadas y más complejas (Partida, 2006).

### 2.3 Regulaciones ambientales.

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<sub>x</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O<sub>3</sub>) (Pinzón, *et al.*, 2001).

En 1994 se publicó por primera vez en México una norma oficial Mexicana, la NOM-086-SEMARNAT-1994 “Contaminación atmosférica especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles”. Desde que se expidió la citada norma ha habido cambios en los esquemas de producción de Petróleos Mexicanos que incorporan avances en la mejora de la calidad de sus combustibles desde el punto de vista ambiental, uno de ellos es el dejar de producir la gasolina Nova y producir ahora la denominada Premium, entre otros, lo cual hace necesario modificar la presente norma para eliminar las tablas relativas a dicha gasolina, incluir especificaciones para la gasolina Premium, simplificar la presentación de las tablas aplicables a todos los combustibles e incluir los cambios que se han dado en las especificaciones (SENER, 2012).



El 29 de julio de 2005 el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales aprobó el Proyecto PROY-NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005“Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental”, para que se publicara en el Diario Oficial de la Federación para consulta pública, la cual se aprobó y fue publicada en definitiva el 15 de diciembre de 2005.

Quedando finalmente como NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 misma que aplica en todo el territorio nacional y es de observancia obligatoria para los responsables de producir e importar los combustibles a que se refiere la presente; teniendo como objeto atender los problemas de contaminación del país, mejorar la calidad de los combustibles, en particular en lo que se refiere a su contenido de azufre, incluir en los vehículos los sistemas más avanzados de control de emisiones; regular las especificaciones de los combustibles fósiles que se utilizan a nivel nacional en la industria, los servicios y los vehículos automotores, establecer las especificaciones que deben cumplir los combustibles que se distribuyen en el país, así como los procedimientos y métodos que se deben aplicar para certificar el cumplimiento de dichas especificaciones. Dentro de la presente norma se muestra en la tabla 5 las especificaciones generales de las gasolinas dando como límites permisibles en gasolina Premium 30 ppm como promedio y 80 ppm como un máximo; manejando los mismos límites permisibles en gasolina Magna, mientras que en Diesel se tiene un límite máximo permisible de 15 ppm (SEMARNAT, 2013).

A partir de la publicación de la presente norma entra en vigor la producción del combustible Diesel de Ultra Bajo Azufre (DUBA), proyecto realizado en Pemex con finalidad de reducir al máximo las emisiones de  $\text{SO}_2$  a la atmosfera. Anteriormente la gasolina Pemex Premium, oscilaba entre 250 y 300 ppm de azufre, logrando su disminución de acuerdo a la Norma que establece contenidos de 30 promedio y 80 máximo; la gasolina Pemex Magna, que llegaba a tener hasta 1000 ppm, también logró su disminución en contenido de azufre llegando a niveles de 30 promedio y 80 máximo de azufre; mientras que en el caso del diesel, que es una de las modificaciones más importantes realizadas ya que es el principal emisor de partículas suspendidas en las zonas metropolitanas, las reducciones fueron de 500 ppm a 15 ppm de azufre.



Los combustibles con ultra bajo contenido de azufre garantizan mayor durabilidad a los sistemas avanzados de control de emisiones, lo que abre la posibilidad de que las armadoras nacionales manufacturen automóviles con tecnología de vanguardia, con niveles de prácticamente cero de contaminación que se mantienen durante toda la vida útil de la unidad. Lo anterior, se traducirá en una reducción de las emisiones vehiculares y de la concentración de contaminantes en la atmósfera, una menor exposición a la población y, por lo tanto, una disminución de los efectos en la salud (PEMEX, 2013).

Sin embargo, las normas de calidad de combustibles Europeas, Japonesas y de Estados Unidos, entre otras, consideran al azufre el parámetro más importante a ser reducido y eventualmente eliminado en las nuevas gasolinas y diesel, manejando niveles máximos permisibles de emisión de SO<sub>2</sub> a la atmosfera inferiores a los permitidos en la República Mexicana (INE, 2012).

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 (Breysse, *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. Mientras que la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (USEPA) propuso en su Tier 2 Act un límite máximo permisible de 15 ppm para el contenido de azufre en diesel para el año 2006.

#### **2.4 Hidrotratamiento (HDT) del petróleo.**

Debido a su origen orgánico, el petróleo contiene un porcentaje de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados que tienen un efecto perjudicial en los catalizadores utilizados en el proceso de refinación y en la calidad de los productos terminados.

Por lo tanto, las fracciones del petróleo se someten a una serie de tratamientos posteriores a la destilación atmosférica conocidos como procesos de hidrotratamiento (HDT) (Partida, 2006).



El hidrotratamiento es un proceso cuyo objetivo es estabilizar catalíticamente los petrolíferos, además de eliminar los componentes contaminantes que contienen, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 315 y 430 °C a presiones que varían de 7 a 210 kg/cm<sup>2</sup>, en presencia de catalizadores diversos (Topsøe *et al.*, 1997). Este proceso involucra las reacciones:

- **Hidrodesulfuración (HDS):** Eliminación catalítica de azufre de los componentes del petróleo convirtiéndolo en sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) y productos en forma de hidrocarburos de menor masa molecular y punto de ebullición.
- **Hidrodesnitrogenación (HDN):** Eliminación catalítica de nitrógeno convirtiéndolo en amoníaco, con objeto de 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):** Eliminación catalítica de oxígeno donde este se convierte en agua. Estos están presentes en concentraciones bajas en el petróleo, incrementándose con el punto de ebullición
- **Hidrodesmetalización (HDM):** Eliminación catalítica de los metales depositándolos directamente sobre el catalizador. En el petróleo están presentes trazas de níquel y vanadio (~330 ppm de Ni<sup>+V</sup> 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<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>S<sub>4</sub> y V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Esta deposición envenena el material catalítico disminuyendo la cantidad de sitios activos e impidiendo el transporte de los reactantes por efecto de un eventual bloqueo de los poros.
- **Hidrogenación (HYD):** En la hidrogenación de insaturados los aromáticos se convierten a cíclicos saturados y las oleofinas a hidrocarburos más ligeros.
- **Hidrocraqueo (MHC):** donde ocurre el rompimiento de enlaces carbono-carbono de compuestos aromáticos grandes a más bajos hidrocarburos moleculares (reducción drástica de peso molecular) (Domínguez, 2007; Topsøe, *et al.*, 1996).

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 figura 1.(Meille, *et al.*, 1999).

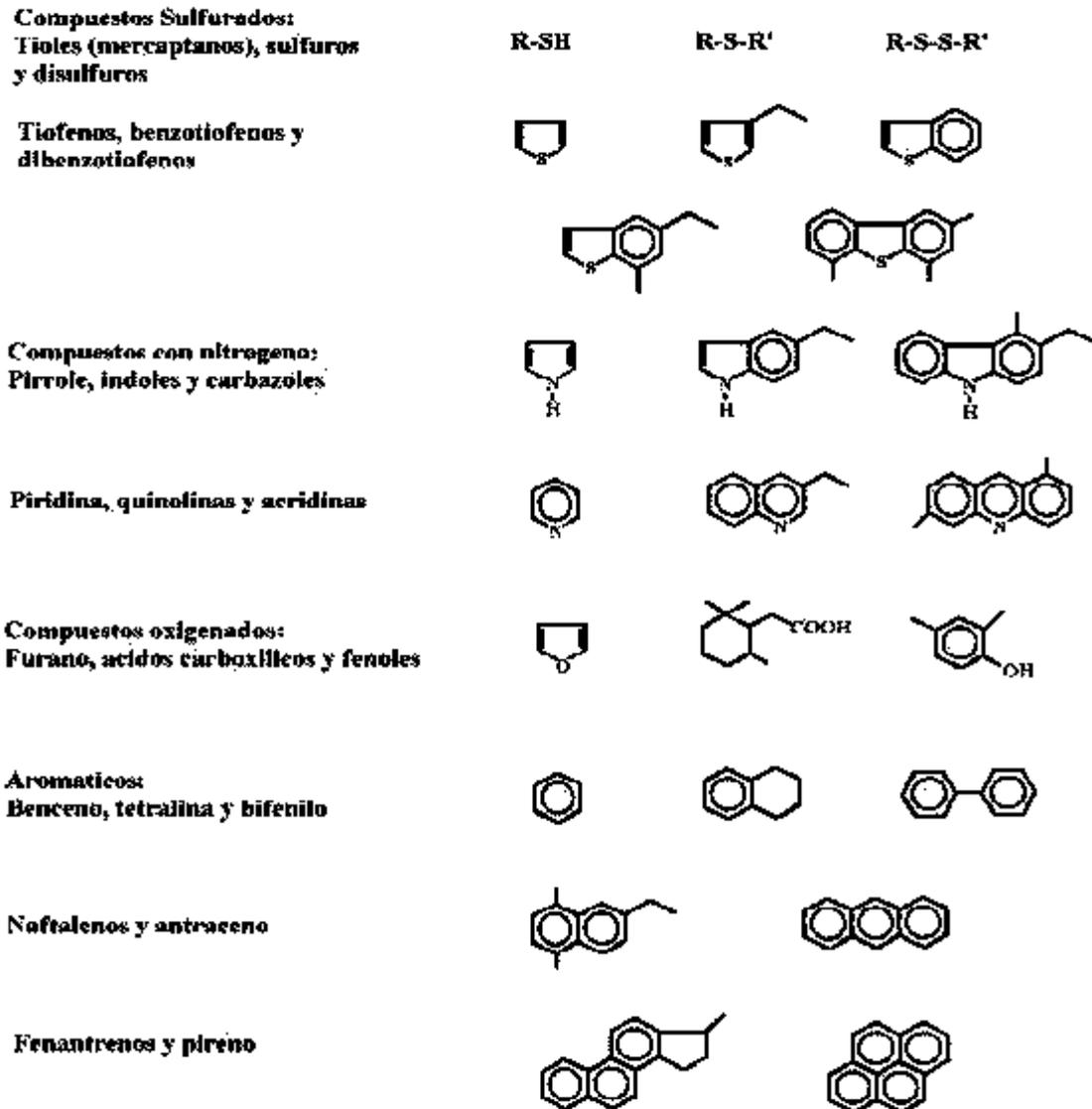


Figura 1. Moléculas complejas presentes en el petróleo.



## 2.5 Proceso de Hidrodesulfuración (HDS).

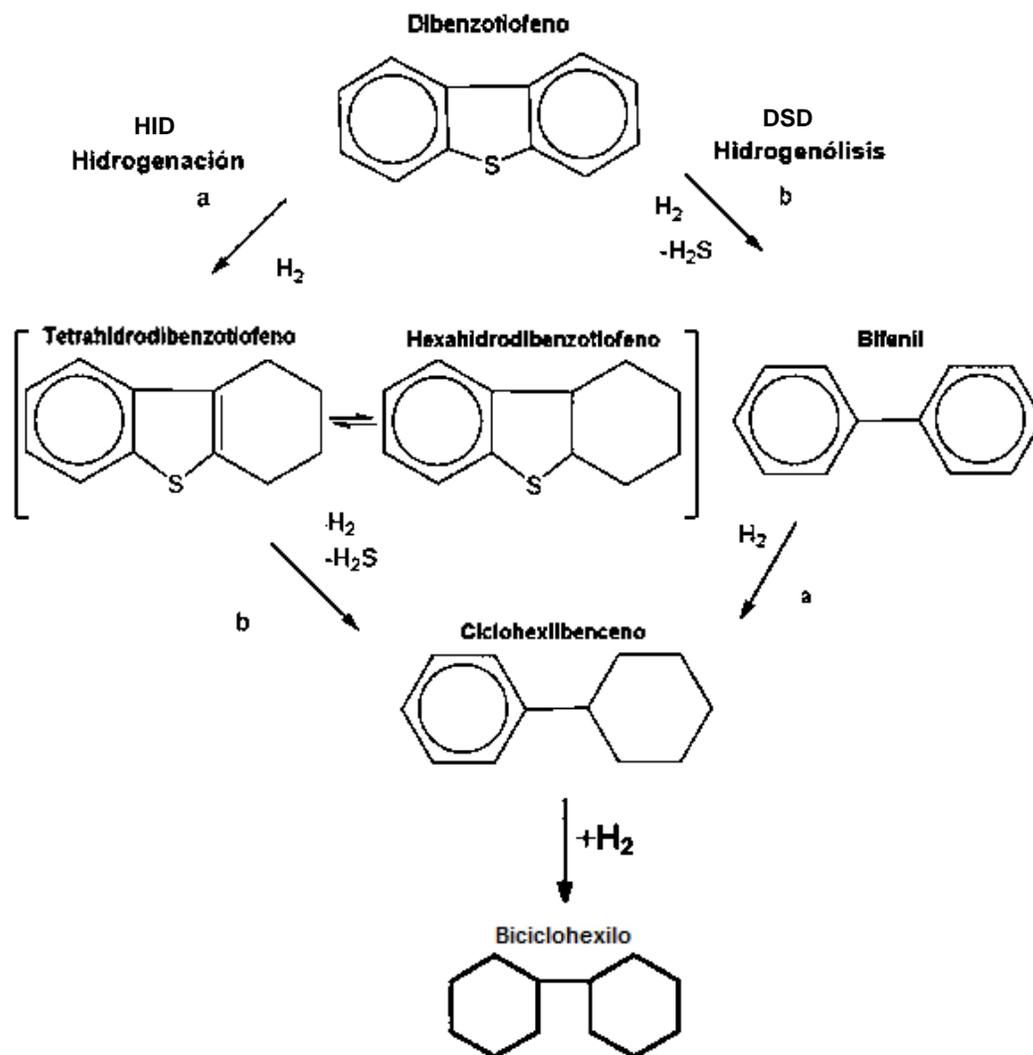
El procesamiento convencional del petróleo emplea la hidrodesulfuración (HDS) para reducir simultáneamente el contenido de azufre y nitrógeno con la producción de ácido sulfhídrico y amoníaco y satisfacerla normativa actual de 15 ppm en diesel automotriz.

Sin embargo, el contenido de azufre en el petróleo se incrementará en los próximos años como resultado de una mayor producción de petróleo pesado, y será un gran problema para México cuyas principales reservas están formadas por crudo maya pesado (IMP, 2001).

Las fracciones con el punto de ebullición más elevado que se encuentran mezcladas con la gasolina y el diesel contienen principalmente compuestos con anillos tiofénicos, benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos (DBT) y alquildibenzotiofenos que son muy refractarios a los procesos de remoción de azufre (Pérez, 2007). La dificultad para remover el azufre contenido en las moléculas mencionadas sigue en el orden: tiofenoicos, benzotiofenos y finalmente el más difícil de remover son los alquildibenzotiofenos. La dificultad que presentan los compuestos dibenzotiofeno y alquildibenzotiofeno para remover el azufre contenido en comparación con los compuestos de tiofeno, radica principalmente por el factor estérico que estos compuestos presentan (Partida, 2006). La remoción de azufre del petróleo tradicionalmente se realiza por métodos químicos tales como la hidrodesulfuración. Este proceso tiene dos principales funciones: remover el azufre de las fracciones de naftas y pesadas para minimizar las emisiones de dióxido de azufre de las refinerías y plantas energéticas (Briceño *et al.*, 2001).

Las recientes investigaciones se han orientado hacia los compuestos dibenzotiofenicos (DBT), porque estos son los menos reactivos durante el proceso de refinación de los combustibles fósiles. El nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades del catalizador que se usa en específico (concentración de sustancias activas, propiedades de soporte, ruta de síntesis), las condiciones de reacción (temperatura, presión parcial de hidrógeno y ácido sulfúrico), naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en el flujo de alimentación, así como el diseño del reactor y del proceso (Pawelec *et al.*, 2003).

Las reacciones que pueden llevarse a cabo en la HDS de DBT (Figura 2) son: las desulfuración directa DSD (hidrogenólisis) en la que el átomo de azufre es directamente removido de la molécula dando como resultado bifenilo (BF); y la hidrogenación (HID) del DBT en la que el anillo aromático es hidrogenado y subsecuentemente es removido el átomo de azufre, formando tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), seguido por la desulfuración a ciclohexilbenceno (CHB), finalmente se presenta la hidrogenación de ciclohexilbenceno para formar biciclohexilo (BCH). Ambas rutas ocurren en paralelo empleando diferentes sitios activos de la superficie del catalizador (Houalla *et al.*, 1980).



**Figura 2.** Mecanismo de reacción para la HDS de DBT donde a) Reacciones de hidrogenación y b) Reacciones de hidrogenólisis.



La ruta de reacción predominante depende de la naturaleza de los compuestos azufrados, las condiciones de reacción y el catalizador empleado. La diferencia entre la hidrogenólisis e hidrogenación del DBT es consistente con la noción de que las dos reacciones toman lugar en diferentes tipos de sitios catalíticos. Para este tipo de moléculas es necesario preparar catalizadores con un área activa alta, en otras palabras, materiales con las especies catalíticas más dispersas. La mayoría de los estudios de HDS han sido realizados en catalizadores Co-Mo ó Ni-Mo soportados en alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), catalizadores comerciales utilizados actualmente de bajo rendimiento (Topsoe *et al.*, 1997).

## 2.6 Catalizadores

Un catalizador es aquella sustancia que modifica la velocidad de una reacción química. Se creía que los catalizadores no sufrían alteraciones durante el proceso, sin embargo ahora se sabe que estos forman enlaces químicos con los reactivos durante los procesos catalíticos, liberando los productos generados, recuperando por lo general el estado inicial del catalizador. Durante la reacción el catalizador sufre cambios fisicoquímicos disminuyendo su actividad consecuentemente produciendo su desactivación de manera que este debe ser regenerado o reemplazado.

Los catalizadores conocidos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. De acuerdo a su estado de agregación estos se clasifican en catalizadores heterogéneos y homogéneos (Levenspiel, *et al.*, 2004). La catálisis homogénea se refiere a procesos en los que el catalizador está en solución por lo menos con uno de los reactivos, mientras que en la heterogénea intervienen más de una fase; por lo general el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa, ocurriendo la reacción catalítica heterogénea en la interface fluido-sólido (Leofanti, *et al.*, 1997).



### 2.6.1 Propiedades de los catalizadores.

Una reacción catalítica ocurre en la interface fluido-sólido, por lo cual el área de interface es una característica de suma importancia para alcanzar la velocidad de reacción deseada. En muchos casos de catalizadores esta área es debida a su estructura porosa, el sólido contiene muchos poros finos, y la superficie de esos poros proporciona el área que se necesita para obtener una velocidad de reacción elevada. En algunos casos, un catalizador consiste de diminutas partículas de un material activo disperso en una sustancia menos activa, llamada soporte, el material activo suele ser un metal puro o una aleación. Estos catalizadores son denominados “catalizadores soportados” y suelen contener sustancias llamadas promotores que incrementan la actividad catalítica (Pinzon, 2005).

### 2.6.2 Constituyentes de un catalizador.

Un catalizador está constituido principalmente por un **agente activo**; este es el constituyente primario de la función catalítica y este incluye metales, semiconductores y aislantes. El tipo de conductividad eléctrica y catalítica depende de las configuraciones atómicas y electrónicas. Otra parte que constituye al catalizador es el **soporte** en caso de ser catalizadores soportados, es aquí donde estará depositado tanto el agente activo como el promotor. El soporte es un sólido poroso con área superficial total alta; el soporte también proporciona al catalizador el cuerpo, la resistencia mecánica y en algunas instancias este participa en la actividad catalítica. Finalmente están los **promotores** los cuales son sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador; estos pueden ser incorporados en alguna etapa del procesamiento químico de los constituyentes del catalizador (Levenspielet *et al.*, 2004).

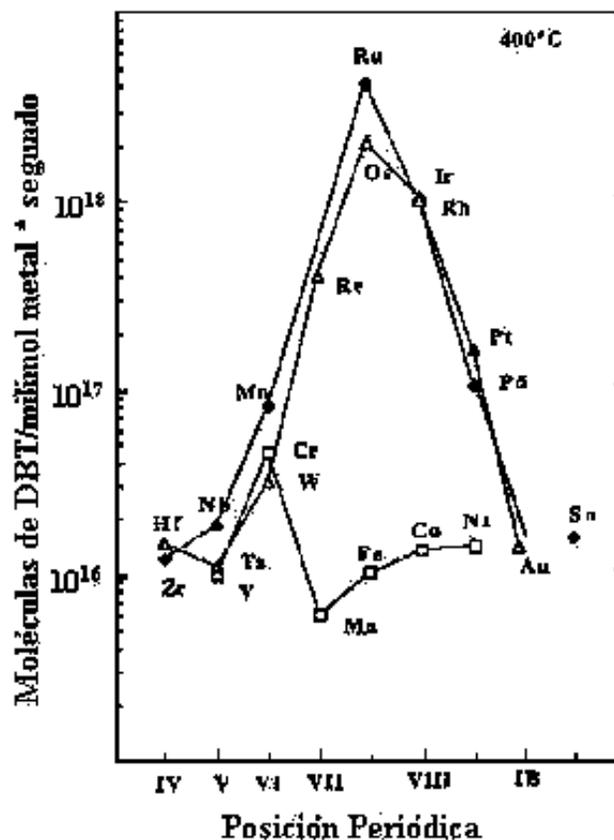
## 2.7 Sulfuros de Metales de Transición (SMT).

La actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT) no soportados, ha sido estudiada de manera sistemática como una función de la posición del metal en la tabla periódica (Chianelli, *et al.*, 2002).

Para lo cual se utilizó como molécula modelo el DBT a una temperatura de 400 °C a altas presiones, obteniendo una curva de variación de actividad en HDS de DBT para diferentes sulfuros de metales de transición la cual se muestra en la figura 3. Los resultados señalaron que la segunda y tercera fila (con carácter  $4d$  y  $5d$  respectivamente) 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, fueron menos activos presentando la menor actividad para el manganeso (Ledoux, *et al.*, 1986).

El orden de actividad observado fue el siguiente:

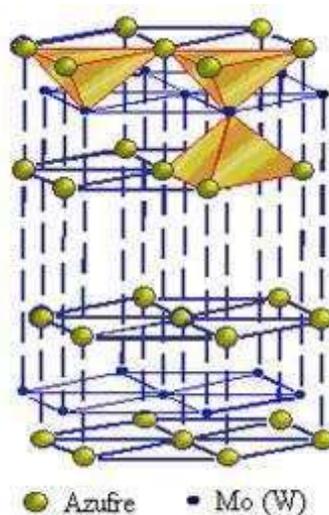
- Tercera fila:  $RuS_2 > Rh_2S_3 > PdS > MoS_2 > NbS_2 > ZrS_2$
- Segunda fila:  $OsS_x > IrS_x > ReS_2 > PtS > WS_2 > TaS_2$



**Figura 3.** Variación de la actividad de HDS de DBT para diferentes Sulfuros de Metales de Transición (Chianelli, *et al*; 2002).

## 2.8 Estructura y Comportamiento de los Sulfuros de Molibdeno y Tungsteno.

Los sulfuros de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  pertenecen a un grupo de materiales que cristalizan en forma de láminas, cada lámina está compuesta de hojas de átomos de molibdeno y hojas de átomos de azufre (tipo sándwich) con enlace principalmente covalente entre ellos (Figura 4), 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 o rómbica y los defectos estructurales son comunes.



**Figura 4.** Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Molibdeno y Tungsteno.

La figura 5, muestra un modelo propuesto para un monocristal  $\text{MoS}_2$ , en el cual la superficie que se encuentra mayormente expuesta corresponde a una superficie de átomos de azufre, los cuales se encuentran fuertemente unidos por fuerzas de Van Der Waals con distancia entre láminas de  $\text{WS}_2$  de  $6.15 \text{ \AA}$  (Galván *et. al.*, 2000). Este modelo fue propuesto por Chianelli y col, 1994 (Chianelli *et al.*, 1984) al que llamaron “arista-borde” para  $n$  capas de sulfuro de metal, en el cual sugiere que el plano basal no exhibe reactividad en la HDS, y supone de la existencia de dos tipos de sitios activos llamados:

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

Este modelo plantea que, el porcentaje de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, si no del apilamiento de estos, por lo que un parámetro importante es el apilamiento de las capas de  $\text{Mo(W)S}_2$  en la dirección  $[001]$ , ya que este se encuentra relacionado con la selectividad y actividad. Una característica importante de la estructura de los sulfuros de metal de transición para HDS es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en la estructura.

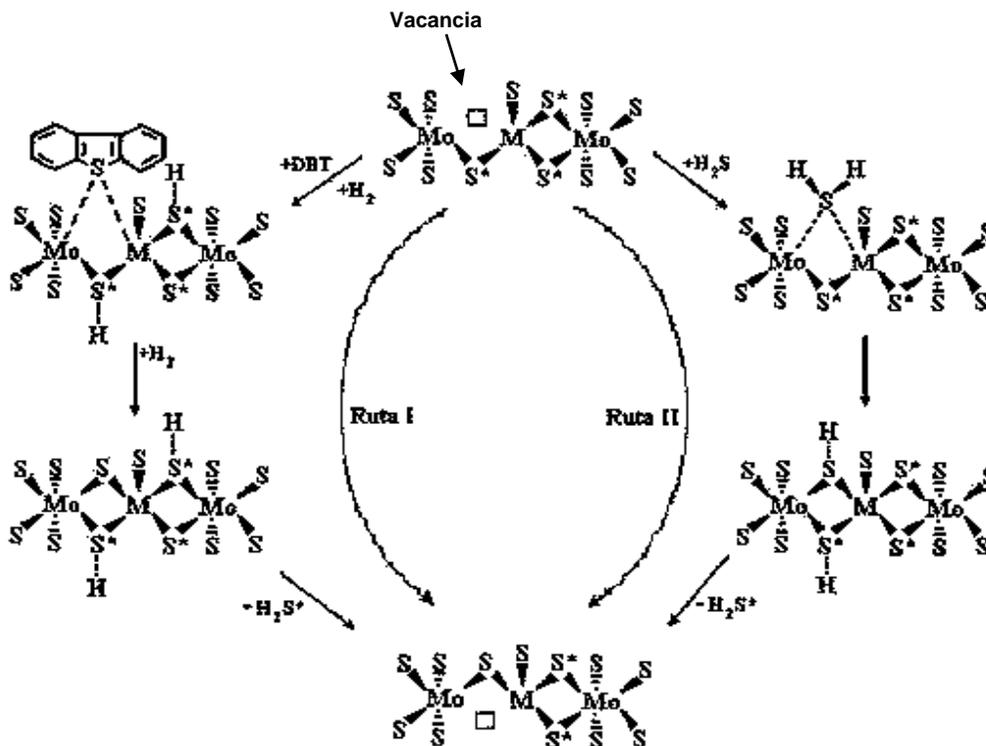


**Figura 5.** Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos (Chianelli, 1994).

### 2.8.1 Mecanismo de reacción de HDS en MoS<sub>2</sub> 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 bimetalicos, es desorbido como H<sub>2</sub>S liberado por el catalizador formando una vacancia.

La primera ruta, sucede en la hidrodesulfuración cuando un compuesto sulfurado (DBT) 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<sub>2</sub>S y un nuevo sitio es formado. La segunda ruta se da entre el intercambio de azufre con H<sub>2</sub>S, cuando una vacancia (sitio activo) es ocupada por azufre que proviene del H<sub>2</sub>S formado durante la reacción de HDS, un azufre inestable en otro sitio de la estructura del catalizador, es puesto en libertad como H<sub>2</sub>S para formar otra nueva vacancia (figura 6).



**Figura 6.** Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Qian, *et al.*, 1997).



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

Por lo tanto, una rápida adsorción/desorción de  $H_2S$  puede promover a la presencia de  $H_2S$  bajo condiciones de hidrot ratamiento típicas, conduciendo a una rápida inter-conversión del sitio activo y azufre inestable. De esta manera, las vacancias bajo condiciones de reacción serán móviles.

### 2.8.2 Efecto sinérgico en la hidrodesulfuración (HDS).

Para entender el mecanismo de reacción en los procesos de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) del dibenzotiofeno (DBT) utilizando un catalizador trimetalico de NiMoW másico o soportado en  $Al_2O_3-TiO_2$  necesitamos hacer referencia a la estructura del catalizador, para lo cual nos basaremos en algunos de los modelos estructurales propuestos para catalizadores soportados y no soportados.

#### a) Modelo de la Monocapa

El primer modelo detallado de la estructura del catalizador CoMo/ $Al_2O_3$  fue el modelo de la “monocapa” desarrollado por Schuit, *et al.*, 1973. En el estado calcinado, se asumió que las especies de molibdeno están enlazadas a la superficie de la alúmina (soporte) formando una monocapa. La interacción del molibdeno con la alúmina se cree que fue vía puentes de oxígeno como resultado de la reacción con los grupos superficiales OH. Se propuso que la incorporación de iones de  $Mo^{6+}$  son compensados por una capa superficial de iones de  $O^{2-}$  en la parte superior de la monocapa. Cuando el catalizador es promovido, en este caso por cobalto (presente como  $Co^{2+}$ ), se asumió que estaba en la superficie de la alúmina en posiciones tetrahedrales, remplazando iones  $Al^{3+}$ . Se sugirió que el efecto promocional del cobalto resultó en un incremento en la estabilidad en las monocapas del molibdeno causada por la presencia del remplazó de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa (figura 7).



De acuerdo a este modelo, iones sulfuro ( $S^{2-}$ ) remplazan a iones oxígeno ( $O^{2-}$ ) 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  $S^{2-}$  resultando una reducción adyacente de iones molibdeno a  $Mo^{3+}$ . Debido a esta remoción de iones de azufre, se cree que estos son los sitios catalíticamente activos para HDS.

#### **b) Modelo de pseudo-intercalación.**

Este modelo está basado en la estructuras de  $MoS_2$  ( $WS_2$ ), las cuales tienen un arreglo prismático de átomos de azufre rodeando cada átomo de  $Mo(W)$  (Voorhoeve, *et al.*, 1971). Estas 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 ocupando posiciones de intercalación octaedral con fuerzas Van Der Waals entre las placas de  $MoS_2$  ( $WS_2$ ) en los bordes del cristal (figura 7).

#### **c) Modelo de contacto sinérgico.**

Modelo propuesto de Delmon, *et al*; 1979, y ha sido basado en molibdeno como  $MoS_2$ . Debido a los problemas en la caracterización de catalizadores soportados, se estudiaron catalizadores  $CoMo$  no soportados los cuales exhiben efectos de promoción semejantes a los catalizadores soportados. En catalizadores no soportados se mostró la presencia de  $Co_9S_8$  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 7).

d) Modelo de decoración o modelo Co-Mo-S.

Modelo desarrollado por Topsoe, *et al*;1996, al observar una fase Co-Mo-S en catalizadores CoMo, identificada principalmente por espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de absorción de rayos X y estudios de espectroscopia de infrarrojo, 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 MoS<sub>2</sub>(figura 7).

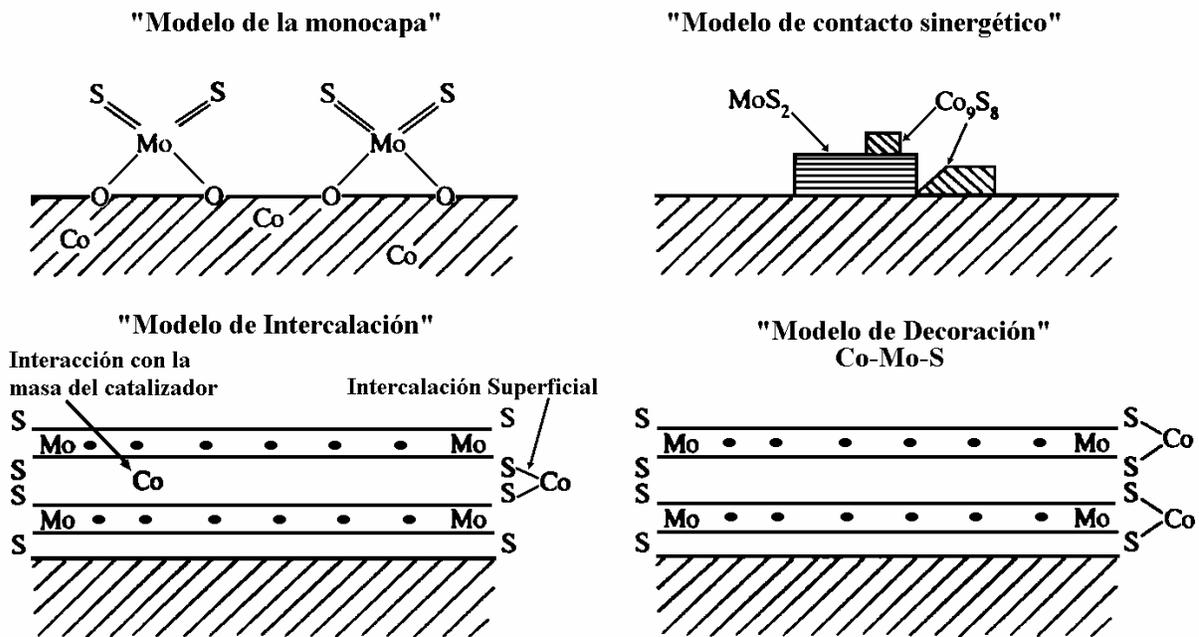


Figura 7. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos.



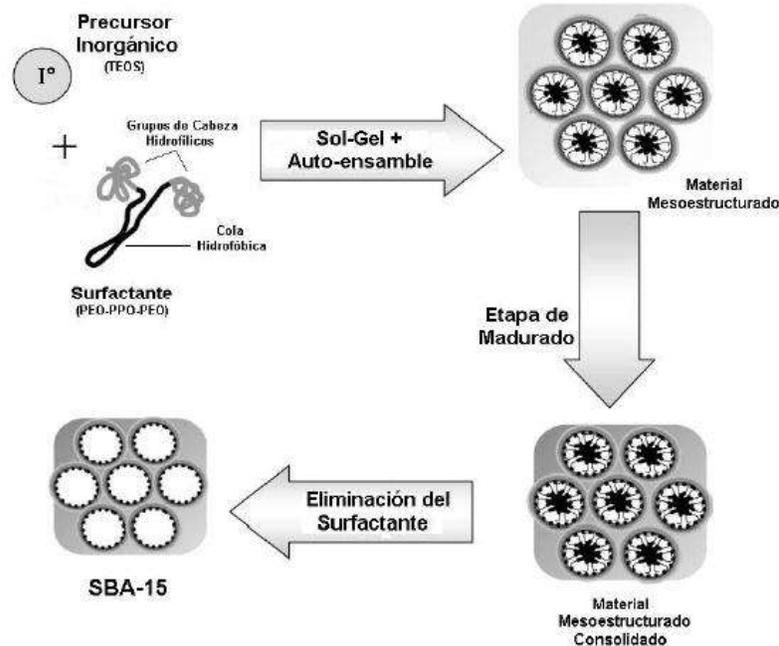
## 2.9 Material Mesoporoso SBA-15

La SBA-15 (Santa Bárbara Amorphus) es la segunda estructura más importante 2D de sílica hexagonal reportada por primera vez por Zhao *et al.*, en 1998. Es un material mesoporoso que posee un ordenamiento hexagonal de canales tubulares de distribución uniforme con diámetros de poro que oscilan entre los 6.5-10nm cuyo tamaño de poro puede alcanzar los 30 nm en 2 dimensiones (Taguchi y Schuth, 2005). Este arreglo puede ser controlado por las condiciones de síntesis y factores como el tipo de copolímero usado en la obtención de SBA-15. Sus mesoporos ordenados y conectados hexagonalmente facilitan la difusión en toda la estructura, lo cual representa una ventaja para procesos de catálisis. Esta estructura se caracteriza por tener un área superficial específica alta (600-1000 m<sup>2</sup>/g) la cual presenta una estabilidad hidrotérmica elevada en comparación con otras estructuras (Shah *et al.*, 2007); lo que la hace una estructura ideal para combatir la problemática abordada en el presente proyecto.

La SBA-15 se sintetiza por el método sol-gel y por medio de un mecanismo neutral que involucra interacciones del tipo de enlaces de hidrogeno entre surfactantes neutros (copolímeros anfifílicos de bloques) como agentes directores de estructura y precursores inorgánicos neutros (Figura 8). Los surfactantes copoliméricos de tres bloques (PEO-PPO-PEO), de bajo peso molecular en medio ácido utilizados en la síntesis de estructuras hexagonales mesoporosas tienen la ventaja de tener tamaños de poro más largos y uniformes ( $\alpha=47-300 \text{ \AA}$ ), volumen de poro mayor (arriba de 2.5 cm<sup>3</sup>/g), espaciamientos de mayor tamaño (104-320  $\text{ \AA}$ ) y paredes más gruesas (31-64  $\text{ \AA}$ ) (Zhao *et al.*, 1997), razones por la cual la síntesis de SBA-15 en el presente proyecto se llevara a cabo por medio del surfactante Pluronic 123 (copolimero de tres bloques).

El copolímero de bloques es un surfactante que en solución tiene dos partes dentro de la misma molécula (un grupo de cabeza hidrofílico y una larga cola hidrofóbica) las cuales se agregan y auto-organizan de tal manera que minimicen el contacto entre sus extremos incompatibles. Con la adición del precursor inorgánico, las especies inorgánicas participan en interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno con los grupos de cabeza del surfactante dando como resultado la formación de una mesoestructura ordenada de forma hexagonal.

Durante la etapa de madurado adquiere sus características finales. Finalmente, el surfactante se elimina por extracción con un solvente o por calcinación para obtener el material mesoporoso ordenado.



**Figura 8.** Mecanismos de síntesis del material mesoporoso SBA-15.

## 2.10 Proceso Claus

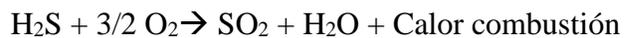
En el proceso de crudos se producen altas concentraciones de azufre y nitrógeno que incrementan la formación de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y amoníaco ( $NH_3$ ). La mayor parte del  $H_2S$  es absorbido por la circulación de una solución de amina, y gran parte del amoníaco es absorbido, junto con cantidades proporcionales de  $H_2S$ , en el lavado con agua.

Para tratar las altas concentraciones de azufre y nitrógeno generado se requiere la aplicación de un proceso *Claus*, el cual convierte el  $H_2S$  presente en el gas ácido de amina y en el gas agrio de  $NH_3$ , en azufre elemental (puro), y además el  $NH_3$  se descompone en nitrógeno no-contaminante ( $N_2$ ) y vapor de agua.



La eficiencia de recuperación de azufre típica de la unidad Claus es solo del 94%. La unidad de Tratamiento del gas residual (UTGR), convierte prácticamente todos los compuestos azufrados, distintos de H<sub>2</sub>S, en UTGR, a H<sub>2</sub>S y luego este es absorbido en la sección de Aminas, separado con vapor de calefacción y reciclado al horno de Reacción del SRU. De esta manera la eficiencia global de recuperación es mayoral 99.8%.

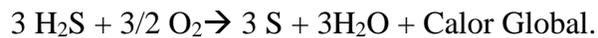
La conversión de H<sub>2</sub>S a azufre se basa en una combustión controlada con aire, donde 1/3del H<sub>2</sub>S es oxidado a dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>):



El SO<sub>2</sub> reacciona con el H<sub>2</sub>S restante para formar azufre y vapor de agua de acuerdo a la reacción de Claus:



Sumando las reacciones indicadas arriba, la reacción neta es:





### III. ANTECEDENTES

En la actualidad, los catalizadores empleados en los procesos de hidrotratamiento para la refinación de las fracciones de petróleo no cumplen con los requerimientos que la industria petrolera necesita para obtener combustibles libres de contaminantes de azufre. Debido a esto y con objeto de crear nuevos materiales catalíticos con una mayor efectividad y un periodo de vida más largo, investigadores han dedicado años en la búsqueda de materiales que cumplan tal fin, optimizando las propiedades de los mismos y analizando el comportamiento de estos buscando aumentar su actividad catalítica para lograr la mayor remoción de azufre en el procesos de HDS.

Song y Reddy (1996), demostraron que el catalizador CoMo/MCM-41 resultó ser más activo que el catalizador comercial de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esto a cargas elevadas de molibdeno. Chiranjeevi *et al.* (2002), reportaron que los materiales catalíticos de Al-HMS a base de CoMo, NiW muestran actividades superiores en comparación con los soportes catalíticos  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo se encontró que la actividad en catalizadores MoS<sub>2</sub> soportados en mesoporos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es aún más elevada que las mencionadas anteriormente (Zadrazil, *et al.*, 2002). Por otra parte Vradman *et al.* (2003), reportaron una actividad alta en procesos de hidrodesulfuración y deshidrogenación usando catalizadores del tipo Ni-W-S/SBA-15. Interesados en las investigaciones antes mencionadas Dharet *et al.* (2005), realizaron un estudio analizando a detalle el comportamiento de Mo, CoMo, NiMo soportado en sílice mesoporosa SBA-15, llegando a la conclusión que las actividades catalíticas para el proceso de hidrogenación (HYD) e hidrodesulfuración (HDS) aumentan con un 8% en peso de Mo y disminuyen con mayores concentraciones del mismo, notando que la variación de la actividad catalítica en dichos procesos y la quimisorción de oxígeno están en función de las concentraciones de Mo. Por otra parte reportaron que los promotores Co y Ni contribuyen al decremento de las vacantes aniónicas las cuales están conectadas con la quimisorción de oxígeno y los sitios activos del catalizador. Finalmente destacaron que el catalizador soportado en SBA-15 es de 2-2.5 veces más activo que el catalizador soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en procesos de HDS y HYD, preparados de la misma manera.



Los soportes SBA-15 han sido de especial interés en procesos de hidrotratamiento de fracciones de gasóleo de petróleo por sus propiedades como son: su diámetro de poro (60–100 Å o más), su área superficial elevada incluso más grande que las de los soportes convencionales como la  $\gamma$ -Alúmina (Nieto *et al.*, 2012).

Soledad *et al.* (2003) sintetizaron precursores trimetálicos de NiMoW utilizando diferentes métodos de preparación como precipitación directa, precipitación con control de pH, entre otros, encontrando que la sustitución parcial del Mo por el W produce fases amorfas, las cuales al reducirse y sulfurarse generan catalizadores con actividades catalíticas altas. De este trabajo surgió el primer catalizador trimetálico no soportado llamado NEBULA, el cual presenta tres veces más actividad que los tradicionalmente utilizados en la industria.

Sin embargo los catalizadores no soportados tienen una desventaja importante, su alto contenido en metales los hace muy caros, con respecto a los catalizadores trimetálicos soportados, hasta ahora hay pocos reportes acerca de NiMoW/ $\gamma$ -alúmina, NiMoW/SiO<sub>2</sub> catalizadores CoMoW soportados en SBA-15 y SBA-16 P-modificados (Sigurdson *et al.*, 2008). Los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en alúmina muestran mayor actividad en el proceso de hidrotratamiento que los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y catalizadores comerciales en los procesos de HDS de tiofeno en gasóleo (Yu H *et al.*, 2010).

Nieto *et al.* (2012), realizaron un estudio comparativo de catalizadores trimetálicos NiMoW/SBA-15 con formulaciones similares a las de los catalizadores bimetálicos (NiMo/SBA-15 y NiW/SBA-15) y sus mezclas (NiMo-NiW/SBA-15), enfocándose principalmente en la actividad y selectividad de los catalizadores trimetálicos en los procesos de HDS profunda e indagar si el comportamiento catalítico es similar o diferente al de la mezcla bimetálica NiMo y NiW; llegando a la conclusión de que hay una mejor dispersión de la fase activa en los catalizadores trimetálicos NiMoW/SBA-15 en comparación con los bimetálicos. La diferencia en la morfología de la fase activa en los catalizadores sometidos a estudio está relacionada con las diferentes características de las especies Ni, Mo y W en sus estados oxidativos en los catalizadores NiMo, NiW y Ni-MoW/SBA-15.



El estudio de actividad catalítica mostró que los catalizadores trimetálicos preparados por co-impregnación presentaron la mayor actividad catalítica en los procesos de HDS de DBT y 4,6-DMDBT. Con los resultados obtenidos señalaron que es posible preparar catalizadores trimetálicos soportados en SBA-15 con elevada actividad catalítica para procesos de HDS profunda.

Mouliet *al.* (2012) demostró que las propiedades catalíticas de los molibdatos están muy relacionadas con su estructura. La sílice tiene una interacción muy débil con los metales activos y el detallado estado de la deposición de metales depende de una variedad de parámetros como son los heteroátomos en materiales de sílice, el pretratamiento y los procedimientos de síntesis.

Es por ello que diferentes soportes y sus combinaciones  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ , han sido de atractiva atención por su elevada actividad intrínseca de HDS por catalizadores de Mo soportados en estos óxidos en comparación con los soportados en alúmina (Caeroet *al.*, 2003). Se encontró que los catalizadores Ni-Mo soportados en  $ZrO_2$  tienen mayor actividad catalítica en HDS de tiofeno que los soportados en  $TiO_2$ . Por otra parte los soportes de titanio y el zirconio puro en sus formas de óxido poseen baja área de superficie y porosidad como desventaja. A pesar de la elevada actividad intrínseca del átomo de Mo en estos soportes, la actividad específica (por gramo de catalizador) sigue siendo más baja que la alúmina (Barreraet *al.*, 2004).

El estudio de los efectos de los heteroátomos en cuanto a su estructura y su interacción con óxidos de molibdeno soportados en SBA-15 es raro en la literatura sin embargo, Mouliet *al.* (2012) investigó la estructura de los soportes M-SBA-15 (M= Si, Ti, Zr y Ti-Zr) de los catalizadores de óxidos de níquel molibdeno ( $Ni_xMo_yO_z/SBA-15$ ), obteniendo como resultado de la caracterización de los catalizadores una actividad muy marcada en el hidrotratamiento. Los catalizadores NiMo/Zr-SBA-15 y NiMo/Ti-SBA-15 mostraron mayor actividad de HDS y HDN en comparación con los otros dos catalizadores (Si-SBA-15 y Ti-ZrSBA-15). La incompleta sulfuración en la mayor parte de  $MoO_3$  aparentemente fue la razón de la baja actividad de hidrotratamiento en los catalizadores NiMo/SBA-15 y NiMo/Ti(Zr)-SBA-15.



La naturaleza de las especies MoOx presentes en el soporte dependen de la naturaleza del heteroátomo incorporado en la matriz de SBA-15. La incorporación de Zr en SBA-15 tiene la propiedad de dispersar bien la fase amorfa de NiMoOx. La fuerza óptima en la interacción Zr-O-Mo resulta de la formación de la fase bien dispersa MoOx la cual exhibe buenas propiedades catalíticas sobre la sulfuración.

Nava, *et al* (2007) realizó un estudio de la actividad catalítica que presenta el catalizador bimetalico CoMo/TiSBA-15 en la HDS de DBT; el estudio revelo que la incorporación de Titanio dentro del material SBA-15 fue benéfico para la morfología del catalizador proporcionando una mejor dispersión de los óxidos y las especies metálicas sulfuradas, favoreciendo a su vez la sulfuración de las especies de cobalto. La presencia de la fase anatasa en la superficie del catalizador CoMoST20 resulto ser favorable para las propiedades de DS en el catalizar soportado CoMo/SBA15. La modificación con titanio da origen a una dispersión homogénea de la fase activa, a su vez el Ti conduce a una mejora del grado de sulfuración de las especies Co, también provoca la formación de un mayor número de sitios activos (CUS) que llegan a ser los principales factores que influyen en la eliminación S durante la HDS de DBT. Otra de las bondades de utilizar Titanio como promotor en el soporte SBA-15 es el grosor que le da a las paredes de los poros y la estabilidad hidrotérmica, características importantes en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento.



#### IV. JUSTIFICACIÓN

Las crecientes demandas ambientales y la necesidad mundial de generar productos derivados del petróleo de bajo impacto ambiental y sostenibles hacen que la industria petrolera tenga la necesidad de desarrollar catalizadores para el hidrotratamiento (HDT) de los crudos, los cuales presenten mayor actividad, estabilidad térmica y mecánica, principalmente para la hidrodesulfuración; que logren producir combustibles limpios con niveles de azufre por debajo de 15 ppm; lo cual es un gran reto ya que estudios revelan que para bajar los niveles de azufre de 30-80 ppm a 15 ppm, los catalizadores necesitan ser 7 veces más activos que los existentes.

Los catalizadores comerciales utilizados actualmente son de Co-Mo y Ni-Mo soportados en alúmina los cuales no cumplen con los valores límite permisible en cuanto al contenido de heteroátomos de azufre y nitrógeno. La mayoría de estos catalizadores son utilizados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS). Por lo que se está en busca de nuevos catalizadores que presenten mayor actividad, selectividad y resistencia a los venenos en la reacción de HDS.

Por lo anterior, se propone realizar la síntesis y caracterización del material trimetálico Ni-MoW soportado en el material mesoporoso ordenado SBA-15 el cual se modificará con la incorporación de titanio en diferentes relaciones molares (Si/Ti=20, 40 y 60), esperando como resultado la obtención de un catalizador que presente mayor actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT; que presente mayor resistencia a venenos y por lo tanto un periodo de vida más largo cumpliendo con ello los requerimientos de la industria petrolera.

#### V. HIPÓTESIS

Se espera que con la modificación del soporte de sílice mesoporosa SBA-15, con la incorporación de Ti a diferentes concentraciones, cambie la fuerza de interacción entre los soportes y las fases catalíticamente activas (sulfuros de NiMoW), modificando la dispersión y homogeneidad de las fases soportadas; morfología, estructura, propiedades texturales, electrónicas y en consecuencia sus propiedades catalíticas, favoreciendo la remoción de azufre en la reacción de HDS de DBT.



## VI. OBJETIVOS

### 6.1 Objetivo general.

Desarrollar catalizadores trimetálicos de NiMoW soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-15) modificada con Ti y evaluar su actividad catalítica en remoción de azufre en la HDS de DBT.

### 6.2 Objetivos específicos

- a) Estudiar el efecto de la incorporación de Ti en el material de soporte (SBA-15) sintetizado por el método de sol-gel a diferentes relaciones molares Si/Ti (20, 40, 60).
- b) Obtener e incorporar en el soporte las fases activas adecuadas para reacciones de HDS (sulfuros de NiMoW).
- c) Analizar los catalizadores mediante diferentes técnicas analíticas para obtener información de sus propiedades físico-químicas.
- d) Evaluar las propiedades catalíticas en la reacción de HDS de DBT.
- e) Establecer la relación entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores, en base a los resultados obtenidos mediante las técnicas fisicoquímicas.



## VII. METODOLOGÍA

### 7.1 Síntesis de soportes catalíticos SBA-15.

El material de soporte (SBA-15) se prepara por el método de sol-gel y se modifica su estructura mediante la incorporación de titanio por síntesis directa a diferentes relaciones molares Si/Ti (20, 40, 60).

El soporte mesoporoso SBA-15 con estructura hexagonal ( $p6mm$ ) es preparada de acuerdo con el método ya bien conocido (Zhao, 1997) usando el copolímero de tres bloques Pluronic P123 ( $M_{av} = 5800$ ,  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ , Aldrich) como agente director de estructura y tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 99.999%) como fuente de sílice. El Pluronic P123 (4.8 g) se disuelve en una solución de HCl 4M (75 ml) con agitación a 1.5 rpm, se adiciona agua (100 ml) para lograr disolver el surfactante. Una vez disuelto el P123, se verte el contenido en un matraz de tres bocas haciendo lavados con agua desionizada; se instala controlador de temperatura y se programa para llegar a una temperatura de  $35^{\circ}C$ , se agita a 2.5 rpm. Se cuentan 30 min en solución y se adiciona TEOS (11 ml) dentro de la solución. La mezcla es agitada manteniendo los  $35^{\circ}C$  por el lapso de 24 horas seguido de un envejecimiento a  $80^{\circ}C$  durante 24 h sin agitación. El producto sólido es recuperado por filtración con papel whatman # 44 de 9 cm de diámetro, mediante el lavado con agua desionizada y secando a temperatura ambiente; seguido del proceso de calcinado a una temperatura de  $550^{\circ}C$  por 6h (figura 10).

### 7.2 Síntesis de soportes catalíticos SBA-15 modificados con *Ti in situ*.

Los soportes de Ti-SBA-15 serán sintetizados usando bloques copoliméricos de Pluronic P123 como agente director, isopropóxido de titanio (IPT) y TEOS como fuente de Ti y sílice respectivamente. El Pluronic P123 (4.8 g) se disuelve en una solución de HCl 4M (75 ml) con agitación a 1.5 rpm, se adiciona agua (100 ml) para lograr disolver el surfactante. Una vez disuelto el P123, se verte el contenido en un matraz de tres bocas haciendo lavados con agua desionizada; se instala controlador de temperatura y se programa para llegar a una temperatura de  $35^{\circ}C$ , se agita a 2.5 rpm. Se cuentan 30 min en solución y se adiciona una mezcla de TEOS (11 ml) e IPT (al 20, 40 y 60%) dentro de la solución.



La mezcla es agitada manteniendo los 35°C por el lapso de 24 horas seguido de un envejecimiento a 80 °C durante 24 h sin agitación. El producto sólido es recuperado por filtración con papel whatman # 44 de 9 cm de diámetro, mediante el lavado con agua desionizada y secando a temperatura ambiente; seguido del proceso de calcinado a una temperatura de 550°C por 6h. La figura 10 muestra un esquema del procedimiento experimental para la preparación de los soportes puro y modificado con titanio.

**Tabla 1.** Moles de Ortosilicato de Tetraetilo (TEOS) e Isopropoxido de Titanio (IPT) empleados para la síntesis directa de los soportes (Ti)SBA-15.

Relación Molar Si/Ti	Moles de TEOS	Moles de IPT	Soporte obtenido
0	0.048	0	SBA-15 puro
20	0.048	$2.4 \times 10^{-3}$	20Ti-SBA-15
40	0.048	$1.2 \times 10^{-3}$	40Ti-SBA-15
60	0.048	$8 \times 10^{-4}$	60Ti-SBA-15

### 7.3 Síntesis de catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15.

La síntesis de los catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15 se realizó mediante impregnación simultánea a través del método de humedad incipiente. Cada soporte se cargó con una cantidad fija de Níquel (3.84% en peso como NiO), Molibdeno (13.83% en peso como MoO<sub>3</sub>) y Tungsteno (17.33% en peso como WO<sub>3</sub>). Para ello se usó una disolución acuosa de Nitrato de Niquelhexahidratado (N<sub>2</sub>NiO<sub>6</sub>•6H<sub>2</sub>O, NNH, Aldrich 99.4%); Tetramolibdato de Amonio hidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>•4H<sub>2</sub>O, TMA, Aldrich 99%); y Metatungstato de Amonio Hidratado (H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>40</sub>W<sub>12</sub>•18H<sub>2</sub>O, MTA, 99%). Las concentraciones utilizadas se calcularon para lograr una relación atómica Ni/Mo+W=0.3 (J. Fierro, 2014). Se pesaron las cantidades de cada una de las sales en relación a su % en peso, siguiendo los cálculos correspondientes (AnexoB), se vertieron en 3 matraces diferentes, rotulados de acuerdo a la sal de óxido que corresponde, se agregó 5 ml de agua milli-Q a las sales TMA y MTA, y 2.5 ml al NNH mezclando constantemente hasta disolver y homogeneizar.

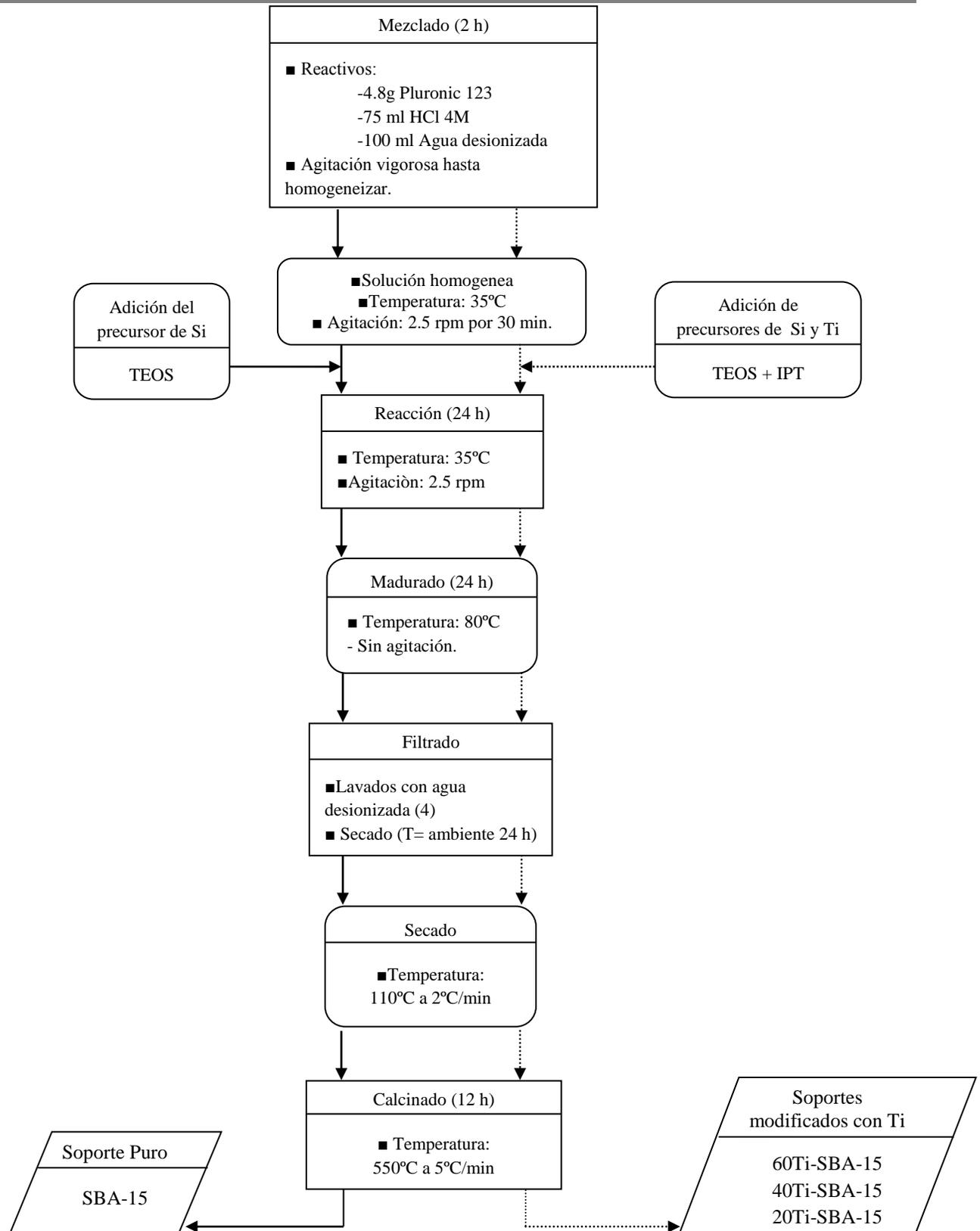
De ser necesario, el tungsteno se somete a calentamiento a 80°C hasta lograr que se disuelva en su totalidad. Las sales disueltas se vierten en un matraz con una solución de 10 gotas de agua milli Q y 4 gotas de NH<sub>3</sub> agitando vigorosamente y ajustando pH a 3. Enseguida se agregó a la mezcla una cantidad predeterminada de soporte SBA-15 pura ó de x-Ti-SBA-15 (x= 60, 40 y 20) de acuerdo al catalizador a realizar, se agita hasta homogeneizar y se ajusta pH a 3 con ayuda de agua milli-Q (para el catalizador NiMoW/SBA-15 puro el pH se ajusta hasta quedar en 1). Se deja reposar toda la noche. Al día siguiente se elimina el agua con ayuda de un rotavapor a 0.09 MPa, al quedar totalmente seco se prosigue a recuperar el catalizador. Finalmente se calcina el catalizador resultante a 450°C por 2 h con una rampa de 5°C por minuto (Figura 9 y 10.1). Los catalizadores obtenidos se denominaron:

**Tabla 2.** Catalizadores obtenidos al término de la síntesis.

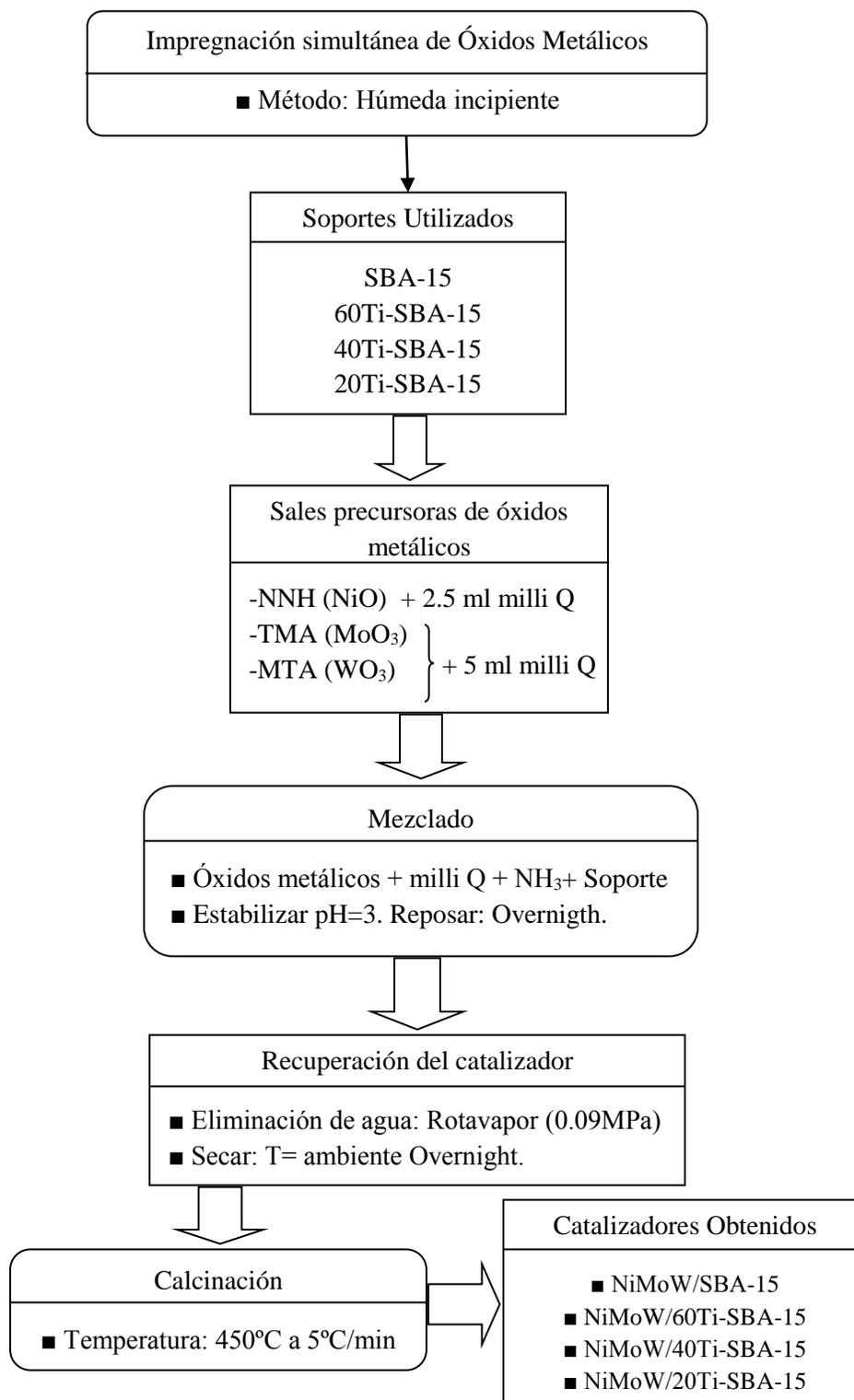
RELACIÓN ATÓMICA	CATALIZADORES OBTENIDOS
$\frac{\text{Ni}}{\text{Mo+W}} = 0.3$	NiMoW/SBA-15 pura
	NiMoW/20Ti-SBA-15
	NiMoW/40Ti-SBA-15
	NiMoW/60Ti-SBA-15



**Figura 9.** Impregnación de los metales (NiMoW) por el método de humedad incipiente.



**Figura 10.** Síntesis directa del soporte SBA-15 (línea continua) y de los soportes x-Ti-SBA-15 (línea punteada).



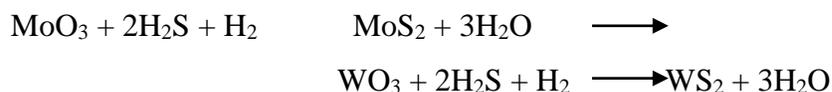
**Figura 10.1.** Método de síntesis de los catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/x-Ti-SBA-15 (x=60, 40 y 20).



### 7.4 Activación de los catalizadores

Los catalizadores fueron activados de manera *ex-situ* en un horno tubular en atmósfera de una mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>(15% v/v), con velocidad de calentamiento de 4°C/minuto desde temperatura ambiente hasta 450°C, manteniendo ésta temperatura durante 2 horas, posteriormente se llevó el sistema a temperatura ambiente haciendo pasar un gas inerte al 100% (N<sub>2</sub>) . Los catalizadores fueron almacenados en frascos de vidrio con isoctanol para evitar su oxidación y realizar las posteriores caracterizaciones.

Este proceso se realiza antes de que los catalizadores pasen a la reacción de prueba de dibenzotiofeno, para dar lugar a la formación de las especies activas que son los sulfuros metálicos, lo cual se logra mediante el cambio de estado de oxidación de Mo<sup>VI</sup> a Mo<sup>IV</sup>, y de W<sup>VI</sup> a W<sup>IV</sup> 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:



### 7.5 Caracterización de los catalizadores.

En la tabla 3 se presenta un resumen de las técnicas de caracterización que se realizaron a los materiales preparados en esta tesis.

**Tabla 3.** Técnicas de caracterización realizadas para cada material

	MUESTRA/PRUEBAS	UV-vis	XRD	BET	TPD de NH <sub>3</sub>	TPR	RAMAN	ICP	TEM	ACTIVIDAD CATALITICA
SOPORTES	S15	*	*	*						
	60TiS15	*	*	*						
	40TiS15	*	*	*						
	20TiS15	*	*	*						
CATALIZADORES	S15	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	60TiS15	*	*	*	*	*	*	*		*
	40TiS15	*	*	*	*	*	*	*		*
	20TiS15	*	*	*	*	*	*	*	*	*



### 7.5.1 Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (BET).

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se determinaron en un equipo de marca Micromeritics TriStar 3000a a 77°C. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 423 °K por 24 h en vacío (10<sup>-4</sup>mbar) para asegurar una superficie limpia y seca, libre de cualquier especie adsorbida débilmente unida. El área específica (S<sub>BET</sub>) se determinó de acuerdo al procedimiento estándar BET utilizando datos de adsorción de nitrógeno recogidos en el rango de presiones relativas 0.03 < P/P<sub>0</sub> < 0.3. La distribución de tamaño de poro se calculó usando las ramas de desorción de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondiente mediante el método Barret-Joyner-Halenda BJH. El volumen total de poro (V<sub>p</sub>) se estimó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0.98. El volumen de microporo (V<sub>μ</sub>) y el área de microporo (S<sub>μ</sub>) fueron estimados mediante el método *t-plot*.

### 7.5.2 Difracción de Rayos X (DRX).

Las mediciones de difracción de Rayos X a ángulos bajos (SAXS) de los soportes y catalizadores en su forma de polvos se realizaron en un difractómetro marca Rigaku modelo DMAX 2100, usando radiación monocromática de CuK<sub>α</sub> en el rango 2θ de 0.5-80° (λ=0.1541 nm); con objeto de comprobar la formación de la estructura mesoporosa hexagonal en los soportes y para identificar fases cristalinas en los catalizadores.

### 7.5.3 Desorción a Temperatura Programada (TPD) de NH<sub>3</sub>.

Por medio de la desorción de amoníaco a temperatura programada se determinaron las propiedades de acidez superficial de los catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/x-Ti-SBA-15, utilizando un equipo Micromeritics 2900 equipado con un detector de termoconductividad (TCD). Las muestras fueron desgasificadas en un flujo de helio (He, Air Liquid, 99.996%) a 100°C y se saturaron de NH<sub>3</sub> (flujo de 100 ml/min) a 100°C durante 30 min, seguido de un flujo de He durante 15 min. La desorción de amoníaco se llevó a cabo calentando las muestras hasta 650°C (15°C/min).



#### **7.5.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR).**

La reducción a temperatura programada se utilizó para identificar los tipos de fases soportadas en los catalizadores y caracterizar su grado de reducibilidad. Esta técnica se llevó a cabo en un equipo Micromeritics 2900. Las muestras se calentaron hasta 1000°C (5°C/min) en una atmosfera controlada del 10% en volumen de H<sub>2</sub>/Ar (flujo de 50 ml/min). Antes del análisis las muestras fueron desgasificadas desde temperatura ambiente hasta 110°C por 30 min en un flujo de He.

#### **7.5.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en el rango UV-vis (DRS UV-vis).**

Los espectros de reflectancia difusa en el rango UV-vis (200-700 nm) se utilizaron para obtener información acerca del tipo de coordinación de los iones metálicos (Mo, W y Ti). Los soportes y catalizadores en su forma oxidada se obtuvieron usando un espectrofotómetro Varian Cary 3 equipado con una esfera de integración y tomando como referencia el soporte SBA-15.

#### **7.5.6 Espectroscopia RAMAN.**

Los espectros de Micro Raman fueron obtenidos a temperatura ambiente en un equipo comercial de micro-Raman, modelo DilorLabram con un láser de He-Ne de 20 mW de potencia que emite un haz con longitud de onda de 632.8 nm; se utilizó un filtro holográfico Notch hecho por Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo SuperNotch-Plus) y un detector CCD. Se utilizó un control computarizado XY con una resolución espacial de 0.1 µm y un microscopio co-focal con objetos de 10, 20, 50 y 100 X, lo cual permitió tener resoluciones espaciales de aproximadamente 10, 5, 2 y 1 µm, respectivamente. Esta técnica permitió identificar los diferentes tipos de especies superficiales de Mo y W presentes en los catalizadores.



### **7.5.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).**

Por medio de esta técnica se identificó la distribución de las partículas soportadas en los catalizadores utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución TEM 2100F operando con un voltaje de aceleración de 200 kV y equipado con un INCA X-sight (Oxford Instruments) de microanálisis de energía dispersiva de rayos-X (EDX) para verificar la composición semi-cuantitativa de las fases soportadas. Los catalizadores en polvo fino recién sulfurados fueron dispersados en Etanol por ultrasonificación a temperatura ambiente. Las partículas se colocaron en una rejilla de cobre que contenía una película delgada de carbón. Al menos 10 imágenes representativas fueron tomadas para cada muestra.

### **7.5.8 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% Ar<sup>+</sup>) a condiciones de presión atmosférica y temperatura entre los 6000 a los 8000 K.

## **7.6. Actividad catalítica.**

### **7.6.1. Activación de los catalizadores.**

La activación de los catalizadores se lleva a cabo mediante la sulfuración de los mismos en un reactor de lecho fijo de vidrio de borosilicato con una mezcla de 15% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (Praxair) con un flujo de 60 ml/min. Se fue aumentando la temperatura con una velocidad de 5°C/min hasta 450 °C, donde permaneció por 2 h. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente; el catalizador sulfurado se saca del reactor de sulfuración dentro de una cámara de gas inerte (Nitrógeno) y se deposita en un vaso de precipitados con una pequeña cantidad de hexadecano (20 ml es suficiente) para evitar la oxidación del catalizador activado.



### 7.6.2. Evaluación de la actividad catalítica en la HDS de DBT.

Finalmente se evaluarán las propiedades catalíticas en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) en un reactor tipo Batch Parr modelo: 4848 de alta presión a las siguientes condiciones: temperatura de 320°C (5.5°C/min), presurizado con hidrógeno (Praxair) a 800 psi, con agitación constante de 700 rpm.

El tiempo de reacción comprende de 300 min y el muestreo se realiza en los siguientes períodos de tiempo: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 270 y 300 minutos. Los productos de reacción se analizaron con fin de determinar la conversión contra dependencia del tiempo; esto mediante un cromatografo de gases Perkin-Elmer Auto-system con una columna empacada de 12 ft de longitud por 1/8" de diámetro exterior conteniendo OV-17 (fenil 50% metil silicón) como fase de separación.

Cada reacción es cargada con 500 ppm de azufre; aproximadamente 0.226g de DBT, 100ml de hexadecano y 0.255g de cada catalizador.

### 7.6.3. Determinación de la Constante de Velocidad de Reacción.

Antes de presentar el procedimiento utilizado para el cálculo de velocidad de reacción de los catalizadores en estudio, es importante mencionar aspectos importantes reportados en la literatura acerca de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno:

- Entre los diferentes estudios relacionados con el tema, es un hallazgo experimental común que la HDS de DBT como de pseudoprimer orden con respecto al DBT, independientemente del catalizador involucrado, las condiciones de reacción y el tipo de reactor utilizado (Hamdy *et. al.*, 2006). En la mayoría de los casos, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de hidrogeno debido a que este se encuentra en gran exceso. Por lo tanto, el consumo de hidrogeno se considera despreciable en términos de la cantidad total disponible (Hamdy *et. al.*, 2006).



- Los productos principales en las reacciones de HDS de DBT son, por lo general, bifenilo (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y los dibenzotiofenos parcialmente hidrogenados. El BF y los dibenzotiofenos parcialmente hidrogenados se forman de manera independiente y simultanea a partir del DBT mediante dos procesos en paralelo. Esto es una evidencia que la reacción procede mediante un mecanismo en el cual se involucran reacciones paralelas consecutivas.
- El modelo de pseudoprimer orden ha sido ampliamente utilizado en catálisis heterogenea par la HDS de DBT (Yao *et. al.*, 2004; Rivera *et. al.*, 2004). Este modelo involucra la integración de la ecuación de velocidad de reacción (método integral), la ajusta los datos experimentales.
- El mecanismo de Langmuir-Hinshelwood también ha sido aplicado con frecuencia para reacciones de HDS de DBT (Hamdy *et. al.*, 2006). Este mecanismo involucra la naturaleza de la adsorción de los reactivos y productos en los sitios activos del catalizador, haciendo la ecuación de velocidad sencilla o complicada. Existe un número de formas limitantes de esta expresión de velocidad, dependiendo sobre cuales especies se adsorben fuertemente o débilmente. Sin embargo este modelo utiliza un considerable número de constantes, que aunque puedan dar lugar a una expresión matemática que ajusta apropiadamente los datos experimentales, no significa necesariamente que el mecanismo supuesto es en verdad el más factible.
- Los productos generados en la reacción de HDS de BDT no inhiben la velocidad de la reacción (Hamdy *et. al.*, 2006). Sin embargo, el H<sub>2</sub>S producido en la reacción, si la afecta, ya que la reactividad disminuye debido a que el H<sub>2</sub>S satura las vacancias de azufre de los sitios activos del catalizador (Raybaud *et. al.*, 2000).

De acuerdo a la Figura 26 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:

$$r_{DSD} = k_1 [DBT]_r$$

$$r_{HID} = k_2 [DBT]_r$$



Donde  $r_{DSD}$  y  $r_{HYD}$  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 global,  $r_{TOTAL}$ , es la suma de las velocidades de la reacción de desulfurización directa ( $r_{DSD}$ ) y la reacción de hidrogenación ( $r_{HID}$ ):

$$\begin{aligned} r_{TOTAL} &= r_{DSD} + r_{HID} \\ r_{TOTAL} &= k_1[DBT]_t + k_2[DBT]_t \\ r_{TOTAL} &= (k_1 + k_2)[DBT]_t \end{aligned}$$

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:

$$k_{ap} = (k_1 + k_2)$$

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

$$r_{TOTAL} = k_{ap}[DBT]_t$$

La ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{d[DBT]_t}{dt} = -k_{ap}[DBT]_t$$

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

$$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0} = -k_{ap}t$$

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



#### 7.6.4. 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), ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexilo (BCH). 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:



## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 8.1. Caracterización físico-química de los soportes SBA-15 y (x)-Ti-SBA-15.

#### 8.1.1. Reflectancia Difusa en el rango Ultravioleta-visible.

La coordinación de los iones de  $Ti^{4+}$  en los soportes puros Ti-SBA-15 y la verificación de la incorporación de los mismos dentro de la red de la sílica mesoporosa fue determinada por espectroscopia de reflectancia difusa en el rango UV-vis. Los espectros DRS de los soportes puros se muestran en la figura 11. Como se puede ver en la figura, todos los soportes que tienen contenido de Ti exhiben una banda fuerte alrededor de 206 nm la cual es característica de las coordinaciones tetraédricas de las especies de Ti (Tuel, 2003, Notari, 1996), la cual también es atribuida a una transición electrónica con transferencia de carga del ligando-al metal (LMCT) relacionada a iones de  $Ti^{4+}$  dentro de la red de la sílica con una coordinación tetraédrica (Herrera, 2004, 2003).

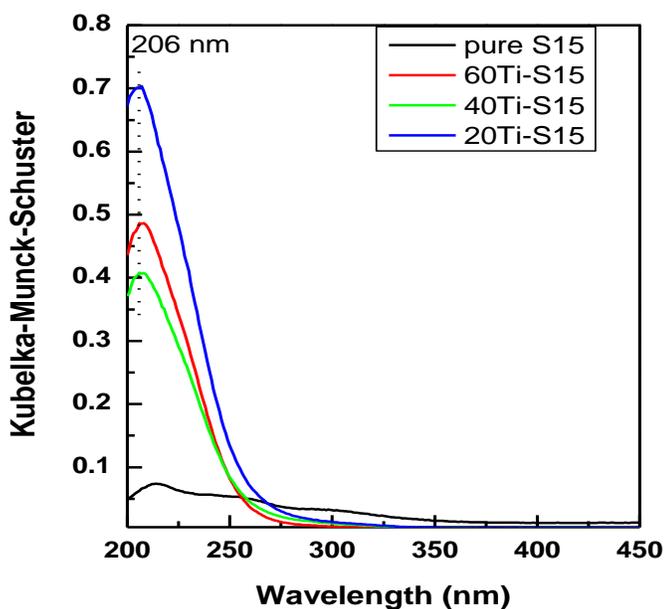


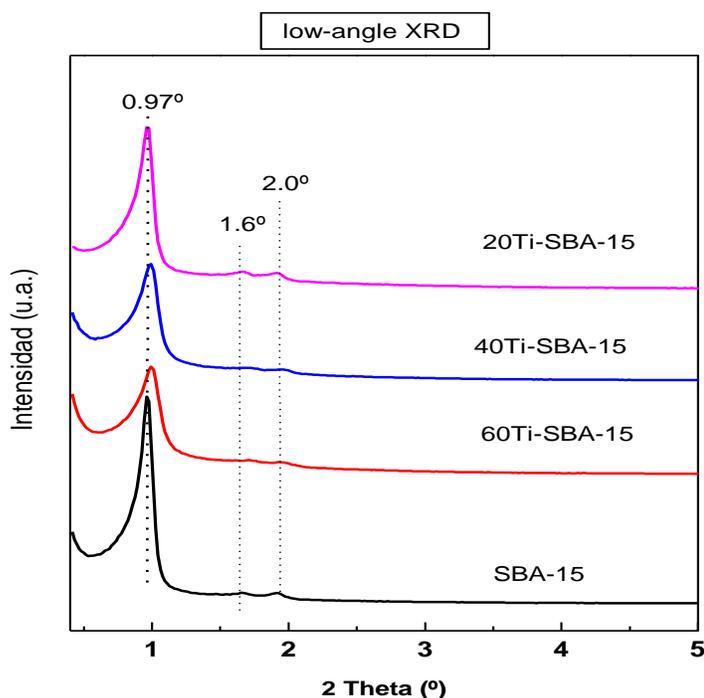
Figure 11. Espectros DRS UV-vis de los soportes puros.

Como era de esperarse, el espectro electrónico del soporte SBA-15 libre de titanio no mostró esta banda de absorción. Mientras que la ausencia de la banda centrada a 310 nm junto con la ausencia de la absorción por alrededor de 360-370 nm indican que las nanopartículas del titanio de bulto (fase anatasa  $TiO_2$ ) (Tuel, 2003, Klein, 1996) no fueron formadas durante la

incorporación de titanio en los soportes puros SBA-15 durante el método de síntesis directa, lo que sugiere que la mayoría de los iones de titanio son incorporados dentro de la red de la sílice de los materiales (x)-Ti-SBA-15 formando el enlace Si-O-Ti.

### 8.1.2. Difracción de Rayos X.

Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron con la finalidad de estudiar la estructura de los mesoporos de los soportes. La figura 12 muestra los patrones de difracción de Rayos X a bajos ángulos, del soporte SBA-15 puro y los soportes modificados con titanio. Los patrones de difracción de todos los soportes presentan tres reflexiones de baja intensidad en  $2\theta$  de  $0.97^\circ$ ,  $1.6^\circ$  y  $2^\circ$  que corresponden según la literatura las reflexiones:(100), (110) y (200) características del material SBA-15, las cuales se atribuyen a la simetría  $p6mm$  del ordenamiento hexagonal de los mesoporos (Nieto, 2013, Boahene, 2011). Los patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos sugieren que la estructura mesoporosa de SBA-15 permanece prácticamente intacta con la presencia de titanio.



**Figure 12.** Patrones de Difracción de rayos-X a bajos ángulos de los soportes SBA-15 puro y (x)Ti-SBA-15.



## 8.2. Caracterización físico-química de los catalizadores soportados en SBA-15 y (x)-Ti-SBA-15 en su estado de óxidos.

### 8.2.1. Reflectancia Difusa en el rango Ultravioleta-visible.

El ambiente de coordinación de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}(\text{W}^{6+})$  en los precursores óxidos fue estudiada por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en el rango UV-vis. Los espectros DRS de los catalizadores soportados en SBA-15 en el rango 200-900 nm se muestran graficados en la figura 13 mediante la función Kubelka-Munk-Schuster. Como se logra apreciar en esta figura, todos los óxidos precursores muestran una banda fuerte en el rango 210-280nm la cual se asigna a la transición de transferencia de carga ligante-metal (LMCT) de  $\text{O}^{2-}$  a iones  $\text{Mo}^{6+}$  en coordinación tetraédrica (Nieto, 2013). La posición exacta de estas bandas refleja que la simetría local alrededor de las especies de  $\text{Mo}^{6+}$  depende de la coordinación que presenten y de su estado de agregación (Weber, 1995). La señal de la presencia de especies polimolibdato en coordinación octaédrica se logra observar en la región de 300 nm, dependiendo del grado de aglomeración de esta especie. La banda de absorción a 350 nm puede ser tentativamente atribuida a la fase  $\text{NiMo(W)O}_4$  (Gajardo, 1979). La banda en esta región es comúnmente asignada a la transición de transferencia de carga ligante-metal (LMCT)  $\text{O}^{2-}$ - $\text{Mo}^{6+}(\text{W}^{6+})$  de iones de molibdeno y tungsteno en coordinación octaédrica (Schoonheydt, 1984, Lee, 1996). En la figura 13.1 se muestran los espectros de UV-vis de los precursores óxidos en el rango de 400 a 900 nm. En estos espectros, se muestra que el catalizador NiMoW/40Ti-SBA-15 es el único que muestra una banda intensa a 750 nm en comparación con el resto de los catalizadores estudiados, la cual sugiere una mayor cantidad de especies de Mo en coordinación octaédrica, esta banda también puede ser atribuida a especies de  $\text{Ni}^{2+}$  en coordinación octaédrica formando aglomerados de NiO ó de  $\text{NiMoO}_4$  ( $\text{NiWO}_4$ ), las cuales no pueden ser detectadas por medio de XRD (Papadopoulou, 2004). Las especies de óxido de níquel también se logran ver en las bandas entre 435-450 nm (Nieto, 2013) con menor intensidad en el resto de los catalizadores.

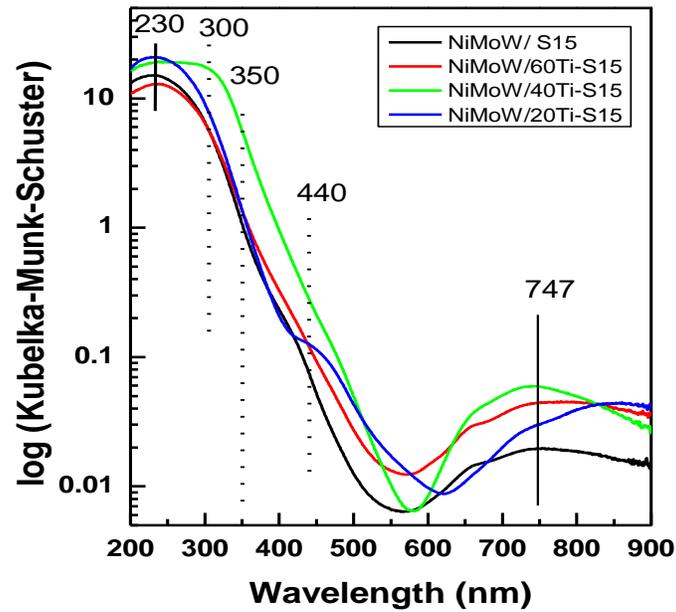


Figure 13. Espectros DRS UV-vis en el rango 200-900 nm de los precursores óxidos NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15.

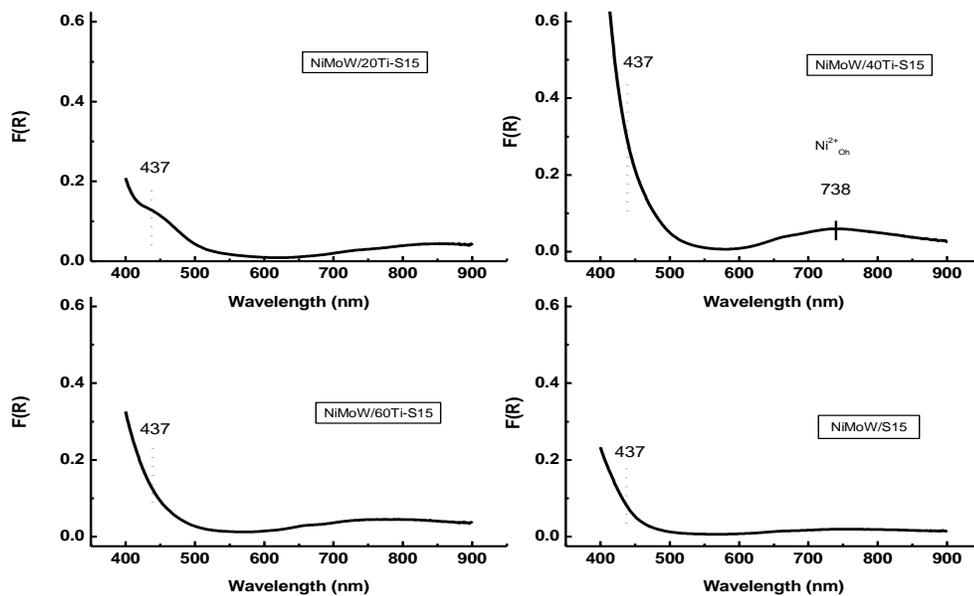
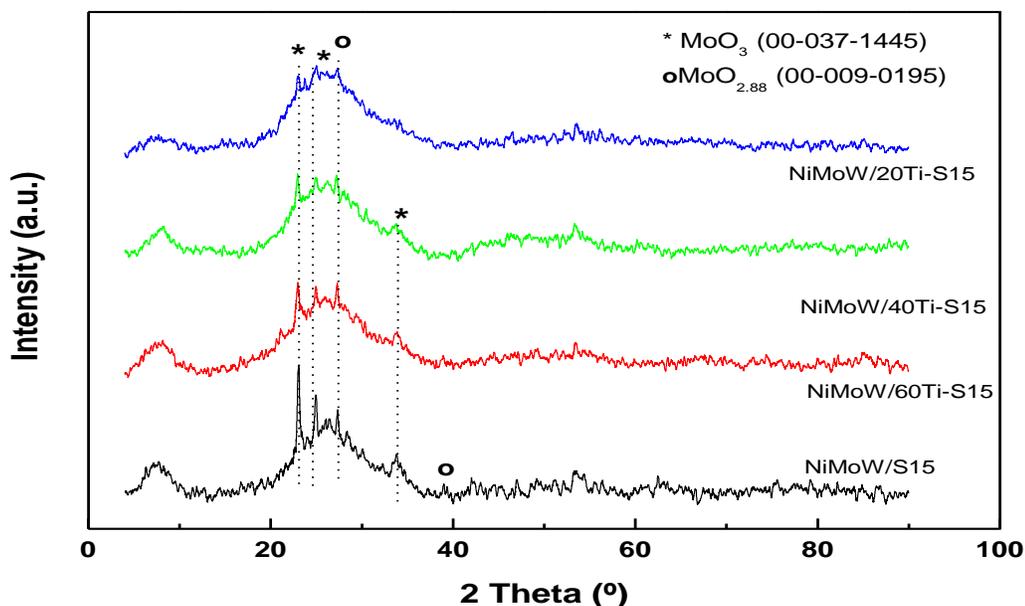


Figure 13.1. Espectros DRS UV-vis en el rango 400-900 nm de los precursores óxidos NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15.

### 8.2.2. Difracción de Rayos X.

La figura 14 muestra los patrones de difracción de rayos-X en el rango  $2\Theta = 10-90^\circ$  de los catalizadores. Todos los catalizadores trimetalicos muestran una fuerte reflexión en el intervalo  $2\Theta$  de 20 a  $30^\circ$  el cual es característico de la naturaleza amorfa de la sílice mesoporosa SBA-15 (Gutierrez, 2006). El catalizador libre de titanio, al igual que el resto de los catalizadores modificados con titanio, exhibe tres intensas bandas a  $2\Theta$  a 23, 25 y  $33^\circ$  características de la fase cristalina de las especies de  $\text{MoO}_3$  (código de referencia: 00-037-1445). También se logran observar dos bandas a menor intensidad a  $2\Theta$  a 27 y  $39^\circ$  características de las especies de óxido de molibdeno  $\text{MoO}_{2.88}$  (código de referencia: 00-009-0195), desapareciendo esta última en los catalizadores modificados con titanio. La muestra preparada con alta carga de titanio (NiMoW/20Ti-SBA-15) no presenta el pico a  $2\Theta = 33^\circ$  lo cual es un indicativo de la buena dispersión de las especies de  $\text{MoO}_3$ , atribuido a la modificación del soporte SBA-15 con titanio.



**Figure 14.** Patrones de Difracción de rayos-X de ángulo alto de los catalizadores en su forma de óxidos: NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15.

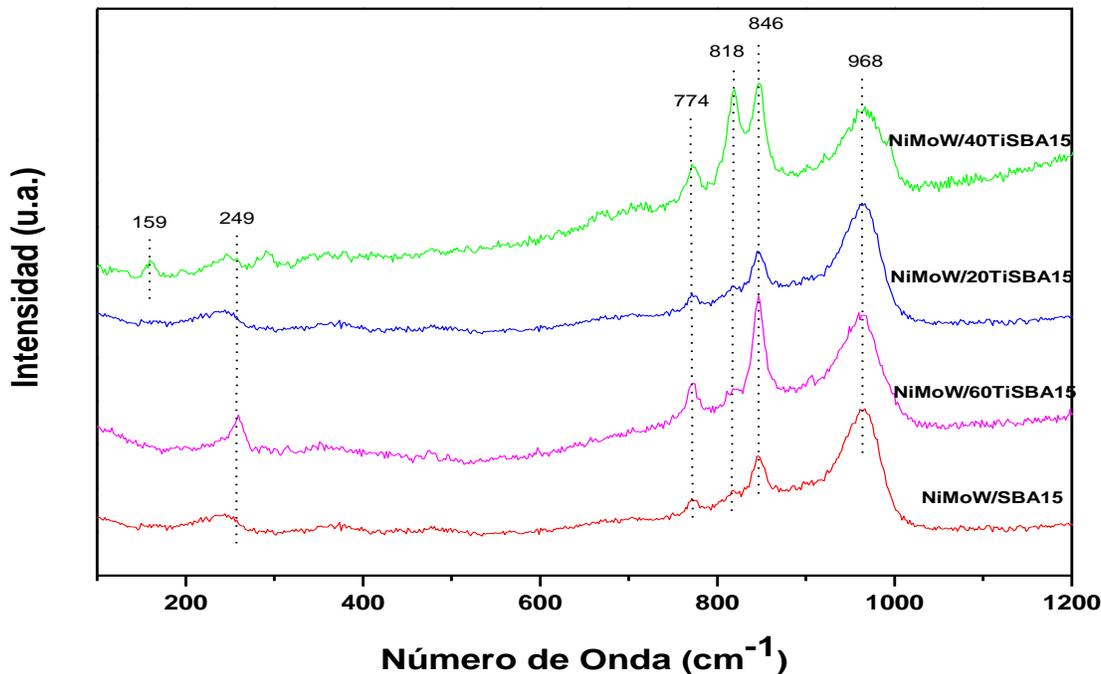


No se observaron las reflexiones características para los óxidos de Ni y W, lo cual no quiere decir que no existan estas fases ya que pueden estar fuera de la detección límite de la técnica ( $< 4\text{nm}$ ) (Guzmán, 2013). Conforme aumenta la cantidad de titanio incorporada dentro de la estructura del material SBA-15 van desapareciendo los espectros correspondientes a las diferentes especies cristalinas formadas, a lo que podemos concluir que el titanio tiene un efecto positivo sobre la dispersión de las fases activas en los catalizadores.

### 8.2.3. Microscopia Raman.

La espectroscopia raman se realizó para identificar la deposición de las especies de óxido de Mo y W en los catalizadores, así como la obtención de información detallada acerca de la estructura superficial de los mismos. Los espectros de Raman de los catalizadores se muestran en la figura 15. Todos los catalizadores trimetalicos presentan un pico principal en  $968\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al estiramiento simétrico y antisimétrico del enlace tipo puente Mo-O-Mo y al estiramiento antisimétrico del enlace Mo=O respectivamente de especies de cúmulos de molibdeno en coordinación octaédrica del tipo  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  (Nieto, 2013). La amplia naturaleza del pico sugiere la presencia de una fase amorfa bien dispersa de  $\text{MoO}_x$  interactuando con la superficie del soporte (Cortés, 2004, Herrera, 2004); así como también se atribuye a la presencia de especies  $\text{Mo}^{6+}$  en coordinación octaédrica dispersas sobre la superficie del catalizador. Se cree que tales especies de óxidos de molibdeno interactúan con el soporte débilmente. La anchura y posición de esta banda está relacionada con la presencia de las especies W(Mo) con diferentes simetrías (Nieto, 2013). La existencia de algunas especies de  $\text{NiMoO}_4$ , son características de bandas en la región de  $946\text{-}958\text{ cm}^{-1}$  según reportes previos (Nieto, 2013). La banda que se encuentra alrededor de  $846\text{ cm}^{-1}$  puede ser asociada al estiramiento asimétrico del enlace tipo puente Mo-O-Mo de especies en coordinación octaédricas de molibdeno (Huirache, 2009). Es importante mencionar que la banda alrededor de  $970\text{ cm}^{-1}$ , también puede ser atribuida al estiramiento simétrico W=O de las especies de  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$  proveniente de especies de W en coordinación octaédrica. Al igual, el pico a  $968\text{ cm}^{-1}$  es perteneciente al estiramiento antisimétrico de dioxi-especies  $\text{W}(=\text{O})_2$  (Huirache, 2009, Lee, 2008).

El pico que muestran todos los catalizadores en a  $818\text{ cm}^{-1}$  es característico del estiramiento vibracional de las especies Mo=O presentes en cristales  $\text{MoO}_3$  (Huirache, 2009); sin embargo se logra observar que en los catalizadores modificados con titanio relación molar 20 y 60, esta banda se va desvaneciendo lo cual es indicativo de una buena dispersión de las especies de oxido de Mo. La banda a  $249\text{ cm}^{-1}$  es característica de las deformaciones en los enlaces tipo puente de Mo-O-Mo en la superficie de especies de polimolibdato (Mestl, 1998). El pico a  $159\text{ cm}^{-1}$  solo es visible en el catalizador 40Ti-SBA-15, el cual nos indica la existencia de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en fase anatasa (Sanders, 1999). Para todos los catalizadores, la ausencia de cualquier señal entre  $1040\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$  confirma que los iones de nitrato provenientes de los precursores de nitrato de níquel, fueron completamente removidos mediante la calcinación a  $500^\circ\text{C}$  por 6 h (Nieto, 2013). El hombro débil en  $774\text{ cm}^{-1}$  puede ser representativo del estiramiento antisimétricas del enlace O-W-O de las especies de  $\text{W}^{6+}$ . La ausencia de la fase cristalina  $\text{WO}_3$  característica de las bandas  $805$  y  $712\text{ cm}^{-1}$ , indican que las especies de oxido de tungsteno soportado están completamente dispersas sobre la superficie.

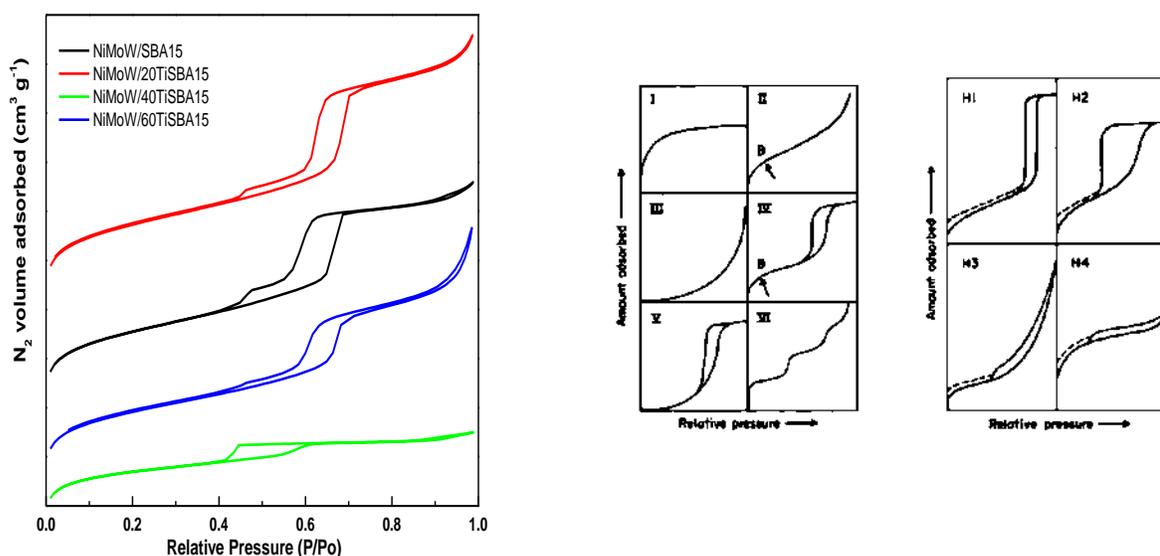


**Figure 15.** Espectros Raman de los catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15 en el rango  $200\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ .

Los resultados anteriores reflejan que las especies dominantes en la superficie de los catalizadores trimetalicos son especies de oxido de molibdeno y tungsteno coordinadas octaédricamente como son  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  y  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , con lo que logramos concluir que la presencia de estas especies sugiere la formación de las fases de Mo(W) bien dispersas en la superficie de los catalizadores, que probablemente manifestara un incremento en la actividad catalítica.

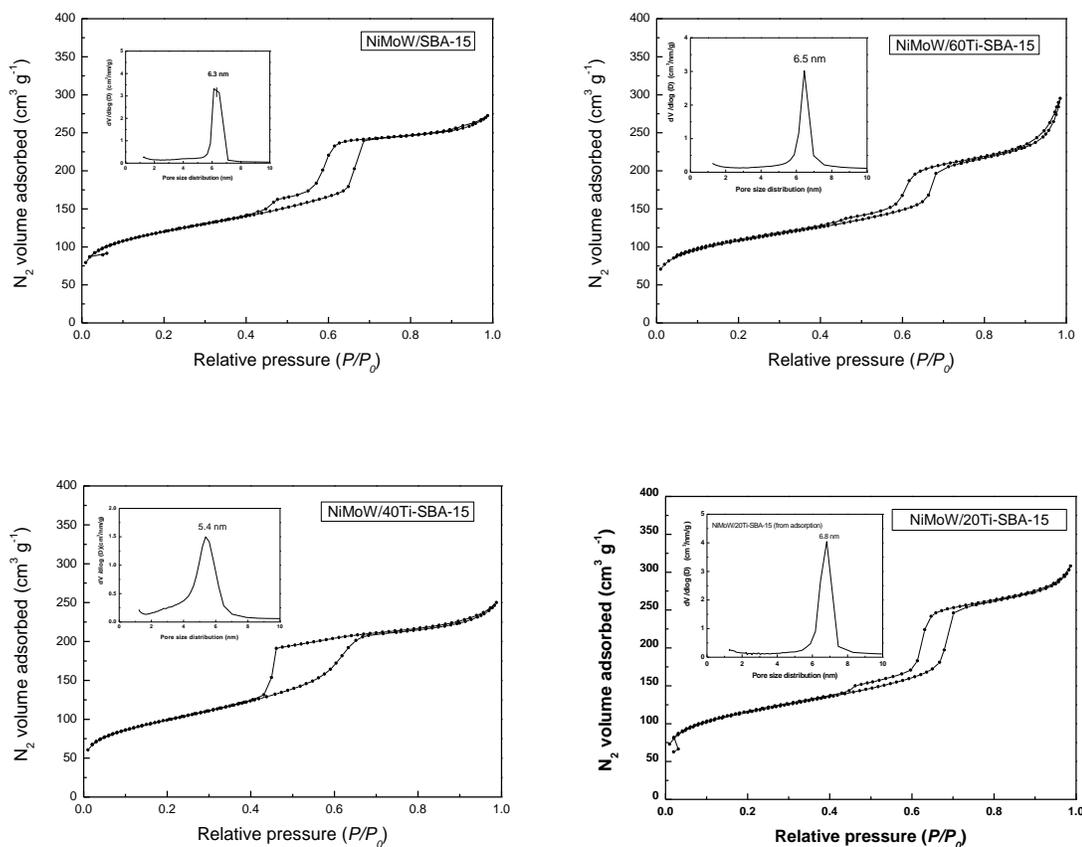
### 8.2.4. Fisisorción de Nitrógeno a 77 K.

Las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores mostrados en las figuras 16A y 16B, corresponden a la isoterma tipo VI que se encuentra relacionada con sólidos mesoporosos según la literatura (Nava, 2007). Este tipo de isoterma facilita mucho la determinación del área superficial debido a la clara presencia de un “plateau” de saturación de la monocapa y posteriormente de multicapa. Todos los catalizadores con excepción del catalizador NiMoW/40Ti-SBA-15, muestran histéresis del tipo H1 característica de la buena formación de la estructura SBA-15, indicando con ello que la estructura original del poro en la sílice SBA-15 no sufre modificaciones importantes incorporación de titanio (Klimova, 2010, Gutierrez, 2006).



**Figure 16A.** Efecto de la carga de Ti en isothermas  $\text{N}_2$  de precursores óxidos de NiMoW/(x)Ti-SBA-15 (A.1). Tipos de isothermas de adsorción e histéresis presentes en materiales mesoporosos según la IUPAC(A.2).

En contraste, el catalizador NiMoW/40Ti-SBA-15 es el único en mostrar histéresis del tipo H2 en la cual existe la interconectividad de los poros donde la distribución del tamaño de poro y la forma del poro no es bien definida o es irregular, ocasionando un efecto de percolación causado por pequeñas partículas de óxidos metálicos que se encuentran depositadas dentro de los poros, formando poros de tipo cuello de botella (ink-bottle) (Nava, 2007); lo que sugiere un efecto negativo con la incorporación de titanio en el soporte.

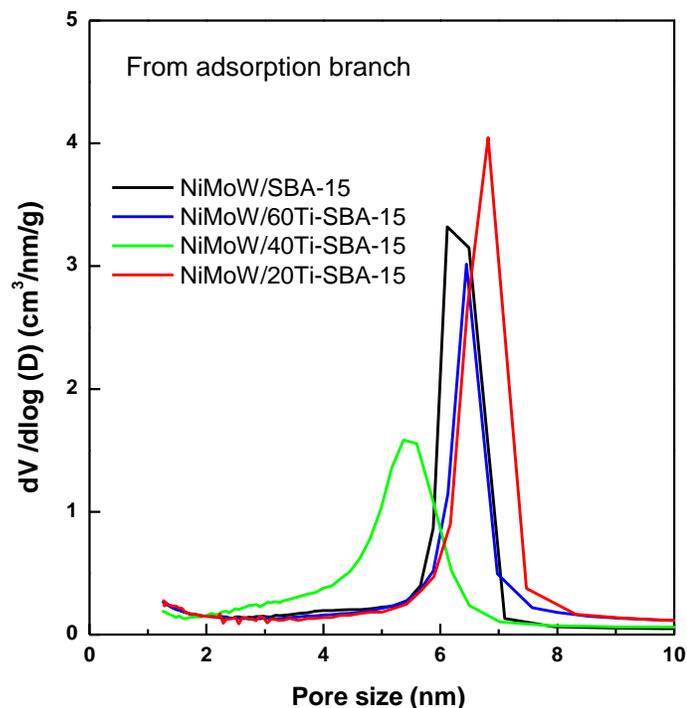


**Figure 16B.** Isothermas N<sub>2</sub> de los precursores óxidos de NiMoW/(x)Ti-SBA-15 y NiMoW/Ti-SBA-15. La distribución de poro correspondiente a cada catalizador se muestra en el interior de cada gráfica.

La figura 16By 17 muestran las distribuciones de tamaño de poro calculadas por el método BJH de los catalizadores trimetalicos. En la figura 16B se puede relacionar el tamaño de poro con el tipo de histéresis resultante.

La tendencia a la aparición de un diámetro menor (5.4 nm) en el catalizador NiMoW/40Ti-SBA-15 consecuencia de la formación de partículas de óxidos metálicos dentro de los poros, formando poros tipo cuello de botella tal y como lo indica la curva de histéresis formada. Este resultado indica que la secuencia de la adición de las fases activas, y la alta carga metálica, tienen un fuerte impacto en las propiedades estructurales del soporte. A diferencia de éste el resto de los catalizadores muestran un tamaño de poro regular (6 nm), característico del soporte de dichos materiales.

Dichos resultados son una evidencia de que no hay deposición de partículas de óxidos metálicos dentro de los poros, como lo indica la curva de histéresis formada. Teniendo estos resultados se puede concluir que no hubo efecto negativo en los catalizadores con la incorporación de la carga metálica, con excepción del catalizador NiMoW/40Ti-SBA-15 el cual muestra una deformación en la estructura de los poros del material ocasionada por la deposición de la carga metálica en las paredes del poro.



**Figure 17.** Distribución de tamaño de poro en los catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15, determinados por las ramas de adsorción de las isothermas N<sub>2</sub>.



Los parámetros estructurales correspondientes a los materiales mesoporosos, tal como el área superficial específica  $S_{BET}$  (catalizadores y soportes), área de microporo  $S_{\mu}$ , volumen de poro total  $V_P$ , volumen de microporo  $V_{\mu}$  y diámetro promedio de poro  $D_p$ , correspondientes a los catalizadores en su estado de óxidos se presentan en la tabla 4.

**Tabla 4.** Propiedades estructurales de los catalizadores.

MUESTRA	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) <sub>SP</sub>	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) <sub>CAT</sub>	$S_{\mu}$ ( $m^2/g$ )	$V_P$ ( $cm^3/g$ )	$V_{\mu}$ ( $cm^3/g$ )	$D_P$ (nm)
<i>NiMoW/SBA-15</i>	895.53	400.90	131.45	0.4141	0.0672	4.13
<i>NiMoW/60Ti-SBA-15</i>	620.86	361.23	113.56	0.4238	0.0580	4.69
<i>NiMoW/40Ti-SBA-15</i>	633.92	343.30	54.95	0.3762	0.0267	4.38
<i>NiMoW/20Ti-SBA-15</i>	723.98	387.80	106.99	0.4608	0.0543	4.75

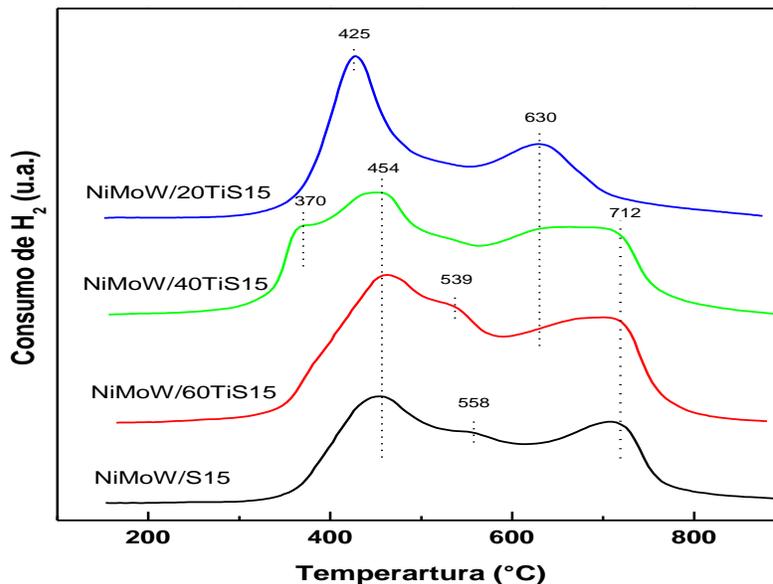
El área superficial específica tiene un decremento significativo, en todos los catalizadores, de alrededor del 50% después de la impregnación de los óxidos metálicos (Tabla 4). Esta disminución está relacionada con la formación de partículas de las especies soportadas. El área superficial elevada que presentan los soportes es una prueba de que la incorporación de titanio dentro de los mismos no destruye la estructura hexagonal del soporte mesoporoso (Nava, 2007). La gran disminución observada en el área superficial del catalizador libre de titanio podría indicar que, bajo las condiciones de impregnación y de calcinación empleadas durante la síntesis del mismo, se formaron partículas grandes de Mo y W sobre el soporte, que bloquean los poros del material, lo cual es confirmado con la disminución en el tamaño de poro en los catalizadores comparados con el tamaño de poro de los soportes (Guzmán, 2013). Sin embargo los volúmenes de poro al ser comparados con el volumen de poro de los soportes, según la bibliografía (Partida, 2006), presentan decremento después de la incorporación de los metales esto confirma la suposición de que las especies metálicas impregnadas en la SBA-15 fueron depositadas dentro de los mesoporos disminuyendo su diámetro de poro. El catalizador NiMoW/40Ti-SBA-15 es el que presenta las propiedades texturales más bajas en comparación con el resto de los catalizadores lo cual es de esperarse debido al comportamiento de histéresis que presentó en las isothermas de adsorción característico de la formación de partículas de óxidos metálicos dentro de los poros, formando poros tipo cuello de botella dejando como consecuencia la disminución en sus propiedades texturales.



### 8.2.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Los perfiles de reducción de los catalizadores trimetalicos se muestran en la figura 18. El pico que presenta solamente el catalizador NiMoW/40Ti-SBA-15, a baja temperatura (370°C) puede ser atribuido a el primer paso de reducción de las especies polimericas en coordinación octaédrica de Mo ( $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$ ) y las especies en coordinación tetraédrica de W ( $\text{W}^{6+}$  a  $\text{W}^{4+}$ ), las cuales están enlazadas débilmente al soporte mesoporoso (Nieto, 2013). Todos los catalizadores, excepto el modificado con 20Ti (relación molar), presentan un pico de consumo de  $\text{H}_2$ , muy bien definido entre 425-454°C el cual corresponde a la reducción de las especies de óxido de níquel las cuales interaccionan débilmente con el soporte (Guzmán, 2013).

El consumo de hidrogeno a las temperaturas de 539-558°C se pueden atribuir a la reducción de la fase cristalina  $\text{MoO}_3$  detectada por DRX (Gutiérrez, 2006); también puede ser asociado con la reducción de las especies polimericas en coordinación octaédrica de Mo ( $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$ ) que interactúan débilmente con el soporte (Klimova, 2008). La larga banda de reducción en el rango de temperatura 550-1000°C viene de la reducción de especies Mo(W) en interacción con especies de Ni (Klimova, 2008). La última banda de reducción en el rango de temperaturas 630-712°C es asociada generalmente con el primer paso de reducción de  $\text{Mo}^{6+}(\text{W}^{6+})$  a  $\text{Mo}^{4+}(\text{W}^{4+})$  de las especies polimericas Mo(W) en coordinación octaédrica enlazadas débilmente al soporte mesoporoso (Guzmán, 2013). El rango de temperatura a 712°C también puede pertenecer a la coordinación octaédrica de las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  las cuales pueden existir como aglomerados de NiO o  $\text{NiMo}_4\text{O}(\text{NiWO}_4)$  (Nieto, 2013). La incorporación de titanio en los soportes provoco cambios en los perfiles de TPR, como lo son: (i) el cambio en la posición de los picos, ya que conforme aumenta el contenido de titanio las especies soportadas son reducidas a menores temperaturas, este comportamiento se percibe a simple vista al ver que los espectros con titanio incorporado se desplazan hacia la izquierda, reduciendo las especies a temperaturas más bajas. (ii) El incremento de intensidad en la primera reducción, en el caso del catalizador NiMoW/20Ti-SBA-15. (iii) Y el decremento de intensidad en la primera reducción, en el caso del resto de los catalizadores.

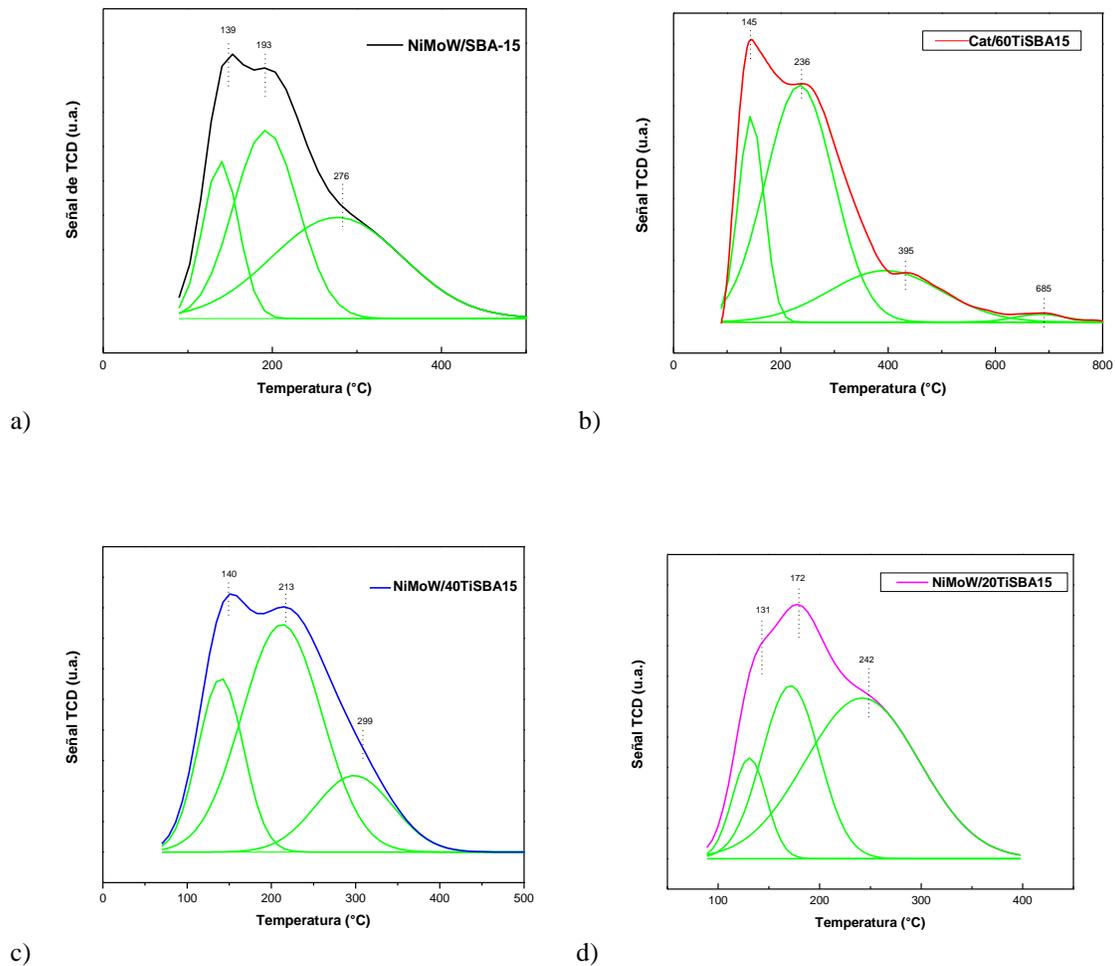


**Figure 18.** Perfiles de TPR de los catalizadores precursores óxidos NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15.

### 8.2.6. Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (TPD).

La acidez de los precursores óxidos catalíticos fue determinada mediante la técnica TPD de NH<sub>3</sub> en el rango 100-400 °C (figura 19). Los perfiles de TPD de los precursores fueron tratados matemáticamente mediante el modelo de Gauss. De acuerdo a las temperaturas de desorción de amoníaco, los sitios ácidos fueron clasificados como débiles (<250°C), medios (250-400°C) y fuertes (>400°C). El total de concentración de sitios ácidos y la cantidad de cada uno de ellos (expresado en mmol NH<sub>3</sub>/mg de catalizador) de los precursores óxidos se reportan en la tabla 5. Como se observa en la figura 21 todos los catalizadores muestran sitios ácidos débiles. Mientras que los sitios ácidos medios se hacen notar en todos los catalizadores excepto en NiMoW/20Ti-SBA-15. Por otra parte el catalizador NiMoW/60Ti-SBA-15 es el único que expone sitios ácidos fuertes pero en muy baja concentración. El único catalizador que expone sitios ácidos fuertes es el NiMoW/60Ti-SBA-15. En la tabla 5 se logra observar que después de la incorporación de titanio hay un incremento en el aumento de la cantidad de los sitios ácidos débiles en contraste con el catalizador libre de titanio.

Las especies de titanio reaccionan preferentemente con los sitios ácidos fuertes, durante su incorporación en el soporte, generando nuevos sitios ácidos principalmente de tipo medio y débiles, lo que confirma la presencia de especies de titanio en los catalizadores; a su vez este fenómeno justifica la ausencia de sitios ácidos en el resto de los catalizadores (Nieto, 2012). El incremento en la cantidad de sitios ácidos débiles también puede ser causado por la incorporación de de las especies metálicas (NiMoW) sobre la superficie. El catalizador NiMoW/60Ti-SBA-15 es el que presenta el incremento más elevado en los diferentes sitios ácidos, probablemente este incremento esté relacionado con la mejor dispersión de las especies metálicas depositadas sobre el catalizador (Nieto, 2012), lo cual es confirmado en las determinaciones por medio de UV-vis y DRX.



**Figura 19.** Perfiles de TPR de los catalizadores precursores óxidos NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)Ti-SBA-15.



**Tabla 5.**Acidez TPD de NH<sub>3</sub> de los catalizadores.

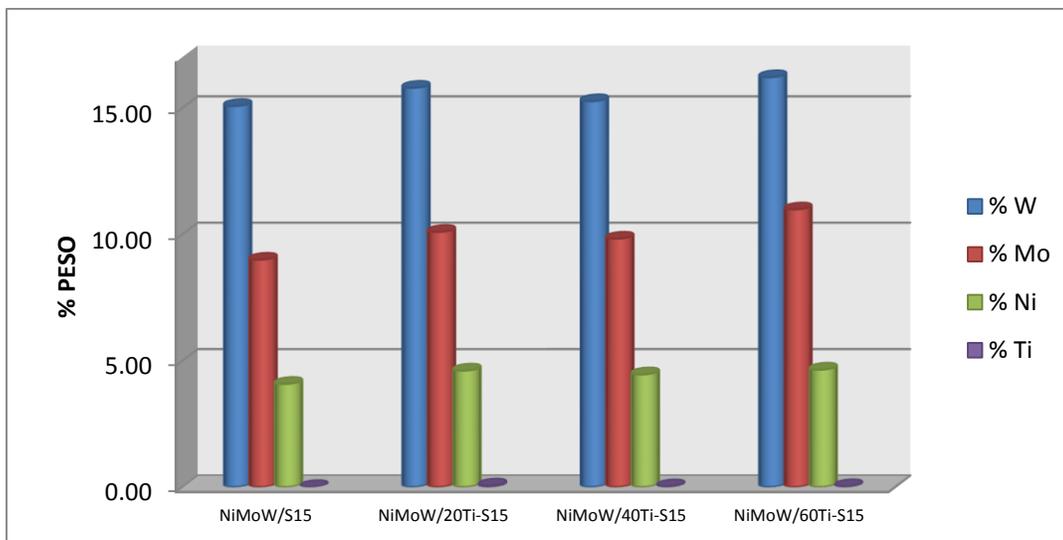
MUESTRA	TOTAL (mmol NH <sub>3</sub> /mg)	CANTIDAD DE CENTROS ÁCIDOS (%)		
		DÉBILES (<250°C)	MEDIOS (250-400°C)	FUERTES (>400°C)
NiMoW/S15	0.003436785	57.2	42.8	0
NiMoW/60Ti-S15	0.005379463	77.6	20.9	1.5
NiMoW/40Ti-S15	0.0040111	81.6	18.4	0
NiMoW/20Ti-S15	0.003316259	100	0	0

### 8.2.7. Espectroscopia de Emisión ICP-OES.

Mediante esta técnica se obtuvo el porcentaje en peso de los metales de interés presentes en cada uno de los catalizadores en su forma de óxidos, por lo que a continuación se presenta cuantitativa y gráficamente (figura 20) la distribución de los metales antes mencionados (Ni, Mo, W, Ti) en los diferentes tipos de catalizadores.

**Tabla 6.** Distribución porcentual (%w) de los metales Ni, Mo, W, Ti en los diferentes tipos de catalizadores.

Elementos	Mo, Ni, Ti, W			
CATALIZADOR	Mo (%w) 281.616 nm	Ni (%w) 231.604 nm	Ti (%w) 334.940 nm	W (%w) 239.708 nm
NiMoW/S15	8.99	4.1	N/A	15.07
NiMoW/20Ti-S15	10.09	4.6	0.06	15.79
NiMoW/40Ti-S15	9.82	4.5	0.03	15.26
NiMoW/60Ti-S15	10.98	4.6	0.02	16.21



**Figura 20.** Distribución porcentual gráfica de los metales contenidos en los diferentes catalizadores precursores óxidos.

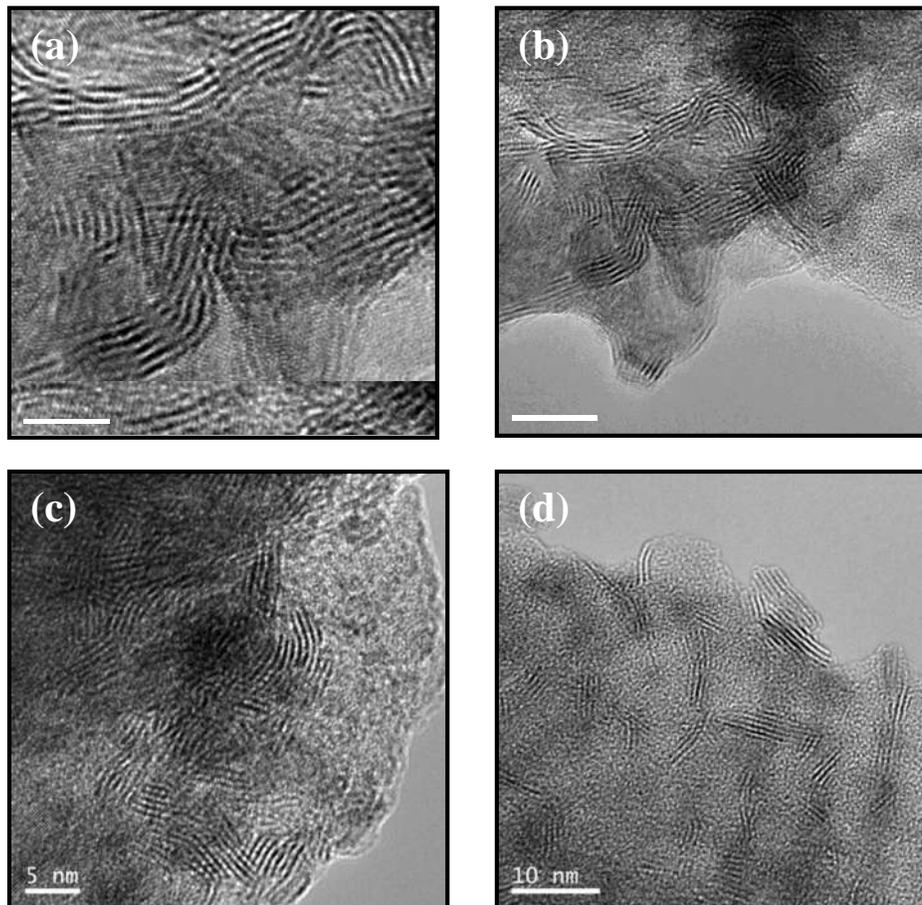
De acuerdo al resultado cuantitativo (tabla 6) y al gráfico (figura 20) logramos observar que las cantidades de metales contenidos en los diferentes catalizadores mantienen una relación cercana a la propuesta en los cálculos realizados en las etapas de preparación del soporte (puro y modificado con titanio), 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 ( $35\%w$ ) y relación atómica ( $[\text{Ni}/(\text{Mo} + \text{W})] = 0.3$ ) respectivamente.

### 8.3. Caracterización de los catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/20Ti-SBA-15 en su estado de sulfuros.

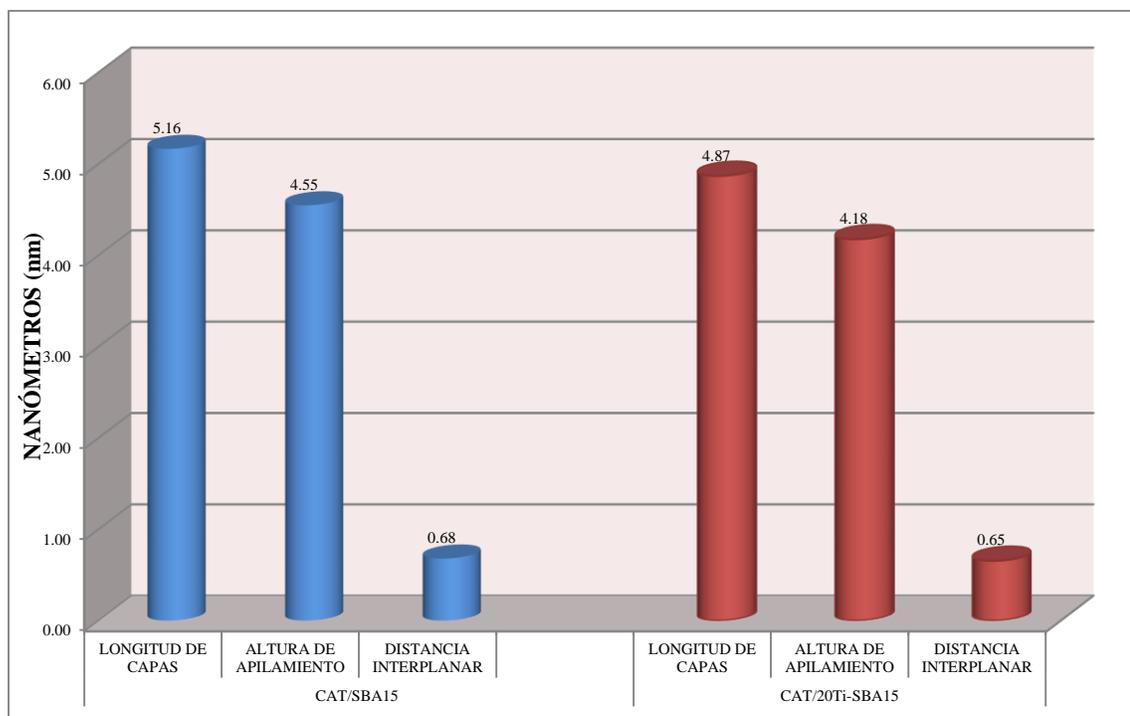
#### 8.3.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

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. Mediante esta técnica se puede obtener más información de la dispersión catalítica de las especies activas  $\text{Mo(W)S}_2$ ; mismas que adoptan una estructura en forma de capas con átomos de Mo situados en coordinación prismática trigonal como ya se ha mencionado con anterioridad en el presente trabajo. La figura 21 muestra las micrografías de TEM de los catalizadores CAT/SBA-15 (a y b) y CAT/20Ti-SBA-15 (b y c), mismas que mostraron las franjas típicas de cristales de

$\text{MoS}_2(\text{W})\text{S}_2$  con distancias interplanares que oscilan entre 0.65 y 0.68 nm respectivamente. Mientras que en el gráfico (figura 22) se logra apreciar un ligero incremento en la altura de apilamiento de  $\text{Mo}(\text{W})\text{S}_2$  en el catalizador CAT/20Ti-SBA-15 en comparación con el catalizador libre de titanio CAT/SBA-15. Una mayor densidad de  $\text{Mo}(\text{W})\text{S}_2$  en los catalizadores podría afectar la actividad catalítica en la HDS de DBT. Por otra parte también es apreciable el cambio en el tamaño de partícula, mostrando partículas más grandes con longitudes promedio de 5.16 nm el catalizador libre de titanio en contraparte con el catalizador CAT/20Ti-SBA-15 que expone partículas más pequeñas con una longitud de 4.87 nm; fenómeno que es adjudicado a la presencia del titanio. La distribución de la longitud de capas, altura de apilamiento y distancia interplanar del conteo realizado a las micrografías TEM obtenidas se muestran resumidas en la Tabla 4 (Anexo C).



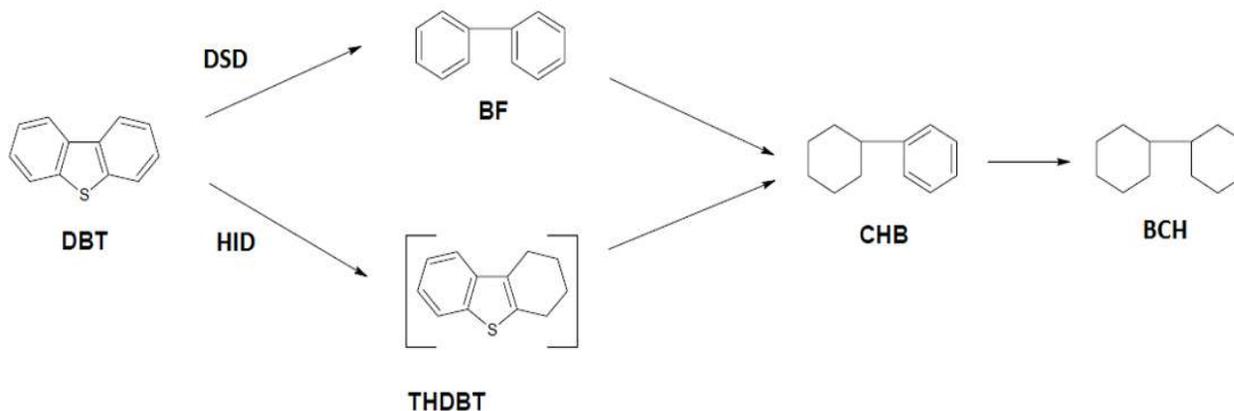
**Figura 21.** Micrografías TEM de los catalizadores a) y b) CAT/SBA-15 pura a escala de 5 y 10 nm, c) y d) CAT/20Ti-SBA-15 a escala de 5 y 10 nm; en su estado de sulfuros.



**Figura 22.** Promedio del tamaño de cristales y distancias interplanares en el análisis TEM de los diferentes catalizadores sulfurados.

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

Se utilizó la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) para evaluar la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores en estudio. Los productos de reacción identificados por cromatografía de gases para todos los catalizadores fueron: bifenilo (BF), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexilo (BCH). No se identificaron productos provenientes de hidrocrackeo tales como benceno y ciclohexano. El esquema de reacción basado en los resultados obtenidos se muestra en la figura 23.



**Figura 23.** Esquema de reacción para la HDS de DBT sobre los catalizadores CAT/SBA-15 y CAT/(x)Ti-SBA-15 (x=60, 40 y 20).

La reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se llevo a cabo a través de dos rutas diferentes:

- Desulfuración Directa (DSD): Que involucra la hidrogenólisis de los enlaces C-S sin que ocurra la hidrogenación de los anillos aromáticos, conduciendo a la formación de Bifenilo (BF).
- Hidrogenación (HID): Que requiere primeramente la saturación de los anillos aromáticos antes de que ocurra la desulfurización, donde se formará tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) seguido de su desulfurización a ciclohexilbenceno (CHB) conduciendo a la formación de biciclohexilo (BCH).

Puesto que estas trayectorias son paralelas, la selectividad de los catalizadores se calculó mediante la siguiente ecuación:

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



Los principales productos de la reacción de HDS de DBT sobre los catalizadores CAT/SBA-15 y CAT/(x)Ti-SBA-15 (x=60, 40 y 20) fue el bifenilo (BF), lo que indica alto poder de desulfuración de los catalizadores, etapa que se lleva a cabo mediante la reacción de hidrogenólisis del enlace C-S (presente en la molécula de dibenzotiofeno) y que representa la ruta de desulfuración directa del dibenzotiofeno. En segundo lugar se obtuvo una cantidad importante de ciclohexilbenceno (CHB) que se forma preferentemente por la desulfuración del tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), el cual fue detectado en pequeñas cantidades en todos los catalizadores, lo que indica su bajo poder hidrogenante, etapa que se lleva a cabo mediante la hidrogenación directa de uno de los anillos bencénicos del dibenzotiofeno. Finalmente, la formación de biciclohexilo (BCH), el cual fue detectado en menor cantidad y sin ser detectado en los catalizadores CAT/40Ti-SBA-15 y CAT/20Ti-SBA-15.

La tabla 8 indica claramente que la ruta principal en la HDS de DBT sobre los catalizadores estudiados es vía desulfuración directa. El catalizador CAT/60Ti-S15, de los catalizadores modificados el de menor cantidad de titanio, muestra una mayor capacidad de hidrogenación en comparación con el resto de los catalizadores estudiados.

La relación (CHB)(BCH)/(BF) a una conversión del 40%, describe la relación entre ambas rutas de reacción (HID/DSD). Esta relación sigue el orden: CAT/60Ti-S15>CAT/SBA-15>CAT/20Ti-S15>CAT/40Ti-S15, donde se observa la tendencia hacia la trayectoria de desulfuración directa (DSD)(figura 25). 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<sub>2</sub> medido por TEM, sin embargo se necesitaría realizar el análisis a los catalizadores CAT/S15-Ti= 60 y 40 para poder llegar a una conclusión más exacta respecto a esta hipótesis.

En cuanto a la actividad catalítica (tabla 8 y figura 24), los materiales evaluados mostraron un buen desempeño y alta actividad en la reacción de HDS de DBT a excepción del catalizador CAT/40Ti-SBA-15, puesto que los valores de conversión de los otros tres catalizadores (CAT/SBA-15-Ti = pura, 20 y 60) de DBT fueron de entre 82-97%.



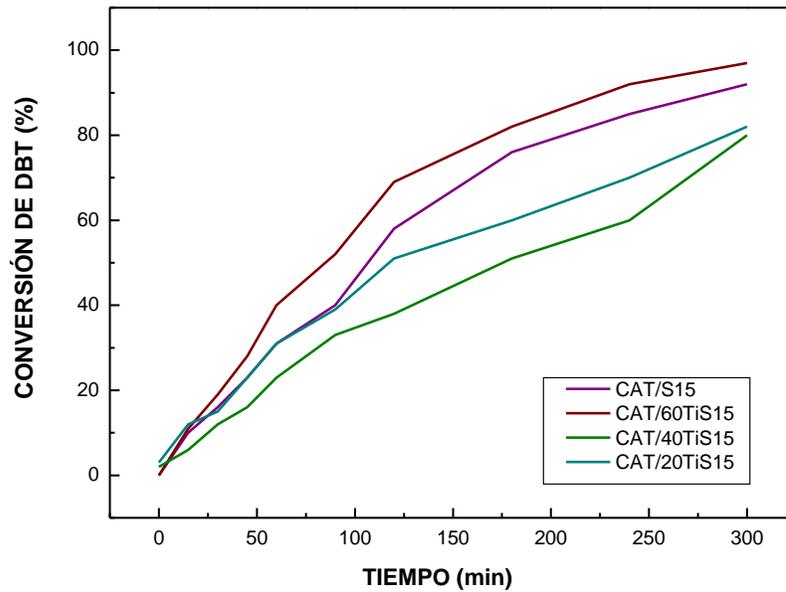
Se observó la siguiente tendencia respecto a la velocidad global de reacción: CAT/60Ti-S15>CAT/SBA-15>CAT/20Ti-S15>CAT/40Ti-S15.

**Tabla 8.** Resultados obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración de dibenxotiofeno.

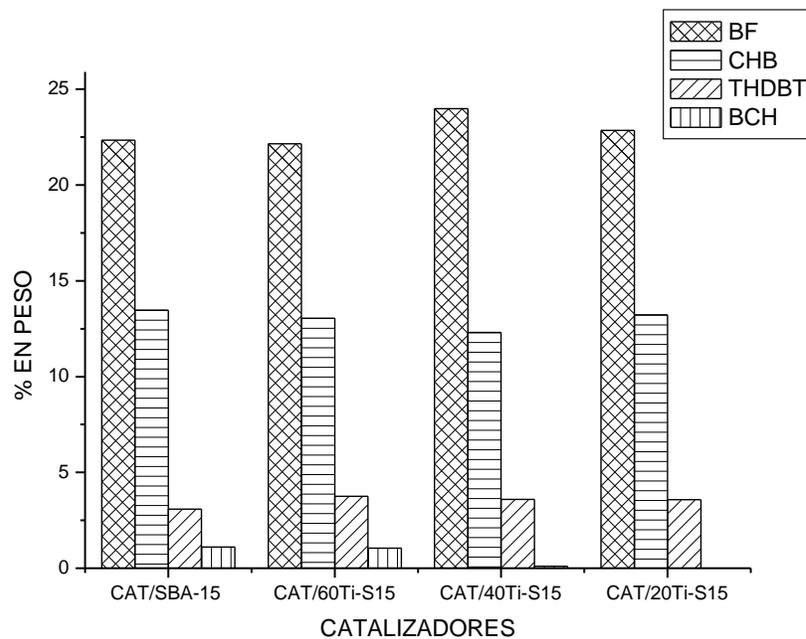
Catalizador	Distribución de productos "Datos tomados al 40% de conversión"				HID/DSD	Conversión (% peso)	Velocidad Global mol <sub>DBT</sub> *(g <sub>CAT.S</sub> ) <sup>-1</sup>
	Ruta DSD	Ruta HID					
	BF (%)	CHB (%)	BCH (%)	THDBT (%)			
CAT/SBA-15	22.34	13.47	1.11	3.08	0.79	91.57	9.10E-07
CAT/60Ti-S15	22.16	13.05	1.05	3.75	0.81	96.86	9.85E-07
CAT/40Ti-S15	23.99	12.30	0.10	3.60	0.65	80.15	4.06E-07
CAT/20Ti-S15	22.86	13.23	0.00	3.58	0.75	82.36	5.38E-07

En conclusión se puede observar que la incorporación de titanio al material mesoporoso SBA-15 no disminuye la actividad catalítica en un sistema trimetalico de Ni, Mo y W. En contraste, la adición de una cantidad moderada de titanio (Si/Ti = 40) si refleja una disminución en el desempeño de actividad comparado con el mostrado por los catalizadores CAT/60Ti-SBA-15 y CAT/20Ti-SBA-15. Este fenómeno puede estar relacionado directamente con el diámetro de poro ya que este material presento diámetro de poro menor al resto de los catalizadores el cual se explica claramente con el tipo de histéresis (H4) que presento el mismo, característica de la interconectividad de los poros donde la distribución del tamaño de poro y la forma del poro no es bien definida o es irregular, ocasionando un efecto de percolación causado por pequeñas partículas de óxidos metálicos que se encuentran depositadas dentro de los poros, formando poros de tipo cuello de botella (ink-bottle), lo cual da una posible explicación a su baja actividad catalítica en comparación con el resto de los catalizadores.

En la figura 26 se observa el perfil de formación de los productos para el catalizador CAT/60Ti-SBA-15. Durante el tiempo de reacción de cinco horas no se observo disminución importante alguna en su actividad catalítica; su comportamiento se mantuvo estable, al igual que con los demás catalizadores trimetalicos que mostraron un comportamiento estable durante la reacción de HDS del DBT (Anexo C).



**Figura 24.** Gráfico de la conversión de los distintos catalizadores soportados en SBA-15 Si/Ti = pura, 20, 40 y 60.



**Figura 25.** Distribución de reactivo y productos en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

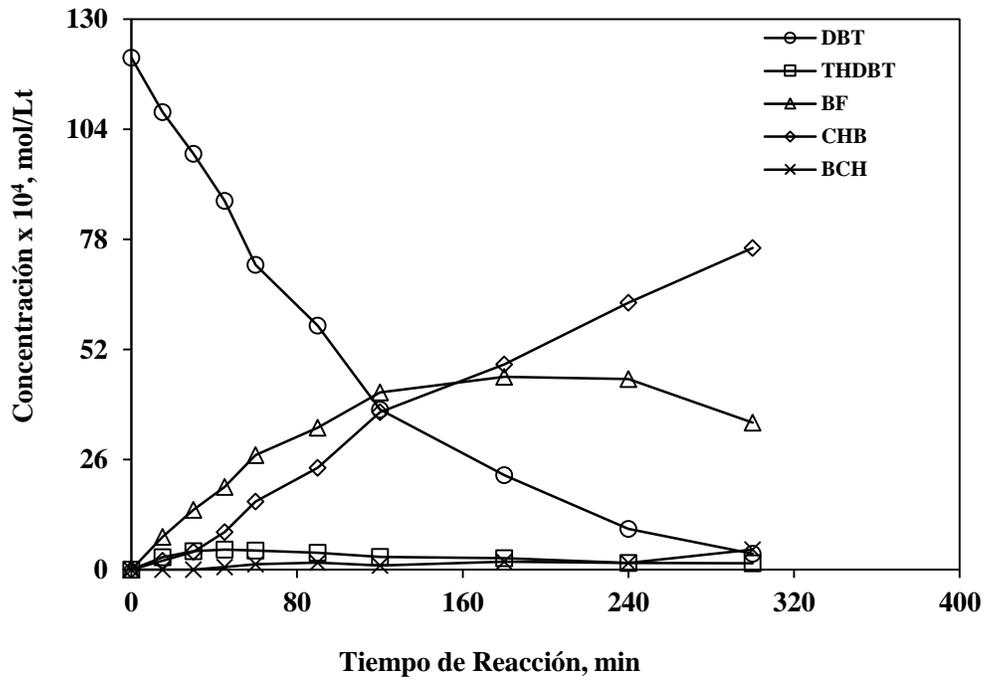


Figura 26. Perfil de formación de los productos para el catalizador CAT/60Ti-SBA-15.



## XI. CONCLUSIONES.

En el presente trabajo, se prepararon los catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/(x)-Ti-SBA-15 ( $x=Si/Ti=20, 40$  y  $60$ ) los cuales fueron sintetizados por el método Sol-gel y modificados *in situ* con titanio. Estos materiales fueron caracterizados mediante diversas pruebas fisicoquímicas. Los resultados de la técnica UV-vis mostró la buena dispersión de las fases activas así como la coordinación tetraédrica y octaédrica de las especies de Ni, Mo y W. A su vez esta técnica permitió observar que el catalizador NiMoW/40Ti-SBA-15 presenta Ti en fase anatasa lo cual fue confirmado mediante las técnicas DRX y RAMAN. Por otra parte, los difractogramas de DRX, mostraron nuevamente la buena dispersión de las fases activas sobre el soporte, derivado de la incorporación de titanio dentro de los mismos. Y mostró la presencia de las fases cristalinas  $MoO_3$ . Mientras que por medio de la espectroscopia Raman se mostró la presencia de especies en coordinación octaédrica en su mayoría, lo cual se constato mediante la técnica TPR ya que las especies metálicas fueron reducidas a menor temperatura, este efecto es debido a las especies en coordinación octaédrica ya que requieren de menor temperatura para ser reducidas desplazando los espectros hacia el lado izquierdo del gráfico donde se encuentran las temperaturas más bajas, ya que estas se reducen más fácilmente. Por otra parte la deconvolución de los datos de desorción de amoníaco exhibió una dominación en sitios ácidos débiles lo cual se sugiere es causa de la incorporación de titanio en los soportes y de la deposición de los metales en la superficie del mismo, ya que las especies de titanio reaccionan principalmente con los sitios ácidos fuertes ocasionando con ello un aumento en el número de sitios ácidos débiles y medios. En cuanto a las propiedades texturales del soporte la técnica de fisisorción de  $N_2$  a 77 K muestra isothermas del tipo IV características de los materiales mesoporosos; todos los catalizadores presentan histéresis del tipo H1 a excepción del catalizador NiMoW/40Ti-SBA-15 que presenta histéresis del tipo H2 característico de la interconectividad de los poros donde la distribución del tamaño de poro y la forma del poro no es bien definida o es irregular, ocasionando un efecto de percolación causado por pequeñas partículas de óxidos metálicos que se encuentran depositadas dentro de los poros, formando poros de tipo cuello de botella (ink-bottle), lo que sugiere un efecto negativo con la incorporación de titanio en el soporte. La distribución de tamaño de poro en dicho catalizador presenta tamaños menores a los característicos del material mesoporoso



SBA-15, lo cual puede ser una de las causas de su baja actividad catalítica, cabe mencionar que dicho catalizador no tuvo buena dispersión de las especies (NiMoW) sobre el soporte a pesar de la modificación realizada con Ti, lo cual fue revelado mediante XRD, Raman y UV-vis, mostrando aglomerados de NiMo(W)O<sub>4</sub> mediante dichas técnicas; lo que sugiere pudo ser también una de las causas de su baja actividad. En cuando a la reacción de HDS de DBT el catalizador con mayor actividad catalítica fue el CAT/60Ti-SBA-15 con un 96.86% de conversión a las cinco horas de reacción, siendo también el que presenta mayor hidrogenación en comparación con el resto de los catalizadores; esto en contraparte con el catalizador CAT/40Ti-SBA-15 que fue el que presentó la actividad catalítica menor (80.15%). La ruta principal seguida por todos los catalizadores fue la desulfuración directa (ruta rápida). Los productos de reacción identificados por cromatografía de gases para todos los catalizadores fueron: bifenilo (BF), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexilo (BCH). No se identificaron productos provenientes de hidrocrackeo tales como benceno y ciclohexano; siendo el bifenilo el de mayor formación lo que indica alto poder de desulfuración de los catalizadores. Con lo que podemos concluir que la incorporación de titanio en la malla mesoporosa SBA-15 presenta un efecto positivo ya que al ser incorporadas las fases activas en el mismo estas se logran dispersar sobre el soporte, ocasionando con ello un incremento en la formación de especies en coordinación octaédrica, logrando la reducibilidad de las mismas a menores temperaturas lo cual favorece al proceso de activación de las especies (NiMoW) ya que se requiere de menor temperatura para la activación de las mismas, lo cual fue analizado mediante las diversas técnicas de caracterización realizadas en el presente estudio. Las conclusiones obtenidas mediante el estudio de los catalizadores por medio de las diversas técnicas fisicoquímicas realizadas, sugieren que la incorporación de Ti en relación Si/Ti=60, es la modificación “ideal” para lograr el aumento en la actividad catalítica, en contraparte con la incorporación de titanio en cantidad moderada (Si/Ti= 40) ya que los estudios revelaron un efecto negativo sobre las propiedades estructurales del catalizador modificado con dicha cantidad; lo cual fue observado mediante el análisis BET, como fue mencionado con anterioridad, donde el catalizador NiMoW/40Ti-SBA-15 fue el único en presentar histéresis tipo H<sub>2</sub>, siendo el único en mostrar Ti en fase anatasa, detectado mediante las técnicas UV-vis y Raman y mostrando aglomerados de las especies impregnadas lo que sugiere una mala dispersión de las mismas y por consecuencia una menor actividad



catalítica. Y finalmente el catalizador CAT/20Ti-SBA-15 resultó tener actividad catalítica media (82.36% a las cinco horas de reacción), lo cual sugiere no ser una relación ( $Si/Ti=20$ ) recomendable para futuros trabajos donde se plantee la modificación del soporte con Ti, ya que el catalizador libre de Ti (NiMoW/SBA-15 pura) mostró mayor actividad que éste (91.57% a las cinco horas de reacción), dejándonos una evidencia clara de que la modificación en relaciones molares elevadas modifica propiedades electrónicas y texturales, la dispersión y homogeneidad de las especies (NiMoW), así como también modifica la interacción entre las fases activas y el soporte, pero sin embargo no logra un aumento considerable en reacciones de HDS de DBT bajo las condiciones descritas en el presente trabajo, por lo cual es una relación que se descarta para trabajos de investigación futuros.

#### **X. Prospectivas futuras sobre el trabajo.**

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, y posiciones estructurales, es decir, hacer mayor caracterización puntual con otras técnicas como: Espectroscopia foto electrónica de rayos-X (XPS) y espectroscopia de alta resolución por aberración corregida.

Realizar análisis TEM de los materiales a los cuales no se les realizó para lograr tener una comparativa más acertada y tener conclusiones más claras en base a todos los materiales analizados.

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.



## ANEXO A

### CÁLCULOS PARA SÍNTESIS DE SOPORTES SBA-15, *x*-Ti-SBA-15 Y 20Ti-SB-15-PS.

El material mesoporoso SBA-15 se preparó utilizando Pluronic P123 (4.8 g), HCl 4M (75 ml) y TEOS (11 mL). La preparación de los materiales *x*-Ti-SBA-15 se realizó por síntesis directa usando Isopropoxido de Titanio en las siguientes relaciones molares de Si/Ti: 60, 40 y 20. La preparación del soporte 20Ti-SBA-15-PS se realizó por el método humedad incipiente usando Tetrautil-Ortotitanio.

**Tabla 1.** Materiales a utilizar para la síntesis del soporte SBA-15 puro y modificado.

MATERIAL	MARCA	FORMULA	PESO MOLECULAR (g/mol)	DENSIDAD (g/mL)	PUREZA (%)
Pluronic P123	Aldrich	EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub>	5750	--	100
Ácido clorhídrico	J. T. BAKER	HCl	36.46	1.187	36.5
Tetraetil-ortosilicato	Aldrich	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	208.33	0.934	98
Isopropoxido de Titanio	Aldrich	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> Ti	284.22	0.96	97
Tetrautil-Ortotitanio	Aldrich	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Ti	340.36	1	97

#### A.I Solución HCl 4M

Cantidad deseada: 500 mL

Concentración deseada: 4 mol/L

Moles de HCl requeridos: 4 mol de HCl



$$4 \text{ mol HCl} \left( \frac{36.46 \text{ gr}}{1 \text{ mol HCl}} \right) \left( \frac{1 \text{ ml HCl}}{1.1877 \text{ g HCl}} \right) \left( \frac{1}{0.365} \right) = 336.41 \text{ mL} \approx 336.5 \text{ mL HCl}$$

Aforar 336.5 mL de HCl a 500 mL de solución con agua desionizada.

### A. II Soporte SBA-15

$$10 \text{ g TEOS} \left( \frac{1 \text{ ml TEOS}}{0.934 \text{ g TEOS}} \right) \left( \frac{1}{0.98} \right) = 10.925 \approx 11 \text{ mL TEOS}$$

$$10 \text{ g TEOS} \left( \frac{1 \text{ mol TEOS}}{208.33 \text{ g}} \right) = 0.048 \text{ mol TEOS}$$

### A. III Soporte 60TiSBA15

$$\frac{Si}{Ti} = 60; \quad Ti = \frac{Si}{60} = \frac{0.048 \text{ mol TEOS}}{60} = 8 \times 10^{-4} \text{ mol de IPT}$$

$$8 \times 10^{-4} \text{ mol IPT} \left( \frac{284.22 \text{ g IPT}}{1 \text{ mol IPT}} \right) \left( \frac{1 \text{ mL IPT}}{1 \text{ g IPT}} \right) \left( \frac{1}{0.96} \right) = 0.2368 \text{ mL IPT} \approx 0.24 \text{ mL}$$

### A. IV Soporte 40TiSBA15

$$\frac{Si}{Ti} = 40; \quad Ti = \frac{Si}{40} = \frac{0.048 \text{ mol TEOS}}{40} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol de IPT}$$

$$1.2 \times 10^{-3} \text{ mol IPT} \left( \frac{284.22 \text{ g IPT}}{1 \text{ mol IPT}} \right) \left( \frac{1 \text{ mL IPT}}{1 \text{ g IPT}} \right) \left( \frac{1}{0.96} \right) = 0.3552 \text{ mL IPT} \approx 0.36 \text{ mL}$$

### A.V Soporte 20TiSBA15

$$\frac{Si}{Ti} = 20; \quad Ti = \frac{Si}{20} = \frac{0.048 \text{ mol TEOS}}{20} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol de IPT}$$

$$2.4 \times 10^{-3} \text{ mol IPT} \left( \frac{284.22 \text{ g IPT}}{1 \text{ mol IPT}} \right) \left( \frac{1 \text{ mL IPT}}{1 \text{ g IPT}} \right) \left( \frac{1}{0.96} \right) = 0.7105 \text{ mL IPT} \approx 0.72 \text{ mL}$$



**A.VISoporte 20Ti-SBA-15-PS.**

$$\frac{Si}{Ti} = 20$$

$$\left(\frac{10 \text{ g TEOS}}{10.7066 \text{ ml TEOS}}\right) \left(\frac{19.329 \text{ ml TEOS}}{X}\right) = 18.0533 \text{ g TEOS}$$

$$18.0533 \text{ g TEOS} \left(\frac{1 \text{ mol TEOS}}{208.33 \text{ g TEOS}}\right) = 0.08665 \text{ mol TEOS}$$

$$Ti = \frac{Si}{20} = \frac{0.08665 \text{ mol TEOS}}{20} = 4.33 \times 10^{-3} \text{ mol de TBOTi}$$

$$4.33 \times 10^{-3} \text{ mol TBOTi} \left(\frac{340.36 \text{ g TBOTi}}{1 \text{ mol TBOTi}}\right) \left(\frac{1 \text{ mL TBOTi}}{1 \text{ g TBOTi}}\right) \left(\frac{1}{0.97}\right) = 1.5203 \text{ mL TBOTi}$$

- **Volumen de Impregnación (V.I.):** Se utilizó un volumen de poro de  $1.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$  para la preparación.

$$V.I. = (\text{Volumen de Poro})(\text{Masa del Soporte})$$

$$V.I. = \left(1.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right) (5 \text{ g}) = 7.5 \text{ cm}^3 = 7.5 \text{ ml}$$

$$\left(\frac{1.5203 \text{ ml}}{7.5 \text{ ml}}\right) \left(\frac{10 \text{ ml}}{X}\right) = 2.02 \text{ ml TBOTi}$$



## ANEXO B

### B.I Cálculo de impregnación de Metales de Transición (Ni, Mo y W).

Los catalizadores NiMoW/SBA-15, NiMoW/(x)Ti-SBA-15 y NiMoW/20Ti-SBA-15-PS se prepararon mediante impregnación simultánea a través del método de humedad incipiente. Se emplearon 2.5 gr de cada soporte y 3 gr para el catalizador NiMoW/20Ti-SBA-15-PS.

Tabla 2. Metales de transición a impregnar en los soportes SBA-15, x-Ti-SBA-15 y 20Ti-SBA-15-PS.

MATERIAL	MARCA	FORMULA	PESO MOLECULAR (g/mol)	PUREZA (%)
Nitrato de Niquel Hexahidratado (NNH)	Aldrich	$N_2NiO_6 \cdot 6H_2O$	290.79	99.4
Metatungstato de Amonio Hidratado (MTA)	Aldrich	$H_{26}N_6O_{40}W_{12} \cdot 18H_2O$	2,938.41	99
Tetramolibdato de Amonio Hidratado (TMA)	Aldrich	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	1,235.86	99

Tabla 3. Metales de transición a impregnar en estado de óxidos.

MATERIAL	FORMULA	PM (g/mol)	% en PESO
Óxido de Níquel	NiO	74.6928	3.84
Óxido de Tungsteno	WO <sub>3</sub>	231.84	17.33
Óxido de Molibdeno	MoO <sub>3</sub>	143.94	13.83



- Cálculos de Impregnación de metales de transición para soportes NiMoW/SBA-15, NiMoW/(x)Ti-SBA-15

### B.I Solución de Impregnación NNH

$$gr\ SAL = \frac{(gr\ Soporte)(\% \text{ Peso } \text{Óxido})}{\% \text{ Soporte}}$$

$$NiO = \frac{(2.5\ g)(3.84\%)}{65\%} = 0.1476\ gr$$

$$(0.1476\ g\ NiO) \left( \frac{1\ mol\ NiO}{74.6928\ gr\ NiO} \right) \left( \frac{1\ mol\ NNH}{1\ mol\ NiO} \right) \left( \frac{290.79\ g\ NNH}{1\ mol\ NNH} \right) \left( \frac{1}{0.994} \right) \\ = 0.57809\ gr\ NNH$$

### B.II Solución de Impregnación MTA

$$MTA = \frac{(2.5\ g)(17.33\%)}{65\%} = 0.6665\ gr$$

$$(0.6665\ g\ WO_3) \left( \frac{1\ mol\ WO_3}{231.84\ gr\ WO_3} \right) \left( \frac{1\ mol\ MTA}{12\ mol\ WO_3} \right) \left( \frac{2,938.41\ g\ MTA}{1\ mol\ MTA} \right) \left( \frac{1}{0.99} \right) \\ = 0.71106\ gr\ MTA$$

### B.III Solución de Impregnación TMA

$$TMA = \frac{(2.5\ g)(13.83\%)}{65\%} = 0.5319\ gr$$

$$(0.5319\ g\ MoO_3) \left( \frac{1\ mol\ MoO_3}{143.94\ gr\ MoO_3} \right) \left( \frac{1\ mol\ TMA}{7\ mol\ MoO_3} \right) \left( \frac{1,235.86\ g\ TMA}{1\ mol\ TMA} \right) \left( \frac{1}{0.99} \right) \\ = 0.65899\ gr\ TMA$$



- Cálculos de Impregnación de metales de transición para el soporte NiMoW/20Ti-SBA-15-PS.

#### B.IV Solución de Impregnación NNH

$$gr\ SAL = \frac{(gr\ Soporte)(\% \text{ Peso } \text{Óxido})}{\% \text{ Soporte}}$$

$$NiO = \frac{(3\ g)(3.84\%)}{65\%} = 0.1772\ gr$$

$$(0.1772\ g\ NiO) \left( \frac{1\ mol\ NiO}{74.6928\ gr\ NiO} \right) \left( \frac{1\ mol\ NNH}{1\ mol\ NiO} \right) \left( \frac{290.79\ g\ NNH}{1\ mol\ NNH} \right) \left( \frac{1}{0.994} \right) \\ = \mathbf{0.6940\ gr\ NNH}$$

#### B.V Solución de Impregnación MTA

$$MTA = \frac{(3\ g)(17.33\%)}{65\%} = 0.7998\ gr$$

$$(0.7998\ g\ WO_3) \left( \frac{1\ mol\ WO_3}{231.84\ gr\ WO_3} \right) \left( \frac{1\ mol\ MTA}{12\ mol\ WO_3} \right) \left( \frac{2,938.41\ g\ MTA}{1\ mol\ MTA} \right) \left( \frac{1}{0.99} \right) \\ = \mathbf{0.8532\ gr\ MTA}$$

#### B.VI Solución de Impregnación TMA

$$TMA = \frac{(3\ g)(13.83\%)}{65\%} = 0.6383\ gr$$

$$(0.6383\ g\ MoO_3) \left( \frac{1\ mol\ MoO_3}{143.94\ gr\ MoO_3} \right) \left( \frac{1\ mol\ TMA}{7\ mol\ MoO_3} \right) \left( \frac{1,235.86\ g\ TMA}{1\ mol\ TMA} \right) \left( \frac{1}{0.99} \right) \\ = \mathbf{0.7908\ gr\ TMA}$$

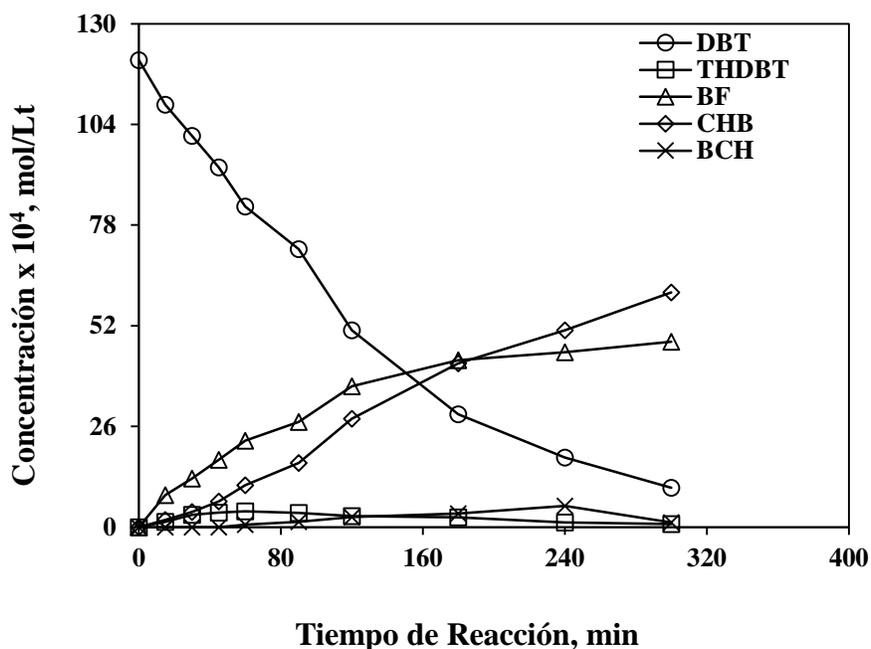
### ANEXO C

#### C.I Distribución de la longitud de capas, altura de apilamiento y distancia interplanar del conteo realizado a las micrografías TEM.

**Tabla 4.** Resumen del tamaño de los cristales de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, en los diferentes catalizadores sulfurados.

CATALIZADOR	LONGITUD DE PLANOS (nm)															PROMEDIO
CAT/SBA15	LONGITUD DE CAPAS	5.29	4.55	4.62	5.38	5.05	4.06	5.79	3.98	5.17	4.28	7.19	5.09	7.27	4.58	5.16
	ALTURA DE APILAMIENTO	4.62	4.47	4.21	3.88	4.13	3.11	3.38	6.06	3.94	3.28	5.93	4.95	6.18	5.5	4.55
	DISTANCIA INTERPLANAR	0.71	0.76	0.75	0.64	0.67	0.67	0.69	0.7	0.63	0.68	0.68	0.66	0.62	0.64	0.68
CAT/20Ti-SBA15	LONGITUD DE CAPAS	4.38	6.08	5.02	5.62	5.03	4.44	4.61	4.38	4.47	4.5	5.44	4.56	4.54	5.09	4.87
	ALTURA DE APILAMIENTO	4.37	3.67	3.85	4.53	4.43	4.74	4.02	5.17	5.23	2.46	3.07	3.26	4.55	5.11	4.18
	DISTANCIA INTERPLANAR	0.7	0.68	0.69	0.61	0.61	0.63	0.66	0.63	0.66	0.68	0.66	0.59	0.65	0.71	0.65

#### C.II Perfil de formación de los productos para los catalizadores CAT/SBA-15-Ti=20, 40 y pura.



**Figura 1.** Perfil de formación de productos para el catalizador CAT/SBA-15 pura.

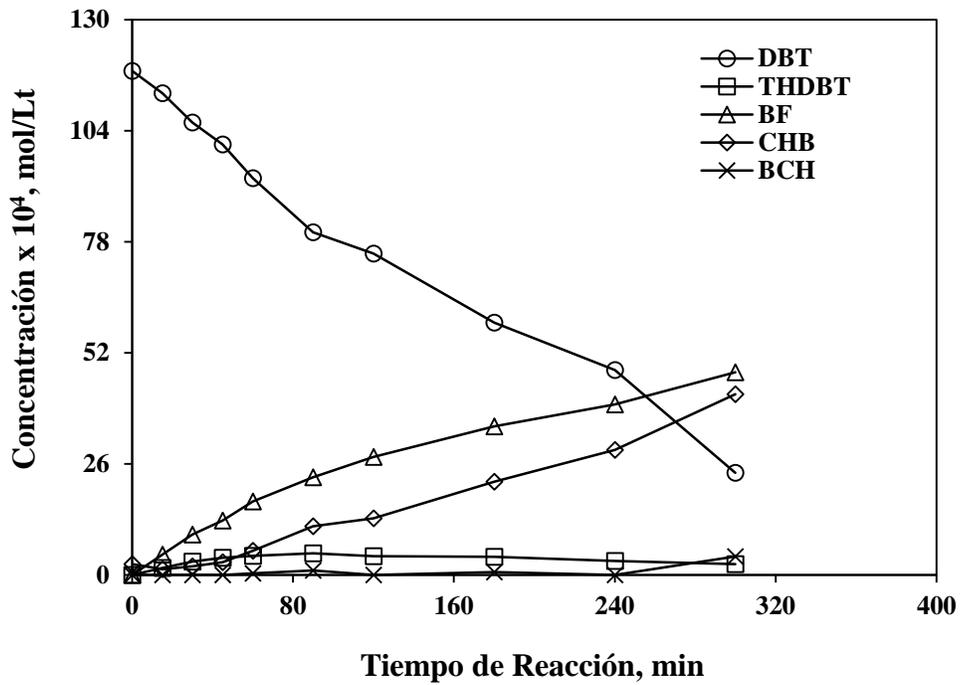


Figura 2. Perfil de formación de productos para el catalizador CAT/40Ti-SBA-15.

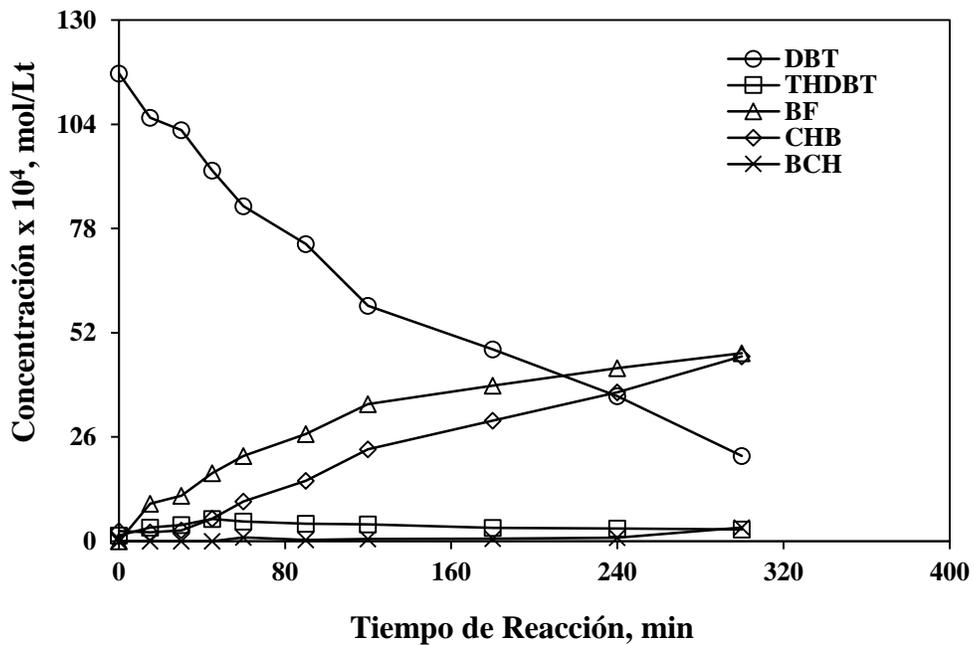


Figura 3. Perfil de formación de productos para el catalizador CAT/20Ti-SBA-15.



## XI. DOCUMENTOS CONSULTADOS:

- Aburto, J., Avelizapa, N. G. R., Quintero, R. R. 2003. **La biotecnología actual y su impacto en la industria de la refinación del petróleo.** Biotecnología Aplicada.20: 57-65. México, D.F.
- Alonso, G., Berhault, G., Aguilar A., Collins, V., Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R.R. 2002. **Characterization and HDS Activity of Mesoporous MoS<sub>2</sub> Catalysts Prepared by in Situ Activation of Tetraalkylammonium-Thiomolybdates.** Journal of Catalysis 208: 359-369.
- B. Dimon, P. Cartraud, P. Magnoux, M. Guisnet, Appl. Catal. A. Gen. 101 (1993) 351
- Barrera, M. C., Viniegra, M., Escobar, J., Vrinat, M., Murrieta, F., García, J. 2004. **Highly active MoS<sub>2</sub> on wide-pore ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides.** CatalysisToday 98: 131-139
- Boahene, P. E., Soni, K. K., Dalai, A. K., Adjaye, J. “**Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalysts**”. Appl. Catalysis. 402, 31-40(2011).
- Breysse, M., Djega-Mariadassou, G., Pessayre, S., Geantet, C., Vrinat, M., Pérot, G., Lemaire, M. 2003. **Deepdesulfurization: reaction, catalysts and technological challenges.** CatalysisToday 84: 129-138.
- Briceño, B., Araujo, I., Senior, A., Isea, D., Cárdenas, C. 2001. **Biodesulfuración de Dibenzotiofeno (DBT) por cepas bacterianas biodegradadoras de hidrocarburos aisladas de “campoboscan”.** Multiciencias. (1) 002: 85-93. Punto Fijo, Venezuela.
- Caero, C. L., Romero, A. R., Ramirez, J. 2003. **Estudio de la activación y caracterización de catalizadores Mo soportados en alúmina modificada con NB.** (2) 002: 75-81. Iztapalapa, Distrito Federal, México.
- Chiranjeevi T., Kumar, P., Rana, M.S., Dhar, G. M., Rao, T. S. R. P., J. 2002. **Mexed oxide supported hydrodesulfurization catalysts-a review.** Mol. Catal. A: Chem. 181: 109.



- D.H. Galván, G. Alonso, R. Rangel, M. del Valle, E. Adem, S. Fuentes, 1984. **Catalytic Study of WS<sub>2</sub> Undergoing Electron Irradiation.** Journal Catalysis 189:263.
- Daage, M., and Chianelli, R.R. 1994. **Structure-function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model.** Journal of Catalysis 149: 414-427.
- Delmon B. 1979. Proc. 3rd Int. Conference on Chemistry and uses of molybdenum, climax molybdenum compounds, 73.
- Dhar, G. M., Kumaran, M. G., Kumar, M., Razat, K. S., Sharma, L. D., Raju, D. B., Rao, R. K. S. 2005. **Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts.** Catalysis Today. 99: 309-314. India.
- Dominguez, O. A. R. 2007. **Desarrollo de catalizadores de CoMo/(Ti)SBA-15 para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.** Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 83 pp.
- Favenec, J. P. 2005. **Oil and natural gas supply for Europe.** Catalysis Today 106: 2-9.
- Fujikawa, T., Kimura, H., Kiriya 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.
- Gosh, N. N., Bhanudas, N. 2009. **A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials.** Recent Patents on Nanotechnology. 3:213-224.
- Gutierrez, Y. O., Fuentes, G. A., Salcedo, C., Klimova, T. **“SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts”.** Catal.Today. 116, 485-497(2006).
- Hamdy, F., Kouzu, M., Kuriki, Y., Sakanishi, K., Sugimoto, Y., Saito, I. 2006. **Catalytic potential of carbon-supported NiMo-sulfide for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel fuel.** Applied Catalysis A: General 265: 61-67.



- Houalla, M., Broderick, D. H., Sapre, A. V., Nag, N. K., Beer, V. H. J. 1993. **Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene.** Catal. 61: 23.
- Huirache, A. R., Pawelec, B., Rivera, M. E., Nava, R., Espino, J., Fierro, J.L.G. **“Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates”.** Catal. B. Environmental. 92, 168-184(2009).
- Huirache, A. R., Loricera, C. V., Hernandez, J. R., Díaz de León, J. N. **“Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels over P-loaded NiMoW/SBA-16 sulfide catalyst”.** Fuel. 103, 321-333(2013).
- Huirache, A., Pawelec, B., Muñoz, R. E., Nava, R., Espino, J., Fierro, J. L. G. 2009. **Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates.** Catalysis. Environmental. 92: 168-184.
- Johnson, A. H., Wong, C. M., Thach, T. Q., Ma, S., Lam, T. H., Anderson, H. R. 2002. **Cardiorespiratory and all-cause mortality after restrictions on sulphur content of fuel in Hong Kong: an intervention study.** The lancet. 360: 23.
- 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.
- Klein, B.M. Weckhuysen, J.A. Martens, W.F. Maier, P.A. Jacobs. **“Homogeneity of Titania-Silica Mixed Oxides: On UV-DRS Studies as a Function of Titania Content”.** Journal of Catalysis. 163(2), 489-491(1996).
- Klimova, T. Gutierrez, O. Lizama, L. Amezcua, J. **“Advantages of ZrO<sub>2</sub>- and TiO<sub>2</sub>-SBA-15 mesostructured supports for hydrodesulfurization catalysts over pure TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SBA-15”.** Microporous and Mesoporous Materials. 133, 91-99(2010).
- Klimova, T., Reyes, J., Gutiérrez, O., Lizama, L. **“Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalyst for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio”.** Applied Catalyst. 335, 159-171(2008).



- 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.
- Leofati, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., Zecchina, A. 1997. **Catalysts characterization: characterization techniques.** Catalysts Today. 34: 307-327. Torino, Italia.
- Levenspiel, O., Conesa, A. J. 2004. **Ingeniería de las reacciones químicas.** tr. 3<sup>a</sup> ed. Limusa Wiley: Mexico.
- López, S., E., Espinosa, J. G., Hernández-Cortez, J.G., Sánchez, V., J., Nagira, J. 2005. **Long-term evaluation of NiMo/alumina-carbon black composite catalysts in hydroconversion of Mexican 538 °C+ vacuum residue.** Catalysis Today 109: 69-75.
- Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M. 1999. **Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene : a detailed mechanistic study.** Applied Catalysis A: General 187: 179-186.
- Mouli, K. C., Mohanty, S., Hu, Y., Dalai, A., Adjay, J. 2012. **Effect of hetero atom on dispersion of NiMo phase on M-SBA-15 (M = Zr, Ti, Ti-Zr).** Catalysts Today.
- Nava, R. Ortega, R.A., Alonso, G., Ornelas, C., Pawelec, B., Fierro, J.L.G. "CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization". Catalysis Today. 127, 70-84(2007).
- Nava, R., Ortega, R. A., Alonso, G., Ornelas, C., Pawelec, B., Fierro, J. L. G. 2007. **CoMo/TiSBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization.** Catalysts today. 127: 70-84.
- Nieto, M. A. J., Vallejo, V. O., Alarcón, E. L., Casados, S. D., Klimova, T. 2013. **Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization.** Full. 110: 268-273.
- Nieto, M. A., Lee, P. I., Luna, S. C., Klimova, T. "Effect of titania grafting on behavior of NiMo Hydrodesulfurization catalysts support on different types of silica". Fuel. 100, 100-109(2012).



- Nieto, M. J., Vallejo, V. O., Alarcón, E. L., Casados, S. D., Klimova, T. **“Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization”**. Fuel.110, 268-277(2013).
- Notari, B. **“Microporous Crystalline Titanium Silicates”**. Adv. Catal., 41, 253-334(1996).
- Papadopoulou, Cap. J. Vakros, H. K. Matralis, G. A. Voyiatzis, Ch. Kordulis **“Diario de coloides e interfaz de Ciencia”**. 274 (2004) 159-166
- Park, Y., Oh, E., and Rhee H. 1997. **Characterization and Catalytic Activity of WNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Hydrodenitrogenation of Pyridine**. Ind. Eng. Chem. Res. 36: 5083-5089.
- Partida, Z. A. T. 2006. **Síntesis, caracterización y comportamiento catalítico de CoMo/Ti(x)-HMS en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y de 4-etil, 6-metil-dibenzotiofeno**. Tesis de Doctorado. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 131 pp.
- Pawelec, B., Navarro, R.M., Campos, M. J. M., Lopez, A. A., Vasudevan, P. T., Fierro, J. L. G. 2003. **Silica-alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization**. Catalysis Today.86: 73-85
- Pearl, J., Hanel, R., Kunde, V., Maguire, W., Fox, K., Grupta, S., Ponnamperruma, C., Raulin, F. 1979. **Identification of gaseous SO<sub>2</sub> and new upper limits for other gases on Io**. Nature, 280: 755-758.
- Pinzón, M. H. 2005. **Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de fracciones de petróleo**. Memoria. Universidad Industrial de Santander. 103-1081.
- Pinzón, M. H., Centeno, A., Giraldo, S. A. 2001. **Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo**. Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Colombia.
- Qian, W., Ishihara, A., Wang, G., Tsuzuki, T., Godo, M., Kabe, T. 1997. **Elucidation of Behavior of Sulfur on Sulfided Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using a <sup>35</sup>S Radioisotope Pulse Tracer Method**. Journal of Catalysis 170: 286-294.
- Rall, H. T., Thompson, C. J., Coleman, H. J., Hopkins, R. L. 1972. **Sulfur compounds in crude oil**. Reportetécnico. 35 pp.



- 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.
- Raybaud, P., Chianelli, R.R., Berhault, G., Kazstelan, S., Hafner, J., Toulhoat, H. 2000. **Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle.** Applied Catalysis A: General 227: 83-96.
- Rivera, M., E., Alonso G., Siadati, M.H., Chianelli, R.R. 2004. **Silica gelsupported, metal promoted MoS<sub>2</sub> catalysts for HDS reactions.** Catalysis Letters Vol. 94, Nos. 3-4, 199-204.
- Schoonheydt, R. A. “Diffuse reflectance spectroscopy” F. Delannay (Ed.), Characterization of Heterogeneous Catalysts, Marcel Dekker, New York (1984) p. 125.
- Schuit, G. C. A, and Gates, B. C. 1973. **Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization.** AIChE Journal 19, 417-438.
- Schwartz, J. S. C., Heinrich, J., Dockery, D., Volksch, G., Schwinkowski, K., Cöllen, CH. 1992. **Wichmann. Air Pollution and Daily Mortality in Erfurt, East Germany, 1980-1989.** Environ-Health Perspect. 101 (6): 518-526. Alemania.
- Shah, P., Ramaswamy A.V., Lazar K., Ramaswamy V. 2007. **Microporous and Mesoporous Materials.** 100: 210–226
- Sigurdson, S., Sundaramurthy, V., Dalai, A. K., Adjaye, J. 2008. **Phosphorus promoted trimetallic NiMoW/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfide catalysts in gas oil hydrotreating.** JMolCatal A. 291: 30–7.
- Soled, S., Plantenga, F. L., Cerfontain, R., Eijsbouts, S., Houtert, V. F., Anderson, G. H., Miseo, S., Riley, K., Fujita, K., Inoue, Y. 2003. **“Nebula”: A hydroprocessing catalysts with breakthrough activity.** (145): 407-410.
- Song, C., Reddy, K. M. 1996. **Synthesis of mesoporous molecular sieves: influence of aluminum source on Al incorporation in MCM-41.** Chem. Soc. Div. Petro. Chem. 41: 567.
- Speight JG. 1998. **The Chemistry and Technology of Petroleum.** 3rd ed. Marcel Dekker.



- 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.
- Taguchi, A., Schuth, F. 2005. **Microporous and Mesoporous Materials.** Chem. Soc. 77: 1–45.
- Takatsuka, T., Inoue, S., Wada, Y. 1997. **Deep hydrodesulfurization process for diesel oil.** Catalysis Today 39: 69-75.
- Tissot, B. P. 1984. **Recent Advances in Petroleum Geochemistry Applied to Hydrocarbon Exploration.** Fuel. 68: 545-563.
- Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. 1996. **Hydrotreating Catalysis, Science and Technology.** Springer-Verlag, Berlin, Vol. 11.
- Topsoe, H., Egeberg, R. G., Knudsen, G. K. 1997. Future Challenges of Hydrotreating Catalyst Technology. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. (49) 2: 569.
- Tuel, L.G. Hubert-Pfalzgraf. “**Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: Synthesis, characterization, and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase**”. J. Catal. 217 (2003) 343-353.
- 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., Landan, M. V., Herskowitz, M., Ezersky, V., Talianka, M., Nikitenko, S., Koltypin, Y., Gedanken, A. 2003. **Effect of Al-SBA-15 Support on Catalytic Functionalities of Hydrotreating Catalysts.** Catal. 213: 163.
- Wark, k., Warner, C. F. 2010. **Contaminación del aire.** 1a. ed. Limusa. México, D.F. 650pp.
- Yao, W., Zhong, C. S., Anjie, W., Lifeng, R., Mohong, L., Jing, R., Xiang, L., Chu Li, Yongkang, H., Pingjing, Y. 2004. **Study of hydrodesulfurization by the use of sulfur-35-labeled dibenzothiophene.1. Hydrodesulfurization mechanism on sulfided molybdenum/alumina.** Ind. Eng. Chem. Res. 43:2324.
- Yu H, Li S, Jin G. 2010. **Catalytic hydrotreating of the diesel distillate from Fushun shale oil for the production of clean fuel.** Energy Fuels. 24: 4419–24.



- Zadrazil, M., Kaluza, L., Zilkova, N., Cejka, J. 2002. **High activity of highly loaded MoS<sub>2</sub>hydrodesulfurization catalysts supported on organized mesoporous alumina.** Catal.Comm.3: 151.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. 1998. **Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures.** Chem. Soc. 120: 6024-6036.

### PÁGINAS ELECTRÓNICAS CONSULTADAS

1. Diario Oficial de la Federación. <http://dof.gob.mx/> (Accesada en Enero 2013).
2. Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). “Prospectiva de la investigación y el desarrollo tecnológico del sector petrolero al año 2025”. [www.imp.mx/](http://www.imp.mx/)(Accesada Enero 2013).
3. Instituto Nacional de Ecología (INE). <http://www.ine.gob.mx/calibre-indicadores/585-calibre-val-normados> (Accesada en Enero 2013).
4. Petróleos Mexicanos (PEMEX refinación). [www.ref.pemex.com](http://www.ref.pemex.com)(Accesada Agosto 2013).
5. Secretaría de energía (SENER). [www.energia.gob.mx/](http://www.energia.gob.mx/) (Accesada en Enero 2013).
6. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). [www.semarnat.gob.mx/](http://www.semarnat.gob.mx/) (Accesada en Enero 2013).
7. US Environmental Protection Agency (EPA). [www.epa.gov/](http://www.epa.gov/)(Accesada en Enero 2013).
8. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). <http://www.inecc.gob.mx/component/content/article/73-dica/564-calibre-normatividad>(Accesada Agosto 2014).