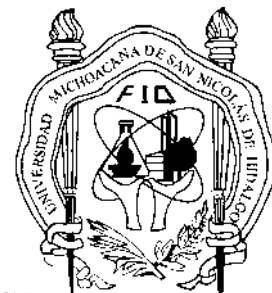




UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA HDS
DE DBT DE CATALIZADORES DE NiMo SOPORTADOS EN Al-HMS.**

**TESIS COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
“LICENCIADO EN INGENIERIA QUIMICA”**

PRESENTA

PIQ. EDGAR ASCENCIO NARES

DIRECTOR DE TESIS

DR. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA

ASESOR EXTERNO

DR. GABRIEL ALONSO NUÑEZ

MORELIA MICH. MARZO DE 2012

CON MUCHO CARIÑO Y ORGULLO A MI HERMANO.



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA ACREDITADO

Número de oficio. 38/2011/2012.

EDGAR ASCENCIO NARES
PASANTE DE INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E.

En contestación a su atenta solicitud de fecha de junio de 2011 me permito comunicarle a Usted, que se aprueba el tema Tesis propuesto para presentar Examen Recepcional en la Carrera de Ingeniero Químico.

El tema aprobado: "Síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la HDS de DBT de catalizadores de NiMo soportados en Al-HMS" el cual se desarrollará bajo el siguiente orden.

- RESUMEN
- I.- INTRODUCCIÓN (JUSTIFICACIÓN, OBJETIVO (S) E HIPÓTESIS)
 - II.- GENERALIDADES O MARCO TEÓRICO
 - III.- DESARROLLO DEL TRABAJO (METODOLOGÍA)
 - IV.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS
 - V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
- REFERENCIAS.

Además deberá de ajustarse al artículo 39 y 41, y podrá contemplar los puntos necesarios del artículo 40 de la reglamentación interna de la Facultad de Ingeniería Química en su capítulo VI.

Para tales efectos fungirá como asesor del tema de Tesis el Dr. Rafael Huirache Acuña. Profesor Investigador de la Facultad de Ingeniería Química y como coasesor el Dr. Gabriel Alonso Núñez Profesor Investigador de la Universidad Nacional Autónoma del Centro de Nanociencia y Nanotecnología. La mesa de jurado para revisión y realización de este trabajo estará integrada por:

DR. CASTRO MONTOYA AGUSTIN JAIME	PRESIDENTE	01000179
DR. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA	VOCAL	11000201
M.C. FLORES RICO JOSÉ MARIO	VOCAL	71030751
M.C. RODOLFO RUIZ HERNÁNDEZ	SUPLENTE	82030740

A T E N T A M E N T E

Morelia, Mich. 03 de Octubre de 2011


M.C. RODOLFO RUIZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

U.M.S.N.H.



FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA

Edificio "M" Planta Baja
Ciudad Universitaria

Tel/Fax 3-16-71-76
3-22-35-00 Ext. 3003



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA ACREDITADO

No. Oficio 369/2012.

MESTRO. CARLOS ALBERTO BARRIGA GARCÍA
JEFE DE LA SECCIÓN DE CERTIFICACIÓN
Y TITULACIÓN DE LA U.M.S.N.H.
P R E S E N T E.

Por medio del presente, me estoy permitiendo transcribir a esa Sección de Certificación a su digno cargo la comunicación enviada a esta Dirección por la mesa de jurado de examen Recepcional de esta fecha y que a la letra dice:

Atendiendo a las indicaciones se hizo la revisión de manuscrito de tema de Tesis presentado por el pasante de Ingeniería Química: **Edgar Ascencio Nares**

Creemos que es de aceptarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente la interesada: **ENTERADOS:**

DR. CASTRO MONTOYA AGUSTIN JAIME	PRESIDENTE	01000179
DR. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA	VOCAL	11000201
M.C. FLORES RICO JOSÉ MARIO	VOCAL	71030751
M.C. RODOLFO RUIZ HERNÁNDEZ	SUPLENTE	82030740

Comunico a usted lo anterior para los fines legales a que haya lugar.

A T E N T A M E N T E
Morelia, Mich. 06 de Marzo de 2012


M.C. RODOLFO RUIZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR DE LA FACULTAD
DE INGENIERÍA QUÍMICA

U.M.S.N.H.



FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA ACREDITADO

Morelia, Mich. 06 de Marzo de 2012.

M.C. RODOLFO RUIZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E.

Atendiendo a sus indicaciones se hizo la revisión del manuscrito de Tesis presentada por el P.I.Q. Edgar Ascencio Nares

Creemos que es de aceptarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente al interesado.

DR. CASTRO MONTOYA AGUSTIN JAIME

DR. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA

M.C. FLORES RICO JOSÉ MARIO

U.M.S.N.H.



FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA

INDICE

Glosario.....	Página 7
Relación de tablas y figuras.....	Página 8
Resumen.....	Página 10
I.- Introducción.....	Página 12
I. 1.- Antecedentes.....	Página 13
I. 2.- Justificación del proyecto.....	Página 14
I. 3.- Hipótesis.....	Página 14
I. 4.- Objetivos.....	Página 14
I. 4. 1.- General.....	Página 14
I. 4. 2.- Específicos.....	Página 14
II.- Marco teórico.....	Página 16
II. 1.- Petróleo.....	Página 16
II. 2.- Hidrotratamiento.....	Página 17
II. 3.- Descripción de la hidrosulfuración (HDS).....	Página 19
II. 4.- Catalizadores.....	Página 20
II. 5.- Proceso sol-gel.....	Página 23
II. 5. 1.- Hidrólisis y Condensación.....	Página 24
II. 5. 2.- Gelificación.....	Página 26
II. 5. 3.- Maduración.....	Página 26
II. 5. 4.- Secado.....	Página 26
II. 6.- Métodos de obtención de catalizadores para HDS.....	Página 26
II. 7.- Descomposición térmica de tioales.....	Página 27
II. 8.- Sulfuros de metales de transición.....	Página 28
II. 9.- Estructura de los MoS ₂	Página 29

II. 10.- Mecanismo de HDS en MoS ₂	Página 30
II. 11.- Determinación de la constante de velocidad de reacción.....	Página 32
II. 12.- Cálculo de la selectividad catalítica.....	Página 34
III.- Metodología.....	Página 35
III. 1.- Síntesis de los materiales mesoporosos del tipo Al-HMS.....	Página 35
III. 2.- Impregnación de Metales.....	Página 35
III. 3.- Sulfuración de los precursores catalíticos.....	Página 36
III. 4.- Caracterización.....	Página 37
III. 4. 1.- Área superficial específica (adsorción-desorción de N ₂ a 77°K)....	P 37
III. 4. 1. 1.- Fundamentos de la técnica.....	Página 37
III. 4. 1. 2.- Tipos de isothermas.....	Página 38
III. 4. 1. 3.- Medida de la superficie específica método (BET).....	P 39
III. 4. 1. 4.- Ciclos de histéresis.....	Página 40
III. 4. 2.- Evaluación de las propiedades catalíticas en la HDS del DBT.....	P 42
III. 4. 3.- Cromatografía de gases.....	Página 42
III. 4. 3. 1.- Detectores.....	Página 43
III. 4. 4.- Difracción de rayos X.....	Página 46
III. 4. 4. 1.- Ley de Bragg.....	Página 47
III. 4. 5.- Análisis por microscopia electrónica.....	Página 48
III. 4. 5. 1.- Comparación entre microscopios de luz y electrónico....	P 48
III. 4. 5. 2.- Naturaleza de las ondas de electrones.....	Página 48
III. 4. 5. 3.- Microscopia electrónica de transmisión (TEM)...	Página 49
III. 4. 5. 3. 1.- Descripción del instrumento.....	Página 49
III. 4. 5. 4.- Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	Página 51
III. 4. 6.- Análisis termogravimétrico (TGA-TPO).....	Página 52

III. 4. 7.- Análisis de desorción de amoniaco (TPD-NH ₃).....	Página 53
IV.- Análisis y discusión de resultados.....	Página 55
IV. 1.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	Página 55
IV. 2.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	Página 56
IV. 3.- Desorción a temperatura programada de amoniaco (TPD de NH ₃).....	P 59
IV. 4.- Difracción de Rayos X (XRD).....	Página 61
IV. 5.- Área superficial específica.....	Página 62
IV. 6.- Cuantificación de coque mediante TGA/TPO.....	Página 64
IV. 7.- Evaluación de la actividad y selectividad en la reacción de HDS del DBT...P	65
V.- Conclusiones y recomendaciones.....	Página 68
V. 1.- Perspectivas Futuras sobre el trabajo.....	Página 68
Referencias.....	Página 69
Anexos.....	Página 75
A. 1.- Síntesis de soportes HMS.....	Página 75
A. 2.- Modificación del soporte HMS con Aluminio.....	Página 75
A. 3.- Síntesis de TMA (tiomolibdato de amonio).....	Página 76
A. 4.- Impregnación de los soportes con los precursores metálicos.....	Página 77
Agradecimientos.....	Página 78

GLOSARIO

<i>Acidez Tipo Brønsted</i>	Acidez que presentan las especies donadoras de un protón a una base.
<i>Adsorbato</i>	Sustancia adsorbida sobre la superficie de un adsorbente, puede ser líquido o gas.
<i>Adsorbente</i>	Sólido capaz de retener sobre su superficie a algún componente presente en una corriente líquido o gas.
<i>Adsorción</i>	Proceso de acumulación de adsorbato, sobre la superficie del adsorbente.
<i>Alúmina</i>	Oxido de Aluminio (Al_2O_3).
<i>Catálisis</i>	Proceso en el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química, debido a la participación de un catalizador.
<i>Coque</i>	Producto residual de elevado contenido de carbono, resultante de la pirólisis de compuestos orgánicos.
<i>Craqueo</i>	Proceso químico en el cual se rompen moléculas complejas de un compuesto, produciendo moléculas más pequeñas.
<i>Desorción</i>	Proceso contrario a la Adsorción.
<i>Desulfuración</i>	Proceso en el cual se elimina el Azufre de las fracciones de petróleo.
<i>Estequiometria</i>	Cálculo entre las relaciones cuantitativas de los elementos químicos que están implicados en una reacción química.
<i>Fisisorción</i>	Véase Adsorción.
<i>Histéresis</i>	La tendencia de un material a conservar una de sus propiedades, en ausencia del estímulo que la ha modificado.
<i>Isoterma</i>	Gráfico a temperatura constante, que muestra la variación de otras variables.
<i>Malla Mesoporosa</i>	Estructura en forma de red, constituida por mesoporos.
<i>Mesoporo</i>	Material que contiene poros con un diámetro entre 2 y 50 nm.
<i>Silano</i>	Compuesto químico de fórmula SiH_4 .
<i>Silanol</i>	El más simple de los alcoholes del Silano (SiH_3OH).
<i>Sílice</i>	Dióxido de Silicio (SiO_2).
<i>Surfactante</i>	Sustancia que modifica la tensión superficial, en la superficie de contacto entre dos fases.

RELACION DE TABLAS Y FIGURAS

Numero de Figura	Descripción	Página	Numero de Figura	Descripción	Página
1	Rutas de Reacción HID/DSD en la HDS.	20	23	Diagrama de un cromatógrafo de gases.	45
2	Función de un catalizador en una reacción.	22	24	Difractómetro de polvos.	46
3	Hidrólisis del TEOS.	24	25	Efecto de la difracción.	47
4	Condensación de Agua (Proceso Sol-Gel).	25	26	TEM.	49
5	Condensación de Alcohol (Proceso Sol-Gel).	25	27	Diagrama de un microscopio electrónico.	50
6	Activación Ex-Situ.	27	28	SEM.	51
7	Diagrama volcán de los SMT utilizados en la HDS de DBT.	28	29	Equipo para TGA.	53
8	Apilamiento hexagonal del Sulfuro de molibdeno.	29	30	Equipo para TPD de Amoniac.	54
9	Modelo borde/arista del sulfuro de molibdeno.	30	31	Resultados de SEM.	55
10	Mecanismo de HDS de DBT.	31	32	Resultados de TEM del catalizador 0-Al-HMS.	56
11	Síntesis del soporte HMS.	35	33	Resultados de TEM del catalizador 20-Al-HMS.	57
12	Impregnación de metales en el soporte HMS/Al-HMS.	36	34	Resultados de TEM del catalizador 40-Al-HMS.	57
13	Sulfuración de los precursores.	36	35	Resultados de TEM del catalizador 60-Al-HMS.	58
14	Equipo utilizado en el análisis de Área superficial específica.	37	36	Gráfica del promedio de las medidas de TEM	59
15	Tipos de Isotermas.	38	37	Resultados de TPD de Amoniac	60
16	Resultados en un isoterma.	39	38	Resultados de DRX	61
17	Histéresis tipo A.	40	39	Isotermas de Adsorción/Desorción.	62
18	Histéresis tipo B.	40	40	Diámetro de poro.	63
19	Histéresis tipo C.	41	41	Resultados del análisis por TGA.	64
20	Histéresis tipo D.	41	42	Resultados de conversión en la HDS de DBT.	66
21	Reactor Parr 4848.	42	A1	Síntesis del TMA	76
22	Cromatografía	42			

Numero de Tabla	Descripción	Página
1	Diferencias entre Microscopios	48
2	Medidas en el análisis SEM.	56
3	Medidas en el análisis TEM.	58
4	Cantidad de sitios ácidos mediante TPD de Amoníaco.	60
5	Resultados del análisis de adsorción de Nitrógeno.	63
6	Cantidad de Coque depositada en los catalizadores.	65
7	Resultados de Conversión en la HDS de DBT.	66
8	Velocidades de reacción y resultados de DSD/HID.	67
A1	Síntesis del soporte HMS.	75
A2	Isopropoxido de aluminio.	75
A3	Soportes modificados con aluminio.	76
A4	Impregnación de molibdeno.	77
A5	Impregnación de níquel.	77

RESUMEN

Se prepararon materiales de sílice hexagonal mesoporosa (HMS) pura y modificada con aluminio (Al-HMS) y se utilizaron como soportes para catalizadores de hidrotratamiento a base de níquel y molibdeno.

Los catalizadores se prepararon mediante el método de impregnación sucesiva de las soluciones de las sales de níquel y molibdeno en los soportes de HMS y Al-HMS. En la impregnación sucesiva el molibdeno se introdujo primero. La activación de los catalizadores se realizó mediante el método de descomposición térmica de tiosales utilizando un método *ex situ*.

Se determinaron algunas de sus propiedades mediante las técnicas de caracterización: adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (-196°C) (SBET), difracción de Rayos-X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM), desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃), y termogravimetría con oxidación a temperatura programada (TGA/TPO) de los catalizadores utilizados en la reacción de HDS.

La actividad de los catalizadores de NiMo soportados en HMS y Al-HMS se determinó en la reacción de hidrodesulfurización (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

Se encontró que la dispersión de las especies de níquel y molibdeno en su forma de sulfuros depende de la presencia de aluminio en el soporte, también se encontró que las propiedades texturales de los catalizadores de este proyecto, son características de materiales mesoporosos (isotermas tipo IV), con un área superficial que claramente se ve afectada por la incorporación de aluminio al soporte y un diámetro de poro uniforme.

También se encontró una relación entre la velocidad global de la reacción de HDS en DBT, con respecto a la cantidad de sitios de acidez media presentes en los soportes.

Se encontró que los resultados de la actividad catalítica tienen una tendencia a la hidrogenación (HID), inversamente proporcional a la cantidad de aluminio en el soporte y una conversión total muy similar en los catalizadores con aluminio.

Con respecto a la depositación de coque en los catalizadores usados en la reacción de HDS de DBT, se encontró que a concentraciones de aluminio bajas, la depositación de coque es más alta, que en sus contrapartes con más aluminio.

Palabras clave: HMS, Hidrodesulfuración, Dibenzotiofeno, activación *ex situ*, descomposición de tiosales.

ABSTRACT

Materials were prepared hexagonal mesoporous silica (HMS) pure and modified with aluminum (Al-HMS) and used as supports for hydrotreating catalysts based on nickel and molybdenum.

We determined some of its properties by characterization techniques: nitrogen adsorption-desorption at 77 K (-196°C) (SBET), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), temperature programmed desorption of ammonia (TPD-NH₃), and thermogravimetry with temperature programmed oxidation (TGA / TPO) of the catalysts used in the HDS reaction.

Activity of NiMo catalysts supported on HMS and Al-HMS was determined in the reaction of hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT).

Keywords: hydrotreating, hydrodesulphurization, dibenzothiophene.

I. Introducción

La investigación en Hidrodesulfurización (HDS) para la producción de combustibles limpios se ha convertido en un importante tema de estudio de Catálisis ambiental en todo el mundo.

Las regulaciones ambientales en muchos países exigen la producción de combustibles de transporte ambientalmente más amigables con contenidos de azufre más bajos [55-88]. Al mismo tiempo, en las dos décadas pasadas, la demanda de combustibles de transporte se ha incrementado en la mayoría de los países. Esencialmente, todos estos combustibles se producen a partir del petróleo.

El contenido de azufre en los combustibles es una preocupación ambiental debido a que durante la combustión, éste se convierte en SO_x , el cual no solo contribuye a la lluvia ácida, sino también envenena el catalizador del convertidor catalítico utilizado en el tratamiento de las emisiones de los gases de escape de los automotores.

Los fuertes intereses en los combustibles limpios son también debidos a la necesidad de usar nuevas tecnologías para el control de emisiones en máquinas de combustión interna (especialmente para combustibles diesel) en nuevos vehículos de celdas de combustión, donde el contenido de azufre es prácticamente cero.

Por tal motivo, el proceso de la eliminación profunda del azufre se ha convertido en un problema muy serio en todo el mundo debido a que las especificaciones en las regulaciones impuestas en el contenido del mismo en los combustibles son cada vez más estrictas exigiendo niveles cada vez más bajos, mientras que los contenidos de azufre en los cortes del petróleo son cada vez más altos. Una inspección de los datos en el contenido de azufre en los cortes del petróleo y la gravedad específica API en las dos décadas pasadas revelan una tendencia y es que la refinación del crudo en el mundo continúa hacia contenidos de azufre más altos y alimentaciones más pesadas [77,78]. En la Unión Europea las regulaciones para el contenido de azufre en diesel y combustibles en el año 2003 fueron de 350 ppm, para el 2005 de 50 ppm, para el año 2008 de 10 ppm [51]. En México, para el diesel y gasolinas 15 ppm máximo [55].

En consecuencia, la producción de combustibles de transporte ultra limpios es un tema de enorme interés en las industrias del petróleo y automotriz y de la comunidad científica en todo el mundo. Los retos en la producción de combustibles con contenidos ultra bajos de azufre en una manera económicamente factible son una de las principales razones de las refinerías para mejorar las tecnologías existentes y para desarrollar nuevas tecnologías incluyendo catalizadores, procesos y reactores.

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

Uno de los procedimientos para la desulfurización profunda, en la cual se basa ésta propuesta de proyecto de investigación, es el mejoramiento de la actividad catalítica mediante la formulación de mejores catalizadores.

I. 1.- Antecedentes

Típicamente, las reacciones de hidrotratamiento son catalizadas por catalizadores de Co(Ni)Mo(W) soportados en alúmina [29]. El origen del uso del soporte de alúmina está relacionado con sus notables propiedades mecánicas y texturales y su relativo bajo costo [51]. Sin embargo, evidencias de una fuerte interacción metal-soporte han impulsado una gran cantidad de investigaciones encaminadas al estudio de nuevos soportes [51]. Además, los catalizadores con soporte de alúmina es cada vez más difícil que puedan cumplir las nuevas normas ambientales, por lo que es de mucha importancia desarrollar nuevos y mejores catalizadores de hidrodesulfuración (HDS).

En años recientes, para los procesos de HDS profunda, se explora el diseño de nuevos catalizadores basados en la síntesis y aplicación de nuevas mallas moleculares mesoporosas a base de sílice (puras o modificadas superficialmente) como soportes catalíticos [74-86]. El procedimiento de diseño hace uso de las altas áreas superficiales que presentan este tipo de materiales para lograr más alta actividad por unidad de peso, mesoporo uniforme para facilitar la difusión de compuestos de azufre policíclicos, y un control en la acidez superficial para facilitar la dispersión metálica.

La sílice hexagonal mesoporosa (HMS) pura o modificada con Ti, Al y Zr [14-58], ha atraído gran atención como un posible soporte. La HMS tiene ciertas ventajas en comparación con la MCM-41, debido en parte a que presenta un espesor de pared más grueso, poros más cortos con morfología “agujero de gusano” y mayor mesoporosidad textural [80,85]. Estas características de la HMS han permitido preparar mejores catalizadores de HDS en comparación con los catalizadores de HDS soportados en alúmina [30,31].

Estudios previos, han demostrado que cuando la HMS modificada superficialmente con Ti, se utiliza como soporte para catalizadores sulfurados de CoMo y NiMo, se obtienen catalizadores con más alta actividad catalítica en comparación con un catalizador comercial de CoMo/Al₂O₃ [94,95], en la reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT).

Es bien conocido que los materiales base sílice no tienen acidez tipo Brønsted. Por lo tanto, es necesario generar acidez a través de sustitución de los cationes tetravalentes de Si⁺⁴ por medio de cationes trivalentes como Al³⁺ con el objetivo de usar los soportes para reacciones catalíticas ácidas tales como isomerización, craqueo, hidrotratamiento y/o alquilación [58,42]. La incorporación de aluminio en la estructura del material de óxido de silicio puede ser a través de mezcla directa durante el proceso sol-gel o modificación post-síntesis.

Tomando como referencia lo anteriormente mencionado, en el presente proyecto se propone desarrollar catalizadores bimetálicos de NiMo, utilizando como soporte HMS modificada con aluminio. Lo anterior, con el propósito de proporcionar acidez en los catalizadores y mejorar su desempeño en la reacción de HDS.

I. 2.- Justificación del proyecto

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

I. 3.- Hipótesis

La incorporación del aluminio en el soporte HMS modificará las propiedades fisicoquímicas de catalizadores bimetálicos de NiMo y provocará diferencias en su actividad catalítica y selectividad al evaluarse en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

I. 4.- OBJETIVOS

I. 4. 1.- General

Desarrollar catalizadores bimetálicos de Ni/Mo soportados en sílice mesoporosa HMS pura y modificada con aluminio y estudiar su aplicación en reacciones de HDS.

I. 4. 2.- Específicos.

- a) Estudiar el efecto de la incorporación del aluminio en el soporte HMS en las propiedades fisicoquímicas y estructurales de catalizadores bimetálicos de NiMo.
- b) Estudiar las propiedades de acidez de los soportes preparados mediante la técnica de desorción a Temperatura Programada de amoniaco (TPD de NH_3).

- c)** Estudiar las propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados. Lo anterior se llevará a cabo mediante las siguientes caracterizaciones: isotermas de adsorción-desorción de N₂ (S_{BET}), difracción de rayos X (DRX), microscopía de barrido (SEM) y microscopía de transmisión (TEM) en su estado de sulfuros.
- d)** Evaluación de las propiedades catalíticas en la reacción HDS del DBT. Las cuales se llevarán a cabo en un reactor tipo batch de alta presión. Las condiciones de la reacción serán: 5.5 MPa de presión total (presurizando con hidrógeno) y 320 °C.
- e)** Evaluación de la cantidad de coque presente en el catalizador usado en la reacción de HDS mediante la técnica de TGA/TPO.

II.- MARCO TEORICO

II. 1.- Petróleo

El petróleo, después del agua, es el líquido natural más importante en nuestro planeta, ya que hoy en día no existe otra fuente energética de la que dependa tanto la humanidad. Sin embargo, el hacer mención de un recurso natural no renovable conlleva a recordar que su existencia está limitada.

Actualmente, la cantidad de petróleo en los yacimientos petrolíferos está disminuyendo como consecuencia de la creciente demanda a nivel mundial de sus productos. Por otro lado, la cantidad de crudos ligeros del petróleo es cada vez menor y la industria de la refinación del petróleo se ve en la necesidad de utilizar los crudos pesados, los cuales por su naturaleza contienen un mayor número de impurezas [24,58,76].

Entre las impurezas principales, se encuentran diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, los cuales hacen más difícil la refinación del petróleo, provocan envenenamiento y desactivación de los catalizadores, corrosión en equipos y al realizarse la reacción de combustión se convierten en gases contaminantes (NO_x, SO_x) provocando daños al medio ambiente [26,28,79].

Hoy en día, la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón con frecuencia los centros reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre la calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos: ozono (O₃) [62].

La justificación a la existencia de las especificaciones de calidad mínima para los combustibles es en principio controlar a los productores, ya que es más fácil atacar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera por su propio origen. Es decir, se busca la mejora inmediata de la calidad del aire por la vía del mejoramiento de los combustibles [62].

De manera general, el petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, en donde la mayor parte de estos compuestos corresponden a hidrocarburos, conformados

por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos que contienen átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio. El petróleo sin refinar, un líquido viscoso de color café oscuro, se conoce como petróleo crudo.

La composición de los crudos varía dependiendo del origen. El azufre es generalmente el heteroátomo más abundante, y de acuerdo a la bibliografía, la concentración de azufre es más alta en los crudos de Medio Oriente en donde existe el 50% de los depósitos existentes en el mundo [43].

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

- Crudo Olmeca. Se clasifica como superligero, con densidad de 39.3 °API y con un 0.8 % en peso de azufre.
- Crudo Istmo. Se clasifica como ligero, con densidad de 33.6 °API y con un contenido de azufre de 1.3 % en peso.
- Crudo Maya. Este tipo de crudo está situado en los crudos pesados, con densidad de 22 °API y con un contenido de azufre de aproximadamente 3.3 % en peso [67].

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

II. 2.- Hidrotratamiento

La industria moderna de la refinación del petróleo ha incrementado su interés en investigación para mejorar la eficiencia de sus procesos de hidrotratamiento (HDT) como lo son: la hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM) y en reacciones de ruptura catalítica o hidro craqueo (HCK), con el objetivo de obtener combustibles de mayor valor agregado, reducir el contenido de contaminantes de azufre, nitrógeno y aromáticos, y cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales [14,34,47,83].

El proceso de refinación del petróleo involucra el hidrotratamiento catalítico (HDT), el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 49 – 197 atmósferas (50-200 bar) y temperaturas entre 300 K y 700 K), con el fin de lograr la conversión a hidrocarburos de peso molecular más bajo, preparar la alimentación para

conversiones posteriores y/o mejorar la calidad de productos finales. El HDT puede aplicarse a una gran variedad de corrientes: solventes, destilados (ligeros, medios y pesados), residuos y combustibles [5].

En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación (HID) de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). Todas las reacciones son exotérmicas, por lo tanto, el control de la temperatura en el reactor, especialmente en el lecho catalítico es muy importante durante la operación [43]. El HDT consiste principalmente de las reacciones de HDS, HDN, HDO, HDM, y HID, las cuales se mencionan brevemente a continuación:

- Hidrodesulfurización (HDS). Conduce a la remoción de azufre de los compuestos del petróleo mediante su conversión a H_2S y productos en forma de hidrocarburos de menor masa molecular y punto de ebullición.
- Hidrodesnitrogenación (HDN). Se realiza la remoción de nitrógeno para minimizar el envenenamiento de los catalizadores en procesos subsecuentes, ya que son fuente de formación de coque en la desintegración catalítica e inhiben la reacción por adsorción en los sitios ácidos.
- Hidrodesoxigenación (HDO). Los compuestos oxigenados están presentes en concentraciones bajas en el petróleo, incrementándose con el punto de ebullición. De igual manera se lleva a cabo el proceso para remover el oxígeno presente.
- Hidrodesmetalización (HDM). En el petróleo están presentes trazas de níquel y vanadio (~330 ppm de Ni+V en el crudo Maya) generalmente en forma de porfirinas ó compuestos quelantes, los cuales, durante los procesos de conversión pueden depositarse en los catalizadores en forma de sulfuros de metales de transición (Ni_3S_2 , V_3S_4 y V_2S_3). Esta deposición envenena el material catalítico disminuyendo la cantidad de sitios activos e impidiendo el transporte de los reactantes por efecto de un eventual bloqueo de los poros [27,83]

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

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

Los compuestos nitrogenados son divididos también en dos tipos:

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

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con la complejidad de las moléculas presentes. Las moléculas complejas son menos reactivas. La reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un grupo alifático o aromático [72].

II. 3.- Descripción de la hidrodesulfuración (HDS)

El principio en el que se basa la HDS, es que los enlaces C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto los últimos son atacados más rápidamente por el hidrógeno.

Para tener una idea del proceso de hidrodesulfurización, se ha llevado a cabo la HDS de compuestos modelo que sean representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-dimetildibenzotiofeno [3,34,48,49,56]. Es importante mencionar que la reactividad de los compuestos puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción, la complejidad de la molécula y el tipo de catalizador utilizado [43].

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

La reacción de HDS de DBT generalmente sigue dos rutas paralelas (Figura 1):

- La hidrogenólisis: en donde el azufre del DBT es retirado directamente sin la hidrogenación de los anillos aromáticos para dar como producto bifenilo (BF) a esta ruta se le denomina ruta de desulfuración directa (DSD).
- La hidrogenación: la HDS se realiza después de la hidrogenación de un anillo aromático, en donde el DBT primeramente es hidrogenado para obtener un producto intermedio llamado tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) ó en algunos casos el hexahidrodibenzotiofeno (HDBT), el cual es desulfurizado para formar el ciclohexilbenceno como producto (CHB); a esta ruta se le denomina ruta de hidrogenación (HID) [32].

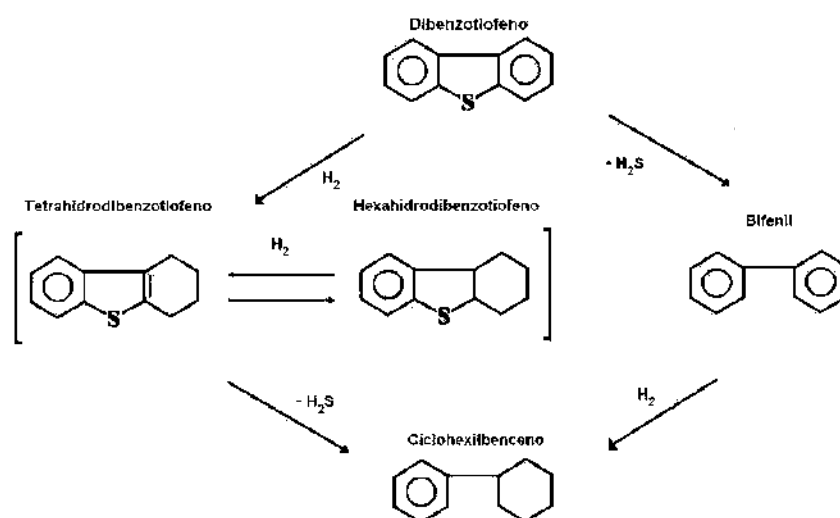


Figura 1.- HID y DSD presentes en la HDS de DBT

Durante la reacción de HDS se forma sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual se dice que es un fuerte inhibidor para la hidrogenólisis, pero no es un inhibidor para la hidrogenación en muchos casos, además un buen catalizador tendrá la habilidad para regenerar los sitios activos durante el proceso [43].

II. 4.- Catalizadores

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

Componentes de un catalizador:

- Agente activo. Es el constituyente primario responsable de la función catalítica y este incluye metales, semiconductores y aislantes.
- Soporte. Los materiales frecuentemente usados como soportes catalíticos son sólidos porosos con área superficial específica alta.
- Promotor. Las sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador son conocidas como promotores. Aunque los promotores son adicionados en relativamente pequeñas cantidades su elección es frecuentemente decisiva para propiedades del catalizador. Los promotores pueden ser incorporados en el catalizador en alguna etapa del procesamiento químico de los constituyentes del catalizador. En algunos casos los promotores son adicionados durante el curso de la reacción.

Tipos de catalizadores

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

Los primeros catalizadores empleados fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno (Mo) soportado en alúmina. Posteriormente el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDS, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica [62].

Los metales son dispersados sobre un óxido inorgánico de alta porosidad que funciona como soporte. Generalmente, cobalto y molibdeno son utilizados como los componentes en forma metálica y alúmina como soporte. La concentración en peso de CoO generalmente es de 3-5% y de 12-20% para el MoO₃. En ocasiones, los elementos Ni y W son utilizados en lugar de Co y Mo, respectivamente. En este caso, los sistemas molibdeno/alúmina y tungsteno/alúmina son la base, y el Co/Ni los promotores. Por tal razón, se han sintetizado diferentes catalizadores combinando los metales base con los promotores; las combinaciones más comunes son de CoMo, NiMo y NiW [43].

Los sulfuros de metales de transición forman un grupo muy importante de materiales que exhiben propiedades interesantes. Una propiedad química en particular es la habilidad en presencia de hidrogeno de remover azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno [14]. Por tal motivo, la forma activa de los catalizadores utilizados en HDS es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su activación.

Dentro de éste contexto, la catálisis juega un papel importante en la industria petroquímica, debido a las propiedades de los catalizadores de: a) incrementar la velocidad de reacción (actividad), y b) favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos (selectividad).

Un catalizador, lo podemos definir como una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse. En la figura 2, podemos observar el efecto que produce el utilizar un catalizador en una reacción química con respecto al manifestado sin catalizador.

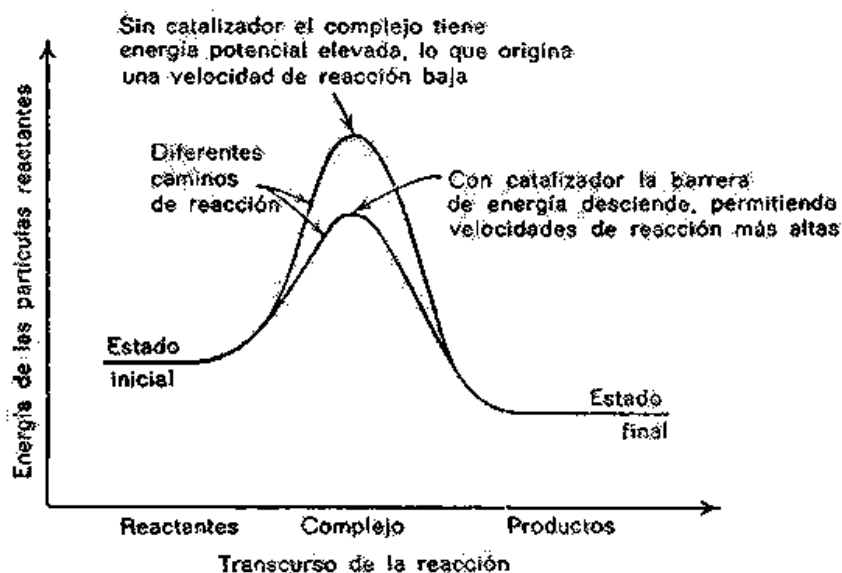


Figura 2.- Desempeño general de un catalizador en la reacción.

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

A pesar de los grandes avances en las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y de azufre se refiere [62]. Para lograr los requerimientos en el futuro, es necesaria una nueva generación de catalizadores, los cuales deben presentar mejores propiedades en el proceso de HDT.

Durante los últimos 50 años, sólo pequeños incrementos en la actividad ha caracterizado al desarrollo de nuevos catalizadores para HDT. Lo anterior se logró optimizando la estructura de la "fase activa" y las propiedades del soporte de alúmina [63].

Sin embargo, la composición difícilmente cambió [90]. Todos los catalizadores para HDS fueron de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para HDN.

La investigación en catalizadores no soportados para HDT se renovó desde la aparición del interesante trabajo de investigación reportado por Soled et al. Este grupo de investigadores patentó un nuevo catalizador no soportado llamado NEBULA (New Bulk Activity) basado en los metales de transición: Ni, Mo y W, el cual presenta la mayor actividad catalítica para reacciones de hidrotratamiento como la HDS [73].

Motivados por lo anterior, en este proyecto se desarrollan materiales másicos a base de Ni, Mo, utilizando el método de síntesis de descomposición térmica de tiosales el cual ha sido utilizado en la síntesis de diferentes sistemas catalíticos no soportados[4,5,20,21,40,54,61,93].

II. 5.- Proceso sol-gel

El proceso Sol-Gel es una reacción química homogénea que involucra una transformación continua de una solución a una dispersión coloidal (sol) y la condensación del sol para formar una red sólida donde la fase líquida es adsorbida (gel).

El gel formado consiste en una red compleja tridimensional, la cual se forma mediante uniones de hidrógeno formando un sólido semirrígido y el medio de dispersión inicial se encuentra absorbido por las partículas de los soles como una esponja con agua.

El proceso Sol-Gel ha sido utilizado desde mediados de 1800, ya que permite obtener materiales de alta pureza y homogeneidad a temperaturas no elevadas en comparación con otras técnicas como el método tradicional cerámico. Ya que brinda la posibilidad de controlar las reacciones de hidrólisis y de condensación por medios químicos, ya que ambos reaccionan rápidamente con el agua.

Estudios de este proceso mostraron que la hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS) bajo condiciones ácidas produce óxido de silicio, SiO_2 , similar a un material de vidrio [33].

En general, la síntesis de materiales cerámicos por Sol-Gel se ha reconocido por su versatilidad, la cual variando un poco las condiciones experimentales permite un control de la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales de los sólidos obtenidos. El método Sol-Gel permitirá obtener materiales con alta área superficial (alta porosidad).

El proceso Sol-Gel involucra diferentes etapas de las cuales las más importantes son:

- Hidrólisis y condensación de agua y alcohol
- Gelificación
- Maduración
- Secado

II. 5. 1.- Hidrólisis y Condensación

Tanto la hidrólisis como la condensación son las etapas más importantes del proceso ya que en estas se determina la estructura final que presentará el material y por lo tanto sus características físicas y químicas. Estas dos reacciones no están separadas sino que se llevan a cabo simultáneamente.

Al realizar la mezcla de los reactivos los coloides (soles) se encuentran dispersos en la solución la cual generalmente es agua y etanol. El tetraetilortosilicato precursor de la sílice reacciona con el agua dándose una reacción de hidrólisis la cual se muestra en la Figura 3.

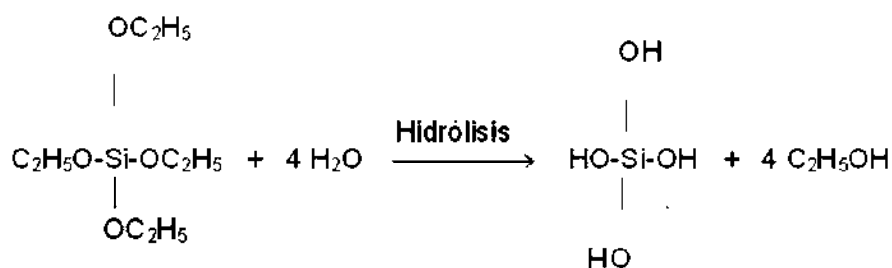


Figura 3.- Reacción de hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS).

En condiciones básicas esta reacción es causada por los iones hidroxilo (OH^-) que son altamente nucleofílicos y ataca directamente al átomo de silicio por su carga positiva. A condiciones ácidas el protón es atacado por medio del átomo de oxígeno del OCH_3 , esto causa un cambio en la nube electrónica de la unión Si-O hacia el oxígeno y como resultado la carga positiva del átomo de silicio incrementa. Una molécula de agua ahora puede atacar al átomo de silicio y forma un estado de transición.

En esta hidrólisis los grupos etilo son sustituidos por hidrógenos y dan como producto etanol y silanol (hidróxidos de silicio). La sílice hidratada interactúa con otras moléculas mediante una reacción de condensación formando uniones Si-O-Si de las siguientes formas:

- Por condensación de agua (Figura 4).

- Por condensación de alcohol (Figura 5).

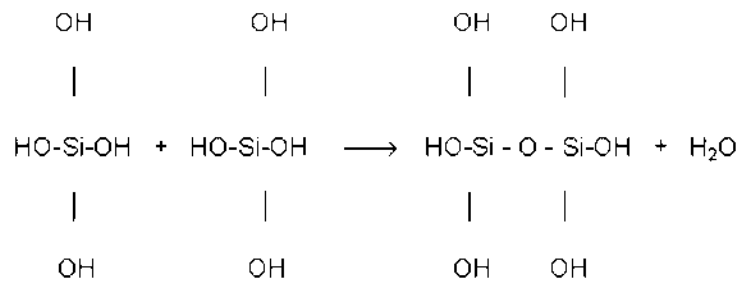


Figura 4.-Reacción de condensación de agua por la reacción entre dos grupos silanoles.

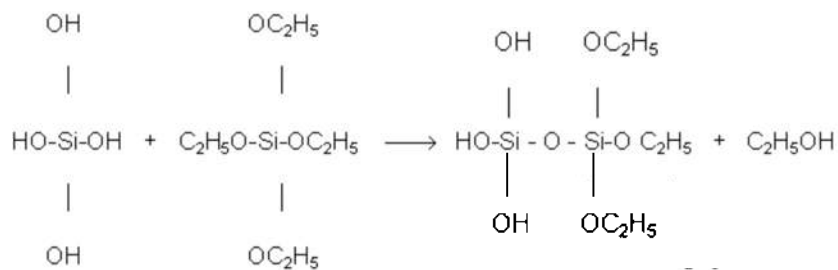


Figura 5.- Reacción de condensación de alcohol por la reacción de un grupo silanol y un grupo alcóxido del TEOS.

Estas reacciones continúan realizándose, pasando de un tamaño coloidal hasta formar una red sólida tridimensional (gel) la cual contiene en sus poros agua y etanol.

Existe una serie de factores los cuales van a afectar la estructura del gel como son la temperatura, concentración de electrolitos (ácidos y bases), la naturaleza del solvente y el tipo de alcóxido utilizado. Un factor muy importante que debemos de controlar es el pH de la solución en la que se realiza la reacción, ya que este permite controlar la velocidad de reacción a la cual se realizan tanto la hidrólisis como la condensación. La presencia de grupos H_3O^+ en la solución incrementa la velocidad de reacción de la hidrólisis, en cambio los iones OH^- incrementan la velocidad de condensación dando como resultado grandes partículas con un alto grado de uniones y ramificaciones.

II. 5. 2.- Gelificación

Es la transformación del sol en gel. En esta etapa las partículas de sílice condensadas se unen entre sí para dar forma a una red tridimensional. Físicamente esta etapa se puede identificar ya que se produce un aumento en la viscosidad de la solución.

II. 5. 3.- Maduración

Esta etapa es un período de tiempo de reposo en el cual continúan condensándose partículas y uniéndose hasta encontrar la estabilidad estructural.

II. 5. 4.- Secado

Consiste en la eliminación del líquido que contiene el Gel, este líquido se encuentra dentro de los poros formados por la red. La evaporación del líquido genera un encogimiento en el material que le confiere fuerza a la red para soportar las grandes fuerzas capilares permitiendo el vaciado de los poros.

Este procedimiento de síntesis publicado por Hench y West (1990) es el que se utiliza para obtener la sílice hexagonal mesoporosa (HMS), pero lo que cambia es la utilización de un agente director de la estructura (surfactante), el cual bajo ciertas condiciones de concentración y polaridad del medio permitirá obtener el arreglo hexagonal de los poros en la sílice.

II. 6.- Métodos de obtención de catalizadores para HDS

Comúnmente, los catalizadores soportados se han sintetizado utilizando el método de impregnación [13,89,93].

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

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

Los catalizadores másicos pueden también ser sintetizados siguiendo el método convencional de conversión de óxidos de metales de transición a sus respectivos sulfuros en una atmósfera reductora de H_2S [93]. Sin embargo, la sulfuración de los óxidos es difícil y no se realiza de manera regular [91].

En este trabajo se utiliza descomposición térmica de tiosales, por tal razón, a continuación se mencionará brevemente en que consiste.

II. 7.- Descomposición térmica de tiosales

La descomposición térmica de tiosales es un método de preparación interesante y reproducible para obtener materiales catalíticos con estequiometría controlada.

Las tiosales son un grupo de materiales en el que los átomos del metal y el azufre desde un inicio están unidos en una coordinación tetraédrica, en donde después de la descomposición de la tiosal, el eje “c” del sulfuro permanece igual que en el precursor [93].

Durante la descomposición térmica de las tiosales se produce la activación de los catalizadores. Esta activación puede ser de dos tipos:

- *Ex situ*. Generalmente se realiza calentando las tiosales precursoras en un horno tubular (Figura 6), con flujo constante de helio, nitrógeno, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, ó una mezcla de H_2S/H_2 [11,39,50,58,84]. Las sustancias volátiles de la tiosal se desprenden por efecto de la energía térmica suministrada durante este proceso.
- *In situ*. Se realiza en solución y durante la reacción de HDS [2, 3,4].

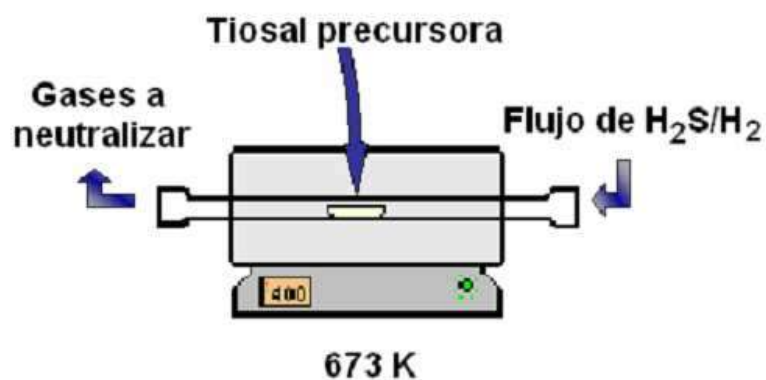


Figura 6.- Activación Ex Situ de catalizadores en un horno tubular

Del estudio de los ambientes controlados usados se ha llegado a la conclusión de que un gas inerte conduce a un sulfuro no estequiométrico [10]. Por otro lado, la descomposición en atmósfera de hidrógeno remueve mucho azufre del sólido; por esta razón, para obtener una estequiometría adecuada se utiliza una mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno [93].

La temperatura de activación adecuada se encuentra entre 473 y 773 K, y más recomendable entre 623-673 K [3,69]. El área superficial cambia de unos pocos metros a varios cientos de metros cuadrados dependiendo de las condiciones de descomposición [93].

II. 8.- Sulfuros de metales de transición

La actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT), ha sido estudiada de manera sistemática [15,60]. como una función de la posición del metal en la tabla periódica. Para tal efecto usaron como molécula modelo el DBT a una temperatura de 673 K y altas presiones, obteniendo una curva “tipo volcán” como se muestra en la Figura 7.

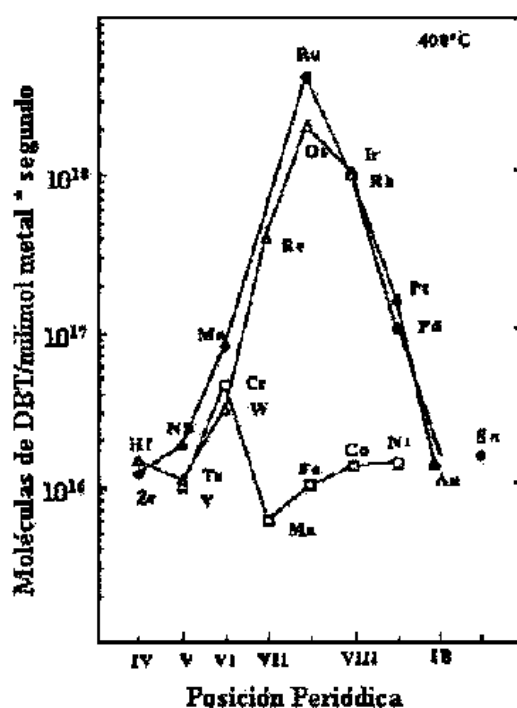


Figura 7.- Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición (Tomado de Pecoraro y Chianelli, 1981).

Los resultados mostraron que la segunda fila (con carácter 4d) y tercera fila (con carácter 5d) de los SMT son mucho más activos, con un máximo para los sistemas de sulfuros metálicos del grupo VIII.

Sin embargo la primera fila (con carácter 3d) no presentó un comportamiento claro, estos fueron menos activos presentando un mínimo en actividad para el manganeso. Un comportamiento similar fue observado en la HDS del tiofeno con SMT [46].

En resumen el orden de actividad observado fue el siguiente:

$\text{RuS}_2 > \text{Rh}_2\text{S}_3 > \text{PdS} > \text{MoS}_2 > \text{NbS}_2 > \text{ZrS}_2$: segunda fila

$\text{OsS}_x > \text{IrS}_x > \text{ReS}_2 > \text{PtS} > \text{WS}_2 > \text{TaS}_2$: tercera fila

II. 9.- Estructura de los MoS_2

El MoS_2 pertenece 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 (Figura 8) con enlace principalmente covalente entre ellos, mientras que entre las capas el enlace es principalmente de tipo Van der Waals [43].

Los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W presentan estructuras laminares en las cuales el metal está rodeado por una coordinación prismática trigonal de seis átomos de azufre. El apilamiento de las capas de azufre es de tipo hexagonal y los defectos estructurales son comunes.

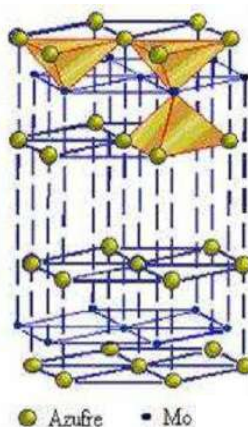


Figura 8.- Apilamiento Hexagonal del MoS_2

La superficie expuesta durante la reacción de HDS de acuerdo al modelo anterior corresponde a una superficie empaçada de átomos de azufre, los cuales están compartidos con tres átomos de Mo, 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, (1994).

Para n capas de sulfuro de metal, en el modelo ellos sugieren que existen dos tipos de sitios (Figura 9):

- “Sitios arista”: situados en las capas exteriores, adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante, 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).

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 MoS_2 en la dirección $[002]$.

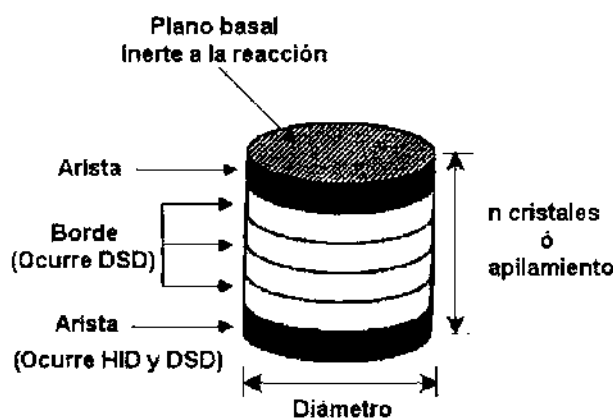


Figura 9.- Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos
(Tomado de Daage y Chianelli, 1994)

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 [56].

II. 10.- Mecanismo de HDS en MoS_2

El mecanismo de generación de sitios activos y el mecanismo para la HDS, fue discutido por Kabe, et al., (1999). Existen dos rutas donde el azufre inestable, presente en forma de especies de sulfuros bimetalicos (Figura 10), 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.

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.

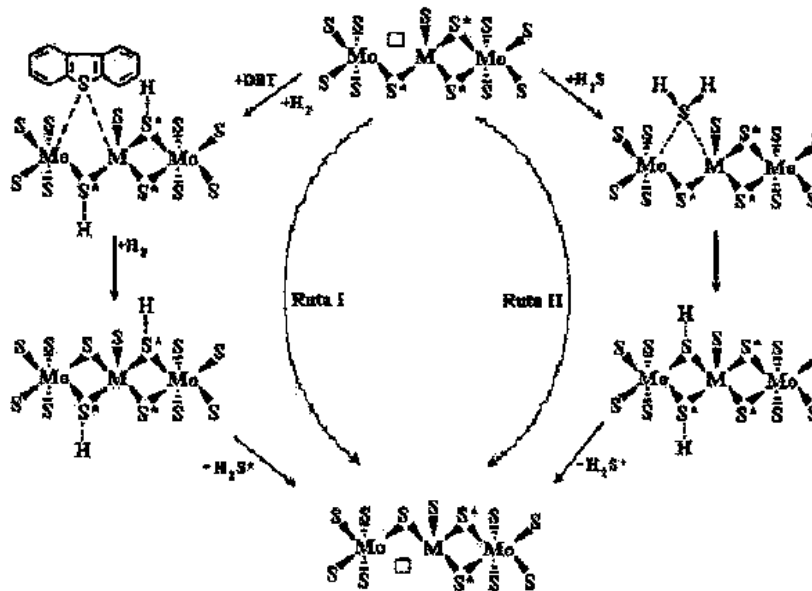


Figura 10.- Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados.

(Tomado de Qian, et al., 1997)

Por lo tanto, puede ser asumido que una rápida adsorción/desorción de H_2S pudiera siempre tener lugar en la presencia de H_2S bajo condiciones de hidrotratamiento típicas, conduciendo a una rápida inter-conversión del sitio activo y azufre inestable. De esta manera, las vacancias bajo condiciones de reacción serán móviles.

II. 11.- Determinación de la constante de velocidad de reacción.

Dentro de esta determinación de la constante de velocidad de reacción es importante conocer acerca de la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

La reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno se comporta como de pseudoprimer orden con respecto al dibenzotiofeno, este comportamiento se debe a que la cantidad de hidrógeno en la reacción se encuentra en gran exceso, por lo que el consumo de H₂ en la reacción se considera despreciable y no influye en la velocidad de reacción. Este comportamiento es independiente del catalizador utilizado, del tipo de reactor y sus condiciones de reacción [22].

Como se mencionó anteriormente la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno se puede llevar a cabo por dos rutas paralelas, dando como resultado la formación de ciclohexilbenceno y posteriormente una reacción consecutiva para la formación de biciclohexilo (BCH). En esta reacción así como otras de catálisis heterogénea se utiliza el modelo de pseudoprimer orden, ya que los datos experimentales se ajustan muy bien en el cálculo de la velocidad de reacción [69,70].

El mecanismo Langmuir-Hinshelwood también ha sido frecuentemente aplicado para la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno [22]. En general, este mecanismo involucra la naturaleza de la adsorción de los reactivos y productos en los sitios activos del catalizador, haciendo la correspondiente ecuación de velocidad sencilla o complicada. Existe un número de formas limitantes de esta expresión de velocidad, dependiendo sobre cuales especies se adsorben fuertemente o débilmente. Sin embargo, este modelo utiliza un considerable número de constantes, que aunque puede dar lugar a una expresión matemática que ajusta apropiadamente los datos experimentales, no significa necesariamente que el mecanismo supuesto es en verdad el más factible.

Los productos generados en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno no inhiben la velocidad de la reacción [22], sin embargo, el H₂S producido en la reacción sí la afecta, debido a que el H₂S satura las vacancias de azufre de los sitios activos del catalizador disminuyendo a la reactividad [19, 68,82].

La reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno como muchas otras, tiene una constante de velocidad de reacción que sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/R T} \dots\dots\dots \text{(Ecuación 1)}$$

Donde k es la constante de velocidad de reacción, A es el factor preexponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura.

Debido a que la velocidad de reacción aumenta al elevar la temperatura [22], en este trabajo las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores se determinaron a una sola temperatura (320 °C, 593 K) generalmente utilizada en los procesos de HDS de DBT [23].

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

De acuerdo a la Figura 1 de la reacción de HDS de DBT y suponiendo la existencia de dos sitios activos catalíticos diferentes, podemos expresar la ecuación de velocidad total en dos partes:

$$r_{DSD} = k_1 [DBT]_t \dots\dots\dots \text{(Ecuación 2)}$$

$$r_{HID} = k_2 [DBT]_t \dots\dots\dots \text{(Ecuación 3)}$$

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

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

$$r_{TOTAL} = r_{DSD} + r_{HID} \dots\dots\dots \text{(Ecuación 4)}$$

$$r_{TOTAL} = k_1 [DBT]_t + k_2 [DBT]_t \dots\dots\dots \text{(Ecuación 5)}$$

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

Si consideramos que la contante de velocidad total involucra solamente las constantes de cada ruta y despreciamos los efectos negativos como la desactivación por H₂S, entonces la constante de velocidad total será:

$$k_{ap} = (k_1 + k_2) \dots\dots\dots \text{(Ecuación 7)}$$

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

$$r_{TOTAL} = k_{ap} [DBT]_t \dots\dots\dots \text{(Ecuación 8)}$$

La ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{d [DBT]_t}{dt} = - k_{ap} [DBT]_t \dots\dots\dots \text{(Ecuación 9)}$$

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

$$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0} = - k_{ap} t \dots\dots\dots \text{(Ecuación 10)}$$

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

II. 12.- Cálculo de la selectividad catalítica.

Para obtener la selectividad presentada por los catalizadores en la reacción de hidrodesulfurización del dibenzotiofeno (DBT), se tomaron en cuenta todos los productos obtenidos: tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB). Los cálculos se realizaron a partir de los datos obtenidos en un 30 % de conversión de DBT.

Primeramente se interpolaron los datos para obtener el tiempo en alcanzar la conversión del 30 % de DBT convertido, a partir de este dato se interpoló para obtener los porcentajes de cada uno de los productos. Este procedimiento se aplicó para todos los resultados de cada uno de los catalizadores.

La selectividad se calculó usando la siguiente fórmula:

$$S_{P/A} = \frac{\text{cantidad de producto formado}}{\text{cantidad de reactivo desaparecido}} = \frac{[P]}{[A]_0 - [A]} = \frac{[\text{Producto}]}{[DBT]_0 - [DBT]} \dots\dots\dots (\text{Ecuación 11})$$

III. METODOLOGÍA

III. 1.- Síntesis de los materiales mesoporosos del tipo Al-HMS.

El material de sílice mesoporoso HMS se sintetizó de acuerdo al procedimiento descrito por Zhang y col. [96]. Los cálculos se muestran en la tabla A1 (Anexos). Un resumen de este procedimiento se describe a continuación: primero, se preparó una solución homogénea del surfactante dodecilamina (DDA, 98 %, Aldrich), disolviéndolo en etanol (absoluto, Sigma-Aldrich) y en la cantidad adecuada de agua desionizada en agitación constante; segundo, se adicionó el mesitileno (MES, 97 %, Aldrich) a la solución anterior y se continuó la agitación, a temperatura ambiente por 30 minutos. A esta nueva solución se le adicionó el tetraetilortosilicato (TEOS, 98 %, Aldrich) y se permitió que se lleve a cabo la reacción (hidrólisis y condensación) bajo agitación; a temperatura ambiente por 20 horas, el pH que se obtuvo en la muestra fue de 9. Finalmente, el sólido obtenido se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a temperatura ambiente, seguido por un secado a 110 °C.

El material orgánico se eliminó por medio de la calcinación en aire a 500 °C (773 K) por 4 horas. El material de sílice mesoporoso HMS que contiene aluminio (Al/HMS) se sintetizó utilizando el mismo procedimiento que para el material de HMS, pero disolviendo la cantidad apropiada de isopropóxido de aluminio (ver Tabla A3) ($\text{Al}(\text{i-PrO})_3$, 98 %, Aldrich) en el TEOS con el propósito de obtener una muestra con relación molar de Si/Al (20, 40, 60).

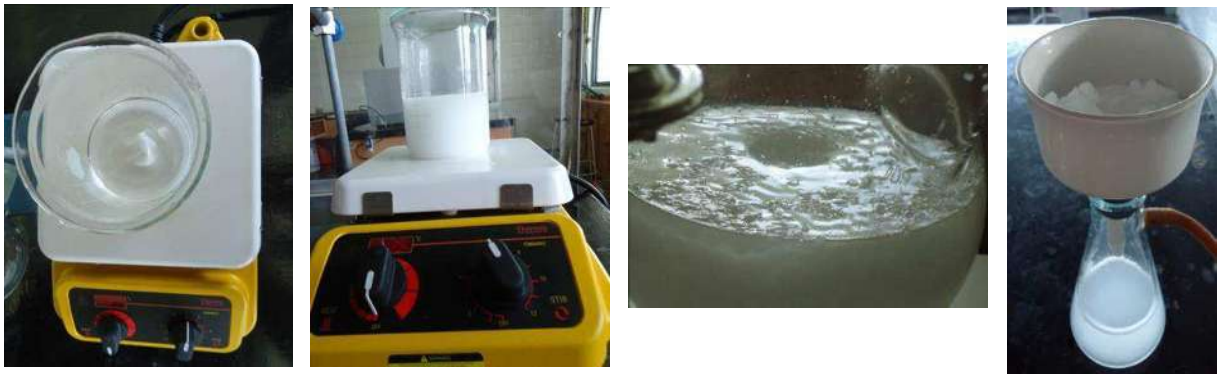


Figura 11.- Síntesis del soporte HMS/Al-HMS

III. 2.- Impregnación de Metales

Se utilizó como metal activo molibdeno (Mo), y como promotor níquel (Ni). Los metales fueron incorporados en la superficie de los soportes mediante el método de impregnación sucesiva. Se utilizó tiomolibdato de amonio (TMA) como fuente de (Mo) y nitrato de níquel.

Para la etapa de impregnación (Figura 12) se preparó una solución de TMA con la mínima cantidad de agua y se impregnaron los soportes de HMS y Al-HMS. Finalmente se impregno

con una solución de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), igualmente disuelto en la mínima cantidad de agua.



Figura 12.- Impregnación del TMA y Nitrato de níquel, en los soportes HMS/Al-HMS

Los soportes una vez impregnados tendrán un balance elemental de los metales Ni/Mo igual para los 4, esta cantidad se describe en las tablas A4 y A5 (Anexos).

III. 3.- Sulfuración de los precursores catalíticos

Los soportes fueron activados en el reactor tubular, manteniendo un flujo constante de la mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, partiendo de la temperatura ambiente $\sim 20^\circ\text{C}$ (293 K) con una rampa de 10°C (283 K)/min, una vez que fueron alcanzados los 400°C (673 K) esta temperatura se mantuvo durante 1hr, posteriormente se dejó enfriar el equipo hasta que fue posible retirar el catalizador del reactor.

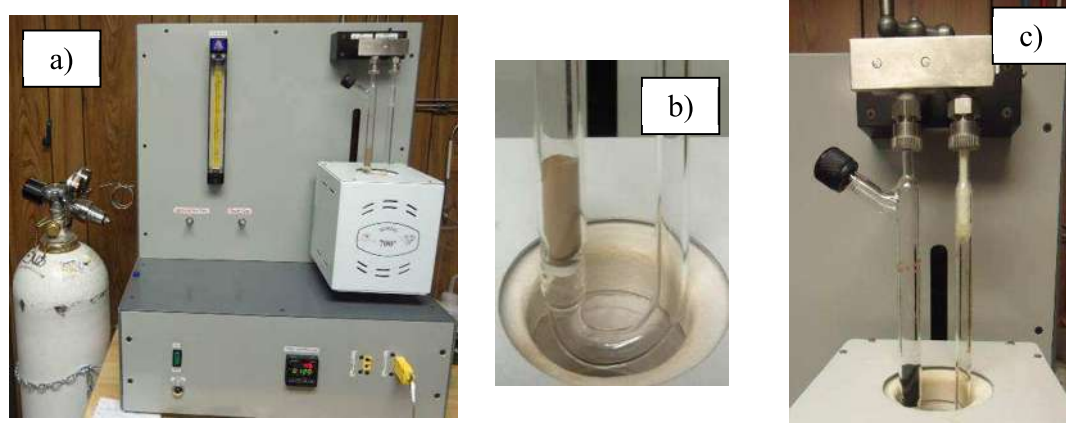


Figura 13.- Proceso de activación *ex situ*, de los precursores catalíticos Ni/Mo-(HMS/Al-HMS)

a) Reactor tubular, b) Precursor, c) Catalizador activado

III. 4.- Caracterización

III. 4. 1.- Área superficial específica (adsorción – desorción de N₂ A 77°K)

Cada muestra tuvo un pretratamiento para eliminar cualquier componente orgánico y humedad (desgasificación) de 18 horas a 200°C en una atmosfera inerte (He). La calidad del Nitrógeno que se utilizó en el análisis posterior fue de ultra alta pureza (UAP) 99.999%



Figura 14.- Equipo Autosorb IQ₂, Quadrachrome Instruments. Donde se realizó el análisis de Área superficial específica y tamaño de poro

III. 4. 1. 1.- Fundamentos de la técnica [1,41]

La adsorción física (o fisisorción) de gases (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes) es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo.

En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución de tamaño de poros.

Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (N₂, CO₂, hidrocarburos, etc...) a temperatura constante (para N₂ 77K, para CO₂ 273K, etc...), obteniéndose así la isoterma de adsorción. Dicha isoterma puede determinarse gravimétricamente (se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra, como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas) y/o volumétricamente (la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción).

Los poros se clasifican, de acuerdo con la IUPAC, en:

- Microporos, con diámetro inferior a 2 nm.
- Mesoporos, con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm.

- Macroporos, con diámetros superiores a 50 nm.

Mediante la isoterma de N₂ se obtiene información de poros desde 35 Å hasta 4000 Å.

La fisisorción es similar a una condensación sobre la superficie adsorbente: formación ligaduras Van Der Waals entre las moléculas del fluido y la superficie y entre las mismas moléculas de fluido (energías débiles). Estas moléculas se amontonan unas sobre otras, de esta manera, el número de capas sucesivas que se forman se eleva a medida que aumenta la presión parcial del adsorbato hasta su valor máximo (P₀).

En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas).

III. 4. 1. 2.- Tipos de isothermas

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción.

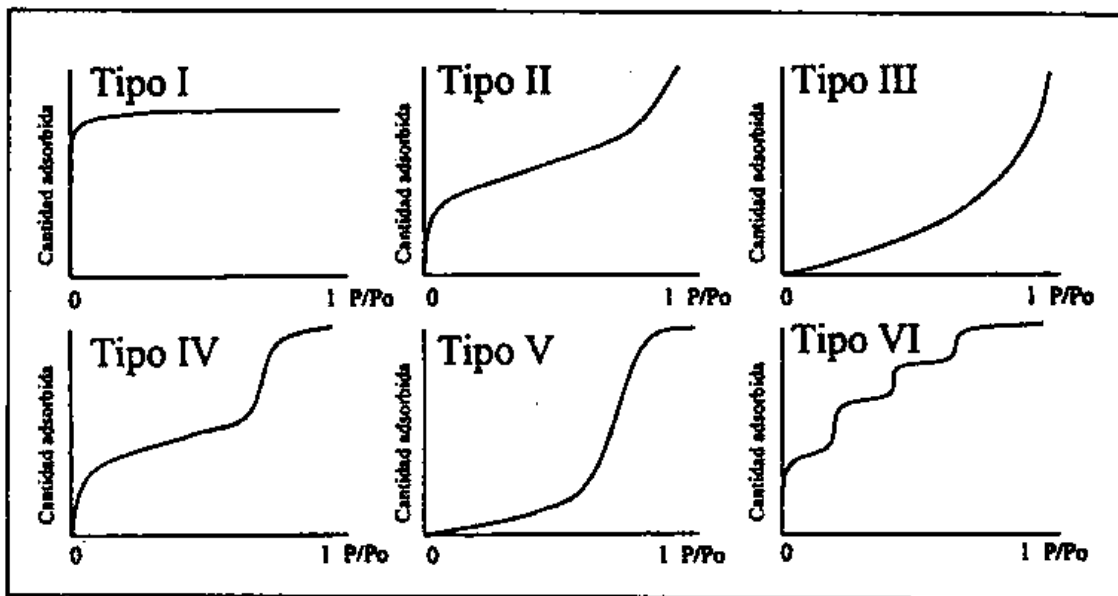


Figura 15.- Tipos de Isothermas que presentan los sólidos porosos.

- La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas baja. Característica de los sólidos microporosos.
- La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.
- La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.

- La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

III. 4. 1. 3.- Medida de la superficie específica método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

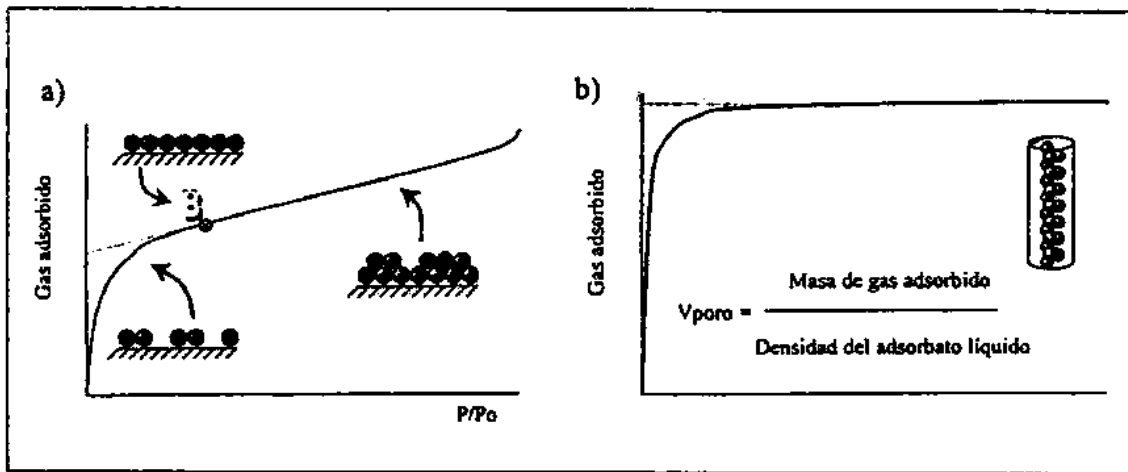


Figura 16.- a) Isotherma en la que se muestran la zona de llenado de la monocapa, la multicapa y el punto B; y b) Isotherma tipo I en la que se señala cómo calcular el volumen de poro a partir de la cantidad máxima de gas adsorbido.

La idea central del método BET (Brunauer y col., 1938) es: conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas es posible estimar el área del sólido utilizando la fórmula:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \dots\dots\dots \text{(Ecuaciones 12 y 13)}$$

Dónde: P es la presión, P₀ es Presion de saturación, n es la cant de gas adsorbido a P, n_m es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa, E₁ y E_L son las Entalpias de de adsorción para la primera monocapa y las siguientes respectivamente, R constante de gases, T temperatura de analisis

La fisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisorbida puede adsorberse otra. La ΔHads para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre

adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación.

III. 4. 1. 4.- Ciclos de histéresis

La histéresis se define como la tendencia de un material a conservar una de sus propiedades, en ausencia del estímulo que la ha generado, la histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos.

Tipos de ciclos de histéresis:

- Tipo A. Característica de capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos, y de capilares con forma de bote de tinta.

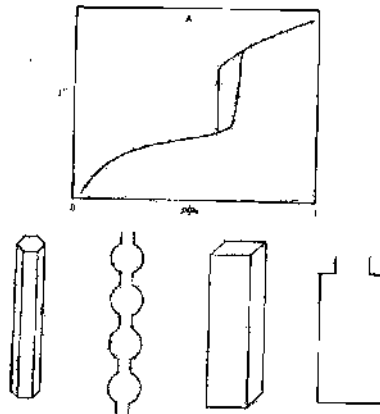


Figura 17.- Histéresis tipo A.

- Tipo B. Característica de poros formados por dos láminas paralelas. Este tipo de histéresis ocurre en el grafito e hidróxidos de aluminio.

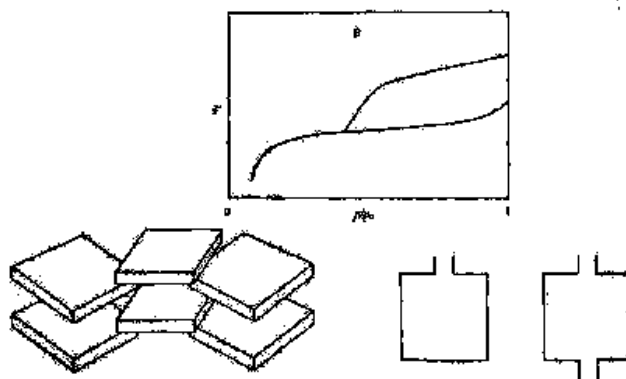


Figura 18.- Histéresis tipo B.

- Tipo C. Característica de materiales con poros esferoideales todos con un radio de la cavidad circular pero con entradas de varios tamaños.

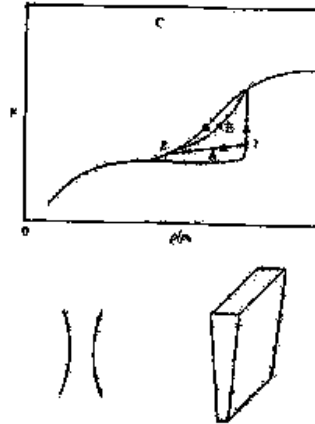


Figura 19.- Histéresis tipo C.

Tipo D. Ocurre para poros en forma de bote de tinta con cuerpos grandes y radios efectivos variables y cuellos pequeños y estrechos.

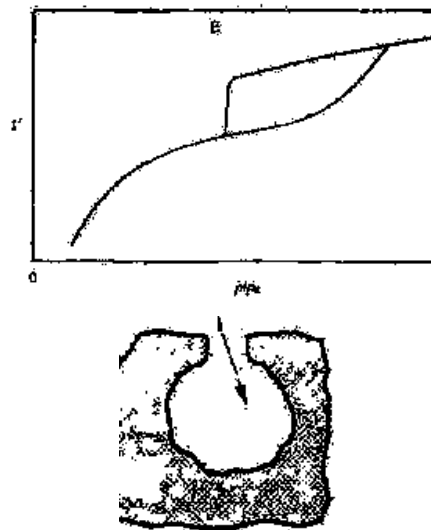


Figura 20.- Histéresis tipo D.

III. 4. 2.- Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor tipo batch Parr 4848 (Figura 21), con las siguientes condiciones: temperatura de 320°C (593 K), presión de 800 psi (55.1 bar), agitación constante de 700 rpm, durante 210 minutos. Cada reacción requirió de 500 ppm de Azufre; aproximadamente 0.226g de DBT, 100ml de Hexadecano y 0.255g de cada catalizador.



Figura 21.- Reactor Parr 4848

III. 4. 3.- Cromatografía de gases [7,64]

Mientras transcurría la reacción, se tomaron muestras a los tiempos 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 y 210 minutos (Figura 22a). Estas muestras fueron analizadas en un Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A GC System (Figura 22b) que cuenta con una capilar HP5 de 30m de longitud y diámetro interno de 0.32mm, equipado con un detector tipo SCD Agilent 355.

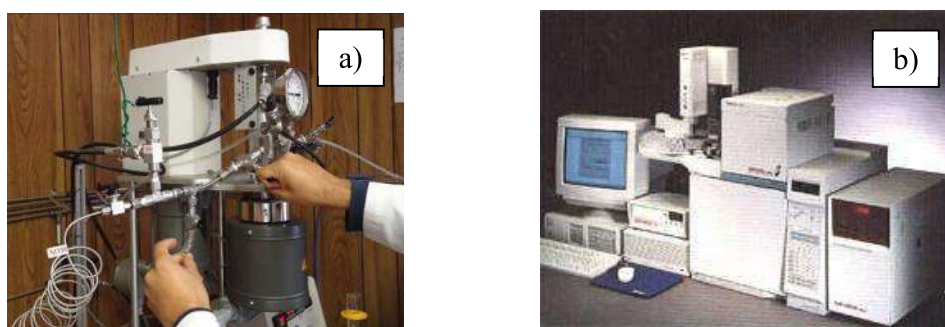


Figura 22.- a) Toma de muestras del reactor Parr 4848, b) Cromatógrafo de gases

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

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

- Una Fase estacionaria.
- Una Fase móvil.

En Cromatografía de gases, la fase móvil es un gas, el cual se hace pasar a través de una fase estacionaria.

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

Una de las características fundamentales en las cromatografías es que los componentes de la mezcla que queremos separar, identificar y cuantificar, se separan cuando sus velocidades de migración son distintas.

El análisis cualitativo está basado en la medida de parámetros cromatográficos (tiempos y volúmenes de retención) mientras que el análisis cuantitativo está basado en la medida de alturas o áreas de picos cromatográficos que se relacionan con la concentración. La columna cromatográfica y la forma con la que se diseña, constituye el corazón de la separación. El detector, situado al final de la columna es el que garantiza la respuesta de los componentes que se separan.

En todas las separaciones cromatográficas la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas o un líquido. La fase móvil puede pasarse a través de una fase estacionaria, con la que es inmisible y que se fija a una columna o a una superficie sólida. Las dos fases se eligen de forma, que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria.

Aquellos componentes que son fuertemente retenidos, por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente. Estos resultados se recogen en forma de gráficos llamados cromatogramas.

III. 4. 3. 1.- Detectores

La función básica de un detector es que debe producir respuestas muy rápidas a pequeñas concentraciones de soluto.

Los detectores más generalizados son:

- **Detector de conductividad térmica (TCD):** Es totalmente universal y muy sencillo, aunque no es muy sensible. Se emplea básicamente en el análisis de gases. Su baja sensibilidad impide usarlo con columnas capilares. Los gases que salen de la columna entran en un compartimiento en el que se encuentra un filamento caliente, cuya temperatura depende de la capacidad del gas que le rodea en disipar calor, esto es, su conductividad térmica. En el momento en que se eluye de la columna un compuesto con diferente conductividad térmica que el gas portador, la temperatura del filamento varía, y por tanto su resistencia eléctrica, lo que es registrado en forma de aumento o disminución de la corriente.
- **Detector de ionización a la llama (FID):** Es como detector, el más usado. Esto se debe porque es prácticamente universal para los compuestos orgánicos, donde es bastante sensible y tiene un comportamiento excelente. Los gases que efluyen de la columna son introducidos en una llama formada por H₂ y aire cuya conductividad eléctrica está permanentemente registrada. En el momento en que un compuesto de carbono se eluye de la columna, se quema y durante la reacción de combustión se generan electrones y otras especies cargadas que alteran la conductividad eléctrica de la llama.
- **Detector de captura de electrones (ECD):** Este detector es selectivo para las moléculas que contienen átomos electronegativos, como peróxidos o halógenos e insensible a compuestos como aminas, alcoholes, o hidrocarburos. Por lo que se emplea en el análisis de pesticidas halogenados. Se trata de un detector tremendamente sensible y en algunos casos hasta inestable. El efluente de la columna se hace circular entre un pequeño núcleo de un metal radiactivo que emite electrones (partículas), y un electrodo cargado positivamente que los recibe. En el momento en que de la columna eluye una especie de átomos electronegativos, capaces de capturar a dichos electrones, se detecta una disminución de la corriente del electrodo.
- **Detector Termoiónico (TID):** Se trata de un detector selectivo de los compuestos orgánicos que contienen fósforo y nitrógeno. En comparación con un FID, el TID es 500 veces más selectivo para los compuestos continentales de fósforo y 50 veces más con los compuestos continentales de nitrógeno. Un detector termoiónico tiene una configuración similar al detector de llama. El efluente de la columna se mezcla con hidrógeno, pasa a través de la llama y se quema. El gas caliente fluye alrededor de una bola de silicato de rubidio calentada eléctricamente, la cual se mantiene a unos 180°C con respecto al colector. La bola caliente forma un plasma que alcanza una temperatura de 600 a 800 °C. Esto provoca que se produzcan una gran cantidad de iones a partir de las moléculas que contienen fósforo o nitrógeno, lo que resulta en una gran corriente de iones, la cual se utiliza para la determinación de compuestos que contienen esos dos elementos.

- **Detector de Quimioluminiscencia de Azufre (SCD):** La quimioluminiscencia se define como la emisión de radiación electromagnética (normalmente en la región del visible o del infrarrojo cercano) producida por una reacción química. Como la intensidad de emisión es función de la concentración de las especies químicas implicadas en la reacción quimioluminiscencia, las medidas de la intensidad de emisión pueden emplearse con fines analíticos. En quimioluminiscencia, la emisión de luz es causada por los productos de una reacción específica química, se basa en la reacción entre ciertos compuestos azufrados y el ozono. La intensidad de fluorescencia resultante es proporcional a la concentración de azufre. Este detector ha demostrado ser especialmente útil en la detección de contaminantes como los mercaptanos. En el detector de quimioluminiscencia del azufre el eluyente se mezcla con hidrógeno y aire y se produce la combustión como en el detector de ionización de llama. Los gases así obtenidos se mezclan con el ozono, y se mide la intensidad de emisión resultante.

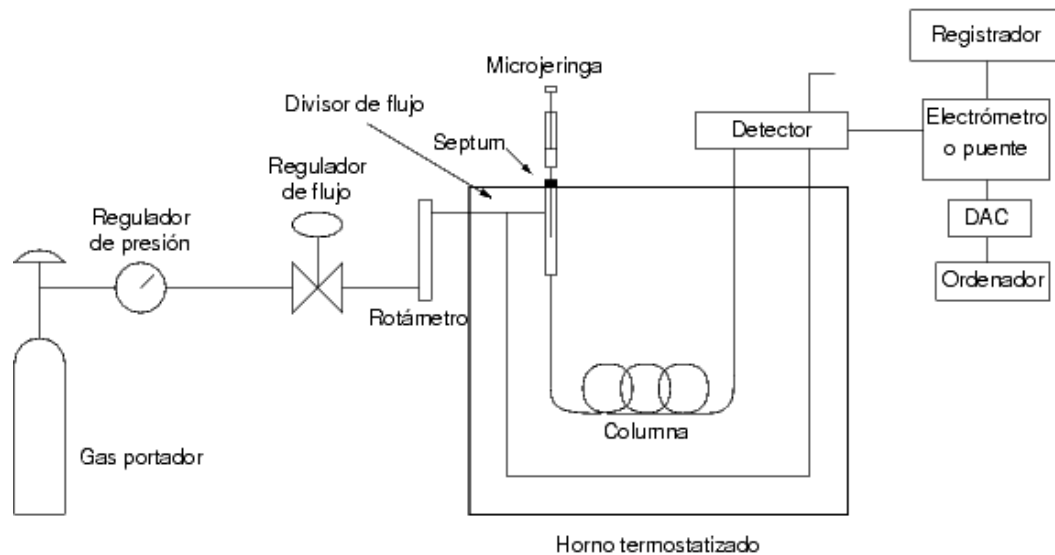


Figura 23.- Diagrama general de un cromatógrafo de gases

III. 4. 4.- Difracción de rayos X (XRD) [64]

Este análisis se realizó en un equipo Philips X'Pert (Figura 24), equipado con un tubo de ánodo de Cobre.

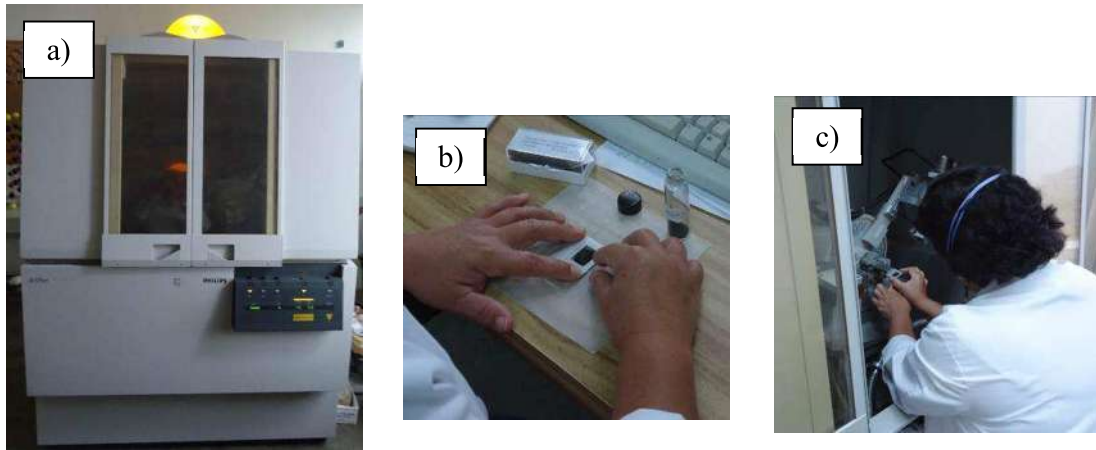


Figura 24.- a) Difractómetro de polvos Philips X'Pert, b) Preparación y c) Colocación de muestras en el equipo.

Los rayos X para la difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 y 0.25 nm (0.5 y 2.5 Å). Para producir rayos X para propósitos de difracción es necesario un voltaje de uno 35 KV y se suministra entre un cátodo y un metal anódico ambos mantenidos en vacío. Cuando el filamento del cátodo se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacío por la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, por consiguiente ganando energía cinética. Cuando los electrones golpean la lámina de metal se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (cerca del 98%) se convierte en calor, por tanto, la muestra tiene que enfriarse externamente.

Como sabemos los electrones externos de un átomo son los que producen los espectros ópticos de los elementos, basta con pequeñas cantidades de energía relativamente pequeñas para producir estados excitados, y a su vuelta al estado normal se emiten longitudes de onda en (ó cerca de la región visible). Los electrones más cerca del núcleo requieren mayor energía para ser separados, por lo tanto cuando el átomo llega a su estado normal los electrones internos generan desplazamiento y se da lugar a la emisión de rayos X.

Los electrones al chocar con los átomos del ánodo, desplazarán uno de los electrones internos, por ejemplo, uno de los electrones de la capa K, esto deja un vacío en la capa K, que es ocupado inmediatamente por un electrón cualquiera de la capa L, M ó N. El reajuste de los electrones va acompañado de una disminución de energía del átomo, emitiéndose un fotón de Rayos X con una energía exactamente igual a dicha disminución.

Las longitudes de onda de algunos rayos X son más o menos iguales a la distancia entre planos de átomos de sólidos cristalinos. Cuando una radiación electromagnética incide sobre una superficie provista de un gran número de elementos espaciados regularmente a intervalos

aproximadamente iguales a la longitud de onda de la radiación, se produce el fenómeno de difracción, consistente en la separación del rayo incidente en una serie de haces que se dispersan en todas direcciones. El dispositivo que produce éste fenómeno se llama rejilla de difracción.

Este espaciado es del orden de Å, que es la misma magnitud de la longitud de onda de los rayos X, éstos últimos pueden ser difractados por el sólido que actúa como rejilla de difracción. Los elementos de la rejilla son las partículas constituyentes del sólido y más precisamente sus electrones, que al recibir la radiación la re-emiten haciendo las veces de nuevas fuentes de radiación.

III. 4. 4. 1.- Ley de Bragg

La ley de Bragg establece: $n \lambda = 2 d \sin \theta$ (Ecuación 14)

Dónde:

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X.
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

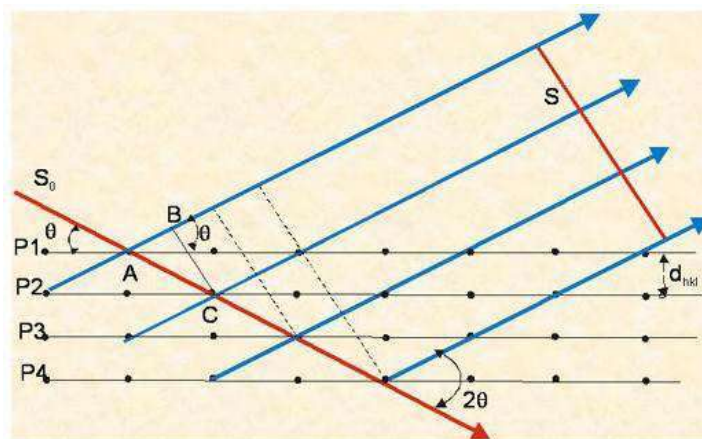


Figura 25.- Efecto de difracción de rayos x sobre un grupo de planos.

Para una longitud de onda de los rayos x determinada (λ), indica en qué ángulo (θ) se producirá difracción si existe una familia de planos cristalográficos separados por una distancia (d) adecuada.

III. 4. 5.- Análisis por microscopia electrónica [37]

III. 4. 5. 1.- Comparación entre microscopios de luz y electrónico

Los microscopios de luz y electrónico son esencialmente, idénticos. Tanto uno como otro nos permiten amplificar aquellos objetos que son indistinguibles a nuestro ojo. La diferencia fundamental entre los dos es la fuente de iluminación.

Mientras el microscopio de luz utiliza un haz de luz en el rango de las longitudes de onda del visible, el microscopio electrónico emplea un haz de electrones de muy corta longitud de onda que permite obtener una mayor resolución.

Una tabla comparativa, entre ambos microscopios se muestra a continuación. Cabe destacar que la misma, involucra características generales de los microscopios electrónicos y no considera las diferencias particulares entre TEM y SEM.

Tabla 1.- Comparación entre el microscopio electrónico y de luz.

	Microscopio de Luz	Microscopio Electrónico
<i>Iluminación</i>	Haz de Luz	Haz de Electrones
<i>Longitud de Onda</i>	2000 - 7500 Å	0.037 - 0.086 Å
<i>Lentes</i>	Vidrio	Electromagnéticas
<i>Medio</i>	Atmosfera	Vacío
<i>Resolución</i>	2000 Å	3 Å
<i>Magnificación</i>	10 - 2000 X	100 - 450000 X
<i>Focalización</i>	Mecánica	Eléctrica
<i>Contraste</i>	Absorción - Reflexión	Dispersión

III. 4. 5. 2.- Naturaleza de las ondas de electrones

De Broglie mostró que una partícula moviéndose a una velocidad cercana a la de la luz tenía una forma de radiación asociada con ella. Esta relación está expresada por:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \dots\dots\dots \text{(Ecuación 15)}$$

Donde λ es la longitud de onda, h la constante de Plank, m la masa de la partícula y V su velocidad.

Si la partícula es un electrón y su velocidad 1/3 de la velocidad de la luz, $\lambda = 0.05 \text{ Å}$ que es 100.000 veces más corta que la luz verde. Por lo tanto, la resolución de un microscopio que emplee este tipo de radiación será mucho mejor que la de un microscopio de luz.

Las ondas de electrones no deben confundirse con radiación electromagnética, como la que se produce cuando un haz electrónico interactúa con la materia, pierde energía y produce una radiación cuya longitud de onda pertenece al espectro electromagnético.

III. 4. 5. 3.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Este análisis se realizó en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM 2010 (Figura 27).

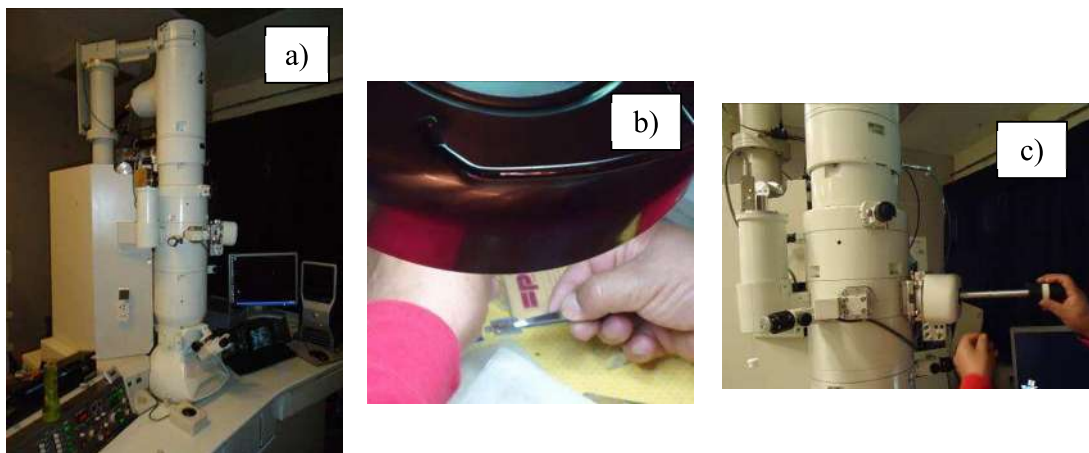


Figura 26.- a) TEM, b) Acomodo de muestra, c) Colocación de muestra en el equipo

III. 4. 5. 3. 1.- Descripción del instrumento

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes:

1. Cañón de electrones.
2. Sistema de lentes.
3. Pantalla fluorescente.

Estos componentes están ensamblados en una columna vertical (Figura 28) la cual se encuentra en alto vacío.



Figura 27.- Esquema general de un microscopio electrónico

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna.

Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

El filamento es calentado por el paso de corriente (alrededor de 2800°K). Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

El sistema de lentes está formado por lentes condensadores objetivo, intermedio y proyector. Las lentes condensadoras en los microscopios más modernos son dos. La primera, proyecta la imagen en el punto de entrecruzamiento de magnificado, mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra, limita al haz que incide sobre la muestra.

La lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será

magnificado y transmitido al resto del sistema óptico, por lo tanto, de ella dependen en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones.

Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.

La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible.

Mediante el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar la ultraestructura de un material orgánico o inorgánico.

Para esto, existen diferentes formas de operación que posibilitan el estudio de una característica en particular. Entre las aplicaciones del TEM para el estudio de materiales no - biológicos y biológicos podemos nombrar:

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

III. 4. 5. 4.- Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Este análisis fue realizado en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 5300.

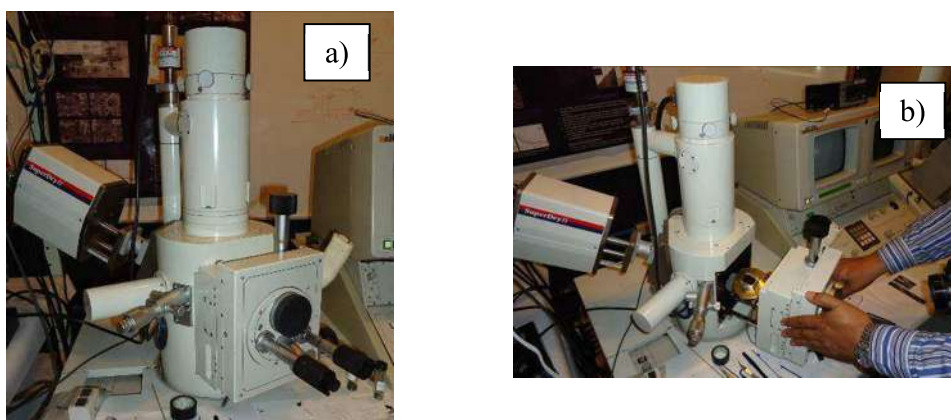


Figura 28.- a) SEM, b) Colocación de muestras en el equipo

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es similar al microscopio electrónico de transmisión. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, sistema de vacío.

La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el TEM permite el estudio de la ultraestructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y la convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT).

El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT.

Mediante el SEM se estudian:

- Morfología superficial de minerales, catalizadores, etc.
- Electrodepósitos.
- Adherencia fibra-matriz en polímeros.
- Cambios morfológicos de materiales sometidos a tratamientos químicos.
- Formas de cristalización de minerales.
- Control de calidad de catalizadores industriales.
- Morfología superficial interna de partículas poliméricas.
- Morfología de tejidos u órganos animales y vegetales.

III. 4. 6.- Análisis termogravimétrico (TGA), con oxidación a temperatura programada (TPO) [64]

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

Las condiciones del análisis mediante TPO fueron de 10°C/min hasta alcanzar los 1100°C, en atmósfera de Oxígeno.



Figura 29.- Equipo para TGA-TPO, TA Instruments SDT Q₆₀₀

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

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

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

III. 4. 7.- Análisis de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH₃) [64]

La acidez de los soportes fue determinada mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH₃) llevada a cabo en un equipo Micromeritics TPR/TPD 2900 (Figura 31) con detector de conductividad térmica (TCD). Las muestras (0.050 g) fueron desgasificadas en un flujo de He (99.996%) a 250 °C durante 1 h. Posteriormente, la muestra fue enfriada hasta una temperatura de 100 °C y se saturó con una corriente de NH₃ (5% NH₃/He) con flujo de 50 ml/min por 1 h, seguido de flujo de He durante 15 minutos.

La desorción se llevó a cabo calentando las muestras hasta 1100 °C con una velocidad de calentamiento de 15 °C/min. Para determinar la acidez total de los soportes en base a su perfil de desorción de NH₃, el área bajo la curva fue integrada. La acidez débil, media y fuerte fue definida como el área bajo la curva de los picos en los intervalos de temperatura de 100-250 °C, 250-400 °C y 400-600 °C, respectivamente.



Figura 30.- Equipo de TPD-NH₃

TPD determina el número, tipo y fuerza de los sitios activos disponibles sobre la superficie de un catalizador midiendo la cantidad de gas desorbido a varias temperaturas.

Debido a sus características como molécula (base fuerte y tamaño pequeño), el amoníaco es capaz de interactuar con todo tipo de sitios ácidos existentes en la superficie del sólido (fuertes y débiles) y aún con aquellos de alto impedimento estérico. La interacción del amoníaco con la superficie catalítica es un parámetro clave para la comprensión de la acidez desarrollada por los materiales. La temperatura a la cual desorbe el amoníaco a partir de una superficie es indicativo de la fuerza del enlace adsorbato-adsorbente; entre mayor sea la temperatura de desorción, mayor es la fuerza del enlace entre el sitio ácido y la molécula básica.

Se realiza una serie de inyecciones de una cantidad conocida del gas reactivo en la corriente de gas inerte que pasa a través del lecho del catalizador. Corriente abajo del reactor está el Detector que determina la cantidad de gas reactivo removido de cada inyección.

Se sabe que se llegó a la saturación de la superficie cuando el Detector indica que la cantidad total de inyecciones subsiguientes pasan a través de la muestra sin ninguna pérdida. La suma de las cantidades inyectadas menos la cantidad de gas que pasó sin adsorberse será la cantidad adsorbida.

El gas inyectado sólo se adsorbe sobre la superficie activa y no sobre el soporte.

IV.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV. 1.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las Figuras 32 (a-d) se presentan las micrografías de los catalizadores de Ni/Mo soportados en HMS pura y modificada con aluminio. En todos los casos se observa la presencia de partículas de forma irregular con ligeros cambios en su morfología por efecto de la incorporación del aluminio. El rango de tamaño de estas partículas varía dependiendo de la muestra. Se pueden observar partículas más pequeñas (4-11 μm) para el catalizador soportado en HMS pura y con un tamaño mayor (6-35 μm) para el catalizador soportado en HMS (Si/Al =60). Por otro lado, todas las muestras presentan aglomerados de partículas de diferente tamaño y morfología.

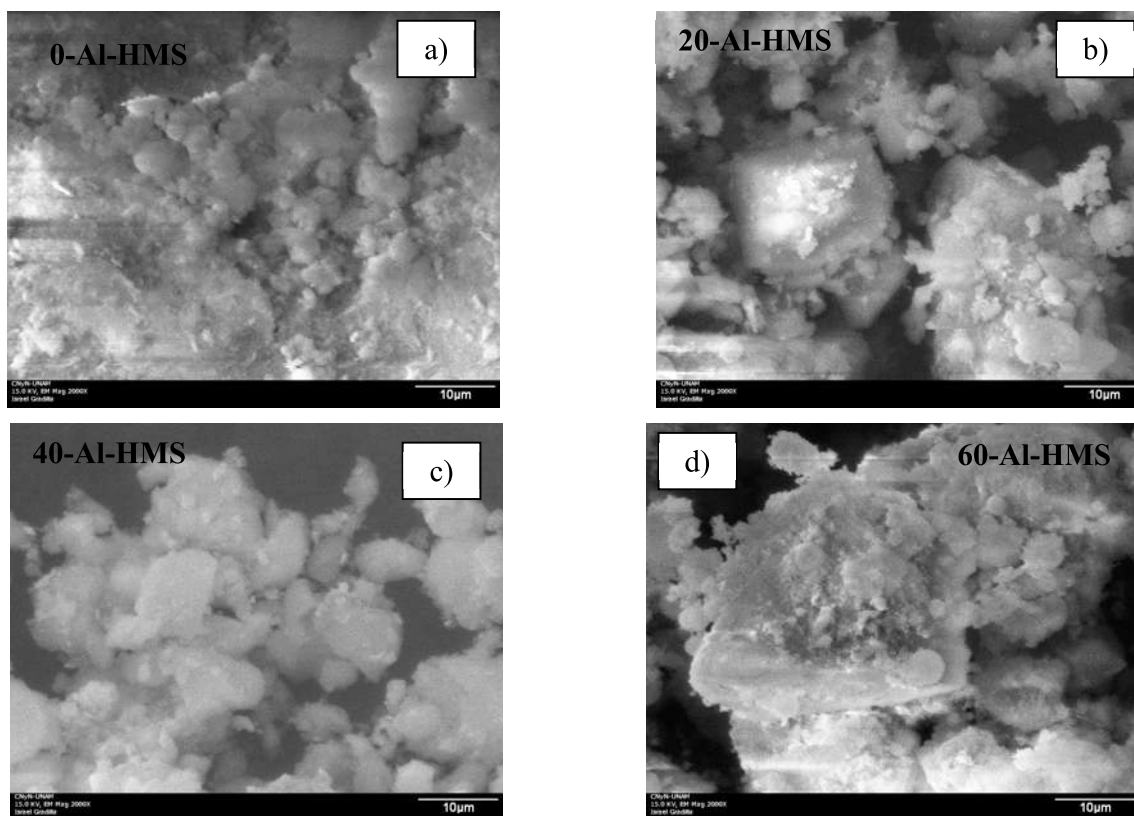


Figura 31.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los catalizadores de Ni/Mo soportados en a) HMS, b) 20-Al-HMS, c) 40-Al-HMS y d) 60-Al-HMS.

Tabla 2.- Tamaño de las partículas amorfas en los resultados de SEM.

CATALIZADOR	Longitud de Partículas (μm)				
0-Al-HMS	10.2	16.1	4.9	4.2	6.8
20-Al-HMS	19.7	18.6	24.1	8.0	11.2
40-Al-HMS	9.8	11.7	7.7	9.3	6.1
60-Al-HMS	34.3	30.6	22.6	7.1	5.9

IV. 2.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Puesto que los sulfuros de metales de transición son las fases activas para la reacción de HDS, los catalizadores sulfurados fueron estudiados por TEM. Respecto a la morfología del soporte, en las imágenes de TEM, se pueden distinguir algunas áreas distorsionadas, colapsadas y poros. Es bien sabido que las fases de MoS_2 adoptan una estructura en forma de capas con átomos de Mo situados en coordinación prismática trigonal. Todos los catalizadores muestran las franjas típicas de cristales de MoS_2 . La localización de las láminas de MoS_2 en los soportes HMS/Al-HMS se muestra en las figuras 33 a 35. En general, se muestran una mayor densidad de apilamiento de MoS_2 en los catalizadores soportados en HMS (Si/Al = 20 y 60) que sus contrapartes soportados en HMS (Si/Al = 40) y pura. Una mayor densidad de MoS_2 en los catalizadores podría afectar la actividad catalítica en la HDS de DBT. La distribución de la longitud del apilamiento y número de franjas se muestra en la Tabla 2, respectivamente. Los datos mostraron partículas más grandes que se forman en el catalizador soportado en HMS (Figura 37), finalmente, la distancia interplanar fue un poco mayor que la de la fase pura de MoS_2 (0.62-0.66 nm vs. 0.618 nm).

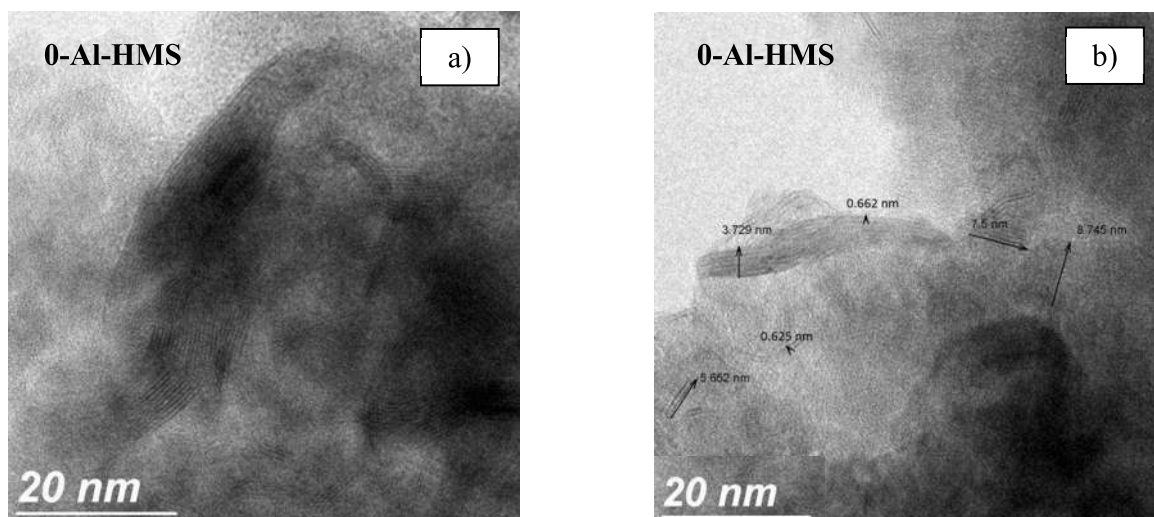


Figura 32.- Micrografías del catalizador 0-Al-HMS, a) Imagen de TEM, b) Imagen donde se muestran las distancias interplanares y tamaño de cristal

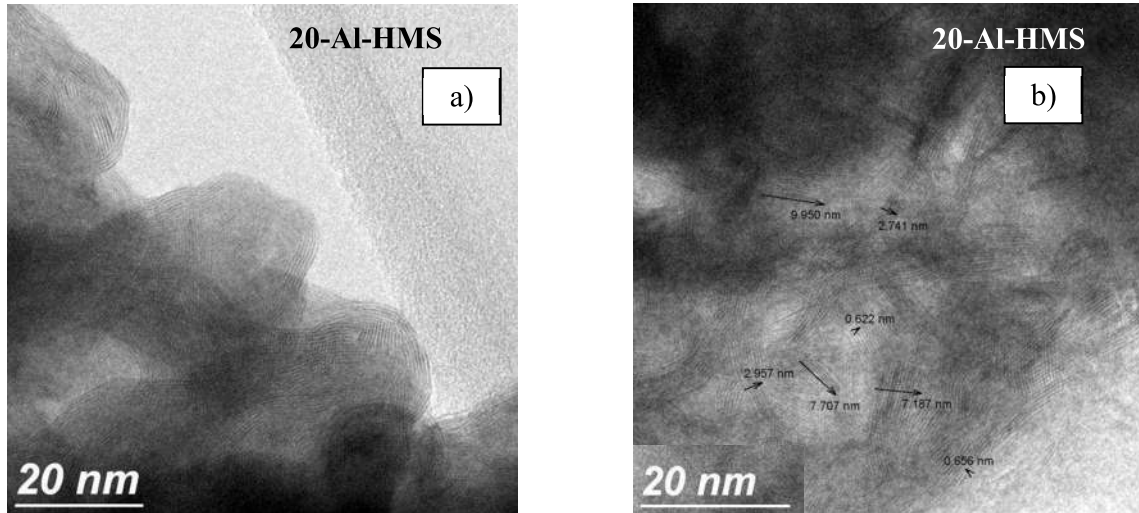


Figura 33.- Micrografías del catalizador 20-Al-HMS, a) Imagen de TEM, b) Imagen donde se muestran las distancias interplanares y tamaño de cristal

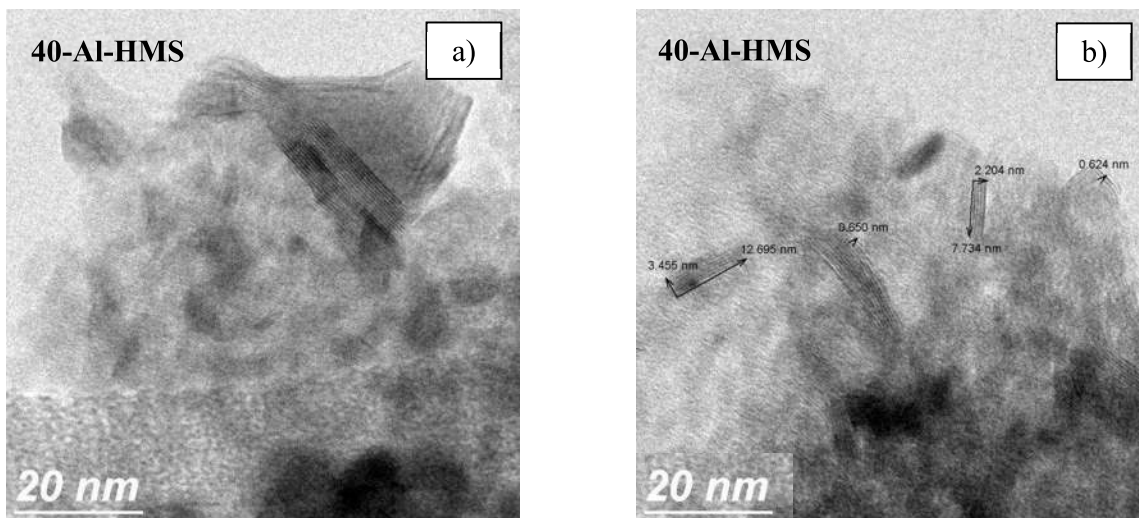


Figura 34.- Micrografías del catalizador 40-Al-HMS, a) Imagen de TEM, b) Imagen donde se muestran las distancias interplanares y tamaño de cristal

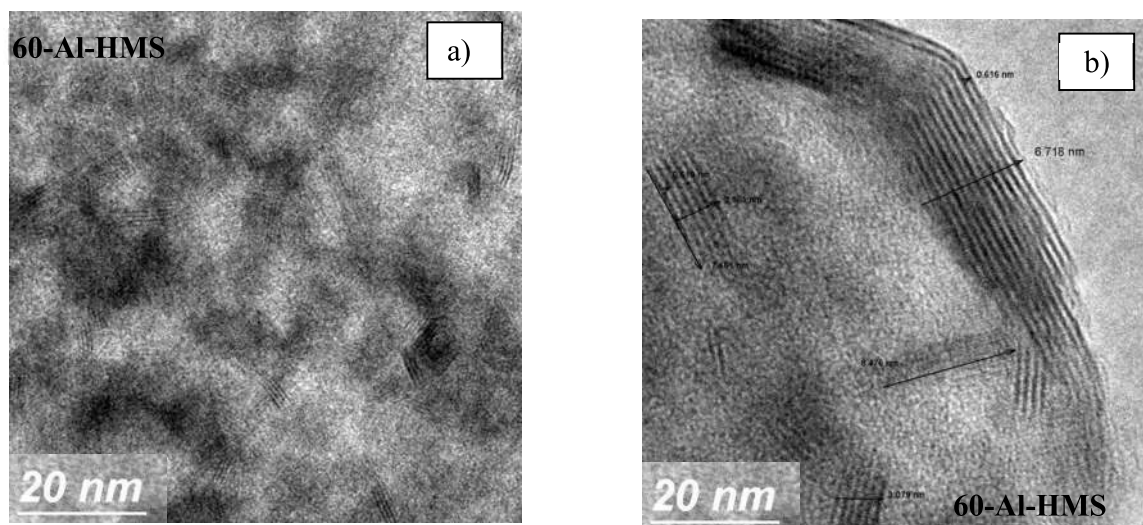


Figura 35.- Micrografías del catalizador 60-Al-HMS, a) Imagen de TEM, b) Imagen donde se muestran las distancias interplanares y tamaño de cristal

Tabla 3.- Resumen del tamaño de los cristales de MoS_2 , en los diferentes catalizadores

CATALIZADOR	Longitud de Planos (nm)					
	0-Al-HMS	Longitud de Capas	6.1	9.7	4.4	9.3
Altura de Apilamiento		11.7	11.5	2.1	10.0	2.2
20-Al-HMS	Longitud de Capas	8.3	14.9	7.3	13.1	12.4
	Altura de Apilamiento	4.9	5.2	3.6	9.3	4.1
40-Al-HMS	Longitud de Capas	11.0	8.9	12.0	8.8	22.6
	Altura de Apilamiento	7.8	2.6	1.8	2.2	9.9
60-Al-HMS	Longitud de Capas	9.5	6.5	8.1	8.9	9.8
	Altura de Apilamiento	1.9	1.1	2.8	3.2	1.9

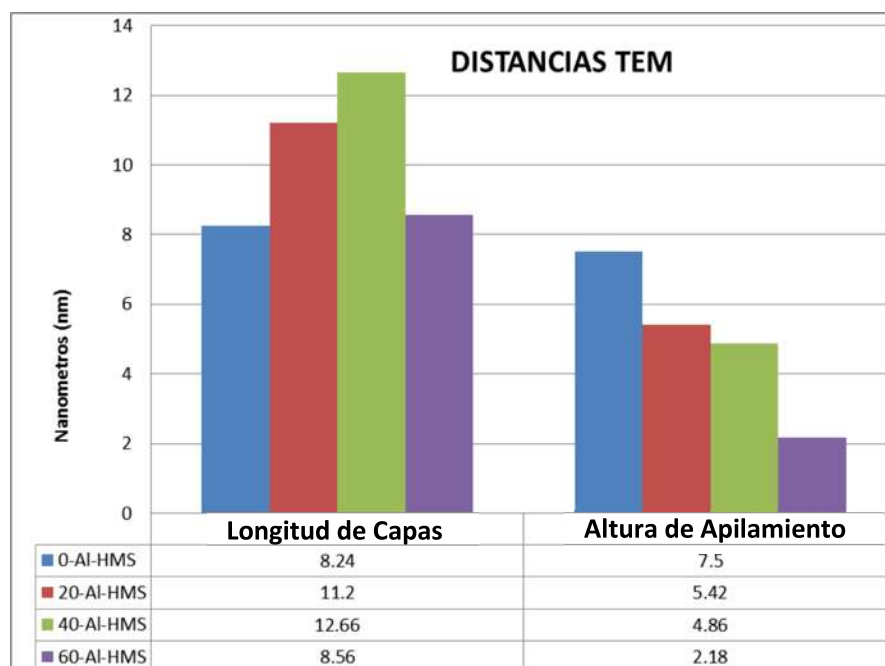


Figura 36.- Promedio del tamaño de cristales en el análisis TEM

IV. 3.- Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD de NH₃)

El efecto de la modificación con aluminio del soporte (Si/Al = 20, 40, 60) sobre la acidez de fue determinado por TPD de NH₃. La figura 38, compara los perfiles de TPD de NH₃ de los soportes. La fuerza de los sitios ácidos puede determinarse por medio de la temperatura a la cual la molécula de amoníaco se desorbe. Basados en la temperatura de desorción, los sitios ácidos fueron clasificados como: débiles (100-250°C), medios (250-450 °C) o fuertes (T > 450 °C).

Todos los catalizadores muestran sitios ácidos débiles, medios y fuertes. Los primeros dos picos se atribuyen a sitios ácidos de Brønsted débiles (T_{max} ≈ 200 °C) y moderados (T_{max} ≈ 300 °C), respectivamente. La concentración de sitios ácidos expresada como mmol de NH₃ desorbido por gramo de soporte los cuales se reportan en la tabla 3. Como se observa en esta tabla, la acidez total muestra la siguiente tendencia: NiMo/20-Al-HMS > NiMo/60-Al-HMS > NiMo/HMS > NiMo/40-Al-HMS. Respecto a los sitios ácidos medios la tendencia en acidez fue la siguiente: NiMo/60-Al-HMS > NiMo/20-Al-HMS > NiMo/40-Al-HMS > NiMo/HMS. Este tipo de sitios ácidos podría estar relacionado con la actividad catalítica mostrada por el sistema investigado en este trabajo.

Lo anterior puesto que se observa una tendencia similar en el caso de la velocidad global en la reacción de HDS de DBT.

Se esperaría que al aumentar la relación de aluminio en la estructura HMS, la acidez aumentara, sin embargo, aparentemente no hay una tendencia de los sitios ácidos con relación Si/Al de cada material, esto se puede deber a la modificación de la estructura del soporte

cuando es impregnada con la fase activa, es importante mencionar que la fase activa tiene una dispersión irregular sobre la superficie del soporte como se muestra en las micrografías de TEM, esto hace que también el sulfuro de molibdeno modifique la acidez total dependiendo de la disposición y apilamiento de las capas de MoS₂.

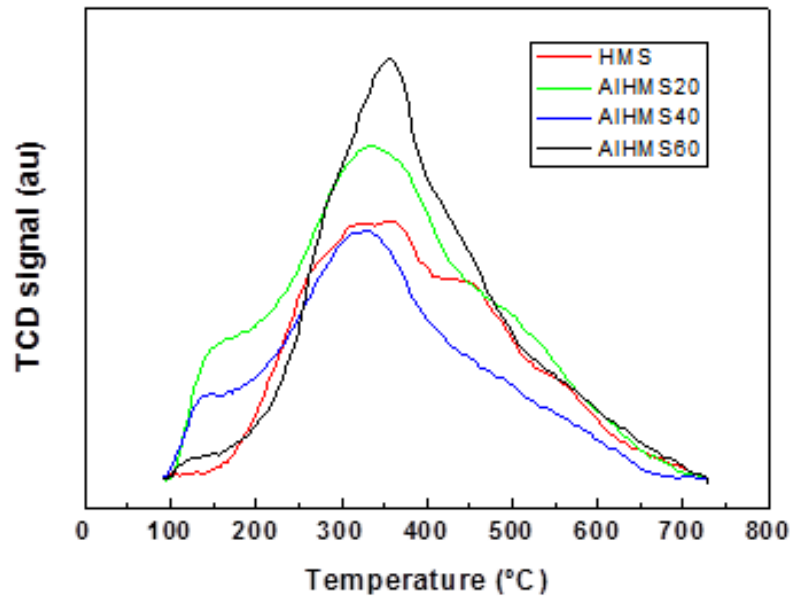


Figura 37.- Gráfica de los resultados de acidez del análisis por TPD de NH₃

Tabla 4.- Cantidad de sitios ácidos en el análisis de TPD de NH₃

Catalizador	Cantidad de Sitios Ácidos (mmol NH ₃ /g)			
	Débiles	Medios	Fuertes	Total
HMS	1,2	1,1	1,0	3,3
Al-HMS 20	0,3	3,4	0,7	4,4
Al-HMS 40	0,3	1,8	0,8	2,9
Al-HMS 60	0,00	3,5	0,5	4,0

IV. 4.- Difracción de Rayos X (XRD)

En la figura 38 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores soportados en HMS pura y modificada con aluminio. En estos patrones se observan los planos típicos (002), (100), (103), (105) y (110) con señales en 14° , 33° , 40° , 50° y 58° 2θ respectivamente, correspondientes a estructuras pobremente cristalinas de $2H-MoS_2$ (JCPDS-ICDD 8-237). Al incorporar aluminio en el soporte, se observa modificación en la intensidad del pico (002), es decir, al aumentar la relación (Si/Al) en la estructura de HMS, la intensidad de los planos (002) aumentan, el cual se relaciona con un mayor apilamiento de las capas de MoS_2 en la dirección el eje "c", además se observa la presencia de una banda amplia aproximadamente en $2\theta = 24^\circ$ característica de la sílice amorfa (SiO_2). No se observa claramente la presencia de especies de níquel. La baja intensidad de estos picos indica que las especies soportadas podrían estar bien dispersas en la superficie de los soportes.

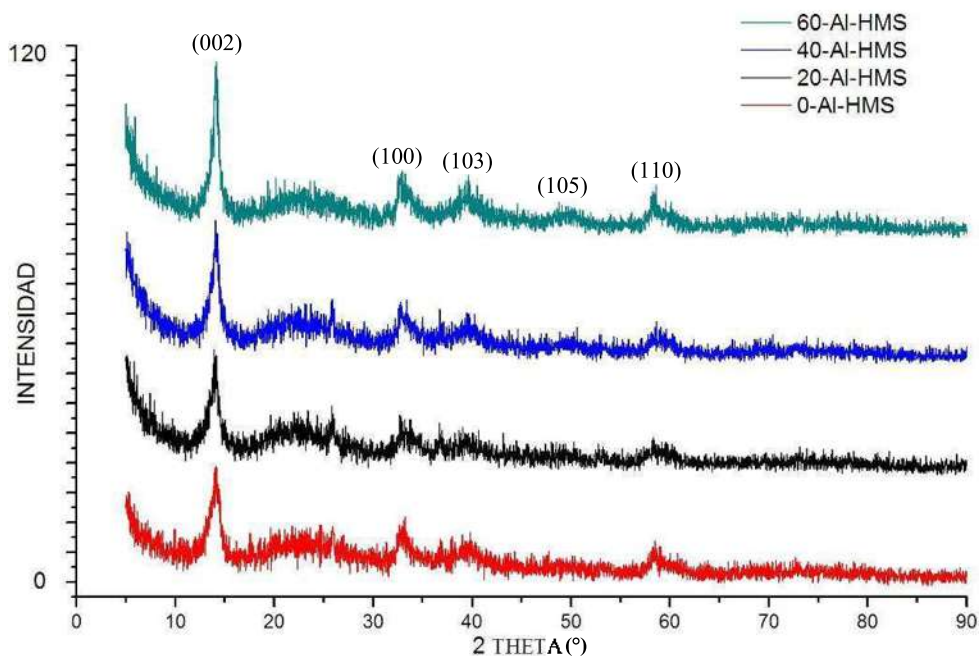


Figura 38.- Difractograma de rayos X de los catalizadores Ni/Mo (HMS/Al-HMS)

IV. 5.- Área superficial específica

Los catalizadores presentan isothermas tipo IV características de materiales mesoporosos (Figura 39). Independientemente del contenido de aluminio en el soporte las muestras presentan isothermas en las cuales se observa un paso de desorción a presión relativa de aproximadamente 0.4 relacionado con poros tipo cuello de botella. Para el caso de la muestra soportada en HMS pura, se puede ver la presencia de un paso adicional a presión relativa de aproximadamente 0.9, el cual podría atribuirse a la presencia de macroporos a mesoporosidad textural entre las partículas, la cual tiene lugar cuando los tamaños de partículas son muy pequeños y forman aglomerados [35].

Las histéresis que los catalizadores presentan son características del tipo H2 (D), indicando la presencia de poros tipo cuello de botella [36]. El área específica y el diámetro de poro para los catalizadores se muestra en la tabla 4.

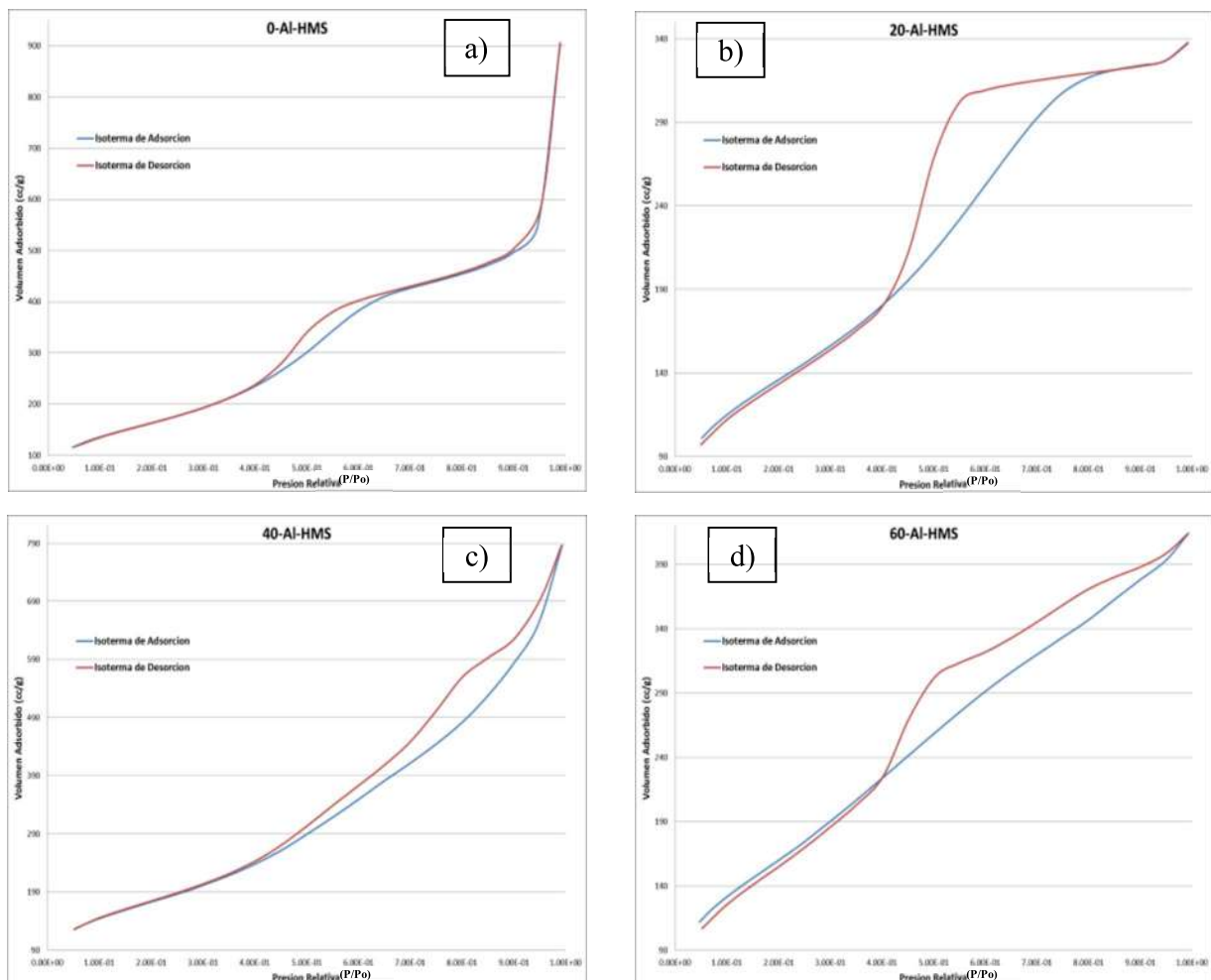


Figura 39.- Isothermas de Adsorción/Desorción de los catalizadores de Ni/Mo soportados en HMS/Al-HMS

Tabla 5.- Resultados del análisis de adsorción de N_2

Catalizador	Área Superficial (m^2/g)	Diámetro de Poro (nm)
0-Al-HMS	603.8	3.5
20-Al-HMS	487.8	3.8
40-Al-HMS	631.8	3.9
60-Al-HMS	598.3	3.4

El área superficial específica presenta el siguiente orden: $40 > 0 > 60 > 20$ (Al-HMS), esto claramente demuestra que la adición de aluminio para modificar el soporte influye en el área específica, esto sugiere que algunos poros de la HMS se ven obstruidos, posiblemente por nano o microcristales de alúmina y fase activa, el diámetro de poro fue prácticamente uniforme para los cuatro catalizadores 3.4-3.9 nm. El diámetro de poro fue calculado mediante el método de Barret–Joyner–Halenda (BJH) aplicado a las isotermas de adsorción.

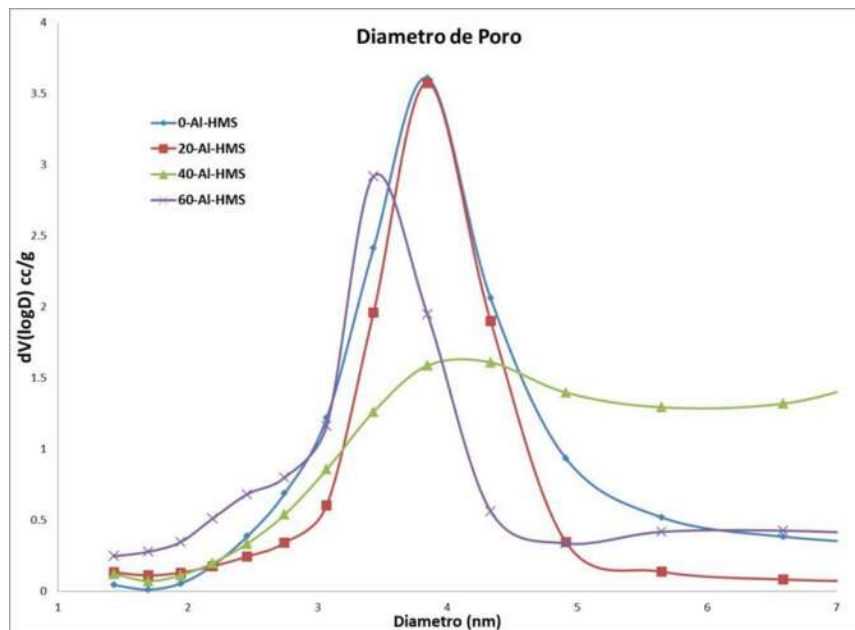


Figura 40.- Gráfica del diámetro de poro de los catalizadores de Ni/Mo soportados en HMS/Al-HMS

IV. 6.- Cuantificación de coque mediante TGA/TPO

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

La pérdida de peso correspondiente al rango de temperatura entre 30-300 °C se atribuye a la desorción de los reactivos/productos adsorbidos en los poros de los catalizadores [8]. La segunda pérdida de peso aproximadamente a 400 °C se puede asignar a la pérdida de átomos de azufre de especies de oxo-sulfuros mientras que la tercera pérdida de peso (500 °C) es característica de la descomposición de especies de sulfuros metálicos y de la oxidación de coque [71].

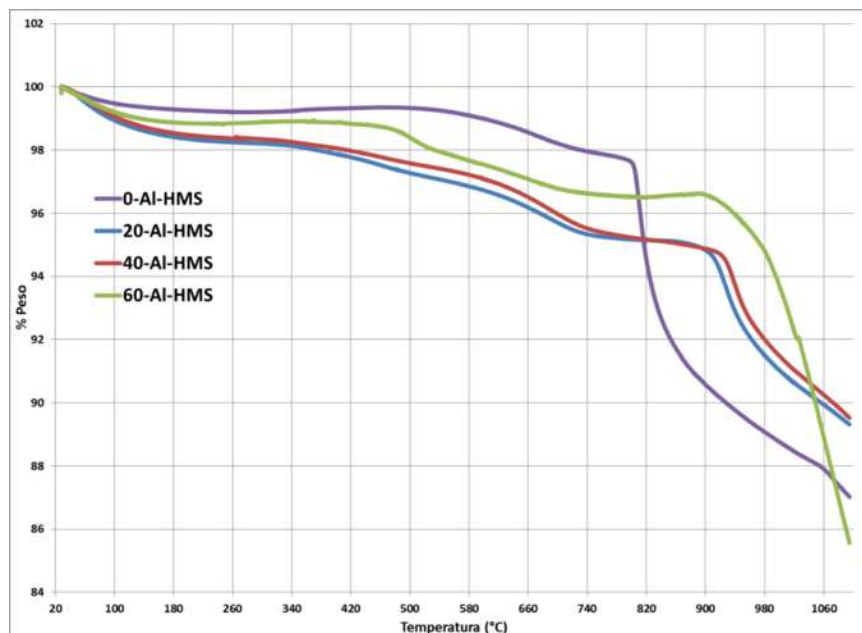


Figura 41.- Termograma de los catalizadores usados en la reacción de HDS de DBT

Se observa la siguiente tendencia respecto a la cantidad de coque presente en los catalizadores: NiMo/HMS > NiMo/60-Al-HMS > NiMo/20-Al-HMS > NiMo/40-Al-HMS. En el caso de los catalizadores soportados en HMS y con una ligera cantidad de aluminio (Si/Al = 60) se cuantificaron las mayores cantidades de coque (12.9 y 14.4 %, respectivamente).

En estudios previos se ha observado que mayor acidez contribuye a un incremento en la formación de coque. Sin embargo, en el presente trabajo no se observa relación directa entre acidez y la cantidad de coque. Dimon y col. (1993) mencionan que el coque sigue un “proceso selectivo de forma”, por tal razón, la diferencia en diámetros de poro podría influir en la deposición de coque. A este respecto, los materiales con un mayor diámetro de poro

(NiMo/Al-HMS, Si/Al = 20 y 40) (3.8 nm) presentan una menor cantidad de coque con respecto a la observada en los catalizadores NiMo/HMS y NiMo/Al-HMS (Si/Al = 60), en los cuales el diámetro de poro es menor (3.4 nm). [9].

Tabla 6.- Porcentaje de peso perdido en el análisis TGA, de los catalizadores usados

PERDIDA DE PESO EN EL ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (%)		
CATALIZADOR	400°C < T < 500°C	T > 500°C
0-Al-HMS	0.6	12.9
20-Al-HMS	2.7	10.6
40-Al-HMS	2.4	10.4
60-Al-HMS	1.6	14.4

IV. 7.- Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

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

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

Se observó la siguiente tendencia respecto a la velocidad global de reacción: NiMo/60-Al-HMS > NiMo/20-Al-HMS > NiMo/40-Al-HMS > NiMo/HMS. Este comportamiento podría estar relacionado con la cantidad de sitios de acidez media presentes en el soporte. Es decir, se observa que la incorporación de pequeñas cantidades de aluminio (Si/Al = 60) al material HMS mejora la actividad catalítica posiblemente porque dispersa de mejor manera las fases activas de MoS₂, evita la migración hacia el soporte de las especies de Ni²⁺ (disminución de interacción promotor-soporte) e incrementa la interacción metal-promotor, además de que se afectó la formación de una mayor cantidad de sitios ácidos. Sorprendentemente, este efecto se observó también en el caso del catalizador soportado en HMS con la mayor cantidad de aluminio (Si/Al = 20).

Es posible que este tipo de materiales se activen de manera “in situ”, es decir a medida que avanza la reacción la actividad se incrementa y mejora la conversión de DBT. Por otro lado, respecto a la selectividad se observó una tendencia hacia la hidrogenación (HID) conforme se

incrementa la relación (Si/Al): NiMo/60-Al-HMS > NiMo/40-Al-HMS > NiMo/20-Al-HMS > NiMo/HMS.

Este comportamiento podría estar relacionado con la estructura de los materiales sintetizados (ver Figura 38); puesto que se observó una tendencia similar en la señal correspondiente a los planos (002) (pico más intenso) de los patrones de difracción de rayos X.

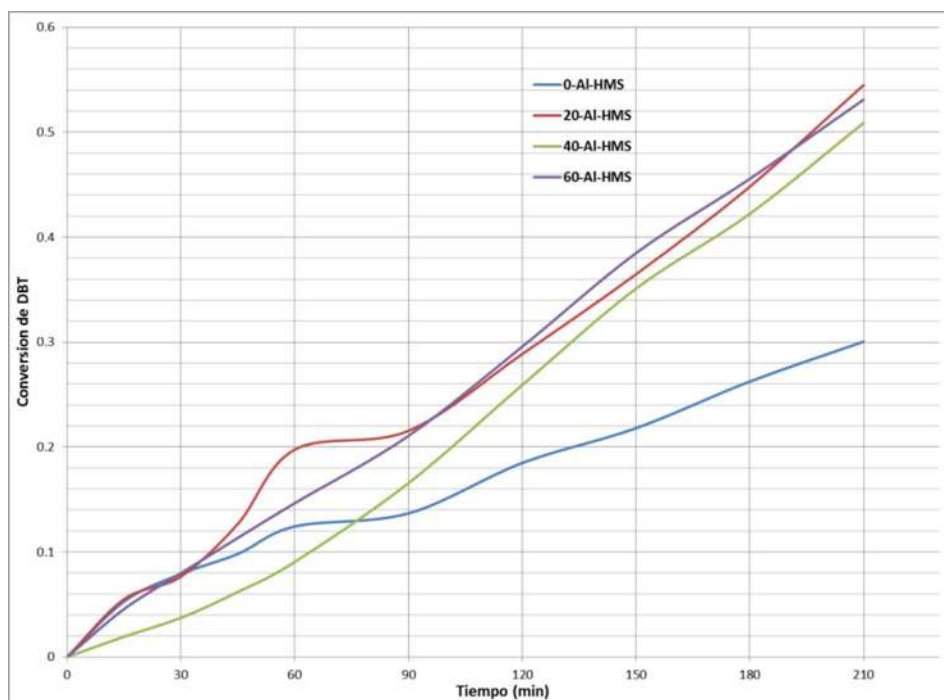


Figura 42.- Gráfica de la conversión total para los diferentes catalizadores utilizados en la reacción de HDS de DBT.

Tabla 7.- Resultados de conversión para los catalizadores utilizados en la HDS de DBT.

Catalizador	Conversión Total	Conversión de Bifenilo	Conversión de CicloHexilBenceno
0-Al-HMS	30%	27%	3%
20-Al-HMS	54%	45%	9%
40-Al-HMS	51%	37%	14%
60-Al-HMS	53%	35%	18%

Tabla 8.- Resultados cinéticos y rutas de reacción en los catalizadores utilizados en la HDS de DBT.

SELECTIVIDAD A 30% DE CONVERSION				VELOCIDAD INICIAL (mol·(Lt·s) ⁻¹)	VELOCIDAD GLOBAL (mol·(Lt·s) ⁻¹)
<i>Catalizador</i>	HID	DSD	HID/DSD		
0-AI-HMS	11%	89%	0.12	63.2E-8	20.1E-8
20-AI-HMS	16%	84%	0.19	59.7E-8	30.9E-8
40-AI-HMS	22%	78%	0.28	25.5E-8	26.1E-8
60-AI-HMS	28%	72%	0.38	48.8E-8	32.9E-8

V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La incorporación de aluminio en el soporte HMS provoca cambios en las propiedades estructurales, texturales y fisicoquímicas de los catalizadores de NiMo sintetizados mediante un método de impregnación.

Respecto a la estructura, se observó la presencia de fases pobremente cristalinas de MoS₂, lo anterior debido al tipo de precursor usado además del método de síntesis. Se observa un efecto del aluminio en el apilamiento de las capas de MoS₂.

Los catalizadores presentan isothermas tipo IV características de materiales mesoporosos con poros tipo cuello de botella y con valores elevados de área superficial específica.

La acidez del soporte se modifica al incorporar el aluminio y se generan diferente tipo de sitios ácidos débiles, medios y fuertes. Sin embargo no se observa una tendencia clara respecto a la acidez. El catalizador con una mayor cantidad de aluminio (Si/Al = 20) presentó mayor acidez que sus contrapartes (Si/Al = 60), (Si/Al = 20) y HMS pura.

En el presente trabajo no se observa relación directa entre acidez y la cantidad de coque, es posible que la deposición de coque sigue un “proceso selectivo de forma”, por tal razón, la diferencia en diámetros de poro podría influir en tal efecto.

En cuanto a la actividad catalítica en la HDS de DBT, se observó que los catalizadores con aluminio tuvieron una conversión más alta que el catalizador puro HMS, sin embargo no se observó una tendencia clara en cuanto a los catalizadores con aluminio, ya que la conversión total de los mismos, es prácticamente similar.

Los sitios de acidez media podrían estar relacionados con la actividad catalítica mostrada por el sistema investigado en este trabajo. Lo anterior puesto que se observa una tendencia similar entre este tipo de sitios y la velocidad global en la reacción de HDS de DBT.

V. 1.- Perspectivas Futuras sobre el trabajo

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

En trabajo futuro también se puede adicionar a la fase activa, metales de transición como Co y W para generar catalizadores más activos en la reacción de HDS del DBT.

REFERENCIAS

- [1] Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications, Jean Rouquerol, Françoise Rouquerol, Kenneth S.W. Sing. 1a Edición.
- [2] Alonso, G., Del Valle, M., Cruz, J., Petranovskii, V., Licea+Claverie, A., Fuentes, S. 1998. Preparation of MoS₂ catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Catalysis Today* 43: 117+122.
- [3] Alonso, G., Berhault, G., Aguilar A., Collins, V., Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R.R. 2002. Characterization and HDS Activity of Mesoporous MoS₂ Catalysts Prepared by in Situ Activation of Tetraalkylammonium Thiomolybdates. *Journal of Catalysis* 208: 359+369.
- [4] Alonso, G., Siadati, M.H., Berhault, G., Aguilar, A., Fuentes, S., and Chianelli, R.R. 2004-b. Synthesis of tetraalkylammonium thiometallate precursors and their concurrent in situ activation during hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 263:109+117. / Alonso, G., Espino, J., Berhault, G., Alvarez, L., Rico, J. L. 2004+a. Activation of tetraalkylammonium thiotungstates for the preparation of Ni+promoted WS₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 266: 29+40.
- [5] Alonso, G., Chianelli, R. R., Fuentes, S. 2005. Molybdenum Sulfide/Carbide Catalysts. U.S. Patent No. 2005/0059545 A1.
- [6] Alvarez, L., Espino, J., Ornelas, C., Rico, J. L., Cortez, M.T., Berhault, G., Alonso, G. 2004. Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 210:105+117.
- [7] Análisis químico cuantitativo, Daniel C. Harris, 2ª Edición. (654).
- [8] B.N. Barman, L. Skarlos, D.J. Kushner, *Energy & Fuels* 11 (1997) 593.
- [9] B. Dimon, P. Cartraud, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal. A. Gen.* 101 (1993) 351.
- [10] Berhault, G., Cota Araiza, L., Duarte Moller, M., Mehta, A., and Chianelli, R.R. 2002. Modifications of unpromoted and cobalt+promoted MoS₂ during thermal treatment by dimethylsulfide. *Catalysis Letters* vol. 78, Nos. 1+4, 81+90.
- [11] Boone, W. P., and Ekerdt, J. G. 2000. Hydrodesulfurization Studies with a Single+Layer Molybdenum Disulfide Catalyst. *Journal of Catalysis* 193: 96+102.
- [12] Breyse, M., Djega+Mariadassou, G., Pessayre, S., Geantet, C., Vrinat, M., Pérot, G., Lemaire, M. 2003. Deep desulfurization: reaction, catalysts and technological challenges. *Catalysis Today* 84: 129+138.
- [13] Brito, J.L., Severino, F., Ninoska Delgado, N., Laine, J. 1998. HDS activity of carbon+supported NiMo catalysts derived from thiomolybdate complexes. *Applied Catalysis A: General* 173: 193+199.
- [14] Chianelli, R. R., Pecoraro, T. A. 1985. Carbon+containing molybdenum and tungsten

- sulfide catalysts. U.S. Patent No. 4,508,847.
- [15] Chianelli, R.R., Berhault, G., Raybaud, P., Kazstelan, S., Hafner, J., Toulhoat, H. 2002. Periodics trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle. *Applied Catalysis A: General* 227: 83+96.
- [16] Chiranjeevi, T. et al., 2006, *Thermochimica Acta* 443, 87-92
- [17] Chiranjeevi, T., Kumar, P., Maity, S.K., Rana, M.S., Murali Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R., *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45 (2001) 547-556.
- [18] Chiranjeevi, T., Kumar, P., Rana, M.S., Murali Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 181 (1-2) (2002) 109-117.
- [19] Cristol, J. F. Paul, and E. Payen, Theoretical Study of the MoS₂ (100) Surface: A Chemical Potential Analysis of Sulfur and Hydrogen Coverage.
- [20] Daage, M., and Chianelli, R.R. 1994. Structure+function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim+Edge" Model. *Journal of Catalysis* 149: 414+427.
- [21] Espino, J., Alvarez, L., Ornelas, C., Rico, J. L., Fuentes, S., Berhault, G., and Alonso, G. 2003. Comparative study of WS₂ and Co(Ni)/WS₂ HDS catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium thiotungstate. *Catalysis Letters* 90: 71+80.
- [22] Farag, 2006; Kinetic Analysis of the Hydrodesulfurization of ibenzothiophene: Approach Solution to the Reaction Network
- [23] Farrauto y Bartholomew, 1997. *Fundamentals of industrial catalytic processes.*
- [24] Favennec, J. P. 2005. Oil and natural gas supply for Europe. *Catalysis Today* 106: 2+9.
- [25] Françoise Rouquérol, Jean Rouquerol, K. S. W. Sing
- [26] Furimsky, E., Massoth, F.E. 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today* 52: 381+495.
- [27] Gosselink, J.W. 1998. Sulfide Catalysts in refineries. *CatTech* 4: 127+144.
- [28] Grange, P., Vanhaeren, X. 1997. Hydrotreating catalysts an old story with New challenges. *Catalysis Today* 36: 375+391.
- [29] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, (J.R. Anderson, M. Boudart, Eds.) in "Catalysts: Science and Technology", Springer, Berlin, Vol. 11, 1996, p. 111, 191.
- [30] Halachev, T., de los Reyes, J.A., Araujo, C., Dimitrov, L., Cordoba, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 127 (1999) 401-404.
- [31] Halachev, T., Nava, R., Dimitrov, L., *Appl. Catal. A: Gen.* 169 (1) (1998) 111-117.
- [32] Harris, S., and Chianelli, R. R. 1986. *Catalysis by Transition Metal Sulfides: A Theoretical and Experimental Study of the Relation between the Synergic Systems and the Binary Transition Metal Sulfides.* *Journal of Catalysis* 98: 17+31.
- [33] Hench and West, 1990. The sol-gel process.
- [34] Hensen, E.J.M, De Beer, V.H.J., van Santen, R.A. 1997. *Transition Metal Sulphides, Chemistry and Catalysis.* Weber, T., Prins, R., van Santen, R.A. (Eds.). NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, p. 169.

- [35] Hernández JA, Gómez S, Pawelec B, Zepeda TA. CO oxidation on Au nanoparticles supported on wormhole HMS material: Effect of support modification with CeO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009; 89:128-36.
- [36] Huirache-Acuña R, Pawelec B, Rivera-Muñoz E, Nava R, Espino J, Fierro JLG. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009; 92:168-84.
- [37] Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas, Gerardo Nin
- [38] Ishihara, A., Itoh, T., Hino, T., Masatoshi, N., Qi, P., and Kabe, T. 1993. Effects of Solvents on Deep Hydrodesulfurization of Benzothiophene and Dibenzothiophene. *Journal of Catalysis* 140: 184+189.
- [39] Iwata, Y., Sato, K., Yoneda, T., Miki, Y., Sugimoto, Y., Nishijima, A., Shimada, H. 1998. Catalytic functionality of unsupported molybdenum sulfide catalysts prepared with different methods. *Catalysis Today* 45: 353+359.
- [40] Iwata, Y., Araki, Y., Honna, K., Miki, Y., Sato, K., Shimada, H. 2001. Hydrogenation active sites of unsupported molybdenum sulfide catalysts for hydroprocessing heavy oils. *Catalysis Today* 65: 335+341.
- [41] John Meurig Thomas, W. J. Thomas, Principles and practice of heterogeneous catalysis
- [42] K.-Ch. Park, D.-J. Yim, S.-Ki Ihm, *Catal. Today* 74 (2002) 281-290.
- [43] 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.
- [44] Khan, M., Reynolds, J.G., Formulating a response to the Clean Air Act, *Chemtech* 26 (1996) 56-61.
- [45] Kostova, N.G., Spojakina, A.A., Jiratova, K., Solcova, O., Dimitrov, L.D., Petrov, L.A., *Catal. Today* 65 (2-4) (2001) 217-223.
- [46] 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.
- [47] Lee, J.S., Oyama, T., Boudart, M. 1987. Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders. *Journal of Catalysis* 106: 125+133.
- [48] Lee, S.L., De Wind, M., Desai, P.H., Jonson, C.C., Asim Mehmet, Y. *Fuel Reformulation* 5 (1993) 26-31.
- [49] Liang, K.S., and Chianelli, R.R. 1986. Structure of poorly crystalline MoS₂ a modeling study. *Journal of Non-Crystalline Solids* 79: 251+273.
- [50] López-Salinas, E., Espinosa, J. G., Hernández-Cortez, J.G., Sánchez-Valente, J., Nagira, J. 2005. Long-term evaluation of NiMo/alumina+carbon black composite catalysts in hydroconversion of Mexican 538 °C+ vacuum residue. *Catalysis Today* 109: 69+75.
- [51] M. Breyse, P. Afanasiev, Ch. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* 86 (2003) 5.

- [52] Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M. 1999. Hydrodesulfurization of 4+methyl+dibenzothiophene: a detailed mechanistic study. *Applied Catalysis A: General* 187: 179+186.
- [53] Michaud, P., Lumberton, J.L., Pérot, G. 1998. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6+dimethyldibenzothiophene : Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst. *Applied Catalysis A: General* 169: 343+353.
- [54] Nava, H., Ornelas, C., Aguilar, A., Berhault, G., Fuentes, S., Alonso, G. 2003. Cobalt+molybdenum sulfide catalysts prepared by in situ activation of bimetallic (Co+Mo) alkylthiomolybdates. *Catalysis Letters* 86: 257+265.
- [55] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.
- [56] Olivas, A., Avalos, M., Fuentes, S. 2000. Evolution of crystalline phases in nickel+tungsten sulfide catalysts. *Materials Letters* 43: 1+5.
- [57] Park, Y., Oh, E., and Rhee H. 1997. Characterization and Catalytic Activity of WNiMo/Al₂O₃ for Hydrodenitrogenation of Pyridine. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36: 5083+5089.
- [58] Pawelec, B., Damyanova, S., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., Sobrados, I., Sanz, J. Petrov, L., *J. Catal.* 223 (2004) 86-97.
- [59] Pawelec, B., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., Greenwood, A., Vasudevan, P.T. 2001. Carbon+supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General* 206: 295+307.
- [60] Pecoraro, T.A., and Chianelli, R. R. 1981. Hydrodesulfurization catalysis by Transition metal sulfides. *Journal of Catalysis* 67: 430+445.
- [61] Pedraza, F., Fuentes, S. 2000. NiMo and Ni+W sulfide catalysts prepared by decomposition of binary thiometallates. *Catalysis Letters* 65: 107+113.
- [62] Pinzón, M. H., Centeno, A., Giraldo, S. A. 2001. Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo. Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Colombia.
- [63] Plantenga, F. L., Cerfontain, R., Eijsbouts, S., Van Houtert, F., Riley K., Soled, S., Miseo, S., Anderson, G., Fujita, K. 2001. "NEBULA": HYDROPROCESSING CATALYSTS WITH BREAKTHROUGH ACTIVITY. Kazoo-Nobel Catalysts, Exxon Mobil, Nippon Ketjen Co. 1+15.
- [64] Principios de análisis instrumental Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, F. James Holler
- [65] 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.
- [66] R. Huirache-Acuña et al., 2009, *Applied Catalysis B: Environmental* 92
- [67] Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P., Maity, S.K. 2004. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hidrodesulfurization of Maya crude. *Catalysis Today* 98: 151+160.

- [68] Raybaud y col., 2000, Structure, Energetics, and Electronic Properties of the Surface of a Promoted MoS₂ Catalyst: An ab Initio Local Density Functional Study.
- [69] Rivera-Muñoz, E., Alonso G., Siadati, M.H., Chianelli, R.R. 2004. Silica gel+supported, metal promoted MoS₂ catalysts for HDS reactions. *Catalysis Letters* Vol. 94, Nos. 3+4, 199+204.
- [70] Rivera-Muñoz y col., 2003. Silica Gel- and MCM-41-Supported MoS₂ Catalysts for HDS Reactions.
- [71] R.W. Soares, V.J.Menezes, M.V.A. Fonseca, J. Dweck, J. *Thermal Anal.* 49 (1997) 657.
- [72] Schulz, H., Böhringer, W., Waller, P., Ousmanov, F. 1999. Gas oil deep Hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics. *Catalysis Today* 49: 87+97.
- [73] Soled, S. L., Miseo, S., Krikak, R., Vroman, H., Ho T. H., Riley K. L. 2001. Nickel Molybdtungstate hydrotreating catalysts. US Patent No. 6, 299, 760 B1.
- [74] Song, C., Reddy, K.M., *Appl. Catal. A: Gen.* 176 (1999) 1-10.
- [75] Song, C., Reddy, K.M., in: V. Murugesan, B. Aranbindoo, M. Palanichamy (Eds.), *Recent Trends in Catalysis*, Narosa Publishing House, New Delhi, India, 1999, pp. 1-13 (Chapter 1).
- [76] Stiefel, E. I., Pan, Wie+Hin, Chianelli, R. R., and Ho, T. C. 1986. Hydrotreating using self-promoted molybdenum and tungsten sulfide catalysts formed from bistetrathiometalate precursors. US Patent No. 4,581,125.
- [77] Swain, E.J., US crude slate gets heavier, higher in sulfur, *Oil Gas J.* 89 (36) (1991) 59-61.
- [78] Swain, E.J., US refining crude slates continue towards heavier feeds, higher sulfur contents, *Oil Gas J.* 96 (40) (1998) 43-48.
- [79] Takatsuka, T., Inoue, S., Wada. Y. 1997. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil. *Catalysis Today* 39: 69+75.
- [80] Tanev, P.T., Chibwe, M., Pinnavaia, T.J., *Nature* 368 (1994) 317.
- [81] Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J. *Science* 267 (1995) 865.
- [82] Texier y col., 2004. Structural studies of catalytically stabilized model and industrial-supported hydrodesulfurization catalysts
- [83] Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. 1996. *Hydrotreating Catalysis+ Catalysis, Science and Technology*. Springer+Verlag, Berlin, Vol. 11.
- [84] Tsyganenko, A.A., Can, F., Travert, A., Maugé, F. 2004. FTIR study of unsupported molybdenum sulfide+in situ synthesis and surface properties characterization. *Applied Catalysis A: General* 268: 189+197.
- [85] Tuel, A., *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 151.
- [86] Turaga, U.T., Song, C., *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.* 46 (2001) 275-279.

- [87] Unzelman, G.H., Fuel projections and technology closer to reality, Fuel Reformulation 5 (1993) 38-44.
- [88] US EPA, Diesel Fuel Quality: Advance Notice of Proposed Rulemaking, EPA420-F-99-011, office of Mobile Sources, May 1999.
- [89] Wei, Z.B., Yan, W., Zhang, H., Ren, T., Xin, Q., Li, Z. 1998. Hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO₂+Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis A: General 167: 39+48.
- [90] Whitehurst, D. D., Isoda, T., Mochida, I. 1998. Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of aromatic compounds. Advances in Catalysis. Academic Press Vol. 42 p. 345.
- [91] Wilkinson, K., Merchán, M.D., Vasudevan, P.T. 1997. Characterization of Supported Tungsten Sulfide Catalysts ex Ammonium Tetrathiotungstate. Journal of Catalysis 171: 325+328.
- [92] Yang, R.T., Pinnavaia, T.J., Li, W., Zhang, W. J., Catal. 172 (1997) 488.
- [93] Zdrzil, M. 1988. Recent advances in catalysis over sulphides. Catalysis Today 3: 269+365.
- [94] Zepeda, T. A., Fierro, J.L.G., Pawelec, B., Nava, R., Klimova, T., Fuentes, G.A., and Halachev, T., Chem. Mater. 17 (2005) 4062.
- [95] Zepeda, T.A., Halachev, T., Pawelec, B., Nava, R., Klimova, T., Fuentes, G.A. and Fierro, J.L.G., Catal. Commun. 7 (2006) 33.
- [96] Zhang, W., Froba, M., Wang, J., Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J., J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 9164.
- [97] Zhang, W., Pauly T.R., Pinnavaia, T.J., Chem. Mater. 9 (1997) 2491.

ANEXOS

A. 1.-Síntesis de soportes HMS

En la preparación de los soportes se siguió la misma relación molar descrita en la bibliografía (Zhang y col., 2007). [97].

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

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

Tabla A1.- Características de los materiales utilizados en la síntesis de los soportes HMS.

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

A. 2.-Modificación del soporte HMS con Aluminio

La modificación del soporte HMS se realizó con la utilización de Isopropoxido de Aluminio (C₉H₂₁O₃Al) con las siguientes características:

Tabla A2.- Características del compuesto elegido para modificar los soportes HMS.

Isopropoxido de Aluminio	
Peso molecular	204.24 g/mol
Pureza	98 %

El material de sílice mesoporoso HMS que contiene aluminio (Al/HMS) también se sintetizó utilizando el mismo procedimiento que para el material de HMS, pero en esta ocasión disolviendo la cantidad apropiada de isopropóxido de aluminio (AlIPO, 98 %, Aldrich) en el TEOS con el propósito de obtener muestras con una relación molar de Si/Al de 20,40 y 60. [97].

Las relaciones molares de los reactivos utilizados son:

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

Tabla A3.- Cantidad necesaria de Isopropóxido de Aluminio necesaria para modificar los diferentes soportes HMS.

Relación Si/Al	X (mol AlIPO)	Cantidad necesaria (g)
20	0.05	1.021
40	0.025	0.5106
60	0.0166	0.3390

A. 3.-Síntesis de TMA (tiomolibdato de amonio)

En la síntesis de TMA se utilizó la cantidad de 7.83 g de heptamolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) y fueron disueltos en 37.5 mL de agua. A continuación, a temperatura ambiente, se adiciono sulfuro de amonio (20 % en peso) en solución acuosa, equivalente a 25.95 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (Sigma-Aldrich), a la solución de molibdato de amonio. La solución se tornó inmediatamente rojo-oscura, posteriormente fue calentada moderadamente hasta 55 °C. Después de 30 minutos, la solución se enfría sin agitar y se mantuvo a esta temperatura por 24 horas dándose la precipitación de cristales rojos de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Posteriormente, los cristales fueron filtrados y lavados en repetidas ocasiones con acetona, seguido de secado a temperatura ambiente.

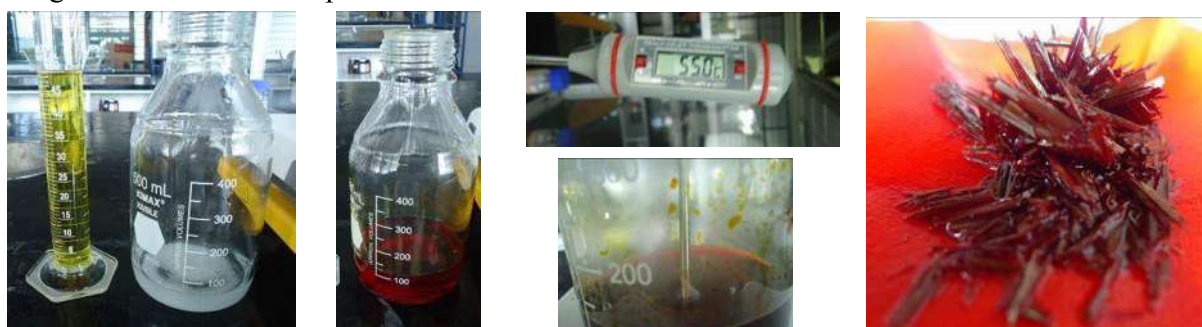


Figura A1.- Síntesis de TMA

A. 4.-Impregnacion de los soportes con los precursores metálicos

Tabla A4.- Cantidad de TMA impregnada en los soportes HMS/Al-HMS

Precursor de Molibdeno	PM (g/mol)	PA (g/mol)	% Mo	W (g)	Vol. H ₂ O (mL)	% g Impregnado
(NH ₄)MoS ₄	260.2769	95.94	36.86	0.6	14	22.11

Tabla A5.- Cantidad de Nitrato de níquel impregnada en los soportes HMS/Al-HMS.

Precursor de Níquel	PM (g/mol)	PA (g/mol)	% Ni	W (g)	Vol. H ₂ O (mL)	% g Impregnado
Ni(NO ₃) ₂	182.6998	58.69	32.123	0.255	2	8.19

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermanos por su apoyo incondicional en todos mis estudios, a pesar de que no saliera como y cuando ellos quisieran.

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

A mis amigos y amigas, que siempre estuvieron en total disposición de brindarme su tiempo para salir de la rutina.

A mis asesores, el Dr. Rafael Huirache y el Dr. Gabriel Alonso, por darme la oportunidad de trabajar con ellos en un proyecto de investigación importante, que me permitió aprender sobre temas que muchas veces considere difíciles.

Al Dr. Noé Díaz de León, por sus valiosas aportaciones en este proyecto, sin las cuales hubiera sido muy difícil entender los resultados, así mismo a todo el cuerpo de “la traila del CNyN”, por apoyarme entendiendo muchas cosas que nunca había escuchado.

Al Dr. Rufino Nava, por sus aportaciones en los análisis de este proyecto.

Al Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM, campus Ensenada B.C. y a la UAQ, por la disposición del cuerpo técnico para realizar los análisis de los materiales elaborados en este proyecto.

A todos ustedes, GRACIAS!