



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE BIOLOGÍA

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

**Desarrollo de catalizadores de NiMoW/Ti-SBA-16 y su
aplicación en remoción de azufre en la HDS de DBT**

TESIS

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta:

Ingeniera Bioquímica María Olimpia Alonso Pérez

Director de Tesis:

Doctor en Ciencias en Materiales Rafael Huirache Acuña

Co-Director de Tesis:

Dr. Gabriel Alonso Nuñez (CN y N, UNAM)

Morelia, Michoacán.

Octubre, 2014.



“En este lugar perdemos demasiado tiempo mirando hacia atrás. Camina hacia el futuro, abriendo nuevas puertas y probando cosas nuevas, sé curioso; porque nuestra curiosidad siempre nos conduce por nuevos caminos”

Walt Disney



DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi madre por su amor y apoyo incondicional, durante toda mi formación profesional. Pero sobre todo por ser mi gran ejemplo de vida, mi principal motivación de lucha.

A mi hermano Jorge por ser un motor importante en mi vida y por el hecho de creer siempre en mí he impulsarme a dar lo mejor.

A mi abuelo Eugenio, por brindarme sus sabios consejos y ser un pilar importante en mi existencia.



AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de tesis el Dr. Rafael Huirache Acuña por la oportunidad de trabajar en este proyecto del cual aprendí bastante, por sus consejos, su apoyo y sobre todo la paciencia, así como su valiosa aportación durante cada una de las etapas en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Gabriel Alonso Nuñez por sus comentarios, asesorías y su participación en la elaboración del escrito y por permitirme realizar una estancia bajo su tutela en el CNyN en Ensenada, BC.

A mi mesa de sinodales el Dr. Marco Antonio Martínez Cinco, al Dr. José Apolinar y al MC. Gabriel Martínez Herrera por sus observaciones y aportaciones en este trabajo de investigación.

Al Dr. José Luis Fierro y a la Dra. Bárbara García Pawelec, por el tiempo y ayuda que me brindaron durante la estancia de investigación realizada en España, pero sobre todo el valioso aprendizaje adquirido, y la generación de conocimiento para la realización de esta tesis.

A CONACyT y a la UMSNH, por el apoyo económico a través de su programa nacional de becas de excelencia.

Al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica CSIC-España por permitirme realizar una estancia de investigación y la caracterización de los materiales, al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM)-Ensenada, B.C por el recibimiento y permitir llevar a cabo la evaluación catalítica y al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA-UNAM)-Querétaro, por su colaboración en la síntesis de los soportes.

A mis compañeros de generación de la MCIA y del PIQ, así como a los profesores del programa.



Sin duda son muchas las personas que han formado parte de mi vida profesional pero quiero dar gracias de manera especial a mis amigos de años Blanca, Luis y Pastor; a los Ponys: Cecilia, Claudia, Mariana e Iván, por ser una parte importante de mi vida, de quienes he aprendido bastante y por todo lo que me han brindado durante este tiempo de maravillosa amistad, que sigue fortaleciéndose día a día.

Al grupo de Senseis: Silvia, Viridiana, Irving y Jorge, mis amigos y compañeros de este viaje que fue la maestría, les agradezco mucho la oportunidad de permitirme conocer personas tan diferentes, divertidas y maravillosas como lo son ustedes, por brindarme su apoyo y palabras de ánimo en los momentos difíciles.

A todos les deseo lo mejor y mucho éxito en todo lo que se propongan.

¡Muchas gracias a todos!



RESUMEN

DESARROLLO DE CATALIZADORES DE NiMoW/Ti-SBA-16 Y SU APLICACIÓN EN REMOCIÓN DE AZUFRE EN LA HDS DE DBT

El decreto y aprobación de regulaciones ambientales cada vez más estrictas en todo el mundo, han aumentado la necesidad de catalizadores más activos para el hidrotratamiento (HDT). Por lo general, las reacciones de hidrotratamiento son catalizadas por sulfuros de Co(Ni)Mo(W) soportados sobre alúmina. Dado que los catalizadores soportados en alúmina poseen una acidez moderada, es una práctica común mejorar su acidez por medio de una modificación en la superficie. Recientemente, un nuevo sistema de sílice mesoporosa (SBA-16) ha atraído la atención de los investigadores debido a su interesante estructura 3D que consiste en mesoporos esféricos ordenados e interconectados, de fácil acceso para las moléculas huésped, lo que facilita el transporte de reactivos y productos sin la obstrucción de los poros. Además de sus interesantes propiedades texturales, el estudio en hidrodesulfuración (HDS) para los catalizadores de sulfuros de metales de transición soportados en SBA-16 son escasos. En el presente trabajo, sílice mesoporosa SBA-16 fue modificada con Ti mediante la aplicación del método de síntesis directa. De estos soportes se desarrollaron catalizadores trimetálicos de NiMoW en forma de sulfuros, con el fin de incrementar la actividad catalítica en la reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT). La actividad catalítica se evaluó en un reactor por lotes a 320°C y 5.0 MPa de presión. El DBT fue seleccionado como una molécula modelo, ya que contiene azufre, un compuesto típico presente en la fracción de petróleo de alto punto de ebullición o líquidos derivados del carbón. Para determinar el efecto de la incorporación de Ti en la estructura de la SBA-16, la interacción con las fases activas y la dispersión en la superficie, las muestras se caracterizaron por una variedad de técnicas como isotermas de adsorción-desorción de N₂, DRX, TPR, TPD-NH₃, DRS UV-vis y HRTEM.

Palabras clave: SBA-16, catalizadores NiMoW, hidrodesulfuración, dibenzotiofeno.



ABSTRACT

TRIMETALLIC NiMoW SULFIDE CATALYSTS SUPPORTED ON TITANIA-MODIFIED SBA-16 FOR DIBENZOTHIOPHENE HYDRODESULFURIZATION

The more stringent environmental regulations enacted throughout the world have increased the need of more active hydrotreating (HDT) catalysts. Typically, the hydrotreatment reactions are catalyzed by Co(Ni)Mo(W) catalysts supported on alumina. Since the alumina-supported catalysts possess moderate acidity, it is a common practice to enhance its acidity by surface grafting. Recently, a new mesoporous silica SBA-16 system has attracted attention of researchers because of its interesting 3D structure consisting of ordered and interconnected spherical mesopores easy accessible for guest molecules, which facilitates the transport of reactants and products without pore blockage. Besides their interesting textural properties, the hydrodesulfurization (HDS) study on the SBA-16-supported transition metal sulfide catalysts are scarce. In the present work, mesoporous silica SBA-16 was modified with titania by using a direct synthesis method. From these supports trimetallic NiMoW sulfide catalysts were developed in order to achieve higher performance for removal of sulfur in the reaction of HDS of dibenzothiophene (DBT). The catalytic activity was evaluated on a batch reactor at 320°C and 5.0MPa of pressure. The DBT was selected as a model molecule since is a typical sulphur-containing compound present in the petroleum fraction of high-boiling point or coal derived liquids. To determine the effect of the incorporation of titania in the structure of SBA-16, the interaction with the active phases and the dispersion on the surface, the samples were characterized by a variety of techniques as N₂ adsorption-desorption isotherms, XRD, TPR, TPD-NH₃, DRS UV-vis and HRTEM.

Keywords: SBA-16, NiMoW catalysts, hydrodesulfurization, dibenzothiophene.



ÍNDICE

Contenido	Página
INTRODUCCIÓN	1
I.- MARCO TEÓRICO	3
1.1.- Petróleo	3
1.1.1.- Separación del petróleo	5
1.1.2.- Combustibles limpios: gasolina y diesel de bajo azufre	7
1.2.- Hidrotratamiento (HDT)	9
1.3.- Hidrodesulfurización (HDS)	11
1.4.- Catalizadores	13
1.4.1.- Componentes de los catalizadores	14
1.4.2.- Catalizadores empleados en la HDS	14
1.4.3.- Soportes mesoporosos ordenados-SBA	21
1.5.- Métodos de preparación del soporte y el catalizador	22
1.5.1.- Método sol-gel	22
1.5.2.- Método de impregnación	23
1.6.- Técnicas de caracterización	24
1.6.1.- Fisisorción de N ₂	24
1.6.2.- Reducción a temperatura programada (TPR)	28
1.6.3.- Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH ₃)	30
1.6.4.- Difracción de rayos X (DRX)	30
1.6.5.- Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	33
1.6.6.- Espectroscopía Raman	33
1.6.7.- Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)	34
II.- JUSTIFICACIÓN	35
III.- HIPÓTESIS	38
IV.- OBJETIVOS	39
4.1.- General	39
4.2.- Específicos	39



V.- METODOLOGÍA	40
5.1.- Síntesis del soporte SBA-16 puro y modificado con titanio	40
5.2.- Síntesis de catalizadores NiMoW/SBA-16	41
5.2.1.- Activación de catalizadores NiMoW/SBA-16	43
5.3.- Caracterización de soportes y catalizadores	43
5.4.- Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de HDS del DBT	45
VI.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
6.1.- Fisisorción de N ₂	46
6.2.- Reducción a temperatura programada (TPR)	49
6.3.- Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH ₃)	50
6.4.- Difracción de rayos X (DRX)	52
6.5.- Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)	55
6.6.- Espectroscopía Raman	56
6.7.- Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)	58
6.8.- Evaluación catalítica	63
VII.- CONCLUSIONES	67
REFERENCIAS	68
Bibliografía	68
Referencias de internet	74
ANEXOS	75
a) Cálculos estequiométricos para la modificación de soporte con titanio (Ti) a relaciones molares de 60, 40 y 20	75
b) Cálculos estequiométricos para la impregnación de NiMoW en los soportes de SBA-16 puro y modificados con Ti.	77



INDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1.1.- Compuestos sulfurados: a) benzotiofeno; b) dibenzotiofeno.	11
1.2.- Esquema de reacción para la HDS de DBT.	12
1.3.- Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición.	15
1.4.- Esquema de la celda unitaria para la estructura de sulfuros de Mo y W.	17
1.5.- Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos.	18
1.6.- Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al ₂ O ₃ .	19
1.7.- Tipos de isotermas de adsorción.	27
1.8.- Esquema del equipo de adsorción.	29
5.1.- Síntesis de soportes de sílice mesoporosa SBA-16.	41
5.2.- Método de impregnación húmeda incipiente.	42
6.1.- Isotermas de adsorción-desorción para catalizadores de NiMoW/Ti(x)-SBA-16.	47
6.2.- Distribución de tamaño de poro BJH (adsorción) para catalizadores.	48
6.3.- Perfiles de TPR para catalizadores calcinados a 500°C	50
6.4.- Perfiles de TPD-NH ₃ para catalizadores calcinados a 500°C	51
6.5.- Patrones de difracción de XRD de ángulo bajo para soportes SBA-16 y Ti(x)-SBA-16	53
6.6.- Patrones de difracción de XRD de ángulo bajo para catalizadores de SBA-16 y Ti(x)-SBA-16	54
6.7.- Espectros de DRS UV-vis para soportes SBA-16 y Ti(x)-SBA-16	55
6.8.- Espectros de DRS UV-vis de NiMoW/SBA-16 y NiMoW/Ti(x)-SBA-16	56
6.9.- Espectros Raman para NiMoW/SBA-16 y NiMoW/Ti(x)-SBA-16	57



6.10.- Imágenes de HRTEM para catalizadores en estado de sulfuros	59
6.11.- Distribución de tamaño de partícula para a)NiMoW/S16, b) NiMoW/40Ti-S16, c) NiMoW/20Ti-S16	61
6.12.- Distribución del número de capas apiladas para a)NiMoW/S16, b) NiMoW/40Ti-S16, c) NiMoW/20Ti-S16	62
6.13.- Comparación de porcentajes de conversión del DBT en HDS al tiempo transcurrido de 5h	64
6.14.- Velocidad inicial de los catalizadores NiMoW/Ti(x)-SBA-16	65

INDICE DE TABLAS

Tabla	Página
1.1.- Propiedades de los tipos de petróleo en México.	4
1.2.- Mezcla de hidrocarburos obtenidos en la destilación de petróleo.	5
1.3.- Principales procesos de separación en una refinería.	6
1.4.- Construcción pos-tratamiento en las refinerías del país.	8
2.1.- Principales contaminantes provenientes de los motores y sus efectos a corto o largo plazo.	35
2.2.- Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.	37
5.1.- Resumen de las técnicas de caracterización empleadas.	44
6.1.- Propiedades texturales para catalizadores NiMoW/Ti(x)-SBA-16.	46
6.2.- Propiedades de acidez para catalizadores en estado puro y modificadas con Ti.	52
6.3.- Características estructurales determinadas por difracción de XRD de ángulo bajo para soportes SBA-16 y Ti(x)-SBA16.	54
6.4.- Composición química por EDX de los catalizadores sulfurados.	63
6.5.- Resumen de las velocidades de reacción y porcentaje de conversión del DBT al final de la reacción de 5h.	65



6.6.- Selectividad de productos a la HDS del DBT para catalizadores sulfurados. 66

LISTA DE ACRÓNIMOS

BET	Método para determinar el área superficial propuesto por Brunauer, Emmett y Teller
BF	Bifenil
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COS	Oxisulfuro de carbono
Cu	Cobre
DBT	Dibenzotiofeno
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis
DRX	Difracción de rayos X
EPA	<i>Environmental Protection Agency (U.S.)</i> -Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
GEI	Gases de Efecto Invernadero
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HC	Hidrocarburos
HDS	Hidrodeshulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HRTEM	Microscopía electrónica de alta resolución
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> -Panel Intergubernamental de Cambio Climático
Mo	Molibdeno
MoO ₃	Óxido de molibdeno
MoS ₂	Sulfuro de molibdeno
N ₂	Nitrógeno



N ₂ O	Óxido nitroso
Ni	Níquel
NiO ₂	Dióxido de níquel
NiS ₂	Bisulfuro de níquel
NO	Monóxido de nitrógeno
NO ₂	Bióxido de nitrógeno
NO _x	Óxidos de nitrógeno
O ₂	Oxígeno
O ₃	Ozono
PEMEX	Petróleos de México
PM	Partículas
ppm	Partes por millón
SO ₂	Bióxido de azufre
SO _x	Óxidos de azufre
TPD-NH ₃	Desorción de amoniaco a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada
W	Tungsteno
WO ₃	Óxido de tungsteno
WS ₂	Sulfuro de tungsteno
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)



INTRODUCCIÓN

En los países en desarrollo, donde el número de vehículos se incrementa exponencialmente, los combustibles con alto contenido de azufre continúan siendo un problema ambiental, impidiendo la introducción de nuevas tecnologías vehiculares.

Es importante señalar que cualquier reducción del azufre en los combustibles, disminuye las emisiones de bióxido de azufre (SO_2) y conforme los niveles de azufre disminuyen más allá de cierto punto, los beneficios hacia la salud y el medio ambiente aumentan considerablemente. Combustibles con azufre reducido (~150 ppm) hacen más limpios a los vehículos. Combustibles de bajo azufre (~50 ppm) permiten tecnologías avanzadas para filtrar partículas y mejorar el control de NO_x .

Mediante el establecimiento de políticas para bajar los niveles de azufre y aplicar normas de emisión más estrictas, se pueden disminuir los impactos en la salud humana. Sin duda, las regulaciones ambientales relacionadas a la emisión de contaminantes (azufre y nitrógeno) de los combustibles, han llevado a la necesidad de desarrollar mejores catalizadores que puedan llevar a cabo un buen HDT y una HDS.

La hidrodesulfuración (HDS) de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles limpios, porque incide directamente en la reducción del contenido de azufre durante el procesamiento del crudo. A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y/o selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se impondrán a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y azufre.



Se han buscado alternativas en lo referente a nuevos soportes con mejores propiedades que el óxido de aluminio (Al_2O_3) tradicionalmente utilizado, estos nuevos materiales pueden ser óxidos simples u óxidos mixtos a base de Ti, Ce, Zr, Ga, etc. De tal manera que esto contribuya a incrementar la vida del catalizador, mejore la dispersión de metales y con ello mejore su actividad y selectividad.

En el presente trabajo de investigación se desarrollaron catalizadores trimetálicos de NiMoW soportados en sílice mesoporosa (SBA-16), posteriormente se estudió el efecto que tiene la incorporación de titanio en diferentes relaciones de Si/Ti (20, 40, 60) en el soporte, sobre las propiedades catalíticas de los materiales propuestos al evaluarse en remoción de azufre en la reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT) Además se realizó la caracterización de estos materiales con el propósito de indagar acerca del grado de dispersión de las partículas metálicas, del tipo de sitio activo, propiedades texturales y propiedades electrónicas de los catalizadores. Lo anterior es importante para profundizar acerca de la naturaleza de los sitios activos presentes y contribuir al desarrollo de mejores catalizadores de HDS.



I.- MARCO TEÓRICO

1.1.- Petróleo

La palabra *crudo* en la industria petrolera, hace referencia al petróleo en su forma natural no refinado, tal como se extrae de la tierra. El petróleo está constituido por una mezcla de hidrocarburos (HC), e incluye impurezas como agua, sales y algunos sedimentos. Los HC están compuestos por carbono e hidrógeno principalmente, además contienen algunos elementos como oxígeno, nitrógeno y azufre. La proporción de los diferentes HC que integran el petróleo varían en cada yacimiento.

El petróleo se ha clasificado de acuerdo a su naturaleza química, sus propiedades físicas y químicas. Los grados API son un parámetro internacional que el *American Petroleum Institute* ha creado para diferenciar las calidades del crudo.

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\text{gravedad específica a } 60^{\circ}F} - 131.5$$

Se caracterizan por:

- Presencia de asfaltenos, que son moléculas complejas aromáticas que forman complejos de alto peso molecular.
- La presencia de metales (estructuras orgánicas en formas de parafinas) como vanadio y níquel.
- La cantidad de heteroátomos como son el azufre, nitrógeno y oxígeno.

En México existen principalmente tres tipos de petróleo crudo: el pesado Maya, el ligero Istmo y el superligero Olmeca.



Tabla 1.1.- Propiedades de los tipos de petróleo en México

Características	Maya	Istmo	Olmeca
Gravedad API	21.3	33.1	38.7
Análisis elemental (wt%)			
Carbón	83.96	85.4	85.91
Hidrógeno	1.8	12.68	12.8
Oxígeno	0.35	0.33	0.23
Nitrógeno	0.32	0.14	0.07
Azufre	3.57	1.45	0.99
Relación de H/C	1.687	1.782	1.788
Metales (ppm)			
Níquel	53.4	10.2	1.6
Vanadio	298.1	52.7	8
Asfaltenos (wt %)			
nC ₅	14.1	3.63	1.05
nC ₇	11.32	3.34	0.75

Fuente: IMP, 2012

El crudo tipo Maya es el más abundante en las reservas Mexicanas y es clasificado como pesado por su alta concentración de azufre, además de presentar la mayor concentración de asfaltenos y heteroátomos, por lo que se dificulta su procesamiento y aprovechamiento.

El azufre dentro del crudo puede estar como: azufre elemental (S), ácido sulfhídrico (H₂S), sulfuro de carbonilo u oxisulfuro de carbono (COS), o bien, formando parte de moléculas orgánicas (Guzmán, 2012).



1.1.1.- Separación del petróleo

Las separaciones del crudo se efectúan en las torres de fraccionamiento, a medida que sube la temperatura, los compuestos con menos átomos de carbono en sus moléculas se desprenden fácilmente; después los compuestos líquidos se vaporizan y también se separan y así sucesivamente, se obtienen las diferentes fracciones. Los primeros vapores que se licuan son de gasolina y gases combustibles, esta fracción se envía a otra torre de destilación en donde se separan los gases de la gasolina. La querosina licua a 175°C, los gasóleos ligeros aproximadamente a 200°C y por último los gasóleos pesados a 300°C aproximadamente (Wauquier, 2010).

La torre de fraccionamiento se destila a presión atmosférica, por lo que sólo se pueden separar sin descomponerse los HC que contienen de 1 a 20 átomos de carbono. Para recuperar más combustibles de los residuos de la destilación primaria es necesario pasarlos a una torre de fraccionamiento a vacío, para evitar la descomposición térmica. En este tipo de torre se obtienen dos fracciones; la primera fracción es la que contiene los HC que constituyen los aceites lubricantes y las parafinas, mientras que la segunda fracción corresponden los que tienen asfaltos y combustóleo pesado.

Tabla 1.2.- Mezcla de hidrocarburos obtenidos en la destilación del petróleo

Fracción	Número de átomos de carbono por molécula
Gas incondensable	C ₁ -C ₂
Gas licuado (LP)	C ₃ -C ₄
Gasolina	C ₅ -C ₉
Querosina	C ₁₀ -C ₁₄
Gasóleo	C ₁₅ -C ₂₃
Lubricantes y parafinas	C ₂₀ -C ₃₅
Combustóleo pesado	C ₂₅ -C ₃₅
Asfaltos	>C ₃₉

Fuente: IMP, 2012.



Entre los diversos procesos para la obtención de productos derivados del petróleo libres de heteroátomos indeseables, además de la destilación al vacío, anteriormente descrita. Existen otros procesos de gran importancia para la industria del petróleo, como los que se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3.- Principales procesos de separación en una refinería

PROCESO	FUNCIÓN
Destilación combinada primaria y vacío	Descomponer o separar el petróleo crudo en sus diferentes componentes por medio de destilación atmosférica y al vacío.
Coquización retardada	Procesar el residuo de vacío para obtener productos de mayor valor agregado como gas, gasolina y gasóleos.
Hidrocracking	Convertir el diesel a gasolina.
Hidrosulfuración de gasolina	Eliminar de la gasolina el contenido de productos indeseables como azufre y nitrógeno.
Hidrosulfuración de nafta catalítica	Disminuir el contenido de azufre por debajo de 15 partes por millón de la gasolina catalítica producto.
Hidrosulfuración de gasóleos de coquización y de vacío	Disminuir el contenido de azufre en el diesel y en el gasóleo producto.
Desintegración catalítica FCC	La obtención de gasolina catalítica de alto octano.
Reformación de naftas	Obtención de gasolina reformada de alto octano.
Isomerización de pentanos y hexanos	Incrementar el índice de octano de la gasolina de carga.
Alquilación	La obtención de gasolina (alquilado) de alto octano.
Isomerización de butanos	Es la obtención de isobutano.

Fuente: IMP, 2013



1.1.2.- Combustibles limpios: gasolina y diesel de bajo azufre

El azufre es un componente natural del petróleo crudo y en consecuencia se encuentra tanto en la gasolina como en el diesel. Cuando estos combustibles son quemados, el azufre se emite como bióxido de azufre (SO_2) o como partículas de sulfatos, (Wark y Warner, 2012). Cualquier reducción en el contenido de azufre en los combustibles disminuye las emisiones de estos compuestos y cuando este contenido disminuye más allá de cierto punto, el beneficio aumenta hasta una disminución importante de las emisiones totales de contaminantes.

A lo largo del mundo, la experiencia y los estudios han demostrado que la producción de combustibles de bajo azufre es costeable con la tecnología actual. Los incentivos, la creciente normatividad y los impuestos han llevado a una introducción completa de los combustibles de bajo y ultra bajo azufre mucho más rápido de lo esperado en Estados Unidos, Europa, Japón y Hong Kong, (O. Blumberg *et al.*, 2003).

Los combustibles de bajo azufre (~50 ppm) permiten mayores beneficios al incorporar tecnologías avanzadas de control para vehículos diesel. Los filtros de partículas del diesel pueden usarse con combustibles de bajo azufre pero sólo alcanzan un 50% de eficiencia de control, aproximadamente. La reducción catalítica selectiva puede aplicarse en este caso para lograr un control de emisiones de NO_x superior al 80%.

Combustibles de ultra bajo azufre (~10 ppm) permiten el uso de equipo de absorción de NO_x , incrementando su control hasta niveles superiores al 90%, tanto en vehículos a diesel como de gasolina. Esto permite diseños de motores más eficientes, que son incompatibles con los actuales sistemas de control de emisiones. Los filtros de partículas alcanzan su máxima eficiencia con combustibles de ultra bajo azufre, cerca del 100% de reducción de PM.



En México, Petróleos Mexicanos (PEMEX), como parte de la estrategia para cumplir con la norma NOM-086 SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, determinó realizar la remoción de azufre en las gasolinas, para ello, se están construyendo plantas de pos-tratamiento en las seis refinerías del Sistema Nacional de Refinación, con la finalidad de reducir las emisiones contaminantes, mejorar la calidad del aire, cumplir la normatividad ambiental. En un tiempo de cuatro años (inicio: septiembre 2009, término: junio de 2013), con un monto de inversión total/anual de 32 mil millones de pesos / 7mil 373 millones de pesos en 2011.

A continuación en la tabla 1.4, se describe el pos-tratamiento en las refinerías del país:

Tabla 1.4.- Construcción pos-tratamiento en las refinerías del país

REFINERÍA	CONSTRUCCIÓN
Cadereyta	Una planta desulfuradora de gasolina catalítica de 42 mil 500 barriles por día, con unidad de regeneración de Amina, quemador elevado, equipos de bombeo para hidrocarburos y aguas amargas, instalaciones complementarias e integraciones.
Madero	Dos plantas desulfuradoras de Gasolina Catalítica de 20 mil barriles por día de carga, dos Unidades de Regeneración de Amina, Quemador elevado, equipos de bombeo para hidrocarburos y aguas amargas, instalaciones complementarias e integraciones.
Minatitlán	Una planta desulfuradora de gasolina catalítica de 25 mil barriles por día de carga, de una planta regeneradora de



	amina, sistemas complementarios de los servicios auxiliares y su integración a la Refinería.
Salina Cruz	Dos plantas desulfuradoras de gasolina catalítica de 25 mil barriles por día de carga, dos plantas regeneradoras de amina, sistemas complementarios de los servicios auxiliares y su integración a la Refinería.
Tula	Una planta desulfuradora de gasolina catalítica de 30 mil barriles por día, una planta regeneradora de amina, sistemas complementarios de los servicios auxiliares y su integración a la Refinería.
Salamanca	Una planta desulfuradora de gasolina catalítica de 25 mil barriles por día, una planta regeneradora de amina, sistemas complementarios de los servicios auxiliares y su integración a la Refinería.

Fuente: Proyectos Estratégicos de PEMEX, 2011.

1.2.- Hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento (HDT) es la tecnología más común usada en las refinerías para remover el azufre de los fluidos de abastecimiento para la producción de la gasolina y del diesel. Este proceso tiende a mejorar la calidad del diesel aumentando el número de cetano, y disminuye la calidad de la gasolina al bajar el número de octano (O. Blumberg *et al.*, 2003).



Se basa en el uso de hidrógeno que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los HC para formar ácido sulfhídrico; en un procesamiento posterior, este compuesto se convierte en azufre elemental (S) sólido que tiene una importante aplicación industrial. En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos. El HDT requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con un catalizador sólido (Wauquier, 2012).

El HDT específico de los fluidos de alimentación para la producción de la gasolina y del diesel es generalmente una solución de menor costo. Muchos de los procesos y de los catalizadores recientemente desarrollados para el HDT de los fluidos de producción de gasolina han logrado reducir la pérdida de octanaje. En la medida en que el hidrotratamiento mejora la calidad del diesel, la desulfuración del diesel se dificulta debido a un contenido inicial superior de azufre y mayor dificultad para mover los compuestos de azufre en los fluidos de abastecimiento.

El HDT de los fluidos de alimentación del diesel para obtener un producto de bajo azufre requiere un reactor de mayor volumen, tiempos de procesamientos más largos, e insumos adicionales de hidrógeno y energía. En la medida en que el diesel de bajo azufre pueda ser producido con la tecnología convencional, se dificulta lograr que el proceso sea efectivo.

Los catalizadores más utilizados en el HDT son generalmente mezclas de óxidos de molibdeno y cobalto, Mo_2O_3 y Co_2O_3 sobre óxido de aluminio, Al_2O_3 , que luego reaccionan y forman CoMoO_4 .



1.3.- Hidrodesulfurización (HDS)

En la hidrodesulfurización (HDS), los residuos de vacío son tratados con altas presiones de hidrógeno (150-2250 psi) sobre un catalizador a altas temperaturas (320-440°C), para remover impurezas de azufre, mediante la ruptura del enlace carbono azufre (C-S), obteniendo como productos compuestos desulfurados y ácido sulfhídrico (H₂S), donde este último se separa y se convierte en azufre elemental, mediante el proceso Claus. Si los heteroátomos no son removidos, pueden emitir SO_x y NO_x en ciertos combustibles y contribuir a la formación de lluvia ácida (Wark y Warner, 2012).

El azufre es el heteroátomo junto con el nitrógeno de mayor presencia que se encuentran en el crudo Maya. La mayoría del azufre se encuentra orgánicamente enlazado y muy poco se encuentra como sulfuro de hidrógeno y azufre elemental. Las especies sulfuradas que mayormente se encuentran en los aceites crudos son los derivados del benzotiofeno de alquilo, dibenzotiofeno (DBT), benzonaftiofeno y pentiofeno (Wauquier, 2012). Estos compuestos por ser menos reactivos, son más difíciles de transformar por HDT. De ahí que el compuesto DBT es considerado molécula modelo para estudio del proceso de HDS (Blonski, 1997).

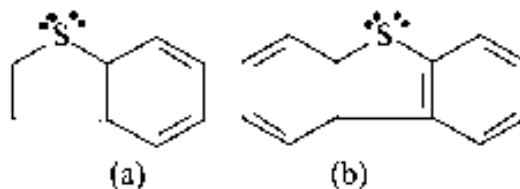


Figura 1.1.- Compuestos sulfurados: a) benzotiofeno; b) dibenzotiofeno. (Tomado y modificado de P. Scherer *et al.*, 2009).



En 1980, Houlla *et al.*, propusieron a detalle la reacción que actualmente sigue siendo la base para la HDS de DBT. La conversión del DBT, se puede llevar a cabo a través de dos rutas paralelas: mediante hidrogenólisis directa, produciéndose bifenilo (BF), y la segunda por hidrogenación directa (HID) adquiriéndose tetrahidro-dibenzotiofeno (THDBT) o hexahidro-dibenzotiofeno (HHDBT), seguida de una desulfuración para formar ciclohexilfenilo (CHF) y posteriormente biciclohexilo (BCH).

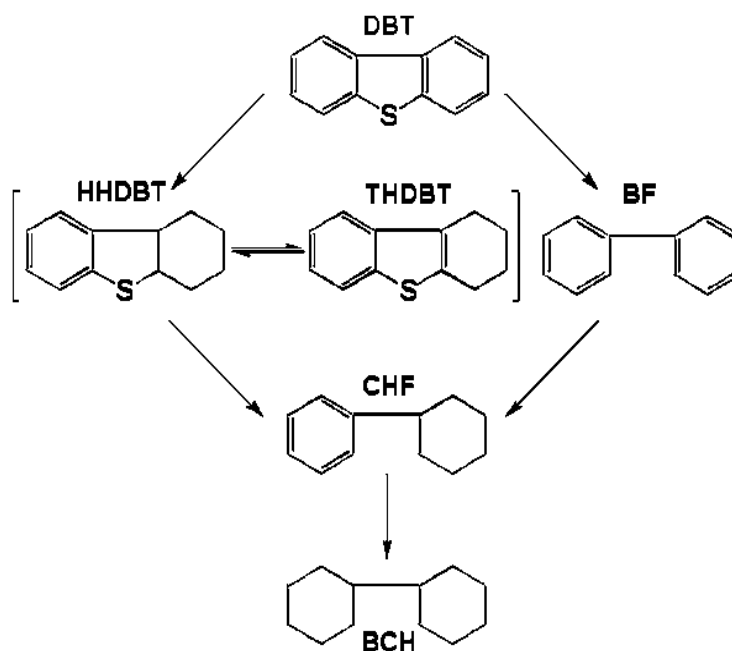


Figura 1.2.- Esquema de reacción para la HDS de DBT.



1.4.- Catalizadores

En 1895, F. W. Ostwald definió un catalizador como cualquier sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin modificación alguna de los factores energéticos de la reacción. Otra definición es la que dice que un catalizador altera la velocidad de una reacción química y es a la vez reactivo y producto de la reacción.

Las catálisis pueden ser de diversos tipos:

- a) Catálisis homogénea, cuando el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase, como se ha observado en algunas reacciones en fase gas y en disolución, entre las que se destaca la llamada catálisis ácido-base. Este tipo de catálisis suele ser poco específica y de orden 1 respecto del catalizador.
- b) Catálisis heterogénea, cuando el catalizador forma una fase distinta al sistema reactivo, como ocurre con los catalizadores sólidos, que incrementan la velocidad de reacciones en fase gas o, a veces, en disolución.

Para atribuir a una especie o a varias la propiedad de catalizador, dependerá de ciertas características:

- 1) El catalizador participa en la reacción, interviene en su mecanismo y se regenera de nuevo.
- 2) En las reacciones catalizadas, pequeñas cantidades de catalizador pueden producir un efecto considerable sobre una gran cantidad de reactivos. El efecto del catalizador se manifiesta sobre los valores de las constantes de velocidad.
- 3) Los catalizadores incrementan la velocidad de reacción, pero no son capaces de provocar o de iniciar esa reacción.



- 4) La acción de los catalizadores puede ser general o específica. La primera para los catalizadores que actúan sobre muchas reacciones, las cuales pueden ser, o no, semejantes tanto química como cinéticamente.

1.4.1.- Componentes de los catalizadores

Agente activo: sustancia catalítica, que produce la aceleración en la reacción química. Las sustancias catalíticas pueden ser aislantes, semiconductores, y conductores metálicos. Estos pueden estar o no soportados, los soportados por lo general son metales conductores y semiconductores, siendo para los no soportados los no conductores.

Soporte: generalmente muy poco activo en la reacción, que presenta gran porosidad y una amplia superficie específica, que permite la extender el área del agente activo. Mejora la estabilidad del catalizador, evita la unión (*sintering* =sinterización) de los sitios activos, facilita la transferencia de calor, y mejora las características mecánicas.

Promotor: sustancia química que se adiciona al catalizador con la finalidad de mejorar las propiedades catalíticas, aumentando su actividad, selectividad y la resistencia a la desactivación.

1.4.2.- Catalizadores empleados en la HDS

Los catalizadores para HDS se descubrieron durante la segunda guerra mundial y se usaban principalmente para la hidrogenación de líquidos derivados del carbón que tenían altos contenidos de azufre (Qian *et al.*, 1994).

Los primeros catalizadores empleados para HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado. Tradicionalmente se han empleado catalizadores convencionales Co(Ni)-Mo(W)/Al₂O₃ con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir



intermedios de reacción desprovistos de azufre. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su procedimiento de activación (Pinzón *et al.*, 2005).

La preferencia por de los metales de transición para ser aplicados en catalizadores para la HDS, está basada en los resultados publicados por Pecoraro y Chianelli (1981), quienes observaron que el efecto primario en la HDS de dibenzotiofeno (DBT) está relacionado con la posición que el metal ocupa en la tabla periódica y que los sulfuros de muchos de ellos tienen una actividad más grande que la del sulfuro de Mo (Pinzón *et al.*, 2005).

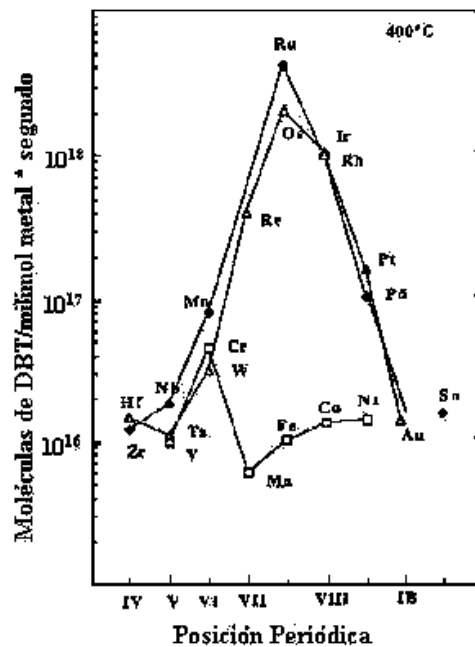


Figura 1.3.- Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición (Tomado de Pecoraro y Chianelli, 1981).

Los resultados mostraron que la segunda fila (con carácter 4d) y tercera fila (con carácter 5d) de los SMT son mucho más activas, con un máximo para los sistemas de sulfuros metálicos del grupo VIII1. Sin embargo la primera fila (con carácter 3d) no presentó un comportamiento claro, estos fueron menos activos presentando un



mínimo en actividad para el manganeso. Un comportamiento similar fue observado en la HDS del tiofeno con SMT (Ledoux, *et al.*, 1986). En resumen el orden de actividad observado fue el siguiente:

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

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

El MoS_2 y WS_2 pertenecen a un grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas, cada lámina está compuesta de una hoja de átomos de molibdeno y dos hojas de átomos de azufre (tipo sándwich) con enlace principalmente covalente entre ellos (Figura 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 y los defectos estructurales son comunes.

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

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

- “*Sitios arista*”: situados en las capas exteriores, adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante como se muestra en la figura, en estos sitios puede ocurrir la hidrogenación (HID) y la desulfuración directa (DSD).

- “Sitios borde”: situados en las capas interiores, los cuales no tienen superficies de planos basales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa (DSD).

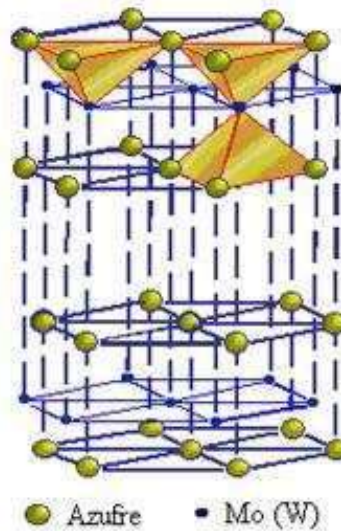


Figura 1.4.- Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.

En tal estudio, los autores mencionan que el porcentaje de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, sino del apilamiento de los cristales, por tal motivo, este modelo está muy relacionado con la selectividad y actividad, por lo que un parámetro importante a considerar es el apilamiento de las capas de Mo(W)S₂ en la dirección [001].

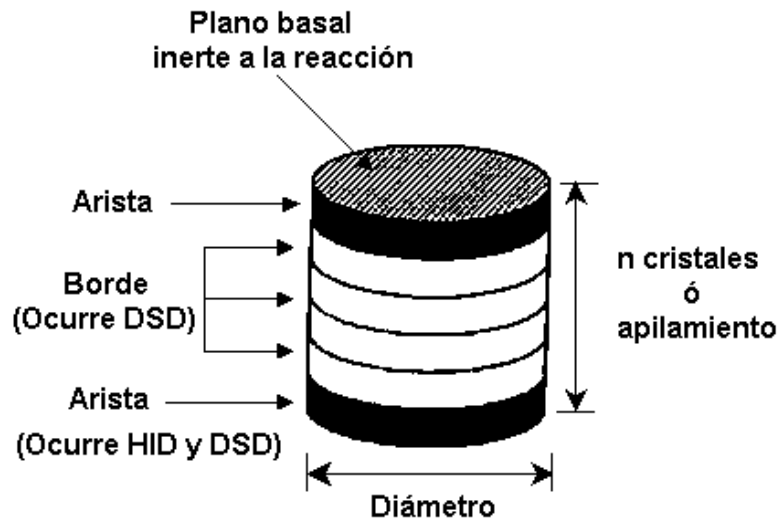


Figura 1.5.- Modelo "arista-borde" para sulfuros de metales de transición no promovidos (Tomado de Daage y Chianelli, 1994).

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

El mecanismo de generación de sitios activos y el mecanismo para la HDS, fue discutido por Kabe, *et al.*, (1999). Existen dos rutas donde el azufre inestable, presente en forma de especies de sulfuros bimetálicos, es desorbido como H_2S liberado por el catalizador formando una vacancia.

La primera ruta, sucede en la HDS cuando un compuesto sulfurado es adsorbido sobre una vacancia, el enlace C-S es subsecuentemente fracturado, y el azufre permanece sobre el catalizador. Simultáneamente otro azufre inestable, es liberado como H_2S y un nuevo sitio es formado. La segunda ruta se da entre el intercambio de azufre con H_2S , cuando una vacancia (sitio activo) es ocupada por azufre que proviene del H_2S formado durante la reacción de HDS, un azufre inestable en otro sitio de la estructura del catalizador, es puesto en libertad como H_2S para formar otra nueva vacancia (figura 1.6).

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

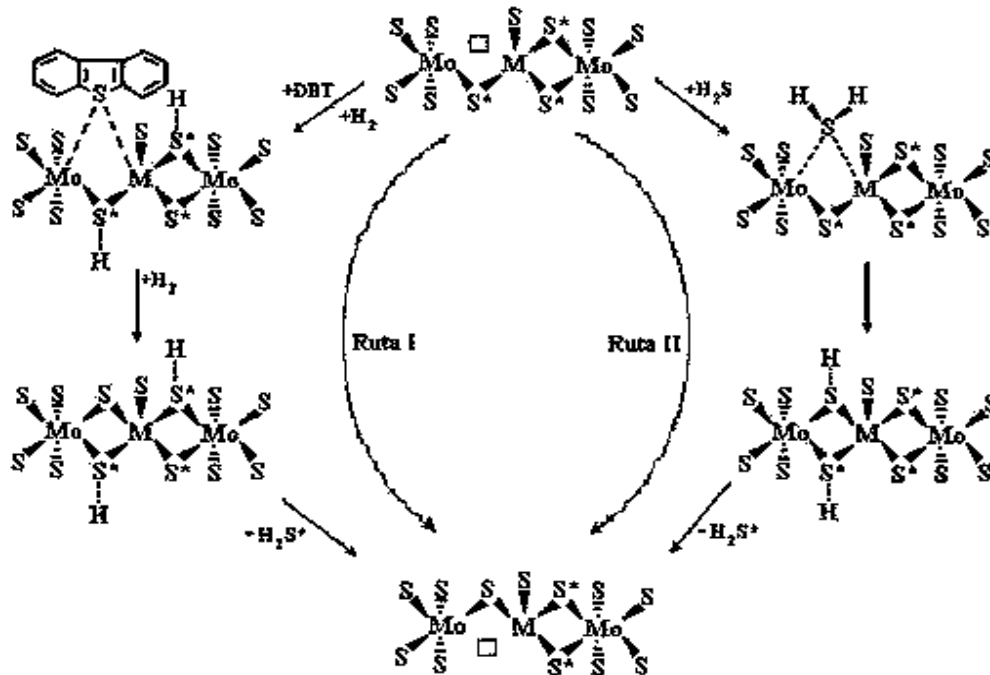


Figura 1.6.- Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ (Tomado de Qian *et al.*, 1997).

Por lo tanto, una rápida adsorción/desorción de H₂S puede promover a la presencia de H₂S bajo condiciones de hidrotratamiento típicas, conduciendo a una rápida interconversión del sitio activo y azufre inestable. De esta manera, las vacancias bajo condiciones de reacción serán móviles.

Resultados comparables de incremento de actividad fueron observados en 1986 por Ledoux *et al.*, para sulfuros de metales de transición soportados sobre carbón en la HDS de tiofeno.



El trabajo desarrollado en 1993 por B. Delmon *et al.*, empleando catalizadores másicos de MoS₂ mezclados mecánicamente con fases soportadas de sulfuros de metales nobles, en la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno, ponen en evidencia el efecto de sinergia y un incremento de actividad respecto a los sulfuros individuales y a los catalizadores convencionales debido a la presencia de los metales nobles.

En 1994, Breysee M. y su grupo de investigadores encontraron que para catalizadores de rutenio sulfurados, la concentración de sitios activos depende principalmente de la relación de la mezcla sulfurante y de la temperatura de sulfuración, es decir de las condiciones de activación.

Para el año 2002, Soled *et al.*, presentaron la patente de “NEBULA”, un catalizador trimetalico, no soportado y formado por Ni, Mo y W. Utilizado en la industria para el procesamiento de crudos con gran contenido de azufre. Fue a partir de los resultados de Soled y su equipo de trabajo, que dieron punto de partida a la investigación y desarrollo de trabajos relacionados con la síntesis de catalizadores trimetalicos para HDS.

En el 2006, Nava *et al.*, estudiaron el efecto del fósforo en un catalizador trimetalico no soportado a base de Ni-Mo-W, cuyo resultado fue que la adición del fósforo, perjudica la actividad catalítica llevada a cabo en la HDS del DBT. Ese mismo año, 2006, Huirache *et al.*, sintetizaron catalizadores no soportados a base de sulfuros del Ni, Mo y W, utilizando diferentes métodos de preparación, que posteriormente fueron probados a condiciones similares en la reacción de HDS de DBT; y en base a los resultados obtenidos se concluyó que el método de preparación, influye considerablemente en las propiedades texturales, catalíticas, estructurales y morfológicas de los materiales.

Posteriormente en 2009, Huirache *et al.*, sintetizaron catalizadores Co-Mo-W soportados en SBA-15 y SBA-16 puras y modificadas con P₂O₅. En el que se demostró que la adición del fósforo inhibe la formación de coque, y permite la sulfuración rápida del Mo y W. Siendo el soporte SBA-16, el de mayor actividad catalítica en la HDS de DBT.



1.4.3.- Soportes mesoporosos ordenados-SBA

El desarrollo de estos materiales por Zhao *et al.*, en 1998 admitió un gran avance dentro de la familia de los sólidos mesoporosos ordenados. Usando copolímeros de tres bloques no iónicos (EOnPOmEOn) comerciales como surfactantes, lograron desarrollar materiales silícicos ordenados con mesoporos grandes, en el rango de 4.5-30 nm, y paredes más gruesas (3.0-7.0 nm). Estos nuevos sólidos mesoestructurados se designaron como materiales SBA, acrónimo de Santa Bárbara, la Universidad donde el grupo de Stucky los desarrolló por primera vez.

Dentro de esta familia, el material más ampliamente estudiado es la SBA-15 con estructura porosa hexagonal 2D, siendo el material de poro grande equivalente a la MCM-41. Este material es sintetizado bajo condiciones fuertemente ácidas usando el copolímero comercial Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) como agente director de la estructura. Otro material tipo SBA también de gran interés es la SBA-16, con estructura cúbica. En este caso se sintetiza con el copolímero F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆). Otras, menos estudiadas, son la SBA-11 (cúbica) y SBA-12 (hexagonal 3D), sintetizados con los surfactantes Brij56 (C₁₆EO₁₀) y Brij76 (C₁₈EO₁₀), respectivamente.

En los copolímeros de bloque de poli (óxido de alquileo), tales como los empleados en la síntesis de SBA-15 y SBA-16, las posibles interacciones del surfactante-interfase inorgánica se caracterizan por puentes de hidrógeno. Si se trabaja bajo condiciones ácidas, por debajo del punto isoeléctrico de la sílice (pH < 2), las especies silícicas son catiónicas e interaccionan con los bloques PEO hidrofílicos del surfactante.

Bajo esas condiciones, el mecanismo probablemente ocurre a través de una interacción por puentes de hidrógeno en una capa doble (*“double-layer hydrogen bonding interaction”*). No está del todo claro si los grupos de cabeza PEO son protonados durante el propio ensamblaje, pero el ácido induce un incremento en el ordenamiento poroso de SBA-15 y SBA-16, lo que sugiere que las interacciones



mediadas por el anión entre las especies de sílice catiónicas y los grupos de cabeza PEO ocurren mediante iones H_3O^+ o mediante los grupos OH terminales protonados de las cadenas PEO.

A pesar de que, SBA-15 y MCM-41, son materiales similares con igual mesoestructura hexagonal 2D, el material SBA-15 tiene poros grandes y paredes más gruesas que la MCM-41; las paredes de estos dos sólidos son bastante diferentes. Las paredes porosas de SBA-15 están formadas por una enorme cantidad de microporos intraestructurales (Stucky *et al.*, 1999).

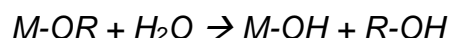
Actualmente los proyectos con sílices mesoporosas ordenadas, están orientadas a la modificación superficial. Recientemente se ha demostrado que modificar materiales mesoporosos del tipo HMS, SBA-15, SBA-16, superficialmente con fósforo genera catalizadores de Co-Mo-W y Co-Mo, altamente activos (Nava *et al.*, 2007; Huirache *et al.*, 2009).

1.5.- Métodos de preparación del soporte y el catalizador

1.5.1.- Método sol-gel

Uno de los métodos más comunes para la síntesis de soportes catalíticos es el método de sol-gel. El método consiste en preparar una solución a partir de alcóxidos metálicos y de alguna sal metálica en medio alcohólica o acuosa. Seguido de una hidrólisis controlada para desarrollar un gel, sin llegar a la precipitación. Posteriormente el gel se seca por evaporación del líquido a presión atmosférica para formar un xerogel, o a condiciones críticas del solvente, por lo general bajo vacío, para dar lugar a la formación de un aerogel. Sin duda el paso de mayor importancia en el proceso es la hidrólisis, puede representarse por una serie de reacciones de adición o sustitución nucleofílica, que son catalizadas por ácidos ó bases.

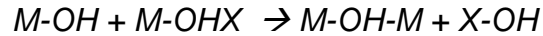
1.- Hidrólisis de alcóxidos metálicos.





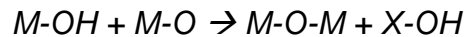
Donde $M = \text{metal}$, $R = \text{alquilo}$

2.- Condensación con la formación de puentes hidroxilo.



Donde $X = H$ ó R

3.- Condensación con la formación de enlaces de oxígeno.



Donde $X = H$ ó R

Las reacciones de hidrólisis y de condensación son muy sensibles al pH de reacción, temperatura de gelación, tiempo de reacción, la naturaleza del solvente y al orden de adición de los reactivos. La gelación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se ayuda a la polimerización y condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retrasando la condensación.

En el proceso sol-gel se forma un polímero metaestable con una estructura abierta en la cual las unidades primarias interactúan mediante enlaces químicos, enlaces de hidrógeno, fuerzas dipolo e interacciones de Van der Waals. El solvente es sostenido dentro de esta estructura abierta para formar el gel.

1.5.2.- Método de impregnación

El método consiste básicamente en:

- a) Se evalúa el soporte, esto es mediante la aplicación de un tratamiento térmico para eliminar impurezas, sin alterar sus propiedades físico-químicas.
- b) El soporte se pone en contacto con una solución de una sal que contiene el compuesto a impregnar. Si la solución es adsorbida en su totalidad se le denomina impregnación incipiente. Si la cantidad de la solución es mayor a la capacidad de adsorción del soporte, se puede realizar una separación del sobrante o una eliminación del disolvente por evaporación.



- c) Secado del soporte impregnado por métodos convencionales como evaporación.
- d) Descomposición de la sal impregnada; esto se logra sometiendo el material a un tratamiento térmico adecuado.
- e) Activación y estabilización, en este paso se incluyen los tratamientos específicos que activan o estabilizan el catalizador preparado.

1.6.- Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización nos permiten realizar un estudio detallado de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, a continuación se menciona a manera de resumen los fundamentos de algunas de ellas.

1.6.1.- Fisisorción de N₂

El proceso de fisisorción (o adsorción física) se produce cuando un gas (el adsorbato) se pone en contacto con un sólido desgasificado (el adsorbente). La fisisorción sobre la superficie de un sólido es casi siempre exotérmica y puede cubrir más de una monocapa.

El fenómeno de fisisorción se debe a fuerzas atractivas del tipo Van der Waals. Estas se pueden dividir en:

- Fuerzas de dispersión, o fuerzas de London, que provienen de fluctuaciones instantáneas de la distribución electrónica interior de un átomo o de una molécula.
- Fuerzas de tipo dipolo, debida a atracciones de tipo dipolo-dipolo o bien dipolo-dipolo inducido.

Cuando la superficie de un sólido se pone en contacto con un gas, se puede producir un equilibrio entre las moléculas que quedan adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, esto depende de la presión del gas y de la temperatura.



La relación entre la cantidad de moléculas adsorbidas y la presión a una temperatura constante, se puede describir mediante una isoterma de adsorción. El estudio de la forma de estas isotermas, así como de la cantidad de moléculas adsorbidas a una determinada presión dará información sobre el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

La I.U.P.A.C. ha proporcionado una clasificación de los tipos de poros según su diámetro:

- Microporos, los que no excedan de 2 nm de diámetro
- Mesoporos, poros hasta 50 nm de diámetro
- Macroporos, poros con un diámetro mayor de 50 nm

Antes de proceder a realizar la adsorción, es necesario someter las muestras a un procedimiento experimental previo con el fin de limpiar la superficie desgasificándola (eliminación de los gases que puedan tener adsorbidos). Esto se realiza mediante la combinación de vacío y un aumento de la temperatura del sólido a desgasificar. Es importante realizar un vacío mínimo de 10^{-4} Torr para la determinación del área superficial y la distribución de tamaños poros. La velocidad de desorción dependerá de la temperatura, a mayor temperatura, más rápidamente se desgasificará la muestra. Debe tenerse en cuenta que no se produzca un cambio en la estructura del sólido por el efecto del aumento de la temperatura.

Las isotermas de adsorción de N_2 se determinan a temperaturas de 77 K y se utilizan métodos volumétricos. El procedimiento para determinar las isotermas de adsorción comienza con introducir una cierta cantidad conocida de gas en el recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio.

La isoterma de adsorción se determina punto a punto introduciendo sucesivas cargas de gas a diferentes presiones, dejando el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio



correspondiente a cada punto. La mayoría de las isotermas de adsorción se pueden agrupar en uno de los seis tipos, que según el caso pueden presentar histéresis (las curvas de adsorción y desorción siguen caminos diferentes). En algunos casos este fenómeno se extiende hasta presiones muy bajas.

- La isoterma del tipo I es reversible y cóncava respecto al eje de presiones relativas; la cantidad adsorbida n se aproxima a la máxima a p/p_0 próximas a 1. Hoy en día, se acepta el punto de vista que la isoterma del tipo I es un resultado de la adsorción en poros muy estrechos (llenado de microporos).
- La isoterma reversible del tipo II, es típica de un sólido macroporoso o no poroso. Si la curvatura es pronunciada, entonces el punto B da la idea de la capacidad de la monocapa. La isoterma refleja la formación de monocapa y multicapas.
- La isoterma tipo III es convexa, presenta convexidad respecto al eje de presiones relativas en todo su intervalo, por lo cual no exhibe un punto del tipo B (punto de inflexión). Isotermas de este tipo, no son muy comunes y se dan cuando la interacción absorbente-adsorbato es muy débil.
- La isoterma del tipo IV, se da en los sólidos mesoporosos. El ciclo de histéresis se produce debido al proceso secundario de condensación capilar, resultando un llenado completo de los mesoporos a $p/p_0 < 1$.
- La isoterma del tipo V no es muy común, siendo difícil su interpretación. Está relacionada con la isoterma tipo II, la cual la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil, pero hay un llenado limitado de poros a un valor elevado de la presión relativa.



- La isoterma del tipo VI se produce por formación de multicapas. La adsorción de cada capa se produce dentro de un intervalo determinado de presiones relativas.

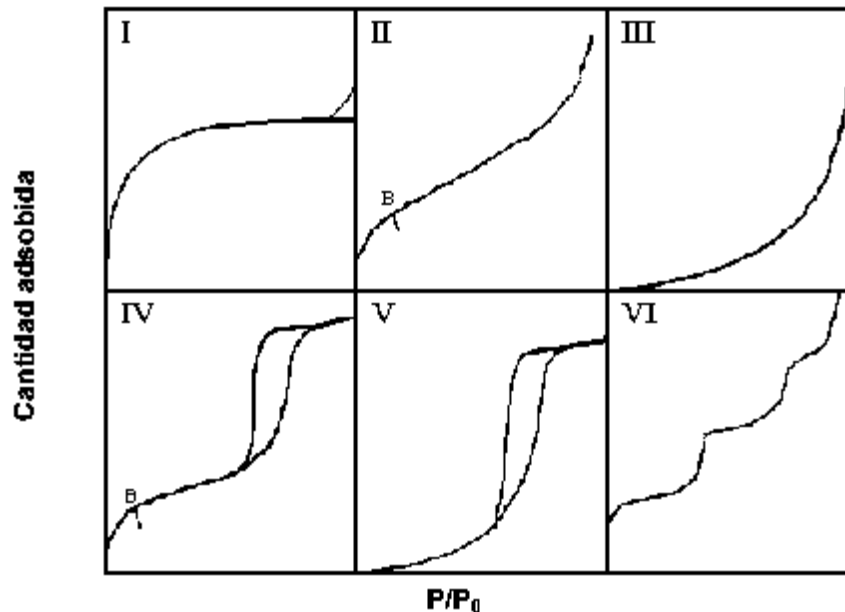


Figura 1.7.- Tipos de isothermas de adsorción. (Tomado y modificado de Fuentes y Díaz, 1997)

Para la determinación de áreas superficiales, se usa el método BET, se basa en la teoría de Langmuir; esta última hace las siguientes hipótesis:

1. La superficie es intrínsecamente homogénea.
2. La superficie tiene una serie de centros activos, los cuales pueden adsorber moléculas, donde cada molécula ocupa una posición; cuando están todos los centros ocupados no se produce la adsorción de nuevas moléculas.
3. Todos estos centros son equivalentes y la energía de adsorción de una molécula no depende de la presencia de otras moléculas.



1.6.2.- Reducción a temperatura programada (TPR)

Es una técnica excepcionalmente sensible y que no depende de alguna propiedad específica del catalizador, sino sólo de que la especie química que se quiere estudiar pueda ser reducida. Está restringida fundamentalmente al estudio de la reducción de óxidos o de óxidos.

La técnica consiste en la reducción de una muestra sólida mediante un gas reductor que fluye a través de él, acompañado por un cambio programado linealmente de temperatura del sistema. Comúnmente el gas reductor es H₂ (mezclado con un inerte) y el análisis radica en registrar el consumo de H₂ como una función de la temperatura.

Del estudio se obtiene una curva continua de señal del detector (TCD) en función de la temperatura. Los picos en esta curva se asocian a la reducción de especies o componentes químicos del sólido. La posición del pico en el perfil determina la naturaleza química y el entorno de la especie, mientras que el área del pico manifiesta la concentración del componente presente en el sólido (H. Knözinger *et al.*, 1997).

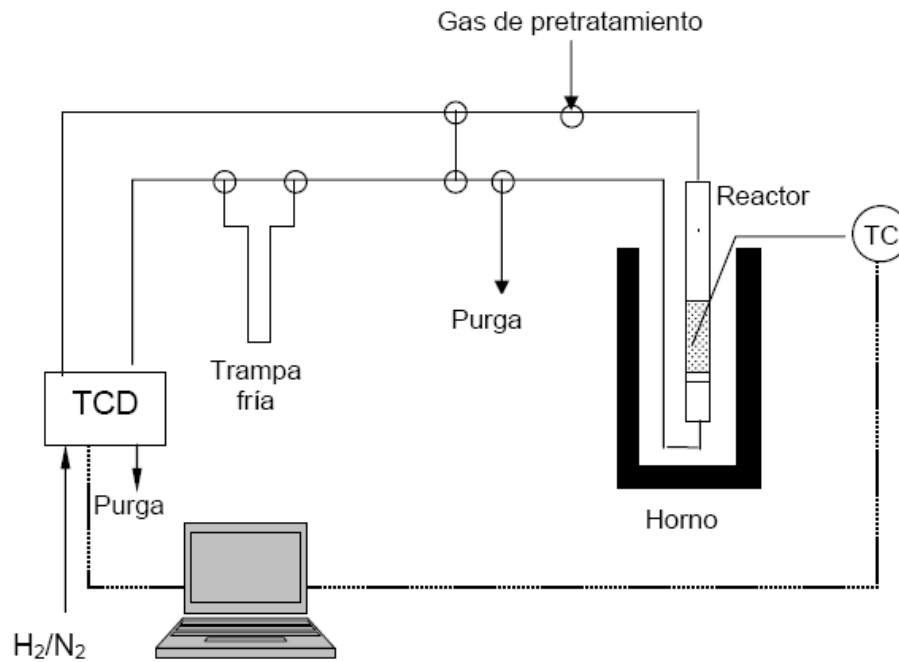


Figura 1.8.- Esquema del equipo para el análisis RTP.

Esta técnica permite el análisis de la reducción de la función metálica y del grado de interacción de los metales entre sí y de los metales con el soporte. Esta técnica no proporciona información directa sobre la especie que está siendo reducida. Sin embargo, de acuerdo a la temperatura en que ocurre la reducción se puede inferir de qué especies se trata si se dispone de curvas de RTP de materiales de referencia obtenidas en iguales condiciones.



1.6.3.- Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

Esta técnica permite estudiar la cantidad, fuerza de sitios ácidos y distinguir la naturaleza de los sitios ácidos del catalizador. Cuando una base, es adsorbida sobre los sitios ácidos de una superficie, el enlace entre las moléculas adsorbidas sobre sitios ácidos fuertes es muy fuerte y son necesarias altas temperaturas para desorber la base. El proceso de desorción puede ser afectada por:

- a) Fenómenos de difusión.
- b) Superficie heterogénea con una distribución de energías de adsorción.
- c) Re-adsorción del gas desorbido.

1.6.4.- Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X se producen por medio del bombardeo o choque de un haz de electrones contra un ánodo o anticátodo de un metal duro. Los tubos de rayos X actuales tienen un vacío permanente (10^{-6} mm Hg); los electrones son suministrados por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo de cobre (Cu) mediante una diferencia de potencial de unos 20-100kV entre cátodo y ánodo.

Se demostró que los rayos difractados por los cristales podían ser tratados como reflexiones de planos atómicos en la estructura cristalina, dependiendo la distancia interplanar del ángulo de difracción para una longitud de onda dada.



La condición para que una familia de planos paralelos, regularmente separados en un cristal, difracte un haz de rayos X incidente se conoce con el nombre de ecuación de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

En donde:

n, tiene el valor de 0,1,2,3,4,...

d: es el espacio interplanar

θ : es el ángulo de incidencia del haz de rayos X

λ : es la longitud de onda de la radiación utilizada

Aunque la mayoría de las sustancias sólidas son cristalinas, sólo en casos muy aislados una muestra sólida es monocristalina. Por lo general es policristalina, pues se compone de varios cristales diminutos y estos pueden tener orientaciones completamente al azar.

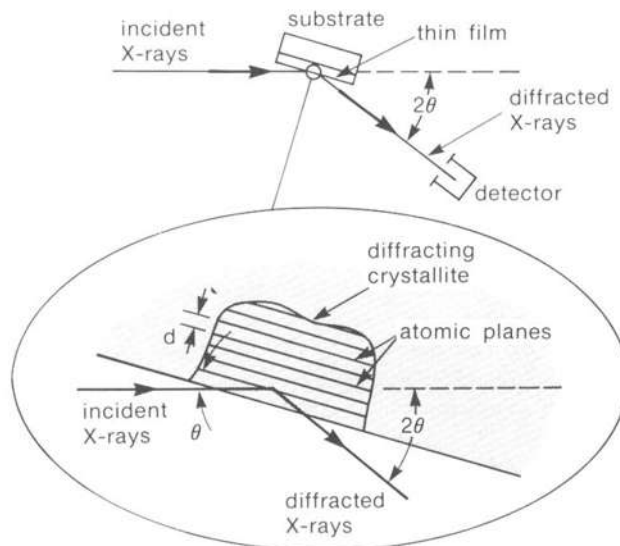


Figura 1.9.- Esquema del proceso de difracción de rayos X. (Tomado de D. Ballanini, 2009)



La información que se puede obtener de los datos de la difracción de rayos X, que podemos destacar, es la siguiente:

- El espaciado interplanar.
- Los índices de Miller de las reflexiones.
- Las dimensiones de la celda unidad y el tipo de red.
- La intensidad de las reflexiones.
- La identificación cualitativa de los componentes químicos.
- El análisis cuantitativo de mezclas cristalinas.
- La determinación del tamaño del cristal a partir de la anchura de la línea de difracción.

Cada sustancia cristalina tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están recogidos en las fichas y los libros de "*Joint Committee Powder Diffraction Standards*" (JCPDS), y están agrupados en índices de sustancias orgánicas, inorgánicas y minerales.

Si se considera que el cristal no presenta imperfecciones en su red cristalina, se puede suponer que la amplitud de las líneas de difracción se debe exclusivamente a la medida del cristal, juntamente a la amplitud debida al instrumento. El diámetro de la partícula (dp) cristalina, se puede determinar por la ecuación de Scherrer:

$$dp = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

En donde:

λ es la longitud de onda de la radiación X.

k es la constante de Scherrer que adopta valores dentro del rango 0,84 y 0,89, dependiendo de la forma del cristal.

B es la amplitud angular de la línea en radianes (medida a la altura media del pico), debida al tamaño de partícula y definida como: $B^2 = \beta^2 - b^2$



En donde:

β es la amplitud experimental

b es la amplitud debida al instrumento, determinada por calibración.

1.6.5.- Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Esta técnica nos permite determinar la energía de de borde (E_b), dicha energía se incrementa a medida que los cristallitos se hacen más pequeños. También puede ser un indicativo del grado de dispersión del metal coordinado. Si se desea obtener el valor de E_b , es necesario el cálculo del coeficiente de absorción (α), dado por:

$$\alpha \propto \frac{(hv - E_b)^n}{hv}$$

En donde:

hv es la energía del fotón incidente.

E_b es la energía de borde.

n es el coeficiente que depende de las transiciones provocadas por la absorción del fotón incidente.

1.6.6.- Espectroscopía Raman

El análisis se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente (Skoog *et al.*, 2001). La técnica de análisis se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, por lo tanto no es destructiva. Permite obtener información química y estructural de casi



cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, logrando así su identificación en pocos segundos.

1.6.7.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La HRTEM, es un tipo de proyección de la imagen del microscopio electrónico de transmisión (TEM), que permite la proyección de la imagen de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica. Debido a su alta resolución, es una herramienta de gran utilidad para estudiar características de material cristalino a escala nano, como semiconductores y metales. En comparación con la microscopía convencional, HRTEM no utiliza las amplitudes, es decir absorción por muestra, para la formación de la imagen. En su lugar, el contraste se presenta de la interferencia en el plano de imagen de la onda de electrón con sí mismo.



II.- JUSTIFICACIÓN

El desarrollo industrial y la emisión de contaminantes generados por vehículos automotores, generan contaminación de aire principalmente en las zonas urbanas. Estos contaminantes son una preocupación para las naciones del mundo. En México, las principales zonas urbanas, como la ciudad de México, Guadalajara y Monterrey, la mala calidad del aire debida a la contaminación es preocupante, lo anterior produce enfermedades relacionadas con las vías respiratorias y la lluvia ácida. Los efectos de los contaminantes son diferentes y podemos dividirlos en tóxicos y no tóxicos para la salud humana y para el medio ambiente.

Tabla 2.1.- Principales contaminantes provenientes de los automotores y sus efectos a corto o largo plazo.

ESPECIES	TÓXICO	NO TÓXICO	CORTO PLAZO	LARGO PLAZO	EFECTOS
CO ₂		X		X	Efecto invernadero
CO	X		X		Efectos letales
NO _x	X		X	X	Generación de O ₃
Olefinas		X			Generación de O ₃
SO _x	X		X	X	Lluvia ácida
Benceno	X		X		Carcinogénico

Entre los contaminantes más dañinos para los seres vivos destacan los óxidos de azufre, los cuales provienen principalmente del uso de combustibles, además, éstos contaminantes se asocian a las partículas suspendidas en el aire.



El problema de la contaminación se ha tratado de controlar por medio de la reformulación y limpieza de los combustibles, las cuales se realizan en las refinerías. Sin embargo los métodos y catalizadores utilizados en los procesos de HDS, son cada vez menos eficientes ante los compuestos como el dibenzotiofeno, que se encuentra en gran proporción en el crudo. De ahí que la necesidad del desarrollo y la investigación hacia nuevos catalizadores enfocados a los procesos de HDS. Sin duda, la calidad de los combustibles es importante desde el punto de vista ambiental porque influye sobre las emisiones contaminantes de los motores y, por consiguiente, sobre la calidad del aire.

El azufre en los combustibles impide el uso de muchas tecnologías convencionales y avanzadas para el control de contaminantes vehiculares, incluyendo monóxido de carbono (CO), partículas (PM), óxidos de nitrógeno (NOx) e hidrocarburos (HC). Los combustibles de bajo azufre son la clave para reducir las emisiones vehiculares, mediante la introducción de tecnologías avanzadas de control y nuevos vehículos con diseños más eficientes.

En virtud de la Directiva 2003/17/CE, el 1 de enero de 2009 entró en vigor una nueva especificación para combustibles de vehículos de carretera que limita el contenido de azufre de todos esos combustibles en la Unión Europea a 10 ppm (combustibles sin azufre). Las normas de calidad de combustibles europeos, japoneses y de los Estados Unidos, consideran al azufre el parámetro más importante a ser reducido y eventualmente eliminado en las nuevas gasolinas y diesel.

En México, la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece los siguientes límites máximos permisibles en diferentes derivados de petróleo, los cuales se resumen en la siguiente tabla.



Tabla 2.2.- Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

PRODUCTO	CONTENIDO DE AZUFRE (% PESO)
Magna-sin, zonas metropolitanas	0.10
Nova plus	0.15
Diesel sin	0.05
Diesel industrial	0.5
Gasóleo industrial	2.0
Combustóleo pesado	-----
Gas natural	0.32
Gas licuado de petróleo gas LP	0.140
Turbosina	0.3

Los estudios muestran que los beneficios de la reducción de azufre rebasan con mucho los costos, sin embargo la inversión requerida en refinación sigue siendo significativa. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) encontró que los beneficios ambientales y en la salud humana asociados a la reducción de azufre fueron diez veces más elevados que los costos (este estudio consideró normas de emisión contingentes más estrictas para combustibles de bajo azufre).

Más aún: un estudio europeo demostró que los combustibles de ultra bajo azufre reducen significativamente los costos totales, incidiendo directamente en un mayor rendimiento del combustible. El considerable potencial para reducir emisiones de gases de efecto invernadero es un beneficio adicional a los impactos positivos sobre la salud, sobre el ambiente y otros, derivados de la reducción del azufre.



III.- HIPÓTESIS

En base a referencias y trabajos previos, el uso de catalizadores de NiMoW/ Ti-SBA-16 presentará una mayor remoción de azufre en la reacción de HDS de DBT comparado con los catalizadores comerciales que actualmente se utilizan. Lo anterior debido a las propiedades texturales del soporte SBA-16 y la adición del titanio que permitirá una buena distribución y homogeneidad de la fase activa, en la superficie del soporte. Permitiendo así la mayor exposición de sitios activos y por lo tanto una remoción mayor del azufre en proceso de HDS de DBT.



IV.- OBJETIVOS

4.1 General

Desarrollar catalizadores trimetálicos de sulfuros de NiMoW soportados en sílice mesoporosa (SBA-16) y estudiar el efecto que tiene la incorporación de titanio en el soporte sobre las propiedades catalíticas de los materiales propuestos al evaluarse en la reacción de HDS de DBT (remoción de azufre).

4.2 Específicos

- a) Estudiar el efecto de la incorporación del titanio en las propiedades texturales (morfología y espesor de pared de los poros, área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro), estructurales y de acidez superficial de los soportes mesoporosos de sílice (SBA-16) sintetizados a diferentes relaciones de Si/Ti (20, 40, 60).
- b) Examinar el comportamiento de la incorporación de la fase activa de tipo trimetálico (sulfuros de NiMoW) sobre los soportes propuestos y sus propiedades fisicoquímicas con el propósito de indagar acerca del grado de dispersión de las partículas metálicas, del tipo de sitio activo, propiedades texturales y propiedades electrónicas de los catalizadores.
- c) Evaluación de las propiedades catalíticas de los materiales propuestos en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) con la finalidad de determinar su eficiencia en la remoción de azufre de moléculas presentes en el petróleo.
- d) Establecer y explicar la relación entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores, en base a los resultados que se obtengan mediante las técnicas de caracterización propuestas.



V.- METODOLOGÍA

En esta sección se describe el procedimiento experimental usado en la síntesis de los soportes y los catalizadores, que se realizó de la siguiente manera: (i) síntesis del soporte de sílice mesoporosa (SBA-16) y su modificación con Ti utilizando el método de sol-gel; (ii) incorporación de precursores usando sales metálicas mediante un método de impregnación húmeda incipiente; (iii) calcinación para la obtención de óxidos metálicos y remoción de volátiles; (iv) activación de los catalizadores mediante un tratamiento con atmósfera reductora.

5.1.- Síntesis del soporte SBA-16 puro y modificado con titanio.

La síntesis del soporte de sílice mesoporosa SBA-16, se llevó a cabo mediante el método sol-gel. Esto se efectuó de la siguiente manera:

- a) Se utilizó 8g del surfactante Pluronic F127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$), con 60 ml de agua desionizada y 240 ml de HCl 2M, agitando a temperatura ambiente hasta la disolución del surfactante.
- b) Después, se adicionó 26 ml de Tetraetilortosilicato (TEOS), como fuente de silicio y se continuó con la agitación durante 24 h.
- c) Posteriormente se realizó la etapa de maduración del gel a 80°C por 48 h sin agitación.
- d) Seguido de la maduración se filtró y lavó con agua destilada el residuo sólido, y se dejó secar a temperatura ambiente durante 12 h.
- e) Finalmente el material se secó a 110 °C por 20 h (1.5 °C/min) y se calcinó a 500 °C por 6 h (1.5 °C/min).

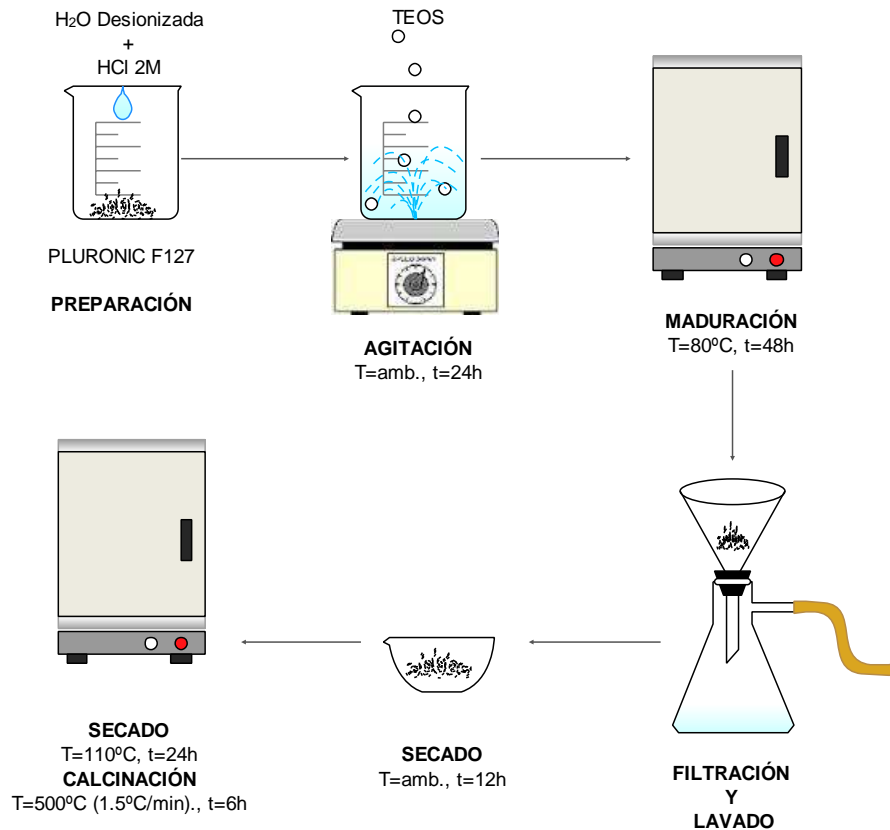


Figura 5.1.- Síntesis de soportes de sílice mesoporosa SBA-16.

La modificación del soporte con titanio, se obtuvo mezclando isopropóxido de titanio (IPT) y el TEOS a proporciones molares de Si/Ti de 20, 40 y 60. Los cálculos se muestran en el anexo A.

5.2.- Síntesis de catalizadores NiMoW/SBA-16

Se utilizaron como metales activos Mo y W; y como promotor al Ni. Los metales activos y el promotor son incorporados en la superficie de los soportes mediante el método de impregnación húmeda incipiente.

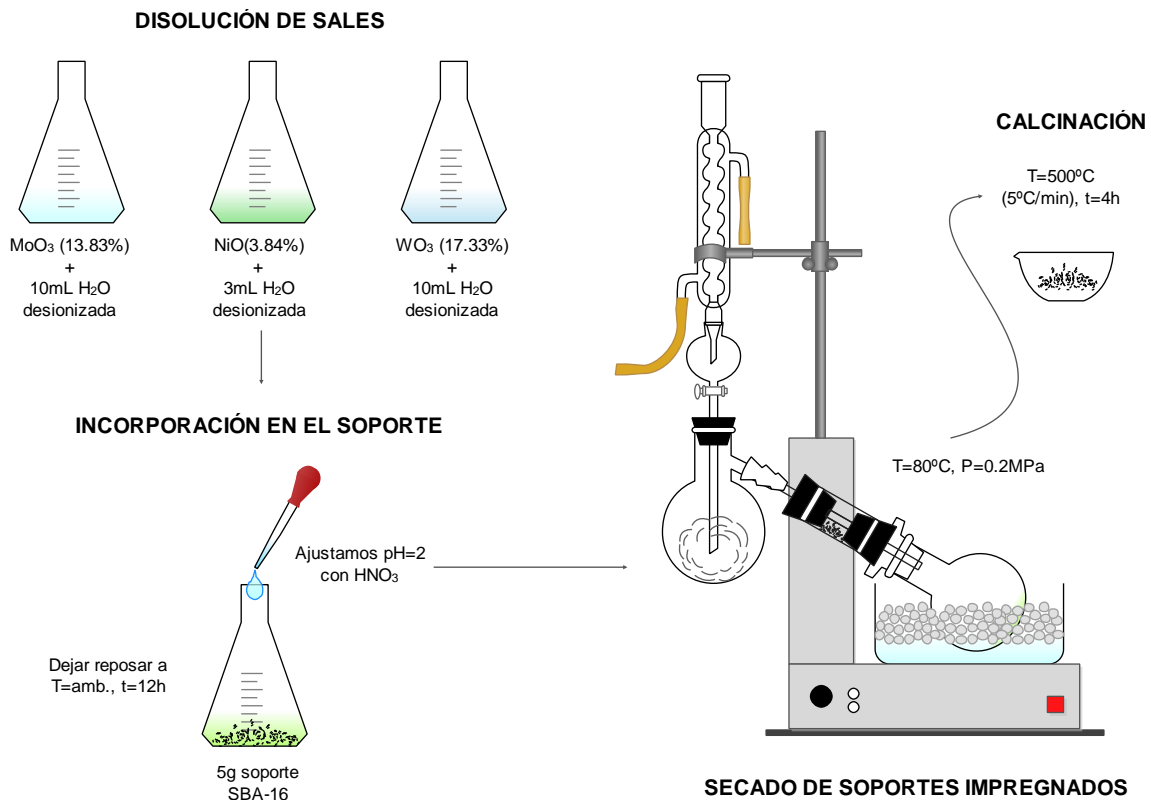


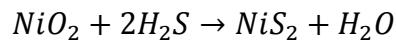
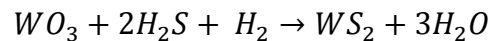
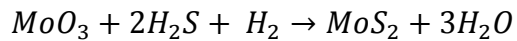
Figura 5.2.- Método de impregnación húmeda incipiente.

Se utilizaron soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como las sales precursoras del MoO_3 , WO_3 y del NiO respectivamente con una relación $(\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{W}))=0.5$ basados en experimentación previa (Huirache *et al.* 2013). Después de la impregnación, los soportes impregnados con las soluciones de sales precursoras, se sometieron a un tratamiento de secado en un rotavapor a una temperatura de 80 °C y una presión de 0.2 MPa, a fin de eliminar el exceso de agua. Posterior, se colocaron en capsulas de porcelana y se dejaron en un cuarto seco por 12h a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo se procedió a calcinar a 500 °C por 4h con una rampa de 5°C/min.



5.2.1.- Activación de catalizadores NiMoW/SBA-16

Posterior a esto se llevó a cabo la sulfuración de los catalizadores en estado óxido: NiMoW/S16, NiMoW/20Ti-S16 (Si/Ti=20), NiMoW/40Ti-S16 (Si/Ti=40), NiMoW/60Ti-S16 (Si/Ti=60). Lo anterior es para transformar los óxidos metálicos a sulfuros metálicos (forma catalíticamente activa para HDS). Mediante las siguientes reacciones:



Los catalizadores son sulfurados mediante una mezcla de H₂S/H₂ (10 % en vol. de H₂S y 90% en vol. de H₂, *Praxair*) a presión atmosférica y a 450 °C, con una rampa de temperatura de 5 °C/min, en un horno tubular durante 2 horas.

5.3.- Caracterización de los soportes y catalizadores

Se realizó la caracterización de los catalizadores mediante diferentes técnicas: isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X (DRX), DRS en el rango UV-vis, espectroscopía Raman, desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco y reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores en su estado de óxido. Para los catalizadores en estado de sulfuros se realizó microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).



Tabla 5.1.- Resumen de las técnicas de caracterización empleadas.

TÉCNICA	OBJETIVO	EQUIPO
Fisisorción N ₂ (BET)	Determinar el área superficial del soporte mediante la ecuación de BET. Estimar la distribución del diámetro de poro y volumen de poros por medio del método BJH.	<i>Micromeritics Tristar.</i>
Reducción a temperatura programada (TPR)	Comprobar la interacción de los metales entre sí y en el soporte. Así también la concentración presente en el catalizador.	<i>Micromeritics TPR/TPD modelo 2900 provisto de una interfaz con TCD y estación de datos.</i>
Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH ₃)	Estudiar el número, la fuerza y la naturaleza de los sitios ácidos en el soporte.	
Difracción de rayos X (DRX)	Identificar de manera cualitativa las fases cristalinas presentes de los soportes y catalizadores en estado oxido, a través del método de polvos.	<i>Difractómetro Xpert-Powder PANalytical con radiación KαCu, filtro de níquel y tubo de cobre con una longitud de onda de 5406 nm</i>
Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	Determinar el tipo de coordinación y la naturaleza de las especies oxídicas de Ni, Mo y W de los catalizadores.	<i>Espectrofotómetro Perkin Elmer UV-Vis LAMBDA 35, equipado con una esfera de reflectancia difusa.</i>
Espectroscopía Raman	Establecer información sobre la estructura de Ni, Mo y W en la superficie de los catalizadores en estado de óxidos.	<i>Espectrofotómetro Raman Renishaw InVia.</i>
Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	Adquirir imágenes para el análisis estadístico de tamaño de partícula y de distribución de las fases activas en los catalizadores sulfurados.	<i>Microscopio JEM 2100F, equipado con una señal de rayos X INCA de OXFORD INSTRUMENTS.</i>

La caracterización tiene como principal objetivo, recaudar y analizar la información obtenida mediante las técnicas descritas en el marco teórico, además de conocer las propiedades del material en estudio.



5.4.- Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de HDS del DBT.

Las reacciones de HDS del DBT (98%, *Aldrich*) se efectuaron en un reactor por lotes de alta presión, marca *PARR modelo 5500*; a las siguientes condiciones: temperatura de 320°C, presión de 800 psi (presurizado con H₂, *Praxair*), agitación constante de 700 rpm, durante 300 minutos, 500 ppm de azufre; aproximadamente 0.226 g de DBT en 100 ml de hexadecano (99%, *Aldrich*) y 0.20 g de catalizador previamente tamizado entre 80 y 120 mallas con el objetivo de minimizar limitaciones de difusión interna y posteriormente sulfurado (fase de activación).

El muestreo se realizó a los 0, 12, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 minutos de tiempo en reacción. Se tomó como medida de la actividad catalítica el grado de conversión del DBT. Finalmente los productos de reacción se analizaron mediante un cromatógrafo de gases, *Agilent Technologies 7890^a GC System*, con detector de ionización de flama (FID).



VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos y su correspondiente discusión sobre la caracterización a la que fueron sometidos los catalizadores de Ti(x)-SBA 16 (NiMoW/S16, NiMoW/20Ti-S16, NiMoW/40Ti-S16 y NiMoW/60Ti-S16). Para los soportes de SBA-16 en estado puro (S16) y modificados con Ti (20Ti-S16, 40Ti-S16, 60Ti-S16), solo se realizó análisis de DRX y DRS, esto con el fin de determinar la estructura de la sílice mesoporosa SBA-16.

6.1.- Fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores se muestran en la figura 6.1, donde se puede apreciar isoterma de tipo IV con histéresis de tipo H₁ con respecto a la clasificación de la IUPAC, que se relaciona con poros de tipo de “cuello de botella”. Esta clase de isothermas es característica de materiales mesoporosos, en el que la histéresis H₁ es propia de una estructura de poro grande (Flodström *et al.*, 2003). Las isothermas de los catalizadores modificados con titanio muestran una región claramente definida a presiones relativas de 0.4-0.6, siendo diferente para el caso del catalizador sin modificar se observa en el rango de 0.8-1.0. Esto se puede atribuir a una posible modificación en el tamaño de poro al incrementar el contenido de titanio, además se exhibe una disminución en el volumen adsorbido de N₂.

Las propiedades texturales de los catalizadores en estado óxido se resumen en la tabla 6.1, la modificación del soporte con titanio disminuyó la superficie específica (S_{BET}), de manera particular en el catalizador NiMoW/40Ti-S16 presenta un aumento considerable en el volumen total de poros (V_{TP}), pero una disminución en el volumen de microporos (V_{MP}). A diferencia del catalizador de NiMoW/20Ti-S16 en el cual existe un incremento significativo en este último parámetro (V_{MP}). Lo que confirma estudios, en donde Nava *et al.*, en el 2007 exponen la presencia de microporos dentro de las paredes de los mesoporos primarios formando redes 3D conectadas. De manera general, el diámetro de poro promedio para todos los catalizadores se encuentra entre 2.3-4.5 nm.

Tabla 6.1.- Propiedades texturales para catalizadores NiMoW/Ti(x)-SBA16

CATALIZADOR	S _{BET} (m ² /g)	V _{TP} (cm ³ /g)	V _{MP} (cm ³ /g)	D _p (nm)
NiMoW/S16	398	0.227	0.09	2.279
NiMoW/60Ti-S16	334	0.216	0.089	2.584
NiMoW/40Ti-S16	381	0.433	0.063	4.551
NiMoW/20Ti-S16	355	0.233	0.107	2.626

S_{BET}: Área superficial, V_{TP}: Volumen total de poro, V_{MP}: Volumen de microporo, D_p: Diámetro de poro

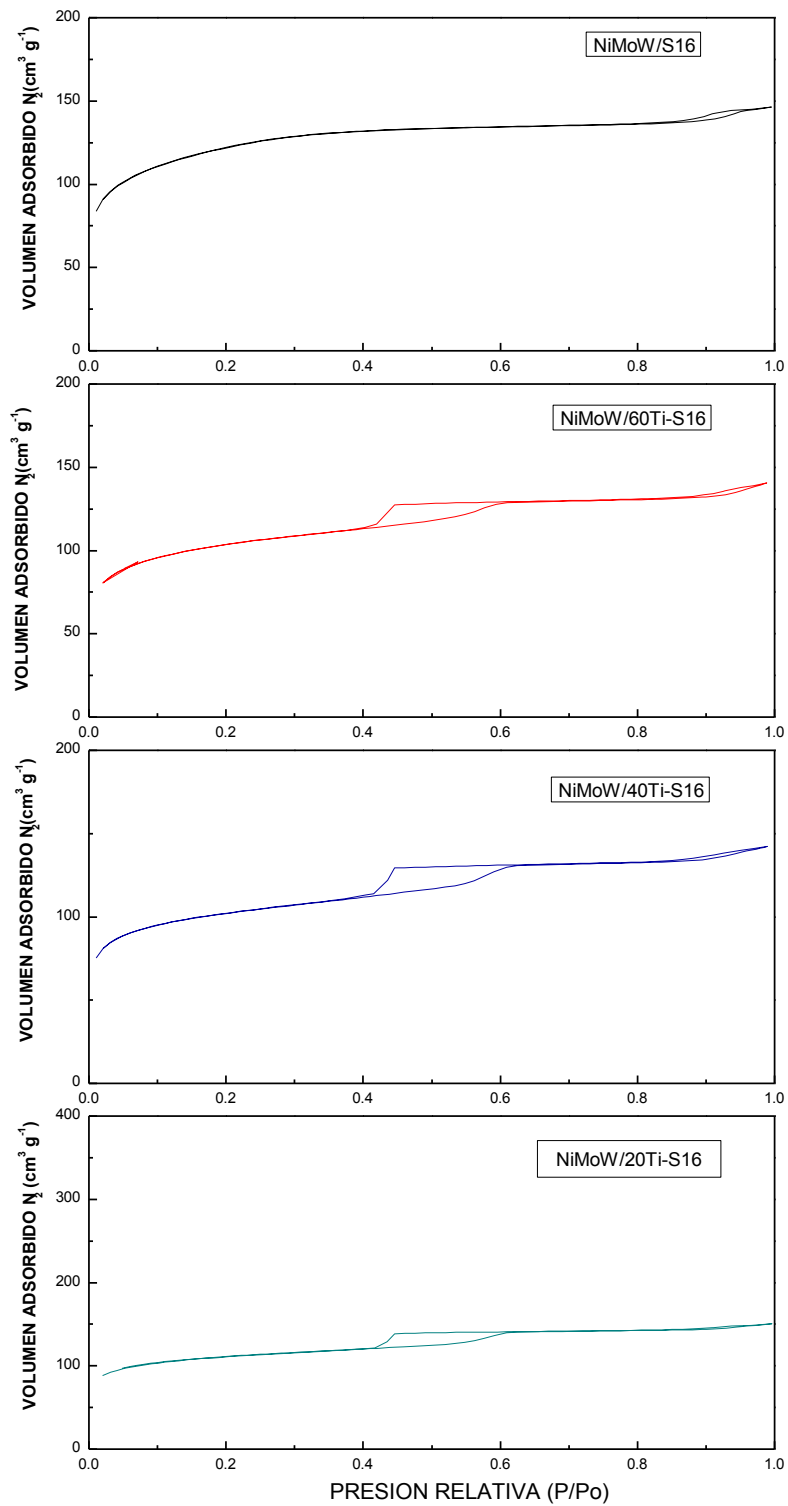


Figura 6.1.- Isothermas de adsorción-desorción para catalizadores de NiMoW/Ti(x)-SBA 16.



En la figura 6.2 se muestra la distribución de tamaño de poro para los catalizadores en su estado puro y modificado, expresado en función del diámetro del poro ($dV/d \log D$) calculado por el método BJH y utilizando las curvas de adsorción de N_2 . Se aprecia una distribución de diámetro de poro homogénea y unimodal de un intervalo de 4.8-6.5 nm para los modificados con titanio, siendo para el catalizador puro un diámetro menor a 2.5 nm.

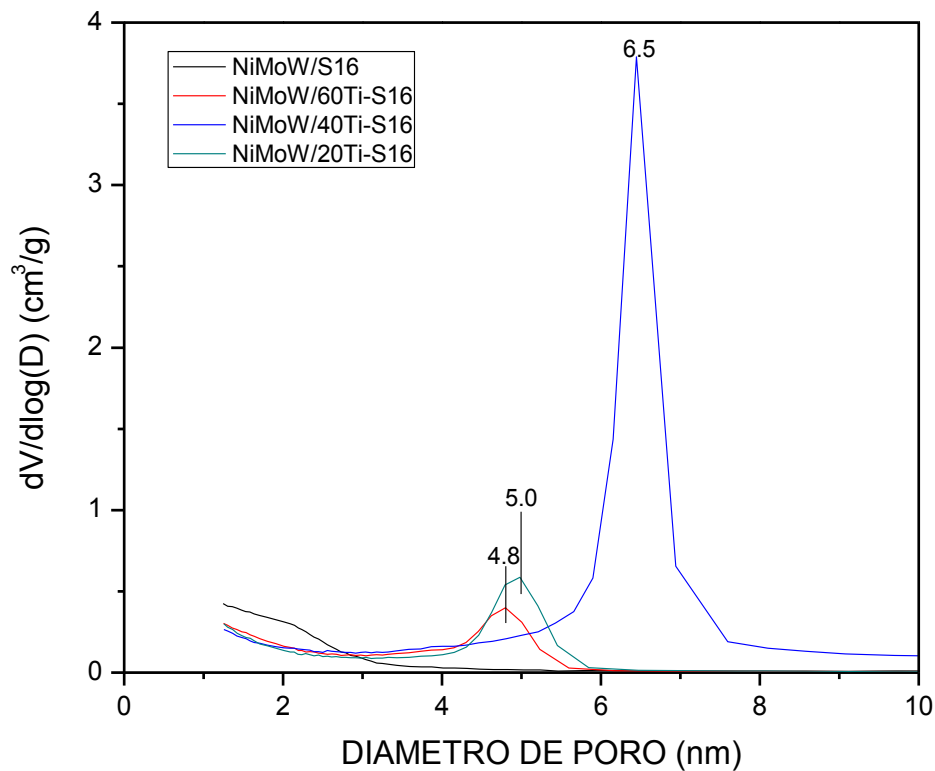


Figura 6.2.- Distribución de tamaño de poro BJH (adsorción) para catalizadores.



6.2.- Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles de TPR para catalizadores de Ti(x)-SBA 16 se observan en la figura 6.3, donde se aprecian comportamientos variables entre el catalizador puro y los modificados, debido a la incorporación de titanio y tungsteno, este último influye en la intensidad de los picos de reducción a mayor temperatura. Los perfiles revelan que la incorporación de Ti incrementa la temperatura de reducción de Ni y Mo, por presentar una fuerte interacción con el Ti contenido en el soporte, con excepción del material con relación Si/Ti = 20 (NiMoW/20Ti-S16).

En el intervalo de 300-500 °C, se pueden observar picos que reflejan la presencia de diferentes especies con carácter de óxidos de Ni y Mo en los catalizadores. El primer pico de reducción en cada uno de los catalizadores a temperaturas de 405°C, 442°C y 448°C se pueden atribuir a especies de Ni, ya que estas son reducidas a temperaturas bajas en comparación con Mo(W)O₃ (Guzmán *et al.*, 2013). Para el pico de 507°C correspondiente al catalizador de NiMoW/40Ti-S16, indica la reducción de los iones de Ni²⁺ coordinados octaédricamente con respecto a lo reportado por Amezcua *et al.*, (2005) para catalizadores de NiMo soportados en Ti-SBA-16.

Seguido a esto, se presenta el rango de altas temperaturas de 500-1000 °C, donde el MoO₃ se reduce en dos pasos. Primero se presentan los picos de la primera reducción correspondiente a las reducciones de MoO₃ a MoO₂, mientras que los picos posteriores pertenecen a la segunda reducción, que corresponde al paso de MoO₂ a Mo (Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺ → Mo⁰) (Nava *et al.*, 2007). Es importante destacar el hecho de que la reducción de las especies de MoO₃ (Mo⁴⁺ a Mo⁰), puede estar solapada con la reducción del Ti en la región de 600-800 °C (Amezcua *et al.*, 2005).

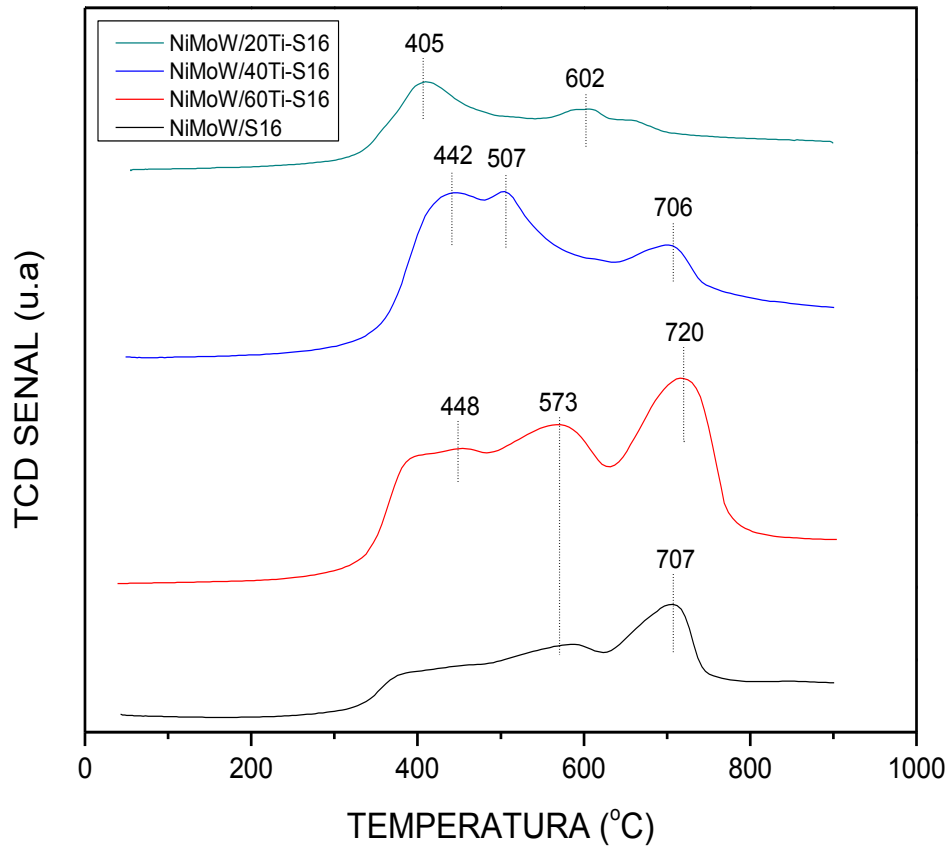


Figura 6.3.- Perfiles de TPR para catalizadores calcinados a 500 °C.

6.3.- Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

Para determinar el efecto del titanio sobre la acidez en los catalizadores, se realizó un estudio de TPD-NH₃ en un intervalo de temperatura de 100-700 °C respectivamente. En la figura 6.4, se muestra un comportamiento de manera similar en los perfiles de los catalizadores modificados con Ti.

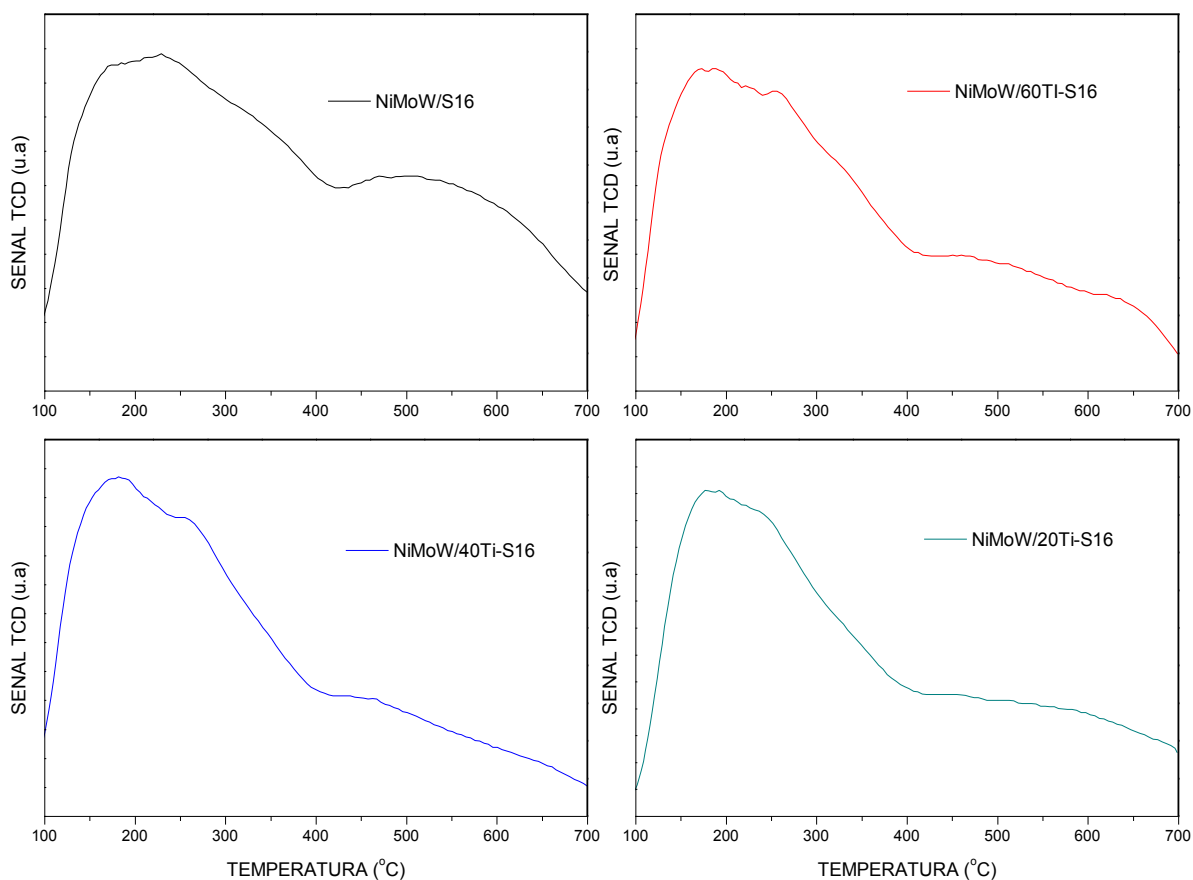


Figura 6.4.- Perfiles de TPD-NH₃ para catalizadores calcinados a 500 °C.

Las curvas que se obtuvieron y en base a la temperatura se sometieron a un análisis matemático, utilizando la función de Gauss para obtener valores representativos de los sitios ácidos para su posterior clasificación. En base a la temperatura a la cual desorbe la molécula de amoníaco (NH₃), los sitios se clasifican como débiles de <250 °C, medios de 250-400 °C y fuertes > 400 °C (Pawelec *et al.*, 2008).

En la tabla 6.2, se muestra el resultado del análisis por el método de Gauss, que es la cantidad de sitios ácidos expresados en mmol NH₃ x g_{cat}⁻¹. En la cual se expone que para los catalizadores trimetálicos con soporte puro y modificado, muestran sitios ácidos débiles y fuertes principalmente. Observando que al incrementar la cantidad de Ti en el soporte, este presenta una disminución en la acidez total de los catalizadores.



Tabla 6.2.- Propiedades de acidez para catalizadores en estado puro y modificados con Ti.

MUESTRA	CANTIDAD DE SITIOS ÁCIDOS (mmol NH ₃ x g _{cat} ⁻¹)				
	Débiles 100-250°C	Débiles %	Fuertes 400-800°C	Fuertes %	Total
NiMoW/S16	5.9	2.1	275.3	97.9	281.2
NiMoW/60Ti-S16	10.3	73.6	3.7	26.4	14
NiMoW/40Ti-S16	1.2	2.2	54.3	97.8	55.5
NiMoW/20Ti-S16	1.4	1.1	122	98.9	123.4

6.4.- Difracción de rayos X (DRX)

Partiendo de la comparación que se aprecia en la figura 6.5, donde se presentan los patrones de difracción para los soportes. Para la muestra de SBA-16 (S16) sin modificar, presenta una fuerte reflexión de 2θ , a 0.89° correspondiente al plano (110) de la estructura $Im3m$ cúbico y dos pequeños hombros, reflexiones a $1,26^\circ$ y $1,49^\circ$ de 2θ de los planos (200) y (211), respectivamente. De todas estas reflexiones se deduce un valor a_0 de 13.86 nm, lo que confirma la estructura $Im3m$ de este sustrato (Cheng *et al.*, 2003).

Difractogramas similares se observaron para los soportes con titanio, lo que indica que la estructura mesoporosa ordenada se conserva durante la incorporación de titanio en SBA-16 por el método de síntesis directa. Sin embargo, la posición de las reflexiones a los planos (110) y (200) de los sustratos que contienen Ti, se desplazan a valores más bajos de 2θ lo que sugiere que la incorporación de titanio es dentro de la estructura del sustrato de SBA-16.

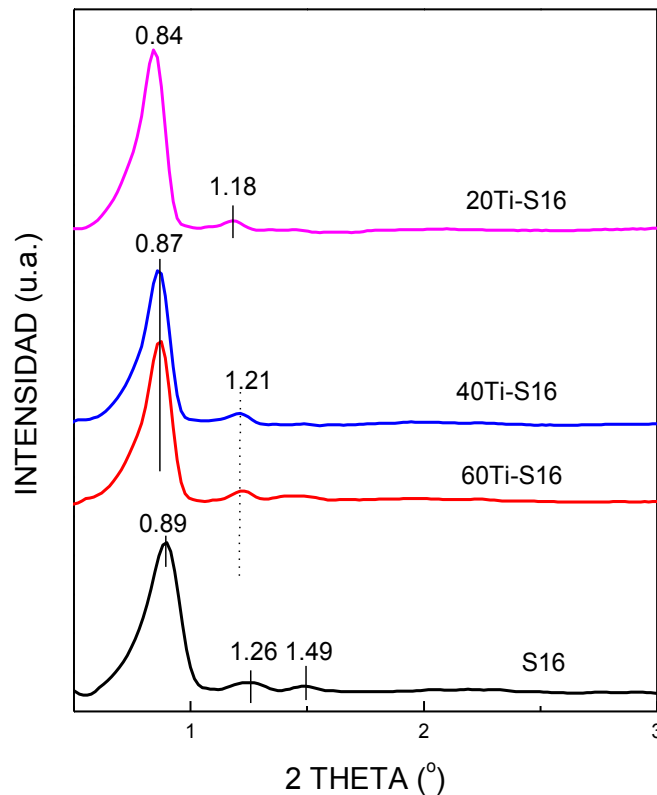


Figura 6.5.- Patrones de difracción de XRD de ángulo bajo para soportes de SBA-16 y Ti(x)-SBA- 16.

Los parámetros de la celda unitaria (a_0 , nm) de SBA-16 y Ti(x)-SBA-16 calculados mediante la ecuación $a_0 = d_{110} \cdot \sqrt{2}$, se enlistan en la tabla 6.3. A partir de esta tabla es posible ver que el parámetro de celda unitaria para los soportes que contienen Ti, es un poco más grande que para el soporte puro (14.26-14.61 nm frente a 13.86 nm). Este cambio en el parámetro de celda unitaria se puede atribuir a la longitud del enlace Ti -O (más largo) en comparación con el enlace Si -O. Notablemente, las posiciones de las reflexiones para (110) y (200) de los soportes de Ti(x)-S16 son similares a los reportados por Amezcua *et al.*, 2005. El cual preparó sus materiales Ti-SBA-16 usando el procedimiento post- síntesis para la incorporación de Ti. Sin embargo, en su estudio la intensidad de la reflexión (110) disminuyó después de la incorporación de Ti. En contra, esto indica que la incorporación de Ti por el método de síntesis directa no produce una pérdida mayor en el orden y la periodicidad la muestra de la SBA -16.

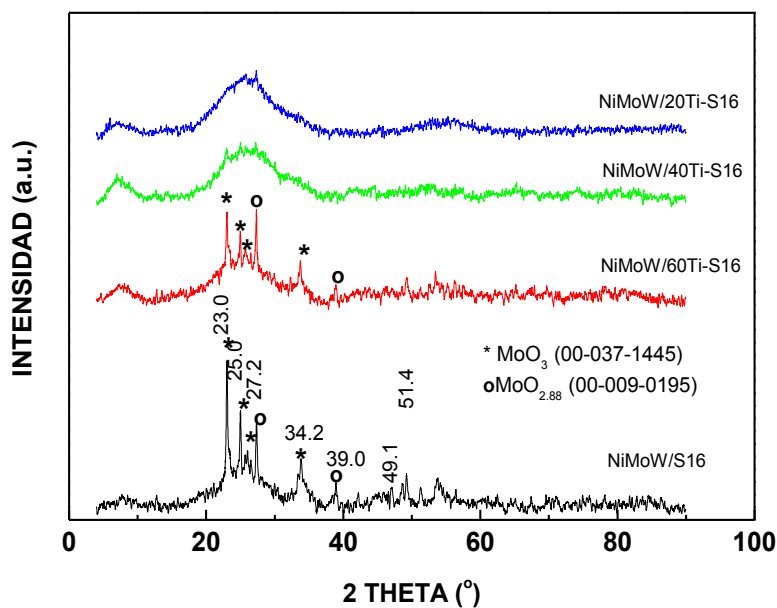


Tabla 6.3.- Características estructurales determinadas por difracción de XRD de ángulo bajo para soportes de SBA-16 y Ti(x)-SBA- 16.

MUESTRA	2 θ ($^{\circ}$)			a_0 (nm) ^a
	(110)	(200)	(211)	
S16	0.90	1.26	1.49	13.86
60Ti-S16	0.85	1.21	-	14.26
40Ti-S16	0.85	1.21	-	14.26
20Ti-S16	0.84	1.18	-	14.61

^a Parámetro de celda unitaria a_0 calculado por la ecuación $a_0=d_{110}\sqrt{2}$

Para los catalizadores, la difracción de rayos X en el rango de ángulo mayor ($2\theta = 10-90^{\circ}$), se representa en la figura 6.6, del cual se muestra en los difractogramas un pico ancho entre 20 y 30° (2θ), que se confiere a la naturaleza amorfa de la sílice mesoporosa.



VISIBLE	CODIGO DE REFERENCIA	NOMBRE DEL COMPUESTO	FORMULA QUÍMICA
*	00-009-0195	Óxido de Molibdeno	MoO _{2.88}
*	00-037-1445	Óxido de Molibdeno	MoO ₃

Figura 6.6.- Patrones de difracción de XRD de ángulo bajo para catalizadores de SBA-16 y Ti(x)-SBA- 16.



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

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los soportes y catalizadores, se registraron en un intervalo de 200-700 nm a temperatura ambiente. Por este método se estudió el ambiente de coordinación de los iones de Ti^{4+} , Ni^{2+} y Mo^{6+} .

En la figura 6.7, se observa una banda fuerte alrededor de 206 nm, característico de las especies de Ti coordinadas en forma tetraédrica. Mientras que la ausencia de una banda centrada a 310 nm y a la de absorción por arriba de 360-370 nm, es un indicativo de que no hay formación de cúmulos de nanopartículas de TiO_2 / anatasa por el método de síntesis directa para la incorporación de Ti.

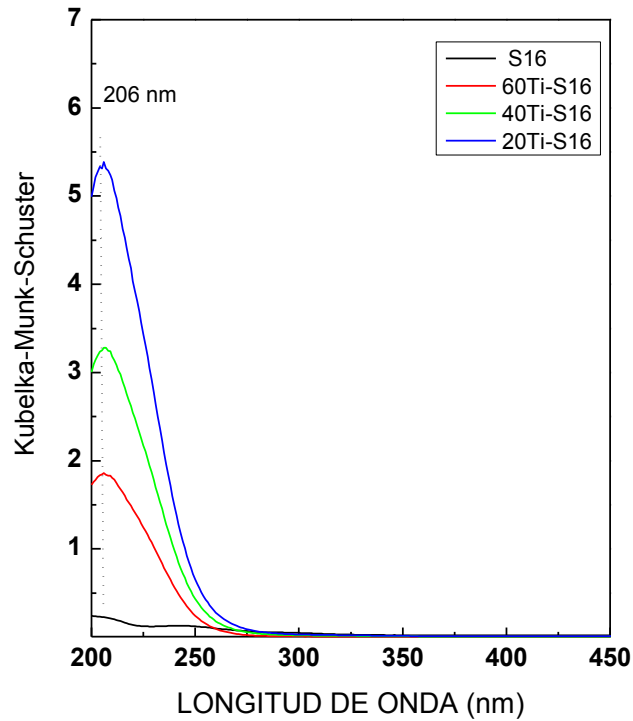


Figura 6.7.- Espectros de DRS UV-vis para soportes SBA-16 y Ti(x)-SBA-16

Los espectros de los catalizadores se realizaron en un rango de 200-900nm, en función de Kubelka-Munk-Schuster y se aprecian en la figura 6.8, en donde se presentan bandas fuertes en 236 nm, lo que indica la presencia de iones de Mo y W en coordinación tetraédrica.

Siendo para las bandas cercanas a 320 nm lo correspondiente a la transición de transferencia de carga ligando-metal $O^{2-} - Mo^{6+}$ (W^{6+}) de iones de molibdeno y



tungsteno en coordinación octaédrica (Guzmán *et al.*, 2013), también se observan bandas asociadas a especies de Ni en la región de 400-800 nm, que disminuyen conforme aumenta la concentración de Ti.

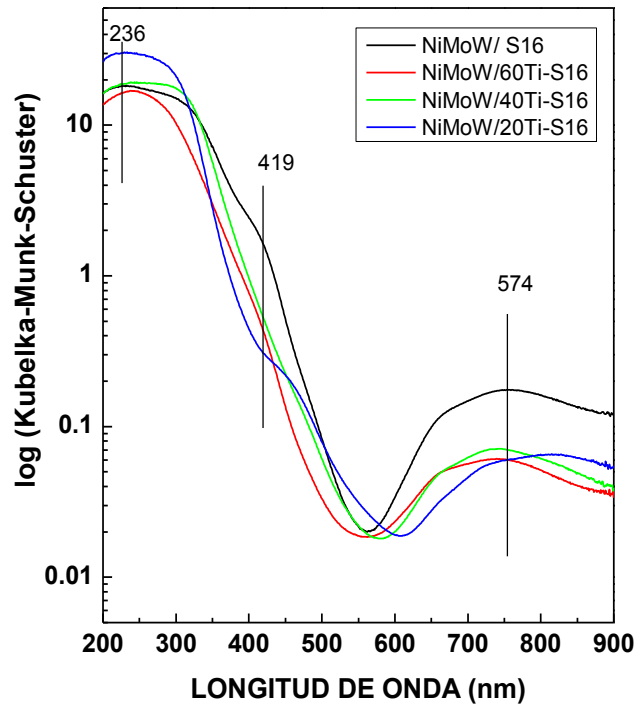


Figura 6.8.- Espectros de DRS UV-vis de NiMoW/SBA-16 y NiMoW/Ti(x)-SBA-16

6.6.- Espectroscopía Raman

Se utilizó la técnica de espectroscopía Raman, debido a que nos proporciona información detallada acerca de la estructura del Mo y W en la superficie del catalizador. En la figura 6.9 se muestran los espectros obtenidos para los catalizadores.

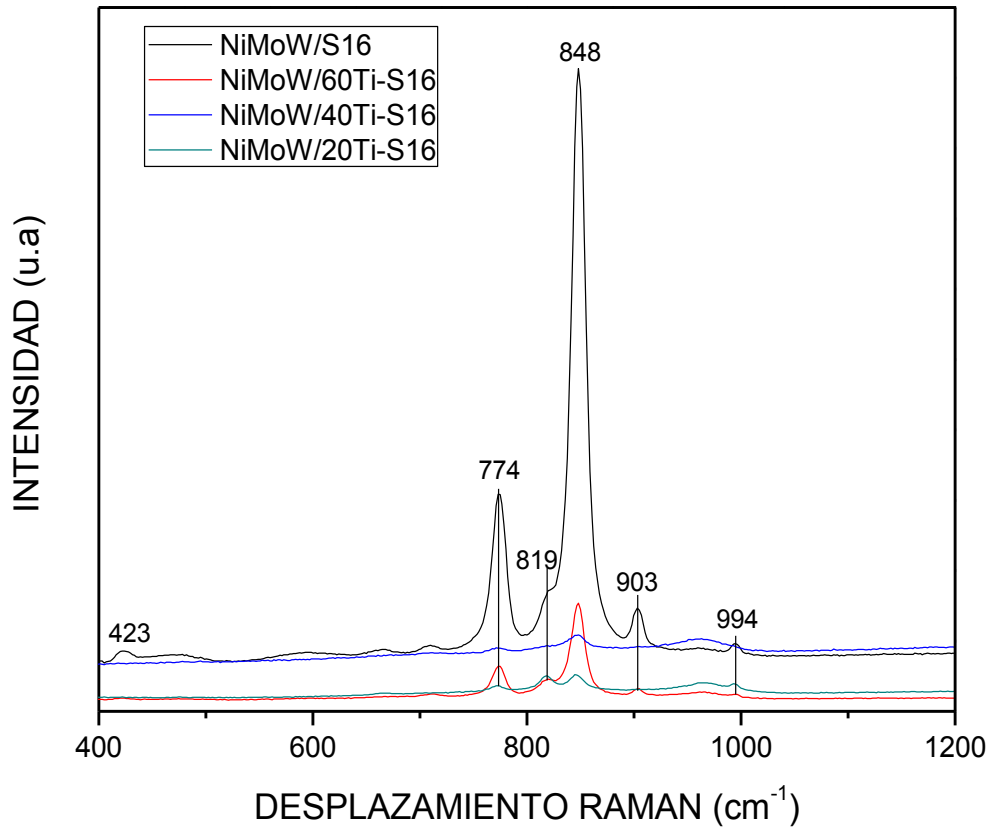


Figura 6.9.- Espectros Raman para NiMoW/SBA-16 y NiMoW/Ti(x)-SBA-16

La ausencia de bandas en el intervalo de 1040-1060 cm^{-1} confirma de los iones nitrato fueron removidos durante la calcinación. También es importante señalar que la intensidad de las bandas disminuye conforme aumenta la concentración de Ti.

Para la región entre 900-1000 cm^{-1} , se presenta dos bandas una en 994 cm^{-1} y otra en 903 cm^{-1} donde la amplitud y la posición de este pico indican la presencia de varias especies de W y Mo con diferentes simetrías. La banda que se observa a 848 cm^{-1} se asigna al estiramiento antisimétrico del enlace tipo puente Mo-O-Mo de especies de cúmulo de molibdeno en coordinación octaédrica (Ortega, 2007).

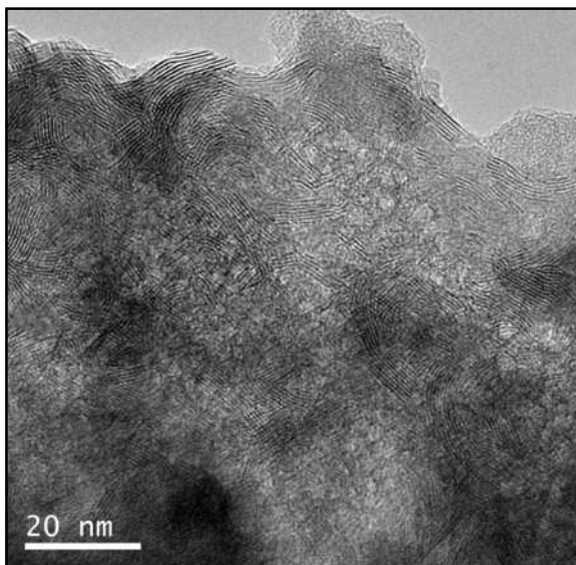
Para el caso de NiMoW/S16, se observa una pequeña banda a 423 cm^{-1} correspondiente a WO_3 . Finalmente la banda en 819 cm^{-1} se debe al enlace entre Mo-O-Mo en el MoO_3 ortorrómbico (Huirache *et al.*, 2009).



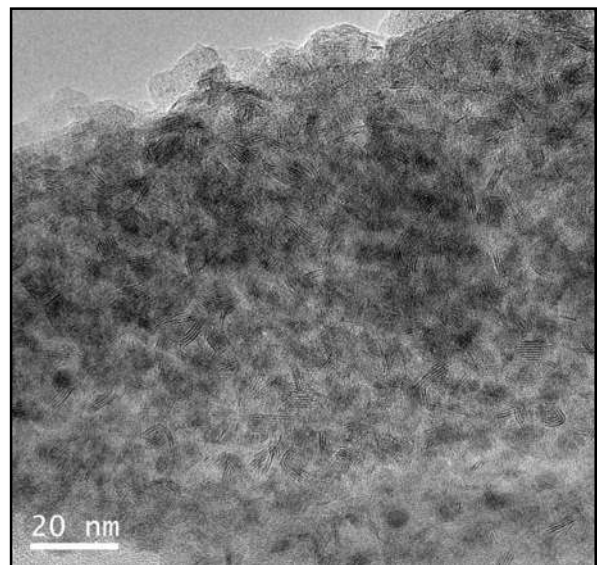
6.7.- Microscopía electrónica de alta resolución, HRTEM

Los catalizadores de NiMoW soportados en SBA-16 pura y modificada, se sometieron a un proceso de sulfuración a 450 °C durante 2h, con la finalidad de obtener las fases activas (NiMo(W)S₂) en la reacción de HDS. Estos catalizadores sulfurados se sometieron a estudio en HRTEM. A partir de las imágenes tomadas a diferentes partes de cada muestra, se realizó un análisis estadístico a 250 cristales con el programa de *Digital Micrograph GATAN*, para obtener la longitud y número de capas apiladas de Mo(W)S₂.

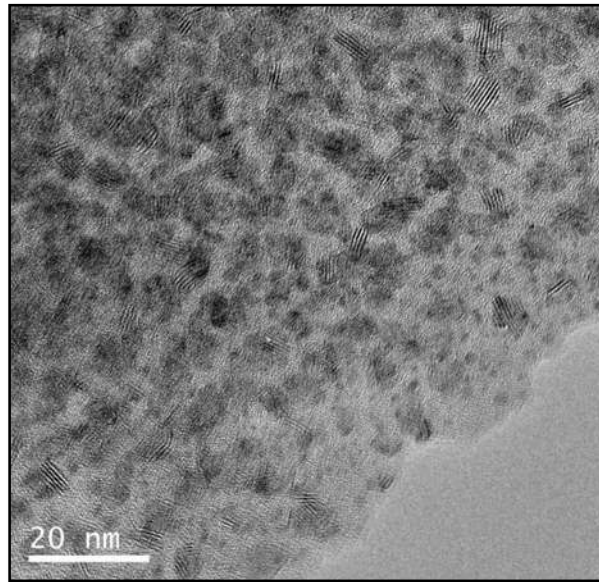
En la figura 6.10, se muestran tres imágenes a 20 nm, la primera corresponde a NiMoW/S16 (sin modificar), la segunda a NiMoW/40Ti-S16 (cantidad media de Ti) y la tercera NiMoW/ 20Ti-S16 (mayor contenido de Ti). En todas las imágenes se puede apreciar las franjas correspondientes a los sulfuros de Mo y de W, para la muestra sin Ti se observa que algunas de las fases activas son de “*tipo cebolla*”, indeseables para la reacción de HDS ya que estas estructuras solo muestran los planos basales los cuales son inactivos (Salmeron *et al.*, 1982). Por otro lado las modificadas con Ti presentan una distribución más uniforme y las franjas correspondientes a las fases activas presentan una longitud menor, además de una disminución de las fases en “*tipo cebolla*”, lo que es favorable en la reacción de HDS.



a) NiMoW/S16



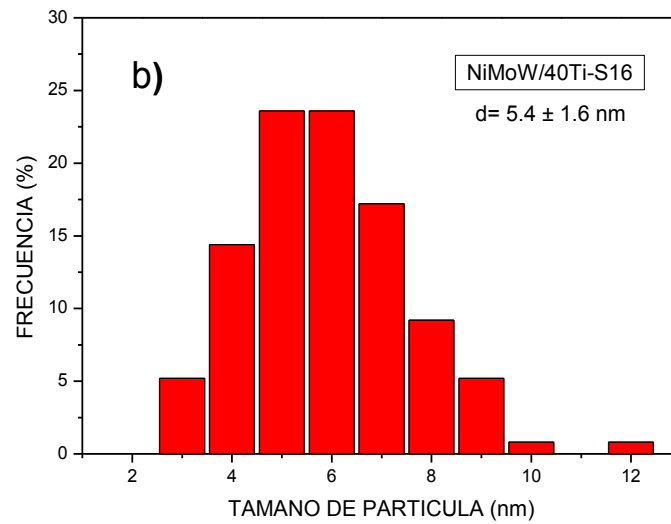
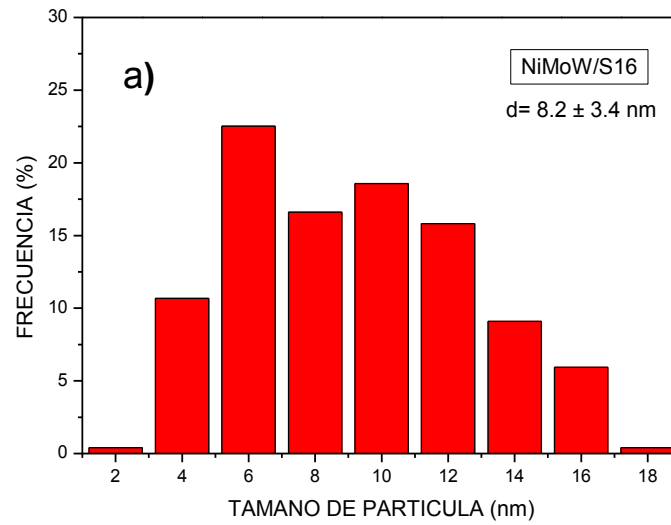
b) NiMoW/40Ti-S16



c) NiMoW/20Ti-S16

Figura 6.10.- Imágenes de HRTEM para catalizadores en estado de sulfuros

En la figura 6.11 se muestra la distribución del tamaño de partícula para el catalizador puro y para los de relación molar Si/Ti de 40 y 20. Para el primer caso el tamaño de partícula promedio es mayor (8.2 nm) comparado con el de sus contrapartes, además de presentar una desviación estándar alta (3.4 nm), que es indicativo de una menor homogeneidad entre las fases. Mientras que para los catalizadores con titanio, no presentan una diferencia significativa en el tamaño de partícula promedio (5.4 nm vs 5.5 nm), tal como su desviación estándar (1.6 nm vs 1.4 nm) que al ser menor sugiere una buena distribución homogénea de las fases, que se puede verificar con las imágenes de la figura 6.10.



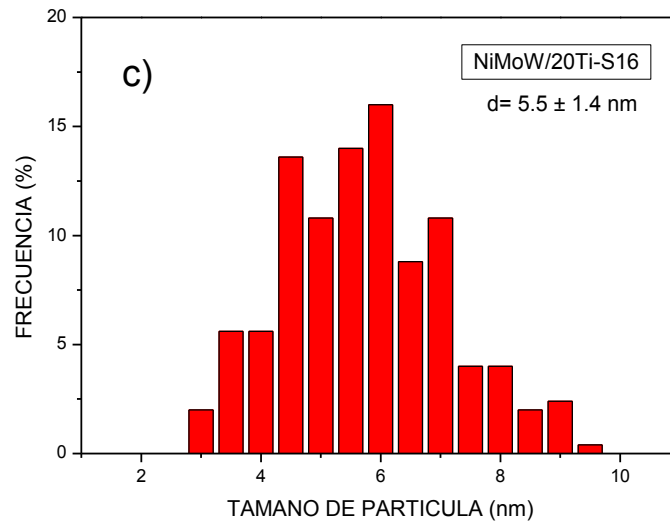
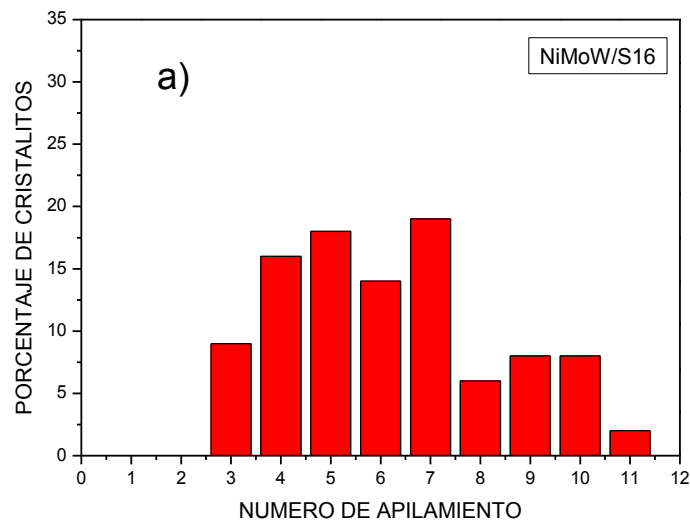


Figura 6.11.- Distribución de tamaño de partícula para a) NiMoW/SBA-16, b) NiMoW/40Ti-SBA-16 y c) NiMoW/20Ti-SBA-16.

La distancia interplanar calculada fue de 0.62 nm, distancia típica para las “franjas” de MoS₂ y WS₂, dicha distancia fue también reportada por Amezcuca *et al.*, en el 2005 para catalizadores bimetálicos de NiMo soportados en SBA-16 modificados con TiO₂, así también Guzmán *et al.* (2013) dieron a conocer la misma distancia que es consistente a los planos (002) de MoS₂ y/o WS₂ en catalizadores de NiMoW soportados en SBA-16 modificada con fósforo.



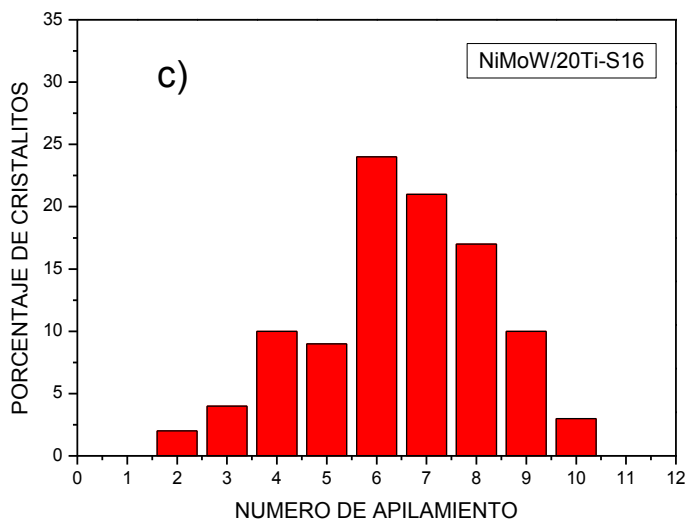
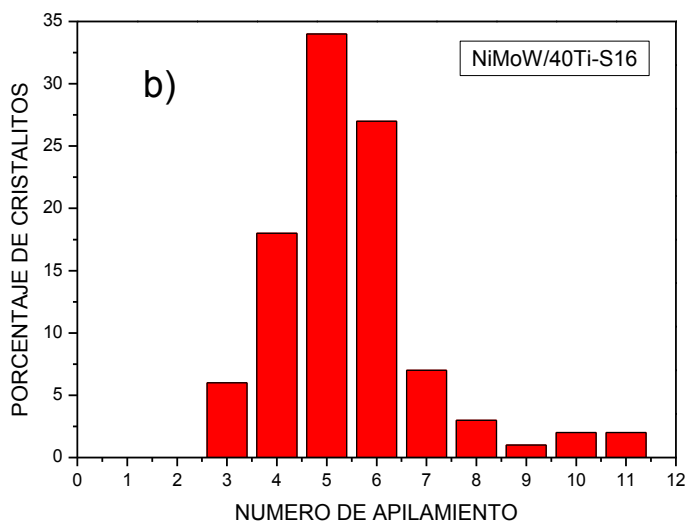


Figura 6.12.- Distribución de número de capas apiladas para a) NiMoW/SBA-16, b) NiMoW/40Ti-SBA-16 y c) NiMoW/20Ti-SBA-16.

En la figura 6.12 se presentan el número de apilamiento para Mo(W)S_2 , en donde la relación de titanio en el soporte altera el número de capas en el soporte, disminuyendo el número. Sin embargo a una concentración mayor de titanio como el caso de NiMoW/20Ti-S16 se aprecia un incremento en el apilamiento de las fases activas. No obstante los espacios y la distribución de los apilamientos de MoS_2 se



benefician por la incorporación de Ti, como también se puede observar en la distribución que presentan Amezcua *et al.* (2005).

Tabla 6.4.- Composición química por EDX de los catalizadores sulfurados.

ELEMENTO	PORCENTAJE EN PESO (wt.%)		
	NiMoW/S16	NiMoW/40Ti-S16	NiMoW/20Ti-S16
Titanio (Ti)	0	0.18	0.21
Niquel (Ni)	2.18	2.72	1.62
Molibdeno (Mo)	5.71	10.11	5.24
Tungsteno (W)	16.38	22.87	14.91

Para determinar el porcentaje en peso de los elementos (Ni, Mo, W, Ti) presentes en zonas puntuales de cada uno de los catalizadores analizados en HRTEM (tabla 6.4), se llevó a cabo un microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX), este es un sistema acoplado al HRTEM donde la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor. En donde se expone una distribución no uniforme del Ni, Mo y W sobre la superficie de los catalizadores. De manera general el catalizador de NiMoW/40Ti-S16 ostenta el mayor contenido de W y el doble de Mo, en comparación con los otros dos catalizadores.

6.8.- Evaluación catalítica

En la figura 6.13 se hace una comparación de los porcentajes de conversión del DBT, en donde se puede apreciar que el catalizador NiMoW/40Ti-S16 es el de mayor porcentaje de remoción, seguido por el catalizador sin modificar con titanio y así por el de NiMoW/20Ti-S16, para finalizar con el de NiMoW/60Ti-S16. Lo que puede suponer que el grado de incorporación de Ti puede afectar de manera significativa a la remoción de DBT.

La mayor actividad catalítica en la HDS de DBT del catalizador NiMoW/40Ti-S16 podría relacionarse con un mayor diámetro (4.55nm) y volumen de poro (0.43 cm³/g) de este material comparado con el de sus contrapartes. Además de una adecuada dispersión de las fases precursoras y de las fases activas como se observó mediante DRX y HRTEM, respectivamente.

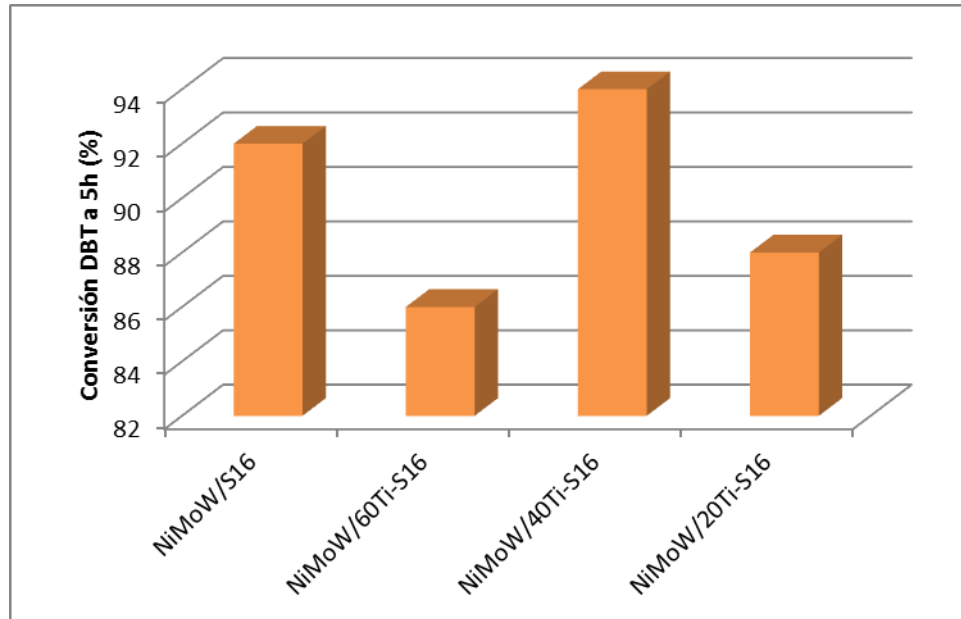


Figura 6.13.- Comparación de los porcentajes de conversión del DBT en HDS al tiempo transcurrido de 5h.

En la tabla 6.5 se resume los resultados obtenidos para las velocidades de reacción inicial, así como el porcentaje de conversión del DBT. De manera similar en la figura 6.14 se presenta el comportamiento de los diferentes catalizadores, donde claramente el de mayor velocidad de reacción es el de NiMoW/40Ti-S16 que indica una mayor actividad catalítica. Es importante mencionar que los catalizadores en los que el soporte ha sido modificado con Ti presentan un comportamiento en forma de campana en lo referente a la actividad catalítica. Es significativo hacer hincapié al hecho de que a cantidades altas y bajas de Ti en el soporte, disminuye la actividad catalítica. Pues se puede percibir que el catalizador en el cual no se modificó el soporte presenta una mayor actividad que los de relaciones de Si/Ti de 20 y 60.

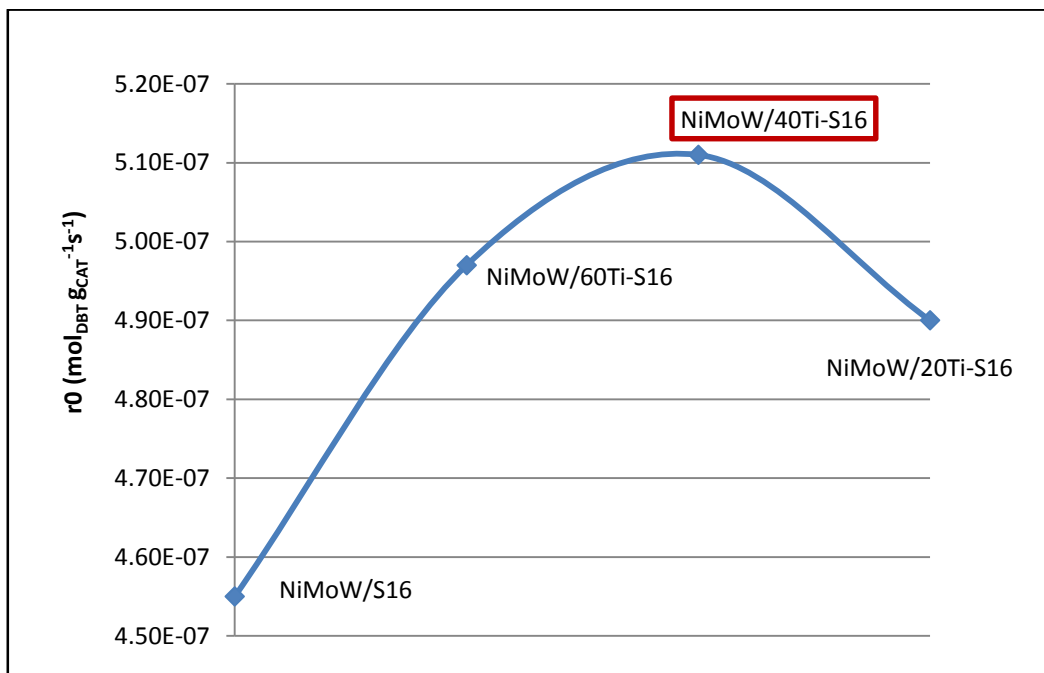


Figura 6.14.- Velocidad inicial de los catalizadores NiMoW/Ti(x)-SBA-16

Tabla 6.5.- Resumen de las velocidades de reacción y el porcentaje de conversión del DBT al final de la reacción de 5h.

CATALIZADOR	VELOCIDAD DE REACCION r (mol _{DBT} g _{CAT} ⁻¹ s ⁻¹)	CONVERSION DBT (%)
NiMoW/S16	4.55E-07	92
NiMoW/60Ti-S16	4.97E-07	86
NiMoW/40Ti-S16	5.11E-07	94
NiMoW/20Ti-S16	4.90E-07	88

En la tabla 6.6, se puede apreciar la selectividad hacia diferentes productos (CHB, THDBT, BF), y sus relaciones HID/DDS después de la remoción del DBT a un 30% y relaciones HID/DDS finales. La selectividad es definida como la relación de productos obtenidos por la ruta de hidrogenación directa (HID), dividida entre los productos obtenidos por la ruta de desulfuración directa (DDS).

Los productos de reacción identificados por cromatografía de gases para todos los catalizadores trimetalicos fueron el bifenilo (BF), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), y ciclohexilbenceno (CHB). Estando el bifenilo como producto principal para todos los catalizadores, lo que revela el alto grado de desulfuración. Puesto que para la obtención de bifenilo es necesario la hidrogenólisis del enlace C-S, presente en la



molécula de DBT y que representa la ruta de desulfuración directa del DBT (Ortega *et al.*, 2007). Lo que también confirma este hecho es que las relaciones HID/DDS finales están en el rango de 0.62-0.98. Sin embargo estas relaciones son mayores a las obtenidas por Guzmán *et al.* (2013) para los catalizadores de NiMoW/P(x)-SBA-16.

Tabla 6.6.- Selectividad de productos en la HDS del DBT para catalizadores sulfurados

CATALIZADOR	HID/DDS*	RENDIMIENTO DE PRODUCTOS*			HID/DDS
	HDS de DBT	CHB	THDBT	BF	HDS de DBT
NiMoW/S16	0.3	0.05	0.02	0.23	0.62
NiMoW/60Ti-S16	0.46	0.06	0.03	0.2	0.86
NiMoW/40Ti-S16	0.47	0.06	0.03	0.2	0.98
NiMoW/20Ti-S16	0.37	0.06	0.02	0.21	0.65

*30% de conversión de DBT



VII. CONCLUSIONES

La incorporación de titanio a diferentes relaciones Si/Ti en el soporte influyó de manera notable en las características atribuidas a los catalizadores. Entre las que destacan para el caso de los catalizadores en estado óxido la disminución en el área superficial (S_{BET}), además del incremento en la temperatura de reducción del Ni y Mo.

Cabe destacar que a mayor cantidad de Ti en el soporte se presentó una disminución en la acidez total de los catalizadores con respecto a los perfiles de TPD-NH₃.

Los difractogramas de DRX confirmaron que la incorporación de Ti es dentro de la estructura del sustrato de SBA-16, además por el análisis de UV-Vis se determinó la presencia de iones de Mo y W en forma tetraédrica y octaédrica principalmente, lo que es un factor de relevancia en la fase de activación. Puesto que estas últimas formas son más fáciles de sulfurar.

De los cuatro catalizadores probados en la HDS del DBT, el que obtuvo mayor actividad catalítica fue el NiMoW/40Ti-S16. Esto puede atribuirse al hecho de que este catalizador presentó un aumento en el volumen total de poros y disminución de microporos, permitiendo una mayor dispersión de las fases activas y un apilamiento menor en comparación de sus contrapartes.

No obstante el hecho de incorporar Ti al soporte, no asegura una mayor actividad catalítica, puesto que el catalizador con mayor contenido de Ti (NiMoW/20Ti-S16) fue menos activo que el catalizador sin modificar (NiMoW/S16). Por lo tanto se rechaza la hipótesis planteada en el presente trabajo de investigación.

Finalmente con el análisis de los resultados obtenidos de la actividad catalítica, se determinó que la ruta de preferencia para estos catalizadores es la de desulfuración directa del DBT. Confirmado por la presencia del bifenilo como producto principal para todos los catalizadores.



REFERENCIAS

BIBLIOGRAFÍA

1. Alvarez, J.; Asensio, M. 1990. *Studies in Surface Science and Catalysis. Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Part A: Methods of Surface Analysis*. Ed. Elsevier. Amsterdam-Oxford-New York-Tokio.
2. Amezcua, J.; Lizama, L.; Salcedo, C.; Puente, I.; Domínguez, J.M.; Klimova, T. 2005. *NiMo catalysts supported on titania-modified SBA-16 for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization*. *Catalysis Today* 107-108: 578-588.
3. Breyse, H.; Ramírez, J.; Vrinat, M. 1994. *Actas XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Septiembre. Concepción, Chile.
4. Cheng, C.; Lin, Y.; Cheng, H.; Chen, H. 2003. *The effect and model of silica concentrations on physical properties and particle sizes of three dimensional SBA-16 nanoporous material*. *Chem. Phys. Lett.* 382: 496–501.
5. Comisión Europea. 2012. *Calidad de la gasolina y del gasóleo utilizados para el transporte por carretera en la Unión Europea: Octavo informe anual*. Informe de la Comisión al Parlamento Europeo y al Consejo. Bruselas.
6. D. Ballarini, A. 2009. *Catalizadores metálicos soportados para la dehidrogenación selectiva de parafinas livianas y pesadas*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional del Litoral. Facultad de Ingeniería Química. Buenos Aires, Argentina.
7. Daage, M.; Chianelli, R.R. 1994. *Structure-function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model*. *Journal of Catalysis* 149: 414-427.



8. Fierro, J. 1990. *Studies in Surface Science and Catalysis. Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Part A: Methods of Surface Analysis*. Ed. Elsevier. Amsterdam-Oxford-New York-Tokio.
9. Guzmán, M. 2012. *Desarrollo de catalizadores de HDS de NiMoW soportados en sílice mesoporosa SBA-16 y modificada con fósforo*. Tesis de maestría. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Villahermosa, Tabasco.
10. Guzmán, M.; Huirache-Acuña, R.; Loricera, C.; Hernández, J.; Díaz de León, J.; De los Reyes J.; Pawelec, B. 2013. *Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels over P-loaded NiMoW/SBA-16 sulfide catalysts*. Fuel, 103: 321-333.
11. Huirache, R.; Pawelec, B.; Rivera-Muñoz, E.; Loricera, C.; Nava, R.; Fierro, J. 2013. *Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W/SBA-16 catalysts: Effect of Mo/(Mo+W) ratio and P addition*. Unpublished Results.
12. Huirache, R.; Pawelec, B.; Rivera-Muñoz, E.; Nava, R.; Espino, J.; Fierro, J. 2009. *Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates*. Applied Catalysis B: Environmental, 92: 168-184.
13. 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.
14. Kim, J.; Han, B.; Chmelka, F.; Stucky, G. 2000. *One-step synthesis of ordered mesocomposites with non-ionic amphiphilic block copolymers: implications of isoelectric point, hydrolysis rate and fluoride*. Chem. Commun.: 2437-2438.



15. Knözinger, H.; Taglauer, E.; Ertl, G.; Knözinger, J. 1997. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1. Wiley/VCH, New York/Weinheim: 676-678.
16. 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.
17. Ledoux, M.; Michaux, O.; Agostini, G.; Panissod, P. 1986. *Catalysis*. 102, 275.
18. León, G.; Grange, P.; Delmon, B. 1993. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 77, 345.
19. Levenspiel, O. 2004. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Limusa. 3^{ra} Edición.
20. Lukens, P.; Schmidt-Windel, D.; Y. Zhao, J.; Feng, L.; Stucky, G. 1999. *Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials: A Simplified Standard Adsorption Method and a Simplified Broekhoff-de Boer Method*. *Langmuir*, 15: 5403-5409.
21. Mendoza-Nieto, J.; Vera-Vallejo, O.; Escobar-Alarcón, L.; Solís-Casados, D.; Klimova, T. 2013. *Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization*. *Fuel* 110: 268-277.
22. Nava, H.; Espino, J.; Berhault, G.; Alonso-Núñez, G. 2006. *Effect of phosphorus addition on unsupported Ni-Mo-W sulfide catalysts prepared by the in situ activation of nickel/ tetramethylammonium thiomolybdate*. *Applied Catalysis A: General*, 302: 177-184.



23. Nava, R.; Ortega, R.; Alonso, G.; Órnelas, C.; Pawelec, B.; Fierro, J. 2007. *CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization*. *Catalysis Today* 127: 70-84.
24. Norma Estadounidense EPA-HQ-OAR-2005-0047.
25. Norma Europea Directiva (2003/17)-CE.
26. Norma Mexicana. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.
27. O. Blumberg, K.; P. Walsh, M.; Pera, C. 2003. *Gasolina y Diesel de Bajo Azufre: La clave para disminuir las emisiones vehiculares*. Traducción-Hewlett.
28. Olivas, A.; Avalos, M.; Fuentes, S. 2000. *Evolution of crystalline phases in nickel-tungsten sulfide catalysts*. *Materials Letters* 43: 1-5.
29. Ortega, R.A. 2007. *Desarrollo de catalizadores de Co-Mo/(Ti) SBA-15 para hidrodesulfurización de dibenzotiofeno*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de México. México, D.F.
30. P. Scherer, R.; L. Malvesti, A. 2009. *Study of adsorption of sulphur compounds employing a comercial diesel dopped with benzothiophene and dibenzothiophene*. Río de Janeiro, Brasil.
31. Pecoraro, T.A.; Chianelli, R. R. 1981. *Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides*. *Journal of Catalysis* 67: 430-445.
32. Pinzón, M. 2005. *Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo*. Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.



33. Qian, W.; Ishihara, A.; Wang, G.; Tsuzuki, T.; Godo, M.; Kabe, T. 1997. *Elucidation of Behavior of Sulfur on Sulfided Co-Mo/Al₂O₃ Using a ³⁵S Radioisotope Pulse Tracer Method*. Journal of Catalysis 170: 286-294.
34. Secretaría de Energía. 2012. *Prospectiva de Petróleo Crudo 2012-2026 en México*. Cd. De México, México.
35. Skoog, D.; Holler, F.; Nieman, T. 2001. *Principios de análisis instrumental*. Ed. Mc-Graw Hill. Quintade edición.
36. Soled, S.L.; Miseo, S.; Krikak, R.; Vroman, H.; Ho, T.H.; Riley, K.L. 2001. US Patent 6, 299, 760 B1.
37. Stevens, W.J.J.; Lebeau, K.; Mertens, M.; van Tendeloo, G.; Cool, P.; Vansant, E.F. 2006. *Investigation of the morphology of the mesoporous SBA-16 and SBA-15 materials*. J. Phys. Chem. B. 110: 9183–9187.
38. Sun, H.; Tang, Q.; Du, Y.; Liu, X.; Chen, Y.; Yang, Y. 2009. *Mesostructured SBA-16 with excellent hydrothermal, thermal and mechanical stabilities: Modified synthesis and its catalytic application*. J. Colloid Interface Sci. 333: 317–32.
39. Voort, P.V.D.; Benjelloun, M.; Vansant, E.F. 2002. *Rationalization of the synthesis of SBA-16: Controlling the micro- and mesoporosity*. J. Phys. Chem. B 106: 9027–9032.
40. Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F. 1993. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Ed. Elsevier



41. Wang, L.; Fan, J.; Tian, B.; Yang, H.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. 2004. *Synthesis and characterization of small pore thick-walled SBA-16 templated by oligomeric surfactant with ultra-long hydrophilic chains*. *Microporous Mesoporous Mater.* 67: 135–141.
42. Wang, Y.; Zhao, D. 2007. *On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates*. *Chem. Rev.* 107, 2821–2860.
43. Wauquier, J. P. 2007. *El Refino del Petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. España: Ediciones Díaz de Santos.
44. Yang, P.; Zhao, D.; Chmelka, B.; Stucky, D. 1998. *Triblock-copolymer-directed synthesis of largepore mesoporous silica fibers*. *Chem. Mater.* 10: 2033-2036.
45. Yates, M. 1993. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. CSIC-Madrid, España.
46. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.; Stucky, G. 1998. *Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures*. *J. Am. Chem. Soc.* 120: 6024-6036.



REFERENCIAS DE INTERNET

1. Administración de la Información Energética de los Estados Unidos (*U.S Energy Information Administration*), www.eia.doe.gov
2. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (*U.S Environmental Protection Agency*), www.epa.gov
3. Comisión Europea de Energía (*European Commission*), ec.europa.eu/energy/
4. Departamento de Energía de Estados Unidos (*U.S Department of Energy*), www.energy.gov
5. Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), www.imp.mx
6. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), www.inecc.gob.mx
7. Instituto Nacional de Enfermedades Respiratorias (INER), www.iner.salud.gob.mx
8. Organización de Países Exportadores de Petróleo, www.opec.org
9. Panel Intergubernamental del Cambio Climático (*Intergovernmental panel on climate change*) www.ipcc.ch
10. Pemex Exploración y Producción, www.pep.pemex.com
11. Petróleos Mexicanos, www.pemex.com
12. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) www.semarnat.gob.mx
13. Sistema de Información Energética (SIE), Secretaría de Energía: http://ssie_se.energia.gob.mx



ANEXOS

A.- Cálculos estequiométricos para la modificación del soporte con titanio (Ti) a relaciones molares de 60, 40 y 20.

Utilizando el isopropóxido de titanio (IPT) al 97%, como fuente de Ti y de tetraetilortosilicato (TEOS) al 98% como fuente de silicio (Si). Partimos de la siguiente relación:

$$10.925 \text{ ml TEOS} \rightarrow 10 \text{ g TEOS}$$

Por lo tanto:

$$26 \text{ ml TEOS} \rightarrow 23.798 \text{ g TEOS}$$

a) Relación Si/Ti=60

$$Ti = \frac{0.1142 \text{ mol TEOS}}{60} = 1.903 \times 10^{-3} \text{ mol IPT}$$

$$(1.903 \times 10^{-3} \text{ mol IPT}) \left(\frac{284.22 \text{ g IPT}}{1 \text{ mol IPT}} \right) = 0.5409 \text{ g IPT}$$

$$\text{Si } \rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho} \left(\frac{\text{masa}}{\text{densidad}} \right)$$

$$V = \frac{0.5409 \text{ g IPT}}{0.96 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \text{ IPT}} = 0.5635 \text{ ml} \approx 0.6 \text{ ml IPT}$$

b) Relación Si/Ti=40

$$Ti = \frac{0.1142 \text{ mol TEOS}}{40} = 2.855 \times 10^{-3} \text{ mol IPT}$$



$$(2.855 \times 10^{-3} \text{ mol IPT}) \left(\frac{284.22 \text{ g IPT}}{1 \text{ mol IPT}} \right) = 0.8114 \text{ g IPT}$$

$$\text{Si } \rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho} \left(\frac{\text{masa}}{\text{densidad}} \right)$$

$$V = \frac{0.8114 \text{ g IPT}}{0.96 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \text{ IPT}} = 0.8452 \text{ ml} \approx 0.85 \text{ ml IPT}$$

c) Relación Si/Ti=20

$$Ti = \frac{0.1142 \text{ mol TEOS}}{20} = 5.71 \times 10^{-3} \text{ mol IPT}$$

$$(5.71 \times 10^{-3} \text{ mol IPT}) \left(\frac{284.22 \text{ g IPT}}{1 \text{ mol IPT}} \right) = 1.6228 \text{ g IPT}$$

$$\text{Si } \rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho} \left(\frac{\text{masa}}{\text{densidad}} \right)$$

$$V = \frac{1.6228 \text{ g IPT}}{0.96 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \text{ IPT}} = 1.6905 \text{ ml} \approx 1.7 \text{ ml IPT}$$

B.- Cálculos estequiométricos para la impregnación de NiMoW en los soportes de SBA-16 puro y modificados con Ti.



Tomando una carga metálica del 35% y una relación atómica Ni/(Mo+W)=0.5. Siendo a partir de las siguientes sales precursoras, para la obtención de la forma de óxidos de Ni, Mo y W.

SAL PRECURSORA	FORMULA QUÍMICA	PESO MOLECULAR (g/mol)	PORCENTAJE DE PUREZA
Nitrato de níquel hidratado (NNH)	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.79	99.4
Heptamolibdato de amonio (HMA)	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	1235.86	99
Metatungstato de amonio (MTA)	$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$	2938.41	99

Datos:

Peso molecular: NiO= 74.6928 g/mol, MoO₃= 143.94 g/mol, WO₃= 231.84 g/mol.

Los cálculos que se muestran a continuación se realizaron para 5 g de soporte ya sea puro o modificado con Ti.

Carga metálica del 35%	3.84% peso NiO →	*0.2953g NiO
	13.83% peso MoO ₃ →	*1.0638g MoO ₃
	17.38% peso WO ₃ →	*1.3330g WO ₃
	65% peso de soporte →	*5g de soporte
	Σ= 100% Catalizador	Σ = 7.6921 g Catalizador

*Se calculó en base a la siguiente relación:

$$X = \frac{(\% \text{ peso de la sal})(g \text{ de soporte})}{(\% \text{ peso del soporte})}$$

A continuación se presentan los cálculos para determinar la cantidad necesaria de las sales precursoras para la impregnación de los metales en los soportes:



a) NNH

$$0.2953g \text{ NiO} \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.6928g \text{ NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol NNH}}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left(\frac{290.79g \text{ NNH}}{1 \text{ mol NNH}} \right) \left(\frac{1}{0.994 \text{ pureza}} \right) \\ = 1.15658g \text{ NNH}$$

b) HMA

$$1.0638g \text{ MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{74.6928g \text{ MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{1235.86g \text{ HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \left(\frac{1}{0.99 \text{ pureza}} \right) \\ = 1.3179g \text{ HMA}$$

c) MTA

$$1.3330g \text{ WO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol WO}_3}{231.84g \text{ WO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol WO}_3} \right) \left(\frac{2938.41g \text{ MTA}}{1 \text{ mol MTA}} \right) \left(\frac{1}{0.99 \text{ pureza}} \right) \\ = 1.42212g \text{ MTA}$$