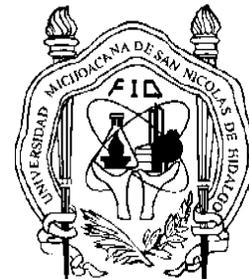




UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA HDS DE 4,6-
DMDBT DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS DE SULFUROS DE Ni, Mo Y W
SOPORTADOS EN SÍLICE HEXAGONAL MESOPOROSA (SBA-15) MODIFICADA CON Ti

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

LUIS GERMÁN HERNÁNDEZ PÉREZ

ASESOR

DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

RAFAEL HUIRACHE ACUÑA

COASESOR

DOCTOR EN FÍSICA DE MATERIALES

GABRIEL ALONSO NÚÑEZ

MORELIA, MICHOACAN, FEBRERO 2016

DEDICATORIA

Les dedico este proyecto de tesis a todas las personas que me brindaron su apoyo y comprensión. Únicamente espero tener la oportunidad de realizar un trabajo parecido en el futuro, lo disfrute mucho. Con todo lo que implicó esta tesis, he descubierto que me gusta la investigación mucho más de lo que creí. Y a pesar de todos los contratiempos y complicaciones, aquí está terminado.

Antes que a nadie, deseo dedicarle este trabajo a Dios por concederme primero la vida y por brindarme su inspiración. Muchas gracias a mi familia, por entenderme y ser pacientes conmigo a lo largo de todo este proceso de titulación. Obviamente no todas las personas que me ayudaron caben en esta pequeña parte de mi trabajo de tesis. Recordaré con mucho afecto y cariño a todos mis maestros y amigos.

Dado el poco espacio del que dispongo me gustaría nombrar a mis papás: Tomás Hernández y Emilia Pérez. En esta ocasión, también a mis hermanos: Gaspar, Diana y Emmanuel Hernández, por sus ideas y por respetar mí tiempo.

Muchas gracias también al Dr. Rafael Huirache, por ser un gran maestro y un excelente amigo en este tiempo de conocerlo. Incluyo en esta dedicatoria, todos aquellos consejos y momentos de reflexión que me brindaron dirección en tiempos de crisis.

Viendo mentalmente, a todos los que están apoyándome en mi vida, me doy cuenta de que soy alguien realmente afortunado. Imagino que algún día les pagaré todo su apoyo aunque en este momento no encuentre la manera de hacerlo. Definitivamente creo que ésta ha sido una experiencia complicada y al mismo tiempo muy gratificante. Agradezco enormemente a mi familia, por brindarme una educación y por darme la oportunidad de hacer una carrera.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rafael Huirache Acuña y al Dr. Gabriel Alonso Núñez, por haber aceptado ser mis asesores de tesis y por todo el conocimiento que muy amablemente y con disposición me transmitieron.

Al M.C. Gerardo Medina y a la Dra. Delia Moreno por la pronta revisión de este trabajo y por sus valiosas observaciones.

Al Dr. Trino Armando Zepeda Partida, al Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández y al Dr. Miguel Ángel Estrada del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México “CNyN-UNAM” campus Ensenada, por permitirme realizar una parte muy importante de mi proyecto durante mi estancia.

Al Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz y a la Dra. Beatriz Millán Malo del CFATA-UNAM, por ayudarme en los análisis correspondientes de mis materiales de estudio.

Al CONACyT, Ciencia Básica, Proyecto 182191 por haberme dado la oportunidad de formar parte de un proyecto de investigación tan importante y del que estoy orgulloso de haber participado.

A la Coordinación de la Investigación Científica UMSNH 2015 por su ayuda.

Al Ing. Martín Alejandro Saldaña Munguía, por darme la oportunidad de aprender, por sus consejos y por la confianza que me brindó durante el tiempo que estuve trabajando en su empresa.

Y por supuesto, a mi familia, por brindarme su apoyo y por permitirme realizar este proyecto de tesis.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	vii
RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix
I. INTRODUCCIÓN	1
II. JUSTIFICACIÓN	4
III. OBJETIVOS	5
3.1 Objetivo General	5
3.2 Objetivos específicos	5
IV. HIPOTESIS	6
V. MARCO TEORICO.....	7
5.1 El Petróleo.....	7
5.2 El Azufre y sus efectos al ambiente	8
5.3 Regulaciones ambientales	9
5.4 Hidrotratamiento del petróleo	11
5.5 La Hidrodesulfuración (HDS).....	12
5.6 Los Catalizadores	14
5.6.1 Pasos de una reacción catalítica	15
5.6.2 Adsorción	16
5.6.3 Componentes de un catalizador.....	16
5.6.4 Clasificación de los catalizadores	17
5.6.5 Desactivación de los catalizadores	18
5.6.6 Las principales causas de desactivación de catalizadores son:	19
5.6.7 Método de preparación de los catalizadores.....	20

5.6.8 Actividad y selectividad	21
5.7 Sulfuros de metales de transición.....	22
5.8 Efecto sinérgico de la hidrodesulfuración	25
5.9 Mecanismo de reacción en la HDS	27
5.10 Proceso Sol-Gel.....	28
5.11 Material Mesoporoso SBA-15	32
5.12 Técnicas de caracterización.....	34
5.12.1 Área superficial específica mediante el método Brunauer–Emmett–Teller.	34
5.12.2 Difracción de rayos X	37
VI. METODOLOGÍA.....	39
6.1 Síntesis de soportes catalíticos SBA-15.....	39
6.2 Síntesis de SBA-15 modificados con Ti in situ (60Ti-SBA-15).....	39
6.3 Síntesis de catalizadores óxidos precursores catalíticos NiMoW/SBA-15 y NiMoW/60Ti-SBA-15.....	40
6.4 Activación de catalizadores S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15....	44
6.5 Evaluación de la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.....	44
6.6 Determinación de la constante de velocidad de reacción.....	45
6.7 Cálculo de la selectividad catalítica	46
VII. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	48
7.1 Área superficial específica mediante fisisorción de N ₂	48
7.2 Difracción de rayos X (DRX)	50
7.3 Actividad catalítica: conversión y selectividad en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT	52
VIII. CONCLUSIONES.....	55
8.1 Recomendaciones.....	56
IX. BIBLIOGRAFÍA	57

X.	ANEXOS	67
10.1	ANEXO A: Cálculos para la Síntesis de Soportes SBA-15 y 60Ti-SBA-15	67
	A.I Solución HCl 4M	67
	A.II Soporte SBA-15	68
	A.III Soporte 60TiSBA15	68
10.2	ANEXO B: Cálculo de impregnación de Metales de Transición (Ni, Mo y W) para soportes O-NiMoW/SBA-15 y O-NiMoW/60Ti-SBA-15	69
	B.I Solución de Impregnación NNH	69
	B.II Solución de Impregnación MTA	70
	B.III Solución de Impregnación TMA	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clases de compuestos con azufre presentes en el petróleo crudo.	12
Figura 2. Mecanismo de reacción del 4,6-dimetildibenzotiofeno.	13
Figura 3. Pasos de una reacción catalítica heterogénea.	15
Figura 4. Molécula de etileno sobre una superficie de platino.	16
Figura 5. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.	22
Figura 6. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos (Daaege & Chianelli, 1994).	23
Figura 7. Patrón de Difracción de rayos-X del MoS ₂ : a) cristalina y b) pobremente cristalina.	24
Figura 8. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos. (Kabe, et al., 1999).....	26
Figura 9. Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al ₂ O ₃ (Quian, et al., 1997).....	27
Figura 10. Formación de una micela.	28
Figura 11. Modelo de fases entre las moléculas de un gel.	28
Figura 12. Mecanismo de nucleación y crecimiento de titania sol-gel.....	29
Figura 13. Mecanismos de síntesis del material mesoporoso SBA-15.....	33
Figura 14. Adsorción física del nitrógeno	35
Figura 15. Equipo de fisisorción de nitrógeno.....	36
Figura 16. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.....	36
Figura 17 Esquema de la deducción de la ley de Bragg.	38
Figura 18. Impregnación de metales (NiMoW) por el método de humedad incipiente. (Gómez Orozco, 2014)	41
Figura 19. Isothermas de adsorción/desorción de los catalizadores S-NiMoW/SBA-15 (A) y S-NiMoW/60Ti-SBA-15 (B).....	48
Figura 20. Espectros DRS UV-vis de los soportes puros (Gómez Orozco, 2014).	50
Figura 21. Difractograma de rayos X de los catalizadores de S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15.....	51
Figura 22. Conversión de 4,6-Dimetildibenzotiofeno de los catalizadores S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15.....	52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Moles de Ortosilicato de Tetraetilo (TEOS) e Isopropoxido de Titanio (IPT) empleados para la síntesis directa de los soportes (Ti)SBA-15.	40
Tabla 2. Catalizadores obtenidos al término de la síntesis.	41
Tabla 3. Resultados del análisis de adsorción-desorción de N ₂	49
Tabla 4. Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores utilizados	53
Tabla 5. Resultados cinéticos y rutas de reacción para hidrodesulfuración.	54

NOMENCLATURA

BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
HDS	Hidrodesulfuración
SBA-15	Santa Bárbara Amorphous número 15
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión)
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno

RESUMEN

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA HDS DE 4,6-DMDBT DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS DE SULFUROS DE Ni Mo Y W SOPORTADOS EN SÍLICE HEXAGONAL MESOPOROSA (SBA-15) MODIFICADA CON Ti

Por

Luis Germán Hernández Pérez

Ingeniero Químico

Febrero del 2016

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-dirigida por: Dr. Gabriel Alonso Nuñez

En el presente trabajo de investigación, se prepararon dos catalizadores trimetalicos (NiMoW) soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-15) y modificada con titanio (60Ti-SBA-15). Los precursores catalíticos en forma de óxido, se prepararon mediante el método de impregnación incipiente utilizando heptamolibdato de amonio, metatungstato de amonio y nitrato de níquel (relación Ni/Mo+W = 0.3). La activación de los oxidos precursores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/60Ti-SBA-15 se realizó mediante la sulfuración utilizando H₂S/H₂ (15% de H₂S) para generar los catalizadores S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15. La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo mediante fisisorción de nitrógeno y difracción de rayos-X, la evaluación catalítica de los materiales se llevó a cabo en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6, dimetil dibenzotiofeno.

Los resultados de difracción de rayos-X revelan baja cristalinidad de las fases activas (NiMoS₂ y NiWS₂) indicando una alta dispersión en el soporte, esto aumenta la cantidad de sitios activos del catalizador para llevar a cabo la reacción de hidrodesulfuración. Los catalizadores presentan área superficiales de 141.8 y 178.6 m²/g para S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15 respectivamente, sin embargo el S-NiMoW/SBA-15 presentó mayor actividad catalítica (72.3 %) con respecto al S-NiMoW/60Ti-SBA-15 (40.5%).

Palabras clave: Hidrodesulfuración, NiMoW, SBA-15, titanio, 4,6-dimetil dibenzotiofeno,

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC EVALUATION IN HDS OF 4,6-DMDBT OF TRIMETALIC NiMoW SULFIDE CATALYSTS SUPPORTED ON HEXAGONAL MESOPOROUS SILICA (SBA-15) MODIFIED WITH Ti

by

Luis Germán Hernández Pérez

Chemical Engineer

February 2016

Directed by: Ph.D. Rafael Huirache Acuña

In this research, two catalysts (NiMoW) supported on hexagonal mesoporous silica (SBA-15) and modified with titanium (60Ti-SBA-15) were prepared. The catalyst precursor in the form of oxide, were prepared by incipient impregnation method using ammonium heptamolybdate, ammonium metatungstate and nickel nitrate ($Ni/Mo+W = 0.3$). Activation of precursor oxides NiMoW/SBA-15 and NiMoW/60Ti-SBA-15 was performed by sulfiding, using H_2S/H_2 (15% H_2S) to generate the catalysts S-NiMoW/SBA-15 and S-NiMoW/60Ti-SBA-15. The characterization of the catalysts was carried out by nitrogen physisorption and X-ray diffraction, the catalytic material evaluation was conducted in the hydrodesulfurization reaction of 4,6-dimethyl dibenzothiophene.

The results of X-ray diffraction revealed low crystallinity of the active phases (Ni-MoS₂ and Ni-WS₂) indicating a high dispersion on the support, this increases the amount of catalyst active sites to perform the hydrodesulfurization reaction. The catalysts having surface area of 141.8 and 178.6 m²/g S-NiMoW/SBA-15 and S-NiMoW/60Ti-SBA-15 respectively, however the S-NiMoW/SBA-15 showed higher catalytic activity (72.3%) with respect to S-NiMoW/60Ti-SBA-15 (40.5%).

Keywords: Hydrodesulfurization, NiMoW, SBA-15, titanium, 4,6-dimethyl dibenzothiophene.

I. INTRODUCCIÓN

Los primeros catalizadores empleados para hidrodesulfuración (HDS) fueron monometálicos como el Mo o el W soportado en alúmina. Posteriormente, este sistema se ha promovido con un segundo elemento de transición de la tabla periódica, generalmente cobalto o níquel (Co, Ni) dispersos sobre un soporte de alta superficie específica para aumentar la velocidad de reacción de HDS.

La forma activa de estos catalizadores de HDS es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros (Pinzon, et al., 1998). Tradicionalmente se han empleado catalizadores convencionales de sulfuros de molibdeno (MoS_2) o tungsteno (WS_2) soportados en alúmina $\text{Co(Ni)-Mo(W)/Al}_2\text{O}_3$.

Los metales son dispersados sobre un óxido inorgánico de alta área superficial 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 MoO_3 . En ocasiones, los elementos Ni y W son utilizados en lugar de Co y Mo, respectivamente. En este caso, los sistemas molibdeno/alúmina y tungsteno/alúmina son la base, y el Co/Ni los promotores. Por tal razón, se han sintetizado diferentes catalizadores combinando los metales base con los promotores; las combinaciones más comunes son de CoMo, NiMo y NiW (Kabe, et al., 1999).

Los sulfuros de metales de transición forman un grupo muy importante de materiales que exhiben propiedades interesantes. Una propiedad química en particular es la habilidad en presencia de hidrógeno de remover azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno (Weisser & Landa, 1993). Por tal motivo, la forma activa de los catalizadores utilizados en hidrodesulfuración es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, es decir, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas constituye la activación de los catalizadores.

El soporte de alúmina presenta muchas ventajas y ha sido ampliamente estudiado (Houlla, et al., 1978; Topsoe & Clausen, 1986; Suvanto, et al., 1999; López Cordero &

López Agudo, 2000; Sakashita, et al., 2001; Shimada, 2003; Okamoto, et al., 2004; Andonova, et al., 2006). Sin embargo, para desarrollar nuevos catalizadores es importante el estudio de otros tipos de soportes. Catalizadores de Co(Ni)-Mo(W) soportados en carbón han mostrado actividad catalítica superior comparada con la presentada por catalizadores soportados en alúmina (Pawelec, et al., 2001; Kouzu, et al., 2004). El soporte de óxido de titanio (TiO_2) ha demostrado no ser adecuado en aplicaciones industriales por sus valores parcialmente bajos de área superficial y poca estabilidad térmica de la fase activa anatasa (Kabe, et al., 1999). Por esta razón, se han desarrollado diferentes óxidos mixtos de TiO_2 (Al_2O_3 - TiO_2 , TiO_2 - ZrO_2 , TiO_2 - SiO_2) con el propósito de mejorar las propiedades de este soporte (Grzechowiak, et al., 2003; Rana, et al., 2003; Rana, et al., 2005). Recientemente una de las formas de aprovechar el potencial que presenta el Ti es la incorporación del mismo en una sílice mesoporosa como lo es la hexagonal, sílice que ha presentado buenos resultados ya sea pura o modificada con el metal (Zepeda, et al., 2005; Jin, et al., 2008; Soni, et al., 2011)

Otros tipos de soportes que han sido estudiados son:

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

Los catalizadores para HDS como se mencionó anteriormente, están formados de MoS_2 o WS_2 como fases activas y de Co o Ni como promotores. Sin embargo, cabe mencionar que se han reportado trabajos de investigación referentes a carburos y nitruros, según los cuales se observa que estos materiales también presentan características atractivas para la

reacción de hidrodesulfuración (Zhang, et al., 1999; Furimsky, 2003; Alonso, et al., 2007; Villasana, et al., 2013).

La investigación en catalizadores se ha caracterizado por el desarrollo de catalizadores de tipo monometálico y bimetálico (Iwata, et al., 1998; Pedraza & Fuentes, 2000; Alonso, et al., 2002; Nava, et al., 2003; Espino, et al., 2003; Alonso & Chianelli, 2004; Álvarez, et al., 2004; Alonso, et al., 2004-a). No obstante, los catalizadores trimetálicos también son atractivos para aumentar la HDS de compuestos más refractarios como el 4,6 dimetil dibenzotiofeno, tal es el caso del catalizador Ni-Mo-W (NEBULA) desarrollado por un equipo de investigadores de Exxon Mobil, Akzo Nobel y Nipon Ketjen, el cual hizo un gran cambio en la industria del petróleo, ya que, es tres veces más activo que los convencionalmente usados y ha impulsado la investigación de catalizadores trimetálicos para hidrodesulfuración.

Este catalizador es activo en su forma sulfurada, consecuentemente necesita sulfurarse antes de usarse ya que se encuentra comercialmente en forma de óxido. En este aspecto es completamente similar a los catalizadores actualmente utilizados en hidrotratamiento (Plantega, et al., 2003)

Recientemente (Nava, et al., 2005; Huirache-Acuña, et al., 2006; Olivas, et al., 2009), se ha reportado la síntesis de catalizadores a base de sulfuros de Ni(Co)-Mo-W, los cuales presentan propiedades morfológicas y estructurales atractivas, igualmente presentan un incremento en actividad catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno comparado con sistemas bimetálicos sintetizados a condiciones similares y con catalizadores comerciales de NiMo/Al₂O₃.

II. JUSTIFICACIÓN

El uso de combustibles fósiles conlleva a evidentes y notables problemas de contaminación al medio ambiente, esto es debido a la liberación a la atmósfera de los productos resultantes del proceso de combustión. Dentro de los contaminantes en el medio ambiente se encuentran los óxidos de azufre (SO_x) que repercuten de manera importante en el equilibrio natural del medio ambiente tales como la precipitación de la lluvia ácida ya que los óxidos de azufre reaccionan con el agua generando ácido sulfúrico.

Para contrarrestar los efectos producidos por las emanaciones de compuestos sulfurados a la atmósfera, es necesario tomar medidas preventivas y correctivas al respecto. Dentro de las medidas preventivas se encuentra la eliminación de azufre en los combustibles primarios para lograr combustibles limpios al ser utilizados dentro de los procesos de combustión a nivel industrial y doméstico. Es responsabilidad del Ingeniero Químico proponer alternativas de solución frente a esta problemática, por lo que es necesaria la ingeniería de procesos industriales de alta eficiencia para proponer nuevos métodos en la generación de energías limpias. Ahora bien, en esta dirección, en las medidas correctivas, se debe considerar el empleo de catalizadores que permitan lograr la remoción del azufre de los compuestos antes de realizar el proceso de combustión y el impacto de estos gases sea mucho menor en la atmósfera.

Uno de los mecanismos para la remoción del azufre de los combustibles, es la hidrodesulfuración (HDS), esto se logra mediante el uso de catalizadores basados en sulfuros de metales de transición soportados en alúmina. En el presente trabajo de investigación, se propone el estudio de catalizadores basados en sulfuros trimetálicos de NiMoW soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-15) modificada con Ti y evaluar su actividad catalítica en la reacción de HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

III. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Sintetizar catalizadores a base de sulfuros trimetálicos de NiMoW soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-15) y estudiar el efecto que tiene la incorporación de titanio en el soporte SBA-15 sobre las propiedades catalíticas en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

3.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar, a través del método sol-gel, dos catalizadores trimetálicos de sulfuro de Ni, Mo y W, uno de los cuales estará soportado en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-15) pura y el otro en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-15) modificada con Ti en una relación de Si/Ti=60, ya que esta relación resultó ser la más activa en la HDS de DBT (Gómez Orozco, 2014).
- b) Caracterizar los catalizadores trimetálicos de sulfuros de Ni, Mo y W soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-15) pura y modificada con Ti, por medio de los siguientes análisis:
 - a. Área superficial específica mediante el método Brunauer–Emmett–Teller
 - b. Difracción de Rayos X
- c) Evaluar en la HDS de 4,6-DMDBT los catalizadores trimetálicos de sulfuros de Ni, Mo y W soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-15) pura y modificada con Ti, en un reactor por lotes y un cromatógrafo de gases, para comparar su desempeño.

IV. HIPOTESIS

Las fases activas (NiMoS_2 , NiWS_2) sobre el soporte de alta área superficial (SBA-15) presenta alta dispersión que mejora la actividad catalítica en la reacción de HDS del 4,6 DMDBT debido a la gran cantidad de sitios activos y las propiedades mecánicas del soporte se mejoran con la incorporación del Ti.

V. MARCO TEORICO

5.1 El Petróleo

El petróleo es un líquido natural oleaginoso e inflamable, constituido por una mezcla de hidrocarburos, que se extrae de lechos geológicos continentales o marítimos y del que se obtienen productos utilizables con fines energéticos o industriales, como gasolina, el queroseno o el gasóleo (Española, 2014)

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

En general, los compuestos parafínicos (lineales, ramificados, ciclados, aromáticos y especies complejas) son los más abundantes, tanto en el petróleo líquido como en el gas natural. La composición media elemental puede ser de un 85% de carbono, 12% de hidrógeno, 3% de la suma de elementos azufre, oxígeno y nitrógeno, y varios elementos metálicos. En general, los constituyentes más importantes son compuestos orgánicos azufrados, pero también hay azufre inorgánico como azufre elemental, ácido sulfhídrico y piritas, (Tissot, 1984). El compuesto inorgánico conocido como pirita de hierro (FeS_2) está presente como partículas discretas y, por tanto se puede someter a remoción física mediante el lavado por gravedad. El azufre en forma orgánica está químicamente enlazado en el carbón; por tanto se requieren procesos químicos más complicados y costosos para eliminarlo (Wark & Warner, 2010)

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

5.2 El Azufre y sus efectos al ambiente

La cantidad de crudos ligeros del petróleo es cada vez menor y la industria de la refinación del petróleo tiene la necesidad de utilizar los crudos pesados, los cuales por su naturaleza contienen un mayor número de “impurezas” (Stiefel, et al., 1986; Park, et al., 1997; Favennec, 2005)

Entre las impurezas principales, están diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, los cuales hacen más difícil la refinación del petróleo ya que provocan envenenamiento y por consecuente la desactivación de los catalizadores, así como corrosión en equipos; al realizarse la reacción de combustión, estos compuestos se convierten en gases contaminantes (NO_x, SO_x) generando severos daños al medio ambiente (Takatsuka, et al., 1997; Furimsky & Massoth, 1999)

En los problemas de la contaminación del aire es importante la capacidad que tiene el SO₂ gaseoso para reaccionar ya sea fotoquímica o catalíticamente con otros contaminantes atmosféricos formando dióxido de azufre el cual se convierte parcialmente en ácido sulfúrico o trióxido de azufre y a sus sales. El trióxido de azufre forma ácido sulfúrico con la humedad del aire; las diminutas gotas de ácido sulfúrico formadas, además de ser altamente corrosivas, tienden a reducir la visibilidad al dispersar y absorber la luz, ya que forman parte de las brumas que se observan en las ciudades contaminadas; fenómeno causante de la lluvia ácida. (Gómez Orozco, 2014)

Estudios recientes muestran de manera consistente que la mezcla de emisiones de SO₂ provenientes de fuentes industriales y fuentes vehiculares, presentes con mayor frecuencia en las áreas urbanas, causan un aumento en la mortalidad total en adultos mayores por padecimientos cardiovasculares y respiratorios (de 10 a 18 casos aprox.) y eleva el ingreso a los servicios de emergencia (de 19 a 22) por causas respiratorias y obstrucción crónica pulmonar a niveles por debajo de la media anual 0.017 ppm o 45 µg/m³ (promedio anual) (Scwartz, et al., 1992).

5.3 Regulaciones ambientales

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

En 1994 se publicó por primera vez en México una norma oficial Mexicana, la NOM-086-SEMARNAT-1994 “Contaminación atmosférica y especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles”. Desde que se expidió la citada norma ha habido cambios en los esquemas de producción de Petróleos Mexicanos que incorporan avances en la mejora de la calidad de sus combustibles desde el punto de vista ambiental, uno de ellos es el dejar de producir la gasolina Nova y producir ahora la denominada Premium, entre otros (SENER, 2012).

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

Quedando finalmente como NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 misma que aplica en todo el territorio nacional y es de observancia obligatoria para los responsables de producir e importar los combustibles a que se refiere la presente; teniendo como objeto atender los problemas de contaminación del país, mejorar la calidad de los combustibles, en particular en lo que se refiere a su contenido de azufre, incluir en los vehículos los sistemas más avanzados de control de emisiones; regular las especificaciones de los combustibles fósiles que se utilizan a nivel nacional en la industria, los servicios y los vehículos automotores, establecer las especificaciones que deben cumplir los combustibles que se

distribuyen en el país, así como los procedimientos y métodos que se deben aplicar para certificar el cumplimiento de dichas especificaciones. Dentro de la presente norma se muestran las especificaciones generales de las gasolinas dando como límites permisibles en gasolina Premium 30 ppm como promedio y 80 ppm como un máximo; manejando los mismos límites permisibles en gasolina Magna, mientras que en Diesel se tiene un límite máximo permisible de 15 ppm (SEMARNAT, 2013).

A partir de la publicación de la presente norma entra en vigor la producción del combustible Diesel de Ultra Bajo Azufre (DUBA), proyecto realizado en Pemex con finalidad de reducir al máximo las emisiones de SO₂ a la atmósfera. Anteriormente la gasolina Pemex Premium, oscilaba entre 250 y 300 ppm de azufre, logrando su disminución de acuerdo a la Norma que establece contenidos de 30 promedio y 80 máximo; la gasolina Pemex Magna, que llegaba a tener hasta 1000 ppm, también logró su disminución en contenido de azufre llegando a niveles de 30 promedio y 80 máximo de azufre; mientras que en el caso del diesel, que es una de las modificaciones más importantes realizadas ya que es el principal emisor de partículas suspendidas en las zonas metropolitanas, las reducciones fueron de 500 ppm a 15 ppm de azufre. Los combustibles con ultra bajo contenido de azufre garantizan mayor durabilidad a los sistemas avanzados de control de emisiones, lo que abre la posibilidad de que las armadoras nacionales manufacturen automóviles con tecnología de vanguardia, con niveles de prácticamente cero de contaminación que se mantienen durante toda la vida útil de la unidad. Lo anterior, se traducirá en una reducción de las emisiones vehiculares y de la concentración de contaminantes en la atmósfera, una menor exposición a la población y, por lo tanto, una disminución de los efectos en la salud (PEMEX, 2013).

Sin embargo, las normas de calidad de combustibles Europeas, Japonesas y de Estados Unidos, entre otras, consideran al azufre el parámetro más importante a ser reducido y eventualmente eliminado en las nuevas gasolinas y diesel, manejando niveles máximos permisibles de emisión de SO₂ a la atmósfera inferiores a los permitidos en la República Mexicana (INE, 2012).

5.4 Hidrotratamiento del petróleo

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

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

El hidrotratamiento es un proceso cuyo objetivo es estabilizar catalíticamente los petrolíferos, además de eliminar los componentes contaminantes que contienen, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 315 y 430 °C a presiones que varían de 7 a 210 kg/cm², en presencia de catalizadores diversos (Topsøe, et al., 1997)

En el hidrotratamiento tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de hidrodesulfuración, hidrodesmetalización, hidrodesnitrogenación, hidrodesoxigenación, hidrodesaromatización, hidrogenación de compuestos olefínicos y reacciones de ruptura catalítica o ruptura térmica (Pinzon, et al., 1998).

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Las moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. La reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un grupo alifático o aromático figura 1. (Meille, et al., 1999).

5.5 La Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración es un proceso destinado a eliminar el azufre (que es una impureza contaminante) que se encuentra en el combustible al finalizar algunos tratamientos de refinamiento del petróleo, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformado o desintegración. Los componentes químicos que se encuentran en el combustible aparecen como anhídrido sulfuroso (SO_2) y anhídrido sulfúrico (SO_3), que luego de la combustión a más de $100\text{ }^\circ\text{C}$, se transforman en ácido sulfuroso (H_2SO_3) o ácido sulfúrico (H_2SO_4)

El proceso de hidrodesulfuración consiste en tratar el combustible en forma combinada con hidrógeno a alta temperatura y catalizadores. De esta manera se obtiene el combustible con la menor cantidad de azufre y ácido sulfhídrico (H_2S). Para obtener una idea más certera sobre el proceso de hidrodesulfuración, se han llevado a cabo algunos estudios sobre compuestos de azufre presentes en el crudo de petróleo, suelen ser divididos en cinco clases -tioles, sulfuros, tiofenos, benzotiofeno y dibenzotiofeno (Figura 1) (Landau, 1997).

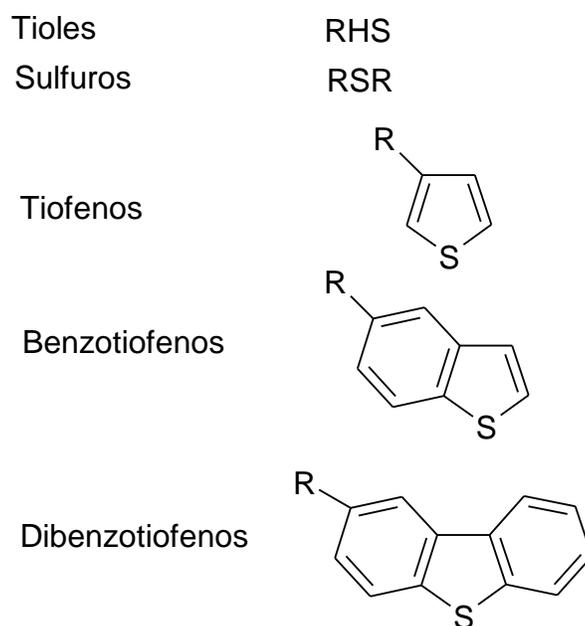


Figura 1. Clases de compuestos con azufre presentes en el petróleo crudo.

Debido a que el 4,6-dimetildibenzotiofeno es un compuesto disponible a nivel comercial se considera como un modelo adecuado para caracterizar la química de hidrodesulfuración de los compuestos sulfurados heterocíclicos. Como lo muestra la Figura 2, la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno se lleva a cabo generalmente a través de dos rutas paralelas de reacción, en donde los principales productos para la hidrogenación (HID) son: 3,3-dimetilciclohexilbenceno (3,3-DMCHB); 3,3 dimetilbiciclohexil (3,3-DMBCH) ó metilciclohexil tolueno (MCHT) y los intermediarios 4,6 dimetil parahidro y tetrahidro dibenzotiofeno (4,6-DMphDBT y 4,6-DMthDBT, respectivamente); y el producto para la desulfuración directa (DSD) es el 3,3 dimetilbifenil (3,3-DMBF) más las formación de ácido sulfhídrico (H_2S) (Chávez Ezquivel, 2013). Durante la reacción se forma sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual se dice que es un fuerte inhibidor para la hidrogenólisis, pero no para la hidrogenación (Houlla, et al., 1978; Kabe, et al., 1999).

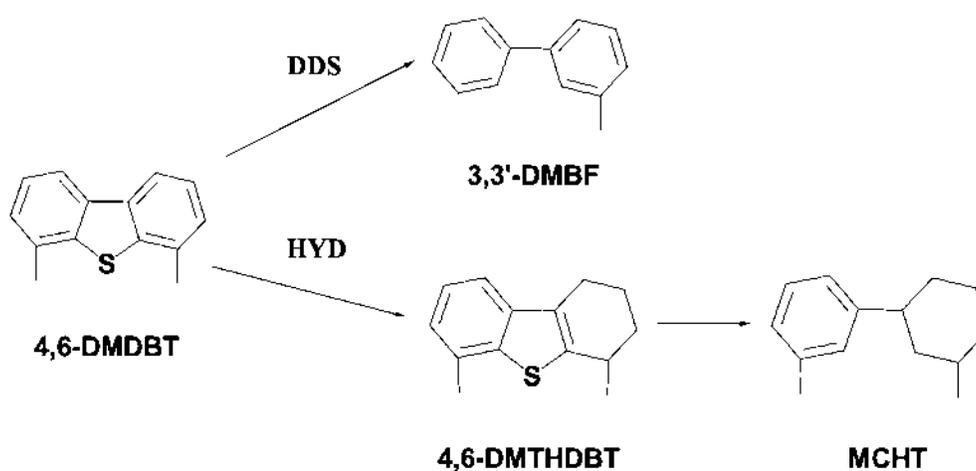


Figura 2. Mecanismo de reacción del 4,6-dimetildibenzotiofeno.

5.6 Los Catalizadores

Entendemos por *catálisis* el proceso por el cual se incrementa o disminuye la velocidad global de una reacción en presencia de un *catalizador*. Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de reacción, pero al final del proceso permanece sin cambio (Fogler, 2008); las sustancias que reducen el tiempo de reacción se denominan *catalizadores negativos* o *inhibidores*. A su vez aquellas que aumentan la velocidad de una reacción son *catalizadores positivos* o *promotores*, y las que desactivan la catálisis se denominan *venenos catalíticos*.

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones, es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes.

- a) *Catálisis homogénea*: Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y exista la posibilidad de poder aislar las especies intermedias.
- b) *Catálisis heterogénea*: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta, muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron. La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstroms. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos) con alta energía superficial.
- c) *Catálisis enzimática*: recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Dada la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no

pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas (Fuentes & Díaz, s.f.).

5.6.1 Pasos de una reacción catalítica

Tal como lo muestra la Figura 3, los pasos de una reacción catalítica heterogénea son los siguientes:

1. *Transferencia de masa (difusión)* de los reactivos (por ejemplo, especie A) del seno del fluido a la superficie externa de la partícula del catalizador.
2. *Difusión del reactivo* de la boca del poro, a través de los poros del catalizador, hacia la vecindad inmediata de la superficie catalítica interna
3. *Adsorción* del reactivo A sobre la superficie del catalizador.
4. *Reacción* sobre la superficie del catalizador (por ejemplo, $A \rightarrow B$)
5. *Desorción* de los productos (por ejemplo, B) de la superficie.
6. *Difusión* de los productos del interior de la partícula a la boca del poro de la superficie externa
7. *Transferencia de masa* de los productos de la superficie externa a la partícula al seno del fluido

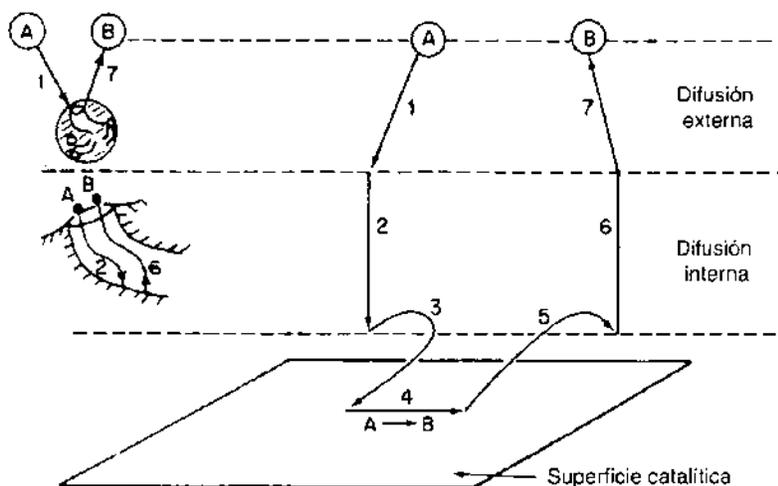


Figura 3. Pasos de una reacción catalítica heterogénea.

5.6.2 Adsorción

Para los catalizadores de superficies solidas en fase gaseosa, para que ocurra una reacción catalítica, por lo menos uno y con frecuencia todos los reactivos, deben unirse a la superficie; dicha unión se le conoce como *adsorción* y se lleva a cabo por dos procesos: *adsorción física* y *quimisorción*.

La *adsorción física* es un proceso exotérmico en donde actuan las fuerzas de Van der Waals y consiste en la interacción entre dipolos permanentes.

La *quimisorción* afecta principalmente la velocidad de reacción; los átomos o las moléculas adsorbidos son retenidos en la superficie del catalizador por las fuerzas de valencia del mismo tipo, interacción que provoca una elongación de los enlaces con el reactivo adsorbido (Figura 4).

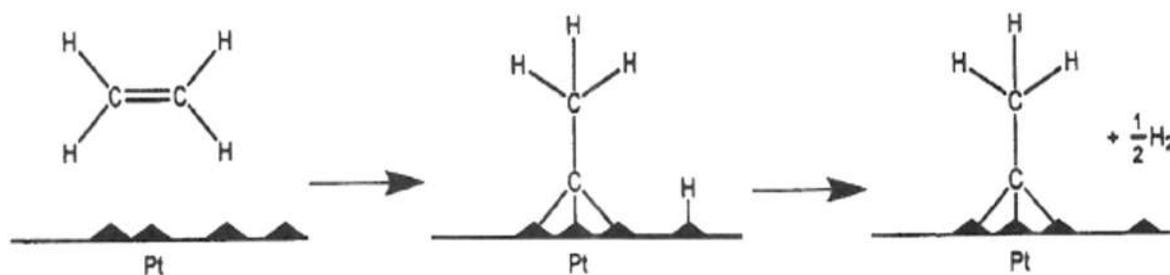


Figura 4. Molécula de etileno sobre una superficie de platino.

5.6.3 Componentes de un catalizador

Los cuatro componentes de un catalizador son:

Fase activa: Es la fase directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas.

Soporte o portador: Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta, o tener resistencia térmica si la reacción se lleva a cabo a altas

temperaturas. En algunos casos el soporte puede actuar también como la fase activa. Los soportes pueden ser amorfos o cristalinos.

Promotor: Es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones. Permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales*, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad.

Inhibidor: Es lo opuesto a un promotor, cuando se añade en pequeñas cantidades durante la preparación de un catalizador, produce una disminución de la actividad, la estabilidad o la selectividad. Los inhibidores son útiles para reducir la actividad de un catalizador con respecto a reacciones secundarias indeseables (Blanco & Linarte, 1976).

5.6.4 Clasificación de los catalizadores

Los catalizadores suelen clasificarse según las características de las fases activas que lo componen. En general se distinguen dos grandes grupos. El primero lo forman los elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores electrónicos, mientras que en el segundo están agrupados los sólidos carentes de electrones libres.

Metales. Este tipo de catalizadores tiene su mayor aplicación en reacción de adición o eliminación de hidrógeno. Pertenece al grupo de los elementos de transición, ya que solamente estos metales son capaces de quimisorber reversiblemente y poseer una función catalítica. La acción de estos catalizadores se funda en la presencia de átomos coordinados de forma incompleta que contienen orbitales *d* disponibles.

Óxidos metálicos semiconductores. Los catalizadores preparados a base de óxidos metálicos se pueden dividir en dos grandes grupos:

- a) Los óxidos estequiométricos y
- b) Los óxidos que, por la acción del calor, ganan o pierden oxígeno de su superficie.

Sales metálicas. Las más interesantes desde el punto de vista catalítico son los sulfuros y los cloruros. Los primeros se utilizan en procesos de eliminación de azufre, mientras que los segundos son los catalizadores de los procesos de oxiclорación. Los sulfuros metálicos

más empleados son los que permanecen estables en atmósferas reductoras, donde el azufre puede estar presente en pequeñas cantidades.

Óxidos metálicos aisladores (ácidos y bases). En este grupo se integran los catalizadores preparados con óxidos metálicos estequiométricos, de gran utilidad en procesos de isomerización, hidratación, desintegración, etc. Estos compuestos, carentes de electrones libres, dan lugar durante el proceso catalítico a intermediarios iónicos del tipo carbonio o carbanión.

Catalizadores bifuncionales. En un catalizador bifuncional, tanto el soporte, como la fase soportada activan distintos pasos elementales de la reacción química, siguiendo esquemas catalíticos distintos. Los materiales utilizados como soportes pueden presentar actividad catalítica por sí mismos. Si a esta función catalítica del soporte se añade la correspondiente a la fase soportada se tiene un material de doble función activa, es decir, un catalizador bifuncional (Blanco & Linarte, 1976).

5.6.5 Desactivación de los catalizadores

La actividad de un catalizador tiende a disminuir con el tiempo; en los procesos en desarrollo de un nuevo proceso catalítico, la vida del catalizador suele ser una consideración económica muy importante. En algunos casos la actividad catalítica suele ser extensa pudiendo ir de meses hasta años, un ejemplo de ello son catalizadores con promotores para el amoniaco sintético y aquellos que contienen metales como el platino y plata. Por otra parte existen algunos que su actividad catalítica merma en segundos como aquellos usados en la descomposición y otras reacciones de hidrocarburos.

La buena estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los llamados “venenos”, frecuentemente presentes en la corriente de reactivos que ha de transformarse. Un *veneno* es una sustancia que disminuye la actividad del catalizador y se encuentra en los reactantes o se produce en la reacción.

Los venenos pueden diferenciarse en términos de la forma en que operan y se clasifican de la siguiente manera:

Venenos depositados. Bajo esta categoría se clasifica el carbón depositado en los catalizadores empleados en la industria petrolera. El carbón cubre los sitios activos del catalizador tapando parcialmente los poros. Este tipo de envenenamiento es en parte reversible y el proceso de regeneración es una reacción heterogénea gas-sólido de tipo no catalítico.

Venenos quimisorbidos. Los compuestos de azufre y otros materiales son frecuentemente quimisorbidos en catalizadores de níquel, cobre y platino. La declinación en la actividad de este tipo de venenos se detiene cuando se alcanza el equilibrio entre el veneno en los reactantes y el presente en la superficie del catalizador. Si la fuerza de adsorción del compuesto es baja, la actividad se restaurará cuando el veneno se elimine de los reactantes. Si el material adsorbido está adherido firmemente, el envenenamiento es más permanente.

Venenos de selectividad. Algunos de los materiales presentes en las corrientes de reactantes se adsorberán en la superficie, catalizando después otras reacciones no deseables, con lo cual disminuye la selectividad.

Venenos de estabilidad. La temperatura tiene un efecto pronunciado sobre el envenenamiento de estabilidad. A medida que aumenta la temperatura, se pueden presentar compactaciones y fusiones localizadas, y esto, por supuesto, cambia la estructura del catalizador.

Venenos de difusión. El bloqueo de las entradas de los poros impide que los reactantes se difundan a la superficie interna. Los sólidos arrastrados por los reactantes o los fluidos que puedan reaccionar con el catalizador formando un sólido son la causa más común de este tipo de envenenamiento.

5.6.6 Las principales causas de desactivación de catalizadores son:

1. Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente.
2. Coquización (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.

3. Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (compactación).
4. Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador.

Cuando algunos catalizadores se desactivan pueden ser regenerados para recuperar sus propiedades (totalmente o en parte). El proceso de regeneración está ligado al proceso de desactivación (Smith, 1991; Fuentes & Díaz, s.f.).

5.6.7 Método de preparación de los catalizadores

El conocimiento de la composición química de un catalizador suele no ser suficiente para entender su actividad catalítica. Un catalizador estará definido solamente por la descripción detallada de la forma de su preparación; es decir, las propiedades físicas y químicas de un catalizador vendrán determinadas por el método que se haya seguido para su elaboración.

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes, pues la composición química no es en sí misma suficiente para determinar la actividad.

Las propiedades físicas son: área de superficie, tamaño de poros, tamaño de partícula y estructura de la misma. Estas propiedades quedan determinadas en buena parte por los procedimientos de preparación.

Los catalizadores donde todo el material constituye el catalizador, son preparados por lo general por precipitación, formación de un gel o una mezcla simple de componentes, mientras que aquellos donde el ingrediente activo es soportado por un material inerte se preparan mediante impregnación.

Precipitación. Este método se utiliza para obtener el material sólido en forma porosa. Consiste en añadir un agente precipitante a soluciones acuosas de los componentes deseados. Los pasos subsecuentes en el proceso son: lavado, secado y, algunas veces, calcinación y activación. Algunas variables, tales como la concentración de las soluciones, temperatura, tiempo de secado y calcinación, pueden tener influencia en el área superficial y en la estructura de los poros del producto final.

Formación de geles. Los pasos en el procedimiento son esencialmente los mismos que aquellos utilizados en el procedimiento de precipitación. Las características del gel son el grado de homogeneización y el pH de precipitación.

Mezcla de los componentes del catalizador. Es algunas ocasiones se puede obtener un material poroso mezclando los componentes con agua, moliéndolos al tamaño deseado del grano y posteriormente secando y calcinando. Finalmente, se deberá moler y cribar para obtener el tamaño apropiado de partícula.

Impregnación de soportes. Los pasos en la preparación de un catalizador impregnado en un portador pueden incluir los siguientes:

- a) Evacuación del soporte poroso. Generalmente el soporte se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones que puedan alterar sus propiedades físico-químicas.
- b) El soporte tratado se pone en contacto con una solución (generalmente acuosa) de una sal que contiene el compuesto a impregnar. Si toda la solución prácticamente desaparece debido a la adsorción del soporte, se denomina “impregnación incipiente”. En caso de que la cantidad de disolución sea superior a la capacidad de adsorción del soporte, o bien se elimina el disolvente por evaporación o bien se separa la solución sobrante mediante filtración.
- c) Secado.
- d) Descomposición. La sal impregnada se descompone para formar el óxido correspondiente. Este paso se realiza sometiendo el material a un tratamiento térmico adecuado
- e) Activación y estabilización.

(Blanco & Linarte, 1976; Fogler, 2008)

5.6.8 Actividad y selectividad

La *actividad* puede definirse como los moles de reactante que se transforman (en determinadas condiciones operacionales que incluyen temperatura, presión y velocidad espacial) al entrar en contacto con el catalizador. Un catalizador que presenta una actividad elevada permite llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión conveniente y bajo

tiempo de contacto; como resultado se minimizan posibles degradaciones térmicas, disminuye el aporte de energía y puede reducirse el tamaño del reactor.

Se entiende por *selectividad* a los moles de un determinado producto obtenido en relación al total del reactante transformado. La selectividad es uno de los factores más importantes en la consideración de un catalizador. Valores bajos de selectividad suponen pérdidas elevadas de materia prima, problemas de eliminación de los productos indeseables y en general, un mayor costo de operación (Blanco & Linarte, 1976).

5.7 Sulfuros de metales de transición

Los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W presentan estructuras laminares en las cuales el metal está rodeado por una coordinación prismática de seis átomos de azufre (Figura 5). El apilamiento de las capas de azufre es tipo hexagonal o rómbico, y presenta los defectos estructurales comunes. Los sulfuros de molibdeno (MoS_2) y tungsteno WS_2 forman parte de un grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas en forma hexagonal, cada lámina está compuesta de una hoja de átomos de molibdeno o tungsteno y dos hojas de átomos de azufre (tipo sandwich) con interacción S-S de Van der Waals (Kabe, et al., 1999).

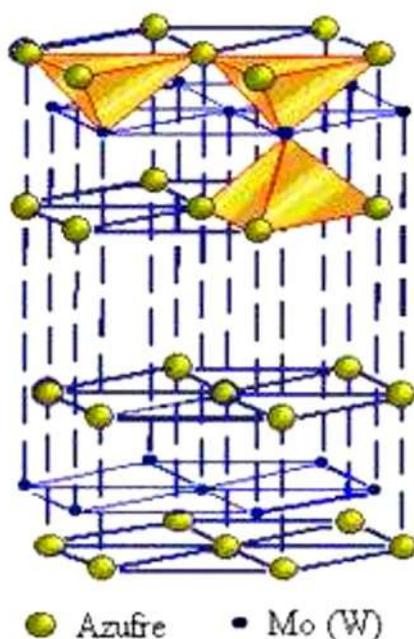


Figura 5. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.

Para n capas de MoS_2 como catalizador, en la hidrodesulfuración, se sugiere que existen dos tipos de sitios:

- “*Sitios arista*”: situados en las capas exteriores, adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante. Como se muestra en la Figura 6, en estos sitios puede ocurrir la hidrogenación y la desulfuración directa.
- “*Sitios borde*”: situados en las capas interiores, los cuales no tienen superficies de planos basales expuestos. En estos sitios sólo ocurre la desulfuración directa.

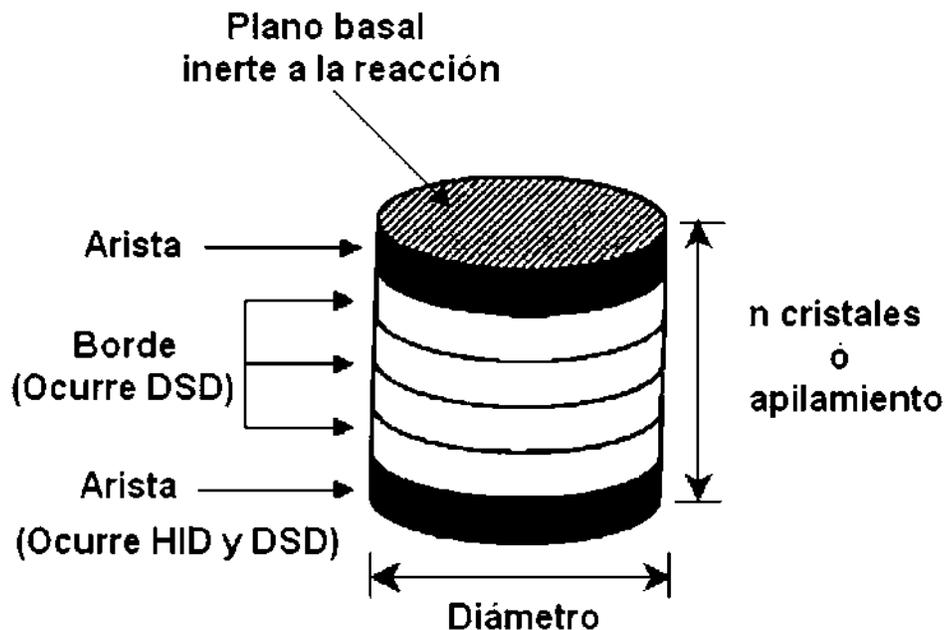


Figura 6. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos (Daaege & Chianelli, 1994)

De acuerdo al modelo propuesto por Daaege y Chianelli, (Daaege & Chianelli, 1994), de la figura 6, se puede explicar las características importantes de la estructura de los sulfuros de metales de transición como el MoS_2 o WS_2 los cuales presentan una estructura por capas y pueden ser sintetizados con mayor o menor cristalinidad, esto dependiendo del método de síntesis usado, de tal manera que los esfuerzos en la investigación de estos catalizadores para HDS están enfocados en la generación de catalizadores altamente activos, se busca bajar la cristalinidad del catalizador, alta dispersión en el soporte y que estos presenten alta resistencia mecánica durante la reacción de hidrodesulfuración. Los

catalizadores como el MoS_2 con alta cristalinidad (pocos defectos) o alto apilamiento de las capas en la dirección “c”, presentará una baja actividad catalítica en las reacciones de HDS (Olivas, et al., 2009). Un patrón de difracción de rayos-X típico de una estructura altamente cristalina se muestra en la Figura 7a), mientras que una estructura pobremente cristalina de MoS_2 , provee una mayor cantidad de sitios activos en donde se pueda llevar a cabo la reacción de HDS, esto es debido a la ausencia de azufre en su estructura del catalizador, esta ausencia de azufre genera una disposición de molibdeno en la superficie de los cristalitas de MoS_2 y el compuesto a desulfurar (4,6 DMDBT) interaccionan con mayor facilidad para que ocurra la HDS. Un patrón característico de una estructura pobremente cristalina se muestra en la Figura 7b).

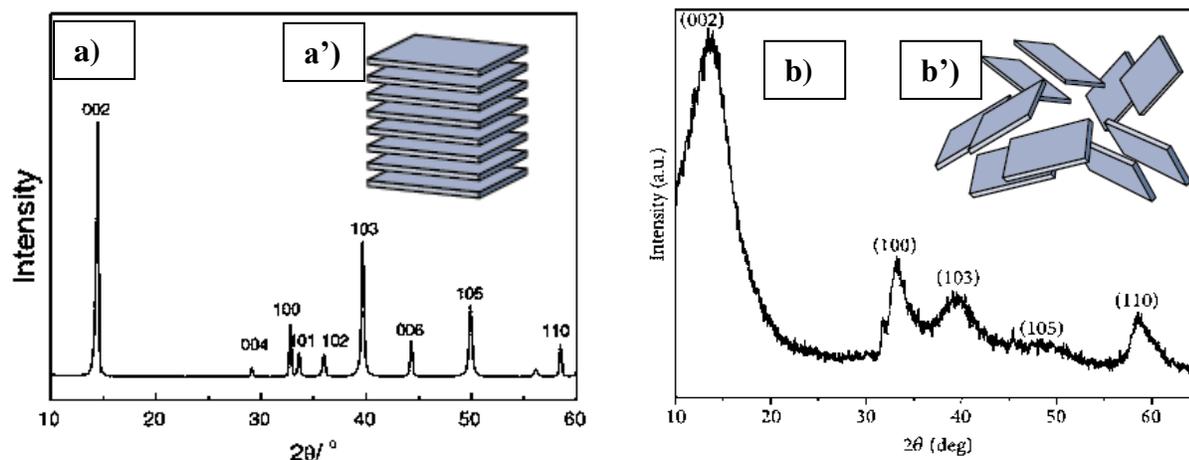


Figura 7. Patrón de Difracción de rayos-X del MoS_2 : a) cristalina y b) pobremente cristalina.

Otra manera de explicar esta transformación de la morfología, es considerando el modelo arista-borde (Daage & Chianelli, 1994), donde una estructura cristalina de MoS_2 corresponde a un gran apilamiento de capas de S-Mo-S como lo muestra el dibujo en la Figura 7a'), mientras que una estructura pobremente cristalina consiste en la exfoliación de estas capas para generar pequeños cristalitas de MoS_2 , donde el número de capas S-Mo-S es muy reducido como se muestra en la Figura 7b').

5.8 Efecto sinérgico de la hidrodesulfuración

El estudio del efecto sinérgico se ha concentrado en la identificación de las especies activas mediante la búsqueda de la correlación entre características estructurales y la actividad catalítica. Las propuestas para una explicación del efecto sinérgico han generado diferentes modelos estructurales de los catalizadores entre los que se encuentran el “modelo de la monocapa”, el “modelo de la pseudo-intercalación”, el “modelo de contacto sinérgico” y el “modelo de pseudo fase Co-Mo-S” o “modelo de decoración”.

a) Modelo de la monocapa

El primer modelo detallado de la estructura del catalizador CoMo/Al₂O₃ fue el modelo de la “*monocapa*” desarrollado por Schuit & Gates (1973). En el estado calcinado, se pensó que las especies de molibdeno están enlazadas a la superficie de la alúmina (soporte) formando una monocapa. Así mismo, se pensó que la interacción del molibdeno con la alúmina fue vía puentes de oxígeno como resultado de la reacción con los grupos superficiales OH. Se propuso que la incorporación de iones de molibdeno (Mo⁶⁺) es compensada por una capa superficial de iones de oxígeno (O²⁻) en la parte superior de la monocapa. Al utilizar un promotor, en este caso cobalto (presente como Co²⁺), se observó que estaba en la superficie de la alúmina en posiciones tetrahedrales, reemplazando iones (Al³⁺). Se mencionó que el efecto promotor del cobalto resultó en un incremento en la estabilidad en las monocapas del molibdeno causada por la presencia del remplazo de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa (Figura 8).

De acuerdo a este modelo, iones sulfuro (S²⁻) reemplazan a iones oxígeno (O²⁻) en la capa superficial hasta su sulfuración, y debido a que los iones azufre son más grandes que los de oxígeno, puede ser incorporado en un máximo sólo un ión azufre por dos iones de oxígeno en la monocapa. La presencia de hidrógeno bajo condiciones de reacción causa la remoción de algunos iones de azufre (S²⁻) resultando una reducción adyacente de iones molibdeno (Mo⁶⁺) a iones Mo³⁺. Debido a esta remoción de iones de azufre, se cree que estos son los sitios catalíticamente activos para hidrodesulfuración.

b) Modelo de pseudo-intercalación

Este modelo se basa en las estructuras de MoS_2 (WS_2), con un arreglo prismático de átomos de azufre rodeando cada átomo de Mo(W) (Voorhoeve, 1971). Las estructuras son placas, cada una de las cuales comprende un plano de átomos de Mo(W) tipo sandwich entre dos planos empacados cercanos tipo hexagonal de átomos de azufre. En este tipo de modelo se cree que los iones Co(Ni) están intercalados entre las placas de MoS_2 (WS_2) en los bordes del cristal (figura 8).

c) Modelo de contacto sinérgico

El modelo de contacto sinérgico fue propuesto por (Delmon, 1979), el cual está basado en molibdeno en forma de MoS_2 . Debido a los problemas en la caracterización de catalizadores soportados, se estudiaron catalizadores CoMo no soportados, los cuales exhiben efectos de promoción semejantes a los catalizadores soportados. En catalizadores no soportados se encuentra la presencia de las fases Co_9S_8 y MoS_2 , se propuso que estas fases están presentes en los catalizadores soportados y que son sulfuros puros termodinámicamente estables bajo condiciones de reacción. El efecto de promoción del Co fue atribuido al contacto que ocurre entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 , en las que el efecto sinérgico en la interfase de ambas ocurre una transferencia electrónica (Figura 8).

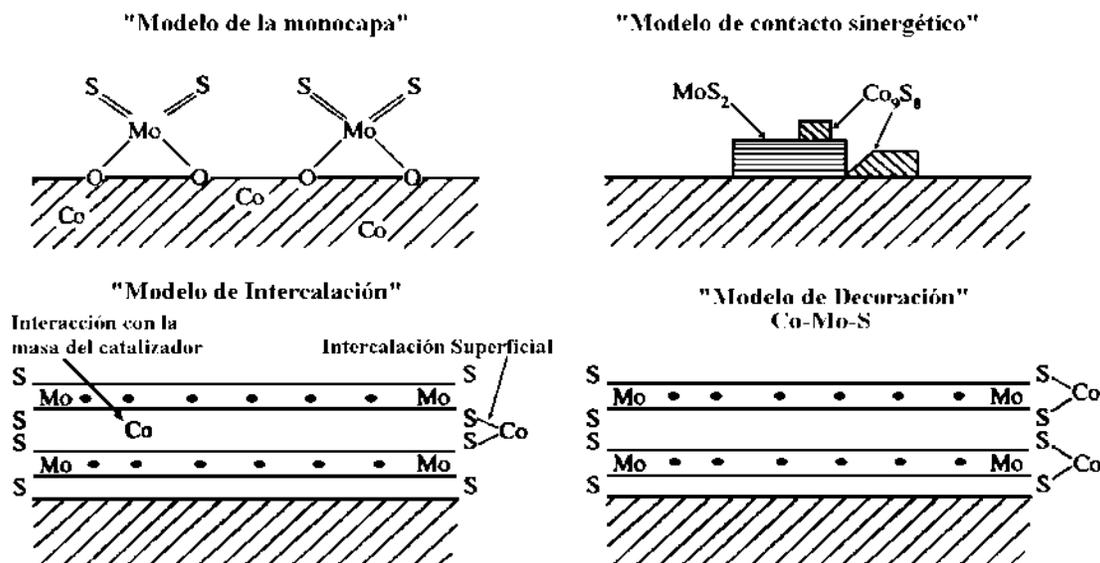


Figura 8. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos. (Kabe, et al., 1999)

5.9 Mecanismo de reacción en la HDS

El mecanismo de generación de sitios activos y el mecanismo para la HDS, fue discutido por Kabe, et al. (1999). Existen dos rutas donde el azufre inestable, presente en forma de especies de sulfuros bimetálicos, es desorbido como H_2S liberado por el catalizador formando una vacancia. La primera ruta, sucede en la HDS cuando un compuesto sulfurado es adsorbido sobre una vacancia, el enlace C-S es subsecuentemente fracturado, y el azufre permanece sobre el catalizador. Simultáneamente otro azufre inestable, es liberado como H_2S y un nuevo sitio es formado. La segunda ruta se da entre el intercambio de azufre con H_2S , cuando una vacancia (sitio activo) es ocupada por azufre que proviene del H_2S formado durante la reacción de HDS, un azufre inestable en otro sitio de la estructura del catalizador, es puesto en libertad como H_2S para formar otra nueva vacancia (Figura 9). En las dos rutas, la migración de vacancias en el catalizador ocurre siempre a causa de la transformación entre azufre inestable y vacancias en la superficie del catalizador. Por lo tanto, puede ser asumido que una rápida adsorción/desorción de H_2S pudiera siempre tener lugar en la presencia de H_2S bajo condiciones de hidrotreamiento típicas, conduciendo a una rápida inter-conversión del sitio activo y azufre inestable. De esta manera, las vacancias bajo condiciones de reacción serán móviles.

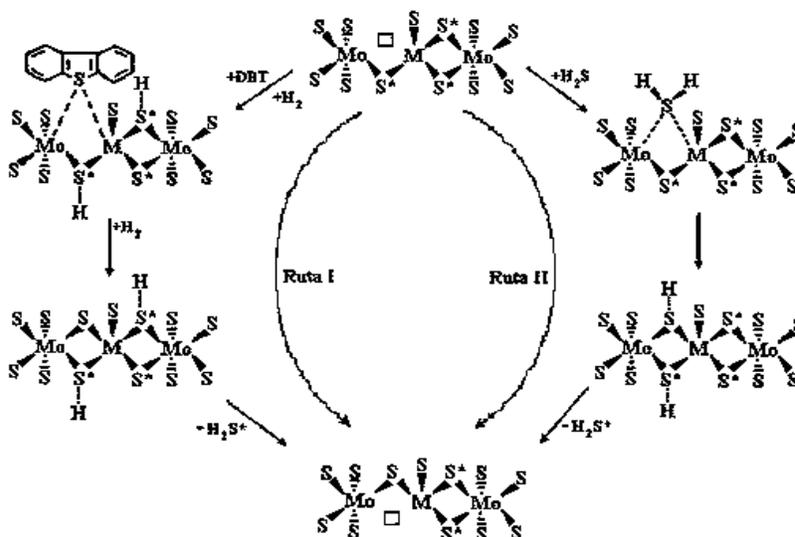


Figura 9. Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ (Quian, et al., 1997)

5.10 Proceso Sol-Gel

La preparación de “sol-gel” consiste en la obtención de materiales óxidos por medio de la preparación de un sol, la gelación del sol y la eliminación del solvente. Un sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida, en donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento browniano (Figura 10).

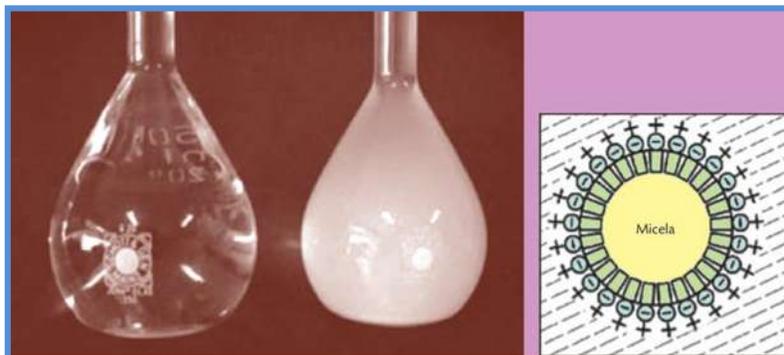


Figura 10. Formación de una micela.

Un gel es un sólido consistente de dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la parte líquida (Figura 11).

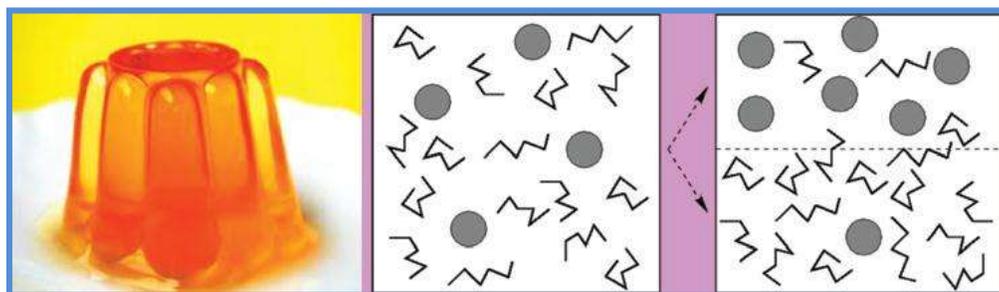


Figura 11. Modelo de fases entre las moléculas de un gel.

El crecimiento de las partículas se puede llevar a cabo por difusión entre las fronteras al formar aglomerados. Las condiciones en la superficie o en la frontera entre partículas determinarán el proceso de difusión de moléculas o átomos. También la presencia de impurezas en la frontera puede cambiar el mecanismo de los procesos (Figura 12).

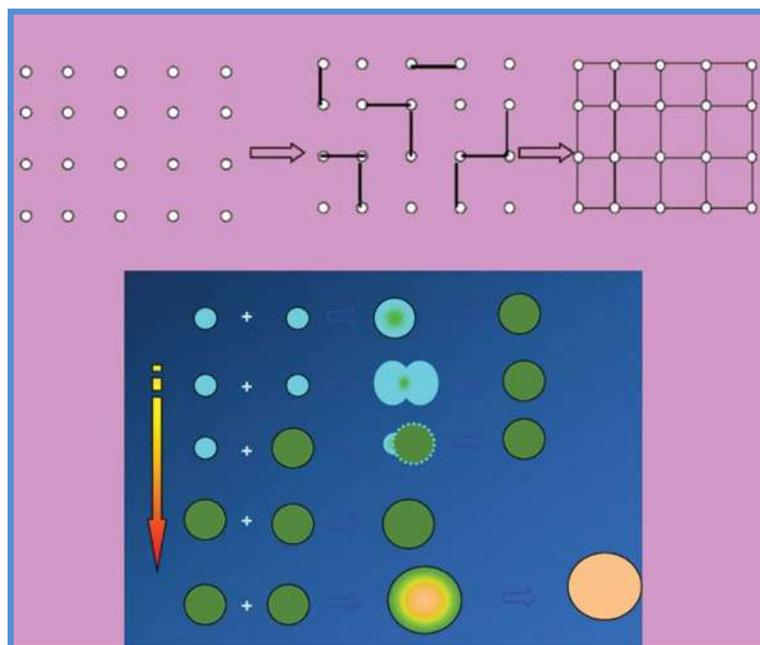


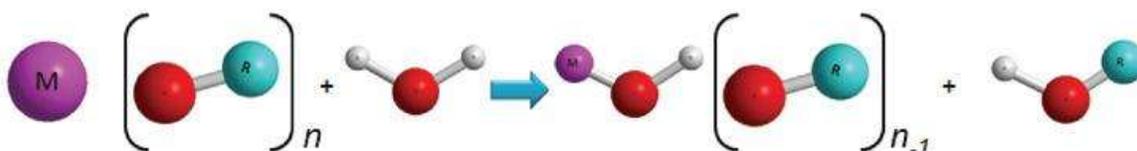
Figura 12. Mecanismo de nucleación y crecimiento de titania sol-gel.

La síntesis de los xerogeles y aerogeles se realiza en varias etapas distintas. Durante la primera etapa (pre-gelación), los reactantes (alcóxidos y el metal precursor) se hidrolizan y se condensan para formar un gel.

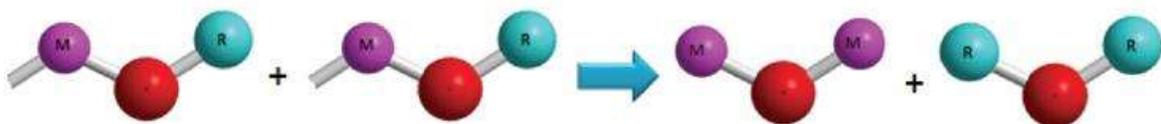
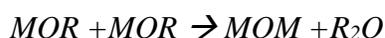
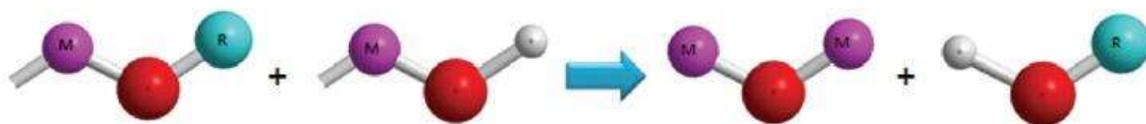
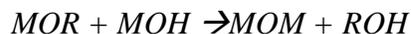
La hidrólisis ocurre cuando el agua se adiciona al alcóxido, el cual generalmente se disuelve en alcohol o en algún otro solvente apropiado.

Las principales reacciones involucradas en este proceso son:

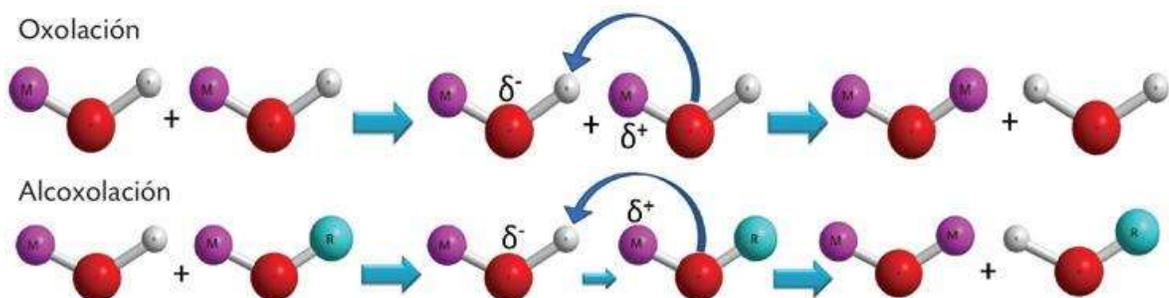
La hidrólisis consiste en la formación del “sol” con el alcóxido metálico y adición de agua o una solución de agua/alcohol para formar especies MOH sumamente reactivas:

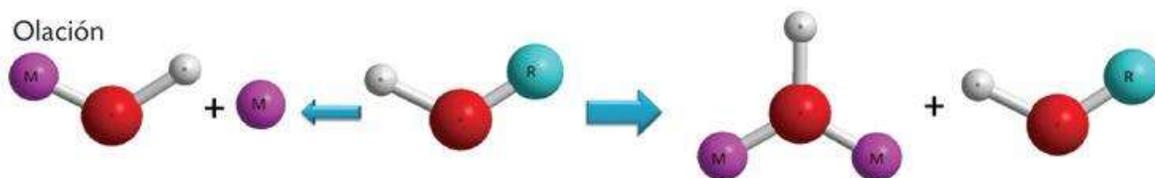


Condensación o **polimerización** de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxolación, oxolación y olación para formar el gel. Después se añeja y se seca a temperatura ambiente y, finalmente, el gel se trata térmicamente.



- Alcoxolación: es la reacción por la cual se realiza el puente oxo (M–O–M) a través de la eliminación de una molécula de alcohol (en los modelos que a continuación se presentan el metal (M) aparece en color violeta, el oxígeno (O) en rojo, el radical orgánico (R) en azul, y los grupos hidroxilo (OH) en blanco).
- Oxolación: sigue el mismo mecanismo que la alcoxolación, pero el grupo R de la especie saliente es el protón y el grupo saliente es una molécula de agua.
- Olación: cuando $N - Z > 0$ (N es el número de coordinación del catión M, y Z es el estado de oxidación del catión), la condensación puede ocurrir por olación (Goerne, 2011).





El gel obtenido se debe someter a un proceso de secado para eliminar el solvente, el tiempo entre la formación del gel y el secado se conoce como envejecimiento, siendo este un parámetro importante. Un gel no es estático durante el envejecimiento y pueden seguir ocurriendo reacciones de hidrólisis y condensación. Además ocurre la sinéresis, que es la expulsión del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución y reprecipitación de partículas.

Durante el secado del material para eliminar el solvente se puede obtener como producto un **xerogel** o **aerogel** en la mayoría de los casos, pero también pueden obtenerse otros productos como sonogeles, vapogeles y criogeles, dependiendo de las condiciones en las que se extraiga el solvente (Ward & Ko, 1995).

Aerogeles. Son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente), son procesados por incremento de temperaturas y presión arriba del punto crítico. Cuentan con una gran área superficial, estructura de poro y baja densidad.

Xerogeles. Este tipo de materiales es obtenido por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera; mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada. Su superficie de área y tamaño de poro suelen ser demasiados bajos para tener algún interés catalítico.

Las condiciones usadas para obtener xerogeles son más o menos controladas por condiciones de humedad. Al principio el secado es lento para permitir que el gel llegue a ser más fuerte para una posterior polimerización, subsecuentemente las muestras pueden ser calentadas a temperaturas más bajas que el solvente; pero si la velocidad de calentamiento es rápida, el solvente escapa fácilmente del sistema fracturando la cadena formada por el gel. Este tipo de materiales es más fácil de obtener que los aerogeles.

Las ventajas que presenta este proceso son:

- a) La capacidad de controlar la estructura y composición a nivel molecular.
- b) La habilidad de introducir varios componentes en una sola etapa.
- c) La capacidad para imponer la acción cinética y a la vez estabilizar las fases metaestables.
- d) La capacidad para afinar el comportamiento de activación de una muestra, y por consecuencia, marcar la génesis de especies activas.

Entre las desventajas del método se encuentra el costo de la materia prima, si se trata de precursores orgánicos (Ward & Ko, 1995).

5.11 Material Mesoporoso SBA-15

La SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous) es la segunda estructura más importante 2D de sílica hexagonal, la cual fue reportada por primera vez por Zhao, et al. (1998). Es un material mesoporoso que posee un ordenamiento hexagonal de canales tubulares de distribución uniforme con diámetros de poro que oscilan entre los 6.5 y los 10 nm y cuyo tamaño de poro puede alcanzar los 30 nm en 2 dimensiones (Taguchi & Schuth, 2005). Este arreglo puede ser controlado por las condiciones de síntesis y factores como el tipo de copolímero usado en la obtención de SBA-15. Sus mesoporos ordenados y conectados hexagonalmente facilitan la difusión en toda la estructura, lo cual representa una ventaja para procesos de catálisis. Esta estructura se caracteriza por tener un área superficial específica alta (600-1000 m²/g) la cual presenta una estabilidad hidrotérmica elevada en comparación con otras estructuras (Shah, et al., 2007) lo que la hace una estructura ideal para combatir la problemática abordada en el presente proyecto.

La SBA-15 se sintetiza por el método sol-gel y por medio de un mecanismo neutral que involucra interacciones del tipo de enlaces de hidrogeno entre surfactantes neutros (copolímeros anfífilicos de bloques) como agentes directores de estructura y precursores inorgánicos neutros (Figura 13). Los surfactantes copoliméricos de tres bloques (PEO-PPO-PEO), de bajo peso molecular en medio ácido utilizados en la síntesis de estructuras hexagonales mesoporosas tienen la ventaja de tener tamaños de poro más largos y uniformes ($\alpha=47-300 \text{ \AA}$), volumen de poro mayor (arriba de 2.5 cm³/g), espaciamientos de

mayor tamaño (104-320 Å) y paredes más gruesas (31-64 Å) (Zhao *et al.*, 1997), razones por la cual la síntesis de SBA-15 en el presente proyecto se llevara a cabo por medio del surfactante Pluronic 123 (copolímero de tres bloques).

El copolímero de bloques es un surfactante que en solución tiene dos partes dentro de la misma molécula (un grupo de cabeza hidrofílico y una larga cola hidrofóbica) las cuales se agregan y auto-organizan de tal manera que minimicen el contacto entre sus extremos incompatibles. Con la adición del precursor inorgánico, las especies inorgánicas participan en interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno con los grupos de cabeza del surfactante dando como resultado la formación de una mesoestructura ordenada de forma hexagonal. Durante la etapa de madurado adquiere sus características finales. Finalmente, el surfactante se elimina por extracción con un solvente o por calcinación para obtener el material mesoporoso ordenado.

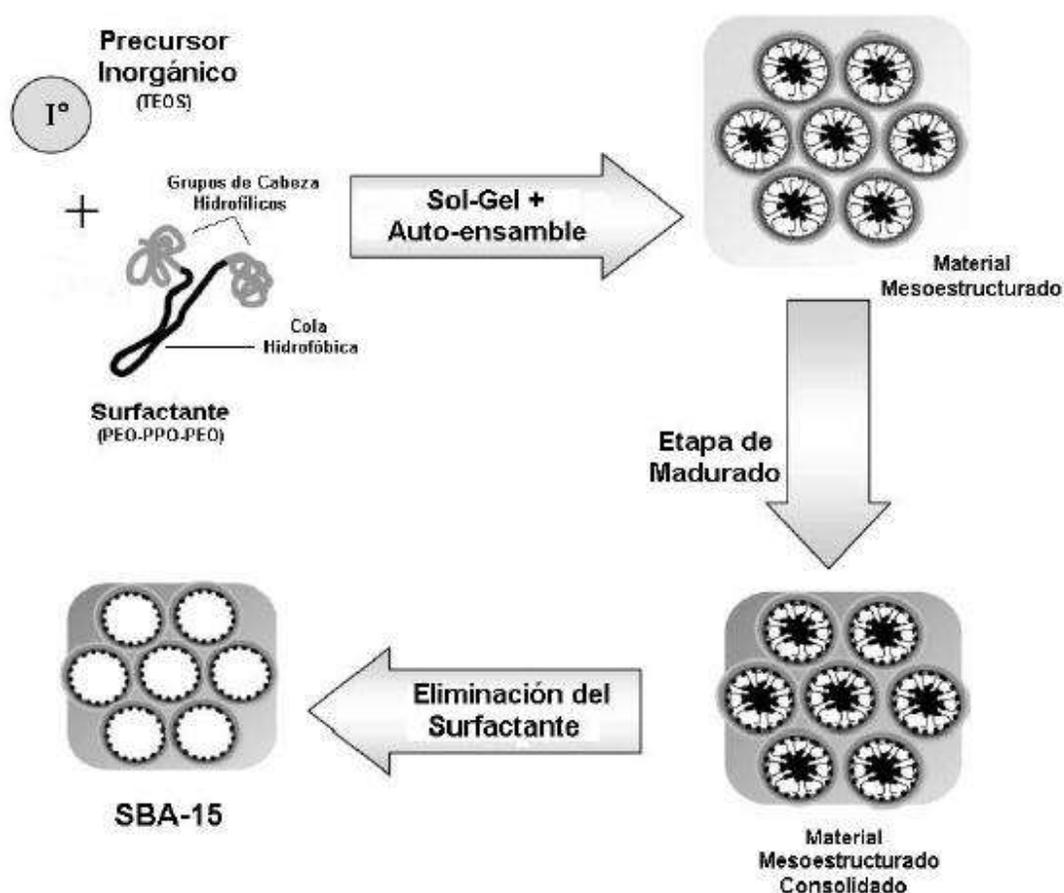


Figura 13. Mecanismos de síntesis del material mesoporoso SBA-15.

5.12 Técnicas de caracterización

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos tiene como finalidad conocer cualitativa y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico, por ejemplo una reacción química.

La caracterización de un catalizador nos proporciona tres tipos de información:

- Composición química y estructura.
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad y selectividad catalítica.

Composición química y estructura. Se refiere al estudio de la estructura y proporciones de las fases individuales presentes; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes.

Textura y propiedades mecánicas. Trata de la forma y tamaño de las unidades de catalizador, estructura de poro, área superficial total, disposición de las fases individuales entre sí. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico, etc.

Actividad catalítica. Es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de promover la velocidad de una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos.

5.12.1 Área superficial específica mediante el método Brunauer–Emmett–Teller

La composición química de un catalizador no es un factor que nos determina la actividad del mismo. Casi siempre, algunas características físicas, como lo son el área superficial, porosidad, tamaño de poro y distribución de tamaño de poro, influyen en gran medida en la actividad y selectividad de un catalizador. En catalizadores utilizados a nivel comercial, la velocidad de conversión total por unidad de volumen del reactor es de gran importancia; sin

limitaciones de transferencia de masa y energía, la velocidad es proporcional al área superficial activa expuesta al fluido por unidad de volumen o masa del catalizador.

La fisisorción de nitrógeno, también conocido como método de BET (Brunauer–Emmett–Teller), es la técnica de fisisorción de gases más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores; la fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede resumir en una isoterma de adsorción.

El método de BET está basado en el desarrollado por Langmuir extendido a la formación de multicapas y presupone que el calor de la adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

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

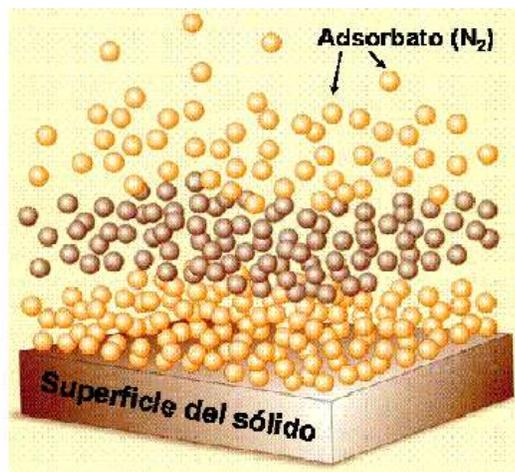


Figura 14. Adsorción física del nitrógeno

El método BET se lleva a cabo utilizando un equipo de fisisorción de nitrógeno como el que se muestra en la Figura 15.



Figura 15. Equipo de fisisorción de nitrógeno

El estudio de la isoterma de adsorción de un catalizador es fundamental para comprender las propiedades texturales del mismo. Cabe mencionar que no todos los sólidos tienen las mismas características por lo que reflejan diferentes formas de isotermas como los que se muestran en la Figura 16.

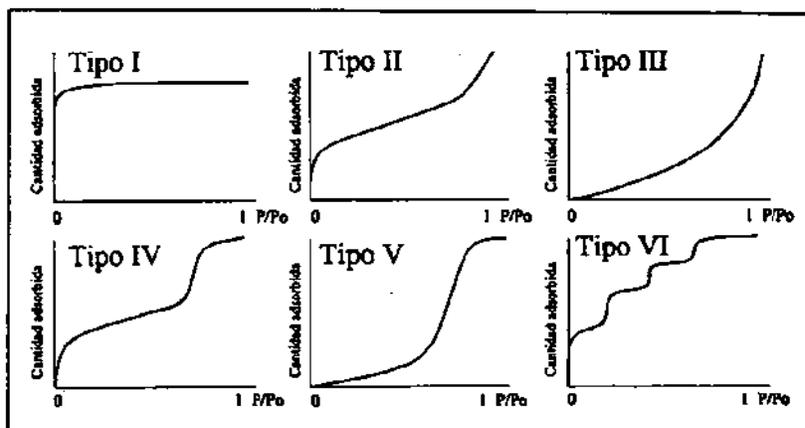


Figura 16. Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.

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

La isoterma tipo I, se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Esta isoterma es 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.

5.12.2 Difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 0.01 nm hasta 10 nm, sin embargo, la

espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.01 nm a 2.5 nm.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg, si el desfase es múltiplo de la longitud de onda, los fotones siguen en fase, es decir, para que las ondas reflejadas tengan interferencia constructiva, la diferencia de caminos entre ellas debe ser un número entero de longitudes de onda. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente, una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica mágica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la Figura 17.

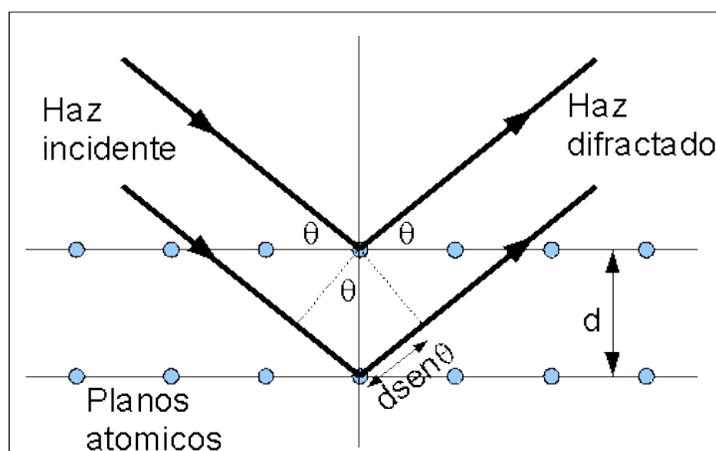


Figura 17 Esquema de la deducción de la ley de Bragg.

VI. METODOLOGÍA

Se prepararon dos materiales como soportes catalíticos: SBA-15 y 60Ti-SBA-15 para determinar la influencia de Titanio en la estructura del soporte SBA-15. El soporte SBA-15 se prepara por el método de sol-gel y se modifica su estructura mediante la incorporación de titanio por síntesis directa con una relación molar Si/Ti=60 como se describe a continuación. Se utiliza la proporción molar Si/Ti=60 ya que esta relación resultó ser la más activa en la HDS de DBT (Gómez Orozco, 2014).

6.1 Síntesis de soportes catalíticos SBA-15.

El soporte mesoporoso SBA-15 con estructura hexagonal (p6mm) es preparada de acuerdo con el método reportado por Zhao, et al. (1998) (usando el copolímero de tres bloques Pluronic P123 ($M_{av} = 5800$, $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, Aldrich) como agente director de estructura y tetraetil-ortosilicato (TEOS, Aldrich, 99.999%) como fuente de sílice. Siguiendo el método reportado por los autores anteriormente citados: el Pluronic P123 (4.8 g) se disuelve en una solución de HCl 4M (75 ml) con agitación a 1.5 rpm, se adiciona agua (100 ml) para lograr disolver el surfactante. Una vez disuelto el P123, se vierte el contenido en un matraz de tres bocas haciendo lavados con agua desionizada; se instala controlador de temperatura y se programa para llegar a una temperatura de 35°C, se agita a 2.5 rpm. Se mantiene la solución a estas condiciones durante 30 min y se adiciona TEOS (11 ml) dentro de la solución. La mezcla es agitada manteniendo los 35°C por el lapso de 24 horas seguido de un envejecimiento a 80 °C durante 24 h sin agitación. El producto sólido es recuperado por filtración con papel whatman # 44 de 9 cm de diámetro, mediante el lavado con agua desionizada y secando a temperatura ambiente; seguido del proceso de calcinado a una temperatura de 550°C por 6 h (Esquema 1).

6.2 Síntesis de SBA-15 modificados con Ti in situ (60Ti-SBA-15).

El soporte de 60Ti-SBA-15 fue sintetizado de acuerdo con el método reportado por Zhao, et al. (1998), usando bloques copoliméricos de Pluronic P123 como agente director, isopropóxido de titanio (IPT) y TEOS como fuente de Ti y sílice respectivamente. El Pluronic P123 (4.8 g) se disuelve en una solución de HCl 4M (75 ml) con agitación a 1.5 rpm, se adiciona agua (100 ml) para lograr disolver el surfactante. Una vez disuelto el

P123, se vierte el contenido en un matraz de tres bocas haciendo lavados con agua desionizada; se instala controlador de temperatura y se programa para llegar a una temperatura de 35°C, se agita a 2.5 rpm. Después de 30 min en solución se adiciona una mezcla de TEOS (11 ml) con una relación molar Si/Ti = 60 (TEOS/IPT)

La mezcla es agitada manteniendo los 35°C por el lapso de 24 horas seguido de un envejecimiento a 80 °C durante 24 h sin agitación. El sólido es recuperado por filtración con papel whatman # 44 de 9 cm de diámetro, mediante el lavado con agua desionizada y secando a temperatura ambiente; seguido del proceso de calcinado a una temperatura de 550°C por 6h. El Esquema 2 muestra el procedimiento experimental para la preparación de los soportes puro y modificado con titanio.

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

Relación Molar Si/Ti	Moles de TEOS	Moles de IPT	Soporte obtenido
0	0.048	0	SBA-15 puro
60	0.048	8×10^{-4}	60Ti-SBA-15

6.3 Síntesis de catalizadores óxidos precursores catalíticos NiMoW/SBA-15 y NiMoW/60Ti-SBA-15.

La síntesis de los precursores catalíticos O-NiMoW/SBA-15 y O-NiMoW/60Ti-SBA-15 se realizaron a través del método de impregnación incipiente de forma simultánea. Cada soporte (SBA-15 y 60Ti-SBA-15) se impregnó con una cantidad fija de Níquel (3.84% en peso como NiO), Molibdeno (13.83% en peso como MoO₃) y Tungsteno (17.33% en peso como WO₃). Para ello se usa una disolución acuosa de Nitrato de Níquel hexahidratado (N₂NiO₆•6H₂O, NNH, Aldrich 99.4%); Heptamolibdato de amonio hidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O, HMA, Aldrich 99%); y Metatungstato de Amonio Hidratado (H₂₆N₆O₄₀W₁₂•18H₂O, MTA, 99%). Las concentraciones utilizadas se calcularon para lograr una relación atómica Ni/(Mo+W)=0.3 (J. Fierro, 2014). Se pesan las cantidades de cada una de las sales en relación a su porcentaje en peso, siguiendo los cálculos correspondientes (Anexo B). En esta síntesis típica se vierten las sales en 3 matraces

diferentes, rotulados de acuerdo a la sal de óxido que corresponde, se agregan 5 ml de agua milli-Q a las sales HMA y MTA, y 2.5 ml al NNH mezclando constantemente hasta disolver y homogeneizar.

De ser necesario, el tungsteno se somete a calentamiento a 80°C hasta lograr que se disuelva en su totalidad. Las sales disueltas se vierten en un matraz con una solución de 10 gotas de agua (milli-Q) y 4 gotas de NH₄OH agitando vigorosamente y ajustando un pH a 3. Enseguida se agregó a la mezcla una cantidad predeterminada de soporte SBA-15 puro ó de 60Ti-SBA-15 de acuerdo al catalizador a realizar, se agitó hasta homogeneizar y se ajustó un pH a 3 con ayuda de agua milli-Q (para el catalizador NiMoW/SBA-15 puro el pH se ajustó hasta un valor de 1). Los materiales se dejaron reposar toda la noche. Al día siguiente se eliminó el agua con ayuda de un rotavapor a 0.09 MPa, al quedar totalmente seco se prosigue a recuperar el precursor catalítico. Finalmente se calcinan los precursores catalíticos resultantes a 450°C por 2 h con una rampa de 5°C por minuto (Figura 18 y Esquema 2). Los catalizadores obtenidos se denominaron de acuerdo a la Tabla 2.

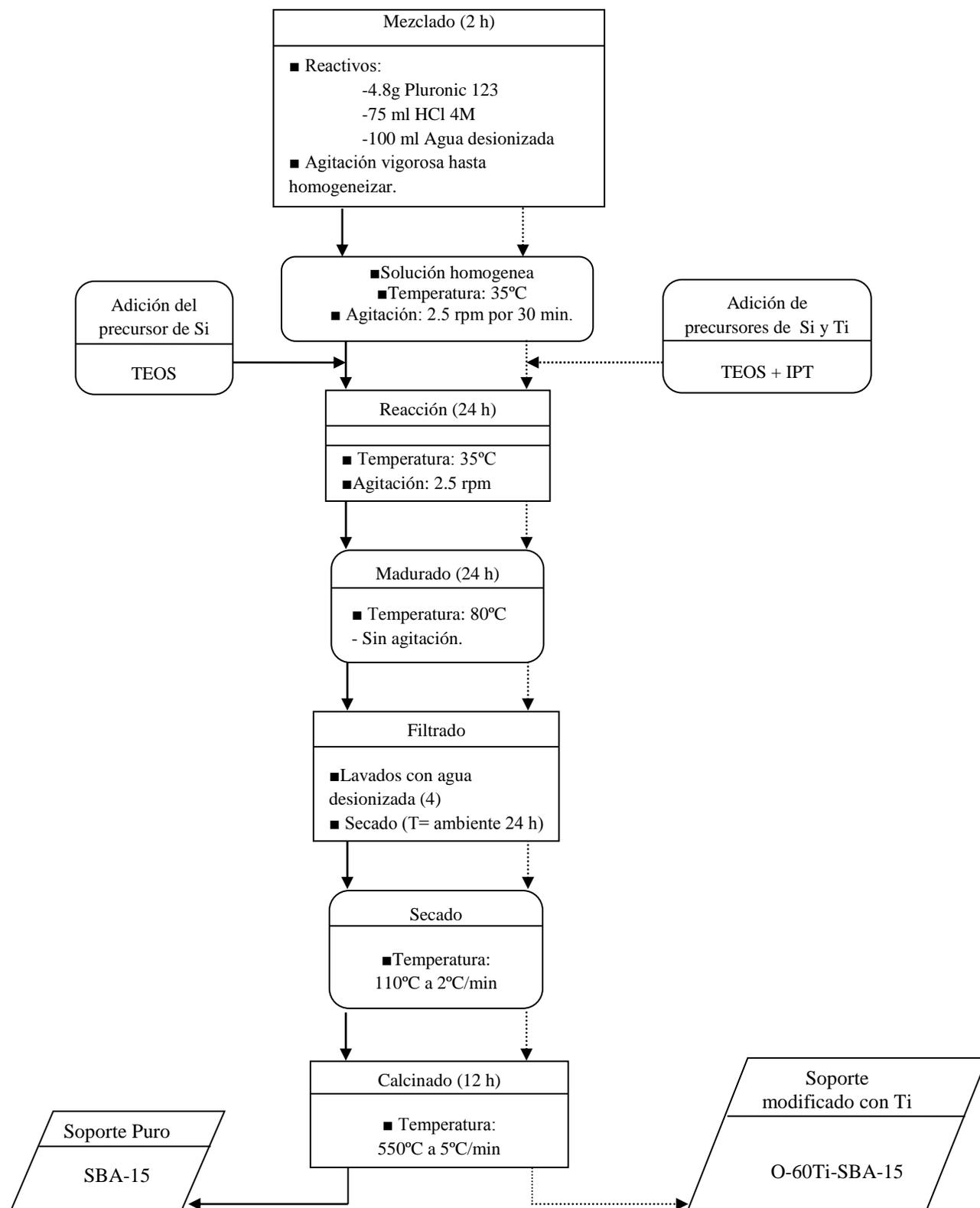
Tabla 2. Catalizadores obtenidos al término de la síntesis.

RELACIÓN ATÓMICA	OXIDOS PRECURSORES
$\frac{\text{Ni}}{\text{Mo+W}} =$	O-NiMoW/SBA-15 pura
	O-NiMoW/60Ti-SBA-15

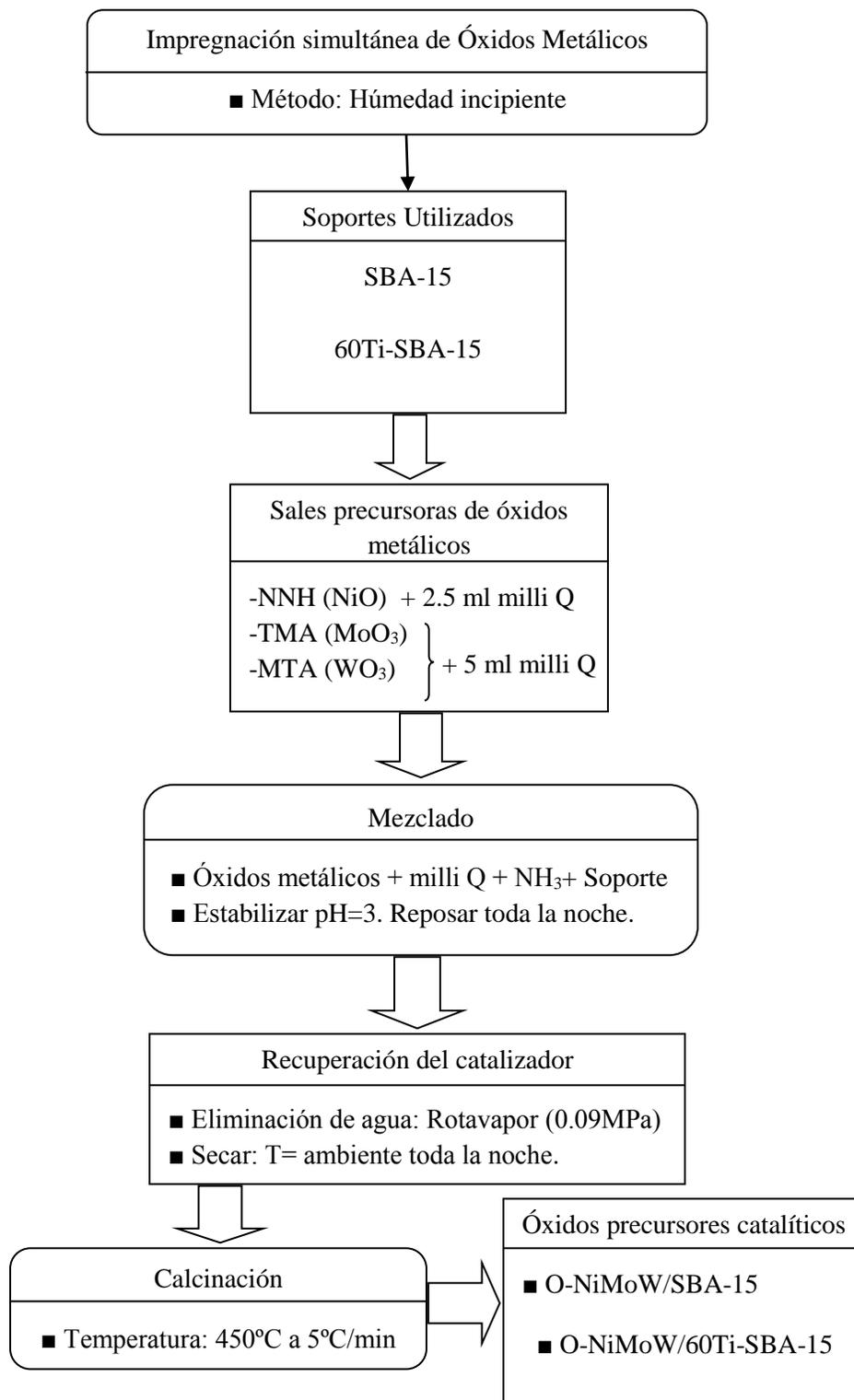


Figura 18. Impregnación de metales (NiMoW) por el método de humedad incipiente. (Gómez Orozco, 2014)

En los Esquemas 1 y 2 se presentan las metodologías usadas para obtener los soportes y los óxidos precursores soportados respectivamente.



Esquema 1. Síntesis directa del soporte SBA-15 (línea continua) y del soporte 60Ti-SBA-15 (línea punteada).

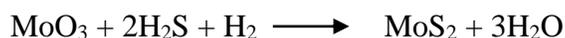


Esquema 2. Método de síntesis de los catalizadores O-NiMoW/SBA-15 y O-NiMoW/60-Ti-SBA-15

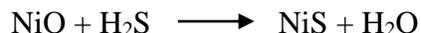
6.4 Activación de catalizadores S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15

La activación de los catalizadores se llevó a cabo mediante la sulfuración de los óxidos previamente sintetizados O-NiMoW/SBA-15 y O-NiMoW/60Ti-SBA-15 en un reactor de lecho fijo de vidrio de borosilicato con una mezcla de H₂S/H₂ (al 15 % H₂S) con un flujo de 60 ml/min. Se fue aumentando la temperatura con una velocidad de 5°C/min hasta 450 °C, donde permaneció por 2 h. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente; el catalizador sulfurado se retiró del reactor de sulfuración dentro de una cámara de gas inerte (nitrógeno) y se depositó en un vaso de precipitados con una pequeña cantidad de dodecano (20 ml es suficiente) para evitar la oxidación del catalizador activado.

Este proceso se realizó antes de que los catalizadores pasaran a la reacción de prueba de 4,6-dimetildibenzotiofeno, para dar lugar a la formación de las especies activas que son los sulfuros metálicos, lo cual se logra mediante el cambio de estado de oxidación de Mo^{VI} a Mo^{IV}, y de W^{VI} a W^{IV} de acuerdo a las reacciones siguientes:



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



Es importante resaltar que se espera que las fases de NiS, MoS₂ y WS₂, se encuentren completamente mezcladas homogéneamente para que se lleve a cabo el fenómeno de sinergia, ya que la promoción de la actividad catalítica de la fase activa (MoS₂ y WS₂) es cuando el Ni dona densidad electrónica a los átomos de Mo y W, por lo que los metales deben estar lo más cercano posible, con esto la densidad de electrones y carácter metálico es mayor (Ni-Mo-W), lo que ayuda en la hidrogenación y eliminación de azufre del 4,6-DMDBT.

6.5 Evaluación de la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.

Finalmente se evalúan las propiedades catalíticas por lo que se llevó a cabo en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en un reactor tipo Batch Parr (modelo 4848) de alta presión a las siguientes condiciones:

temperatura de 320°C (5.5°C/min), presurizado con hidrógeno (Praxair) a 800 psi, con agitación constante de 700 rpm.

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

Cada reacción es cargada con 500 ppm de azufre; aproximadamente 0.226g de 4,6-DMDBT, 100 ml de hexadecano como disolvente y 0.255g de cada catalizador.

6.6 Determinación de la constante de velocidad de reacción

De acuerdo a la Figura 2 de la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetil dibenzotiofeno podemos expresar la ecuación de velocidad total en dos partes:

$$r_{DSD} = k_1 [4,6 - DMDBT]_t \quad \text{Ecuación 1}$$

$$r_{HID} = k_2 [4,6 - DMDBT]_t \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde r_{DSD} y r_{HID} son: la velocidad de desulfuración directa y la velocidad de hidrogenación, k_1 y k_2 son las constantes de velocidad pertenecientes a las rutas de desulfuración directa e hidrogenación, $[4,6 - DMDBT]_t$ es la concentración de 4,6-dimetildibenzotiofeno en un tiempo de reacción definido.

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

$$r_{TOTAL} = r_{DSD} + r_{HID} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$r_{TOTAL} = k_1 [4,6 - DMDBT]_t + k_2 [4,6 - DMDBT]_t \quad \text{Ecuación 4}$$

$$r_{TOTAL} = (k_1 + k_2) [4,6 - DMDBT]_t \quad \text{Ecuación 5}$$

Si consideramos que la constante 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:

$$k_{ap} = (k_1 + k_2) \quad \text{Ecuación 6}$$

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

$$r_{TOTAL} = k_{ap} [4,6 - DMDBT]_t \quad \text{Ecuación 7}$$

La ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{d[4,6 - DMDBT]_t}{dt} = -k_{ap} [4,6 - DMDBT]_t \quad \text{Ecuación 8}$$

Si la condición inicial es $[4,6 - DMDBT]_t = [4,6 - DMDBT]_0$ la integración de esta ecuación queda de la siguiente forma:

$$\ln \frac{[4,6 - DMDBT]_t}{[4,6 - DMDBT]_0} = -k_{ap} t \quad \text{Ecuación 9}$$

La velocidad de reacción corresponde a la pendiente que se obtiene de la correlación lineal de la gráfica del $\ln \frac{[4,6 - DMDBT]_t}{[4,6 - DMDBT]_0}$ contra t y se verifica que la linealidad sea aceptable.

6.7 Cálculo de la selectividad catalítica

Para obtener la selectividad presentada por los catalizadores en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, se consideran las dos rutas de reacción del 4,6-DMDBT, en donde el producto para la desulfuración directa (DSD) es el 3,3-Dimetilbifenil (3,3-DMBF); y los principales productos para la hidrogenación (HID) son: 3,3-Dimetilciclohexilbenceno (3,3-DMCHB); 3,3-Dimetilbiciclohexil (3,3-DMBCH) ó Metilciclohexil tolueno (MCHT) y los intermediarios 4,6-dimetil parahidro y tetrahydro dibenzotiofeno (4,6-DMphDBT y 4,6-DMthDBT, respectivamente); más las formación de ácido sulfhídrico (H₂S).

Ya que se cuenta con una linealidad aceptable de la gráfica del $\ln \frac{[4,6 - DMDBT]_t}{[4,6 - DMDBT]_0}$

contra t , se utilizan la ecuación obtenida de la línea recta para interpolar los datos con la finalidad de obtener el tiempo en alcanzar la conversión del 40 % de 4,6-DMDBT convertido. A partir de este tiempo, se interpola para obtener los porcentajes de cada uno de los productos. Este procedimiento se aplica en el cálculo de los porcentajes de cada uno de los productos a partir del tiempo encontrado para la conversión del 40 % de 4,6-DMDBT en el caso de cada catalizador.

La selectividad se calcula usando la siguiente formula:

$$S_{P/A} = \frac{\text{cantidad de producto formado}}{\text{cantidad de reactivo gastado}} = \frac{\xi_P}{\xi_A} = \frac{\xi_{\text{Producto}}}{\xi_{4,6 - DMDBT}} \quad \text{Ecuación 10}$$

VII. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1 Área superficial específica mediante fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción de N₂ para los catalizadores a base de sulfuros de NiMoW soportados en la sílice hexagonal mesoporosa (SBA-15) pura y modificada con titanio (Si/Ti=60) se representan en la figura 19. De acuerdo a la clasificación de las isothermas de la figura 16, los catalizadores S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15 presentan isothermas tipo IV características de materiales mesoporosos. Independientemente de la presencia de Ti las isothermas de los catalizadores soportados en SBA-15 dan una histéresis tipo H₂. Lo anterior sugiere que los materiales no presentan canales regulares con un paso de desorción a presión relativa de aproximadamente 0.4 relacionado con poros tipo “tintero” o “cuello de botella”. La incorporación de titanio influye en la forma de la isoterma lo cual está de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X (Figura 21).

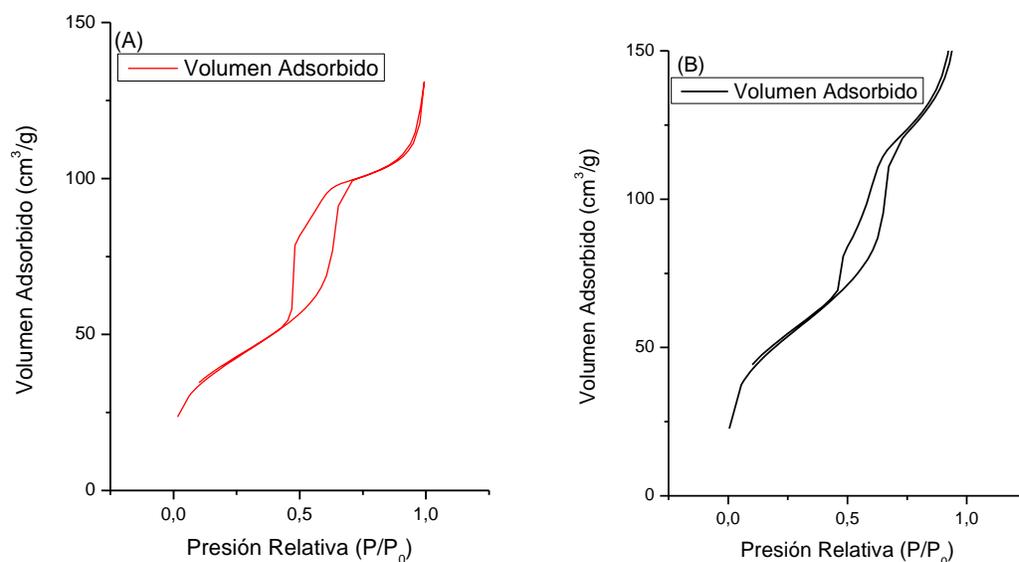


Figura 19. Isothermas de adsorción/desorción de los catalizadores S-NiMoW/SBA-15 (A) y S-NiMoW/60Ti-SBA-15 (B)

Los valores de área superficial para precursores no activados (en forma de óxidos) se encuentran en 895.5 m²/gr y en 620.8 m²/gr para O-NiMoW/SBA-15 y O-NiMoW/60Ti-SBA-15 respectivamente; sin embargo, al sulfurar estos dos materiales, como se observa en la Tabla 3, el área superficial disminuye en forma importante a 141.8 y 178.6 m² para S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15 respectivamente, se nota una mayor caída de area superficial en el material soportado en SBA-15 puro que al que se le incorpora Ti, esto significa que los poros del S-NiMoW/SBA-15 se obstruyen con mayor facilidad al someterlos a la activación con sulfuro de hidrógeno que en el caso del material soportado con titanio S-NiMoW/60Ti-SBA-15, esto se puede deber a la estabilidad mecánica que le proporciona el titanio a la estructura de la SBA-15 (Gómez Orozco, 2014). Las propiedades texturales de diámetro de poro y volumen de poro de los catalizadores que se presentan en la Tabla 3, también demuestran la estabilidad de la estructura del catalizador modificado con Ti.

Tabla 3. Resultados del análisis de adsorción-desorción de N₂.

Catalizador	Área Superficial m ² /g	Diámetro de Poro nm	Volumen de Poro cm ³ /g
S-NiMoW/SBA-15	141.8	4.9	0.215
S-NiMoW/60Ti-SBA-15	178.6	7.3	0.368

Estudios de la coordinación de los iones de Ti⁴⁺ en los soportes puros Ti-SBA-15 realizados por Gómez Orozco (2014), verifican la incorporación de los mismos dentro de la red de la sílica mesoporosa por medio de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en ingles) en el rango UV-vis. Los espectros DRS de los soportes puros se muestran en la figura 20. Como se puede observar, todos los soportes que tienen contenido de Ti exhiben una banda fuerte alrededor de 206 nm, la cual es característica de las coordinaciones tetraédricas de las especies de Ti (Tuel & Hubert-Pfalzgraf, 2003; Notari, 1996) la cual también se atribuye a una transición electrónica con transferencia de carga del ligando-al metal, relacionada a iones de Ti⁴⁺ dentro de la red de la sílica con una coordinación tetraédrica (Herrera, 2004, 2003). Como era de esperarse, el espectro electrónico del soporte SBA-15 libre de titanio no mostró esta banda de absorción (Figura 20).

En los trabajos reportados por Tuel & Hubert-Pfalzgraf (2003) y Klein, et al. (1996) sobre las fases anatasa de TiO_2 , se demuestra la absorción a 310 nm y otra entre los 360 y los 370 nm. Mientras que en los realizados por Gómez Orozco (2014), no se presentan estas absorciones por RDS, lo cual indica que las nanopartículas de Ti son incorporados homogéneamente dentro de la red de la sílice SBA-15, formando el enlace Si-O-Ti.

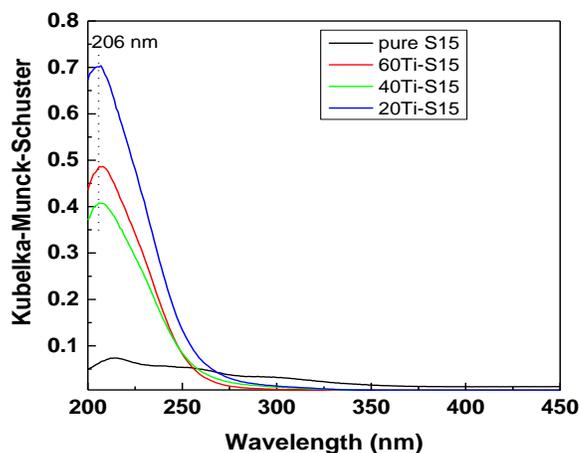


Figura 20. Espectros DRS UV-vis de los soportes puros (Gómez Orozco, 2014).

7.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 21 se muestran los difractogramas de los catalizadores a base de sulfuros de Ni-Mo-W soportados en SBA-15 y Ti-SBA-15, llamados S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15 respectivamente. Se analizaron las muestras mediante esta técnica de caracterización con el objetivo de estudiar las fases presentes en los catalizadores sintetizado, cabe mencionar que la fase MoS_2 y WS_2 presentan los patrones de difracción similares de acuerdo a la celda unitaria de la estructura cristalina como se presenta en la Figura 5.

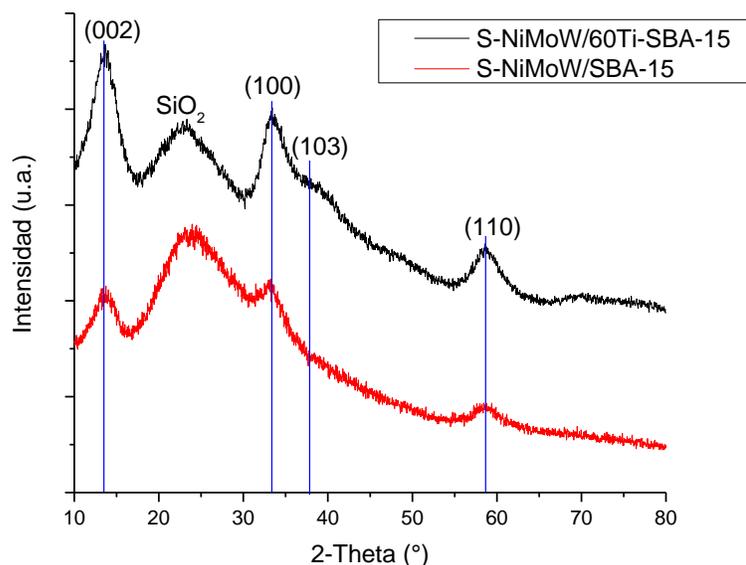


Figura 21. Difractograma de rayos X de los catalizadores de S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15.

Los patrones de difracción de los catalizadores S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15 presentan picos anchos y pequeños, característicos de estructuras pobremente cristalinas (Ling & Chianelli, 1986). Los planos que se destacan son los característicos y representativos de las fases activas MoS₂ y WS₂ (002), (100), (103) y (110) (JCPDS-ICDD 37-1492, 08-237), el plano en la dirección (002) perpendicular al plano basal es indicativo del número de apilamiento de las capas S-Mo(W)-S, por lo que un pico ancho en esta dirección indica que las fases MoS₂ y WS₂ se encuentran altamente dispersas en pequeños cristalitas en la superficie del soporte como se explica en las Figuras 7. Es importante destacar que en los patrones de difracción no se observan fases cristalinas de sulfuro de níquel (Figura 21), esto sugiere que el Ni se encuentra altamente disperso y en contacto con el Mo y W formando una promoción de la actividad Ni-Mo-W. De acuerdo a la intensidad del picos (002) en los patrones de difracción, el catalizador S-NiMoW/SBA-15, presenta menos cristalinidad que S-NiMoW/60Ti-SBA-15, lo que significa que la fase activa NiMoW se encuentra mejor distribuido en el soporte SBA-15, formando nanopartículas exfoliadas altamente activas con mayor número de sitios activos, que la fase activa soportada en 60Ti-SBA-15.

7.3 Actividad catalítica: conversión y selectividad en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT

7.3.1 Conversión

En la gráfica de la Figura 22, se muestran la conversión de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, se observa claramente una mayor conversión de la reacción con el catalizador S-NiMoW/SBA-15 (72.3 %) que la que presenta el catalizador S-NiMoW/60TiSBA-15 (40.0 %), esto es, casi el doble de conversión al mismo tiempo de reacción (300 min).

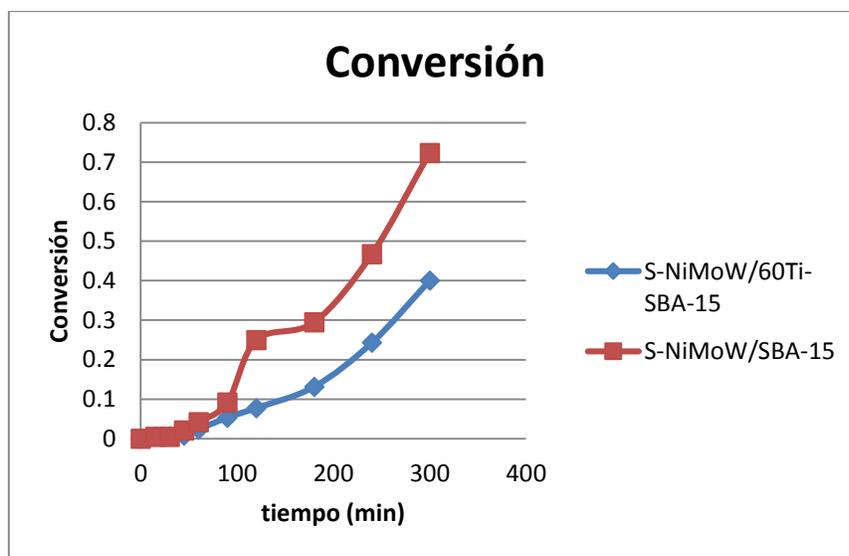


Figura 22. Conversión de 4,6-Dimetildibenzotiofeno de los catalizadores S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15.

En la Tabla 4 se presenta la velocidad de reacción de la conversión de 4,6-DMDBT a productos, se observa que el catalizador S-NiMoW/SBA-15 presenta mayor velocidad 7.63×10^{-6} que el S-NiMoW/60Ti-SBA-15 con velocidad de 6.07×10^{-6} . Podemos sugerir que el catalizador S-NiMoW/60Ti-SBA-15 podría presentar mejores propiedades mecánicas y presentar mejor actividad a tratamientos largos en la HDS, pero sobre todo para generar mayor cantidad de productos de hidrogenación como se demuestra en la Tabla 5.

Tabla 4. Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores utilizados

Catalizador	% Conversión	Velocidad Global $\text{mol}\cdot(\text{g}_{\text{CAT}}\cdot\text{s})^{-1}$
S-NiMoW/SBA-15	72.36	7.63×10^{-6}
S-NiMoW/60Ti-SBA-15	40.01	6.07×10^{-6}

Los resultados de actividad catalítica se pueden explicar con la difracción de rayos-X, de acuerdo con los patrones de XRD, el catalizador S-NiMoW/SBA-15 presenta menor cristalinidad, significa que la fase activa se encuentra altamente dispersa, exhibe una mayor cantidad de vacancias de azufre (sitios activos) y por ende, una mayor actividad catalítica que el catalizador S-NiMoW/60Ti-SBA-15; sin embargo, el catalizador S-NiMoW/SBA-15 presenta relativamente menor área superficial que el S-NiMoW/60Ti-SBA-15, esto significa que el catalizador S-NiMoW/SBA-15 presenta mayor número de sitios activos por área.

7.3.2 Selectividad

En la tabla 5 se presentan las selectividades de los catalizadores S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15, Los productos obtenidos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, son: 3,3-Dimetilbifenil (3,3-DMBF) como producto de la ruta de desulfuración directa (DSD); mientras que 3,3-Dimetilciclohexilbenceno (3,3-DMCHB) y 3,3-Dimetilbiciclohexil (3,3-DMBCH) ó metilciclohexil tolueno (MCHT) son los productos resultantes de la ruta de hidrogenación (HID). Puesto que estas trayectorias son paralelas, la selectividad de los catalizadores se calculó mediante la siguiente ecuación (Kabe, et al., 1999):

$$S = \frac{[3,3-DMCHB][MCHT]}{[3,3-DMBF]} \quad \text{Ecuación 11}$$

La selectividad indica que el catalizador S-NiMoW/60Ti-SBA-15 genera mayor cantidad de los productos de HID que el S-NiMoW/SBA-15 con una relación HID/DSD de hasta 8 veces mayor.

Tabla 5. Resultados cinéticos y rutas de reacción para hidrodesulfuración.

Selectividad a 40% de Conversión			
Catalizador	HID	DSD	HID/DSD
S-NiMoW/SBA-15	57.80	42.19	1.36
S-NiMoW/60Ti-SBA-15	89.73	10.26	8.73

De acuerdo al modelo “arista-borde” desarrollado por Daaege & Chianelli (1994), el cual provee una relación directa entre la altura del apilamiento de las capas en la dirección “c” (002) de la estructura hexagonal en el Mo(W)S_2 y los cambios en la selectividad para la HDS de 4,6-DMDBT. A mayor apilamiento se presenta una mayor cantidad de sitios adecuados para la desulfuración directa (DSD). En este caso, los resultados obtenidos no siguen este modelo, el cual fue desarrollado para catalizadores no soportados de MoS_2 no promovidos. Lo anterior debido a que se observa un mayor apilamiento de las capas en la dirección “c” en el caso del catalizador S-NiMoW/60Ti-SBA-15 con respecto al S-NiMoW/SBA-15. La selectividad se vio mayormente favorecida hacia la trayectoria de hidrogenación (HID) en el caso del catalizador S-NiMoW/60Ti-SBA-15 y ligeramente para el catalizador S-NiMoW/SBA-15. Este comportamiento hidrogenante ya se ha observado en varios sistemas promovidos con níquel (Nava, et al., 2005; Olivas, et al., 2005; Changlong, et al., 2005). La hidrogenación también se debe a la fuerza que presenta el catalizador para adsorber con mayor facilidad al hidrogeno y disociarlo, en este caso, la superficie catalítica con titanio favorece la hidrogenación.

VIII. CONCLUSIONES

Los precursores catalíticos en forma de óxidos O-NiMoW/SBA-15 y O-NiMoW/60Ti-SBA-15 se prepararon por el método sol-gel y activados con H₂S/H₂ para generar los catalizadores S-NiMoW/SBA-15 y S-NiMoW/60Ti-SBA-15. Se comprobó por difracción de rayos-X, que las fases activas MoS₂ y WS₂ de los catalizadores presentan estructura pobremente cristalina, esto es debido a la alta dispersión de la fase activa en el soporte. La baja cristalinidad se debe al desorden (bajo apilamiento) de las láminas de S-Mo(W)-S y vacancias de azufre en la estructura. El catalizador S-NiMoW/SBA-15 presentó menor cristalinidad que el S-NiMoW/60Ti-SBA-15. El efecto del Ti en la red de la estructura de la SBA-15 sugiere que proporciona mejores propiedades mecánicas al catalizador, ya que el área superficial de SBA-15 es de 895.5 m²/gr y baja hasta 141.1 m²/gr después de la activación del catalizador, mientras que la estructura 60Ti-SBA que presenta 620.8 m²/gr solo baja a 178.6 m²/gr. Por otra parte, el catalizador S-NiMoW/SBA-15 con Ti, favorece la hidrogenación ya que presenta mayor facilidad para adsorber al hidrogeno y disociarlo, sin embargo el que presento mayor actividad catalítica fue el S-NiMoW/SBA-15.

8.1 Recomendaciones

Profundizar en las propiedades catalíticas relacionadas con los sitios activos del material, investigar la dependencia de las propiedades catalíticas con relación a las fases formadas, y posiciones estructurales, es decir, hacer mayor caracterización con otras técnicas como: Espectroscopia UV-vis, esta técnica puede ayudar a entender la coordinación de los iones de titanio soportados en la sílice y determinar si se incorporaron en la superficie o en la estructura de la misma.; espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, que puede proporcionar información de los estados de oxidación de los precursores en los materiales, y microscopía electrónica por aberración corregida que ayudará a observar el ordenamiento y posición de los átomos en la estructura de los catalizadores.

Así mismo, es recomendable realizar una evaluación de estos catalizadores utilizando diferentes relaciones de Si/Ti en su síntesis, de manera que se pueda comparar el efecto del Ti en la estructura de la SBA-15 en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

En trabajos futuros también se puede modificar a la fase activa, cambiando metales tales como Co ó Fe para probablemente generar catalizadores más activos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

IX. BIBLIOGRAFÍA

Aburto, J., Avelizapa, N. G. R. & Quintero, R. R., 2003. La biotecnología actual y su impacto en la industria de la refinación del petróleo. *Biotecnología Aplicada*, Issue 20, pp. 57-65.

Afanasiev, P. y otros, 2002. (Ni)W/ZrO₂ hydrotreating catalysts prepared in molten salts. *Applied Catalysis*, 237(1-2), pp. 227-237.

Afanasiev, P. y otros, 2002. (Ni)W/ZrO₂ hydrotreating catalysts prepared in molten salts. *Applied Catalysis*, 237(1-2), pp. 227-237.

Alonso, G. y otros, 2002. Characterization and HDS Activity of Mesoporous MoS₂ Catalysts Prepared by in Situ Activation of Tetraalkylammonium Thiomolybdates. *Journal of Catalysis*, Volumen 208, pp. 359-369.

Alonso, G. & Chianelli, R. R., 2004. WS₂ catalysts from tetraalkylthiotungstate precursors and their concurrent in situ activation during HDS of DBT. *Journal of Catalysis*, Volumen 221, pp. 657-661.

Alonso, G., Chianelli, R. R., Fuentes, S. & Torres, B., 2007. *Molybdenum Sulfide/Carbide Catalysts*. United States, Patente nº US 7223713 B2.

Alonso, G. y otros, 2004-a. Activation of tetraalkylammoniumthiotungstates for the preparation of Ni promoted WS₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 266(1), pp. 29-40.

Álvarez, L. y otros, 2004. Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammoniumthiomolybdates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volumen 210, pp. 105-117.

Amezcuca, J. C. y otros, 2005. NiMo catalysts supported on titania-modified SBA-16 for 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Catalysis Today*, Volumen 107-108, pp. 578-588.

Andonova, S. y otros, 2006. Study of the effect of mechanical-chemical activation of CoMo/g-Al₂O₃ and NiMo/g-Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General*, Volumen 298, pp. 94-102.

Blanco, J. & Linarte, R., 1976. *Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales*. 1era. edición ed. s.l.:Editorial Trillas.

Breyse, M. y otros, 2003. Deep desulfurization: reaction, catalysts and technological challenges. *Catalysis Today*, Volumen 84, pp. 129-138.

Candia, R., Clausen, B. S. & Topsøe, H., 1982. The origin of catalytic synergy in unsupported Co-Mo HDS catalysts. *Journal of Catalysis*, Issue 77, pp. 564-566.

Changlong, Y., Huiji, Z., Ruiyu, Z. & Chenguang, L., 2005. *Preparation and catalytic of bulk Ni-Mo-W catalyst for ultra clean fuels. Abstracts of Papers, 229th ACS National Meeting, March 13-17*. San Diego, CA, United States, s.n.

Chávez Ezquivel, G., 2013. *Evaluación en Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno de catalizadores NiW/AlO₃-ZrO₂*, D. F.: s.n.

Daaege, M. & Chianelli, R. R., 1994. Structure-Function Relation in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim.Edge" Model. *Journal of Catalysis*, Volumen 149, pp. 414-427.

Damyanova, S., Petrov, L., Centeno, M. A. & Grange, P., 2002. Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on ZrO₂-Al₂O₃ and ZrO₂-SiO₂ carriers. *Applied Catalysis A: General*, 224(1-2), pp. 271-284.

Damyanova, S., Petrov, L. & Grange, P., 2003. XPS characterization of zirconium-promoted CoMo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 239(1-2), pp. 241-252.

Delmon, B., 1979. *3rd Int. Conference on Chemistry and uses of molybdenum*. 73 ed. s.l.:s.n.

Española, R. A., 2014. *Diccionario de la lengua española*. 23a edición ed. s.l.:s.n.

Espino, J. y otros, 2003. Comparative study of WS₂ and Co(Ni)/WS₂ HDS catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium thiotungstate. *Catalysis Letters*, Volumen 90, pp. 71-80.

Favenec, J. P., 2005. Oil and natural gas supply for Europe. *Catalysis Today*, Volumen 106, pp. 2-9.

Fogler, H. S., 2008. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 4ta edición ed. Mexico: Pearson Educación.

Fuentes, S. & Díaz, G., s.f. *Catalizadores. ¿La Piedra filosofal del siglo XX?*. [En línea] Available at: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/cataliza.htm> [Último acceso: 25 Enero 2014].

Furimsky, E., 2003. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, 240(1-2), pp. 1-28.

Furimsky, E. & Massoth, F. E., 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, Volumen 111, pp. 188-193.

Goerne, T. M. L., 2011. *Nanotecnología y Nanomedicina: La Ciencia del Futuro... Hoy*. México: Arkhé.

Gómez Orozco, S. Y., 2014. *Remoción de azufre en la HDS de DBT mediante catalizadores de NiMoW soportados en SBA-15 pura y modificada con Ti*, Morelia: s.n.

Grzechowiak, J. R., Wereszczako-Zielinska, I. & Rynkowski, J., 2003. Hydrodesulfurization catalysts supported on alumina-titania. *Applied Catalysis A: General*, Volumen 250, pp. 95-103.

Hagenbach, G., Courty, P. & Delmon, B., 1973. Physicochemical investigations and catalytic activity measurements on crystallized molybdenum sulfide-cobalt sulfide mixed catalysts. *Journal of Catalysis*, Issue 31, pp. 264-273.

Houlla, M. y otros, 1978. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃ g-Al₂O₃: The Reaction Network. *AIChE Journal*, pp. 1015-1021.

Huirache-Acuña, R. y otros, 2006. Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis A: General*, Volumen 304, pp. 124-130.

Iwata, Y. y otros, 1998. Catalytic functionality of unsupported molybdenum sulfide catalysts prepared with different methods. *Catalysis Today*, 45(1-4), pp. 353-359.

Jin, C. y otros, 2008. A titanium containing micro/mesoporous composite and its catalytic performance in oxidative desulfurization. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volumen 111, pp. 236-242.

Kabe, T., Qian, W. & Ishihara, A., 1999. *Hydrodesulfurization and hydrogenitrogenation: Chemistry and engineering*. s.l.:Wiley-VCH.

Klein, y otros, 1996. Homogeneity of Titania-Silica Mixed Oxides: On UV-DRS Studies as a Function of Titania Content. *Journal of Catalysis*, 2(163), pp. 489-491.

Kouzu, M. y otros, 2004. Catalytic potential of carbon-supported NiMo-sulfide for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel fuel. *Applied Catalysis A: General*, 265(1), pp. 61-67.

Kropp, K. G. & Fedorak, P. M., 1998. A review of the occurrence, toxicity and biodegradation of condensed thiophenes found in petroleum. *Can. J. Microbiol.*, Volumen 44, pp. 605-622.

Kunisada, N. y otros, 2004. Novel Zeolite based support for NiMo sulfide in deep HDS of gas oil.. *Applied Catalysis A: General*, 269(1-2), pp. 43-51.

Landau, M., 1997. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. *Catalysis Today*, 36(4), pp. 393-429.

Ling, K. S. & Chianelli, R. R., 1986. Structure of poorly crystalline MoS₂ a modeling study.. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Issue 79, pp. 251-273.

López Cordero, R. & López Agudo, A., 2000. Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, Volumen 202, pp. 25-35.

Manrique, R. d. I. P., 1981. *Introducción al análisis ingenieril de los reactores químicos*. s.l.:Limusa.

Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M. & Vrinat, M., 1999. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study. *Applied Catalysis A: General*, Issue 187, pp. 179-186.

Nava, H. y otros, 2003. Cobalt-molybdenum sulfide catalysts prepared by in situ activation of bimetallic (Co-Mo) alkylthiomolybdates. *Catalysis Letters*, Volumen 86, pp. 257-265.

Nava, H., Pedraza, F. & Alonso, G., 2005. Nickel-Molybdenum-Tungsten Sulphide Catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates. *Catalysis Letters*, 99(1-2), pp. 65-71.

Notari, B., 1996. Microporous Crystalline Titanium Silicates. *Adv. Catal.*, Issue 41, pp. 253-334.

Okamoto, Y. y otros, 2002. Effect of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 226(1-2), pp. 115-127.

Okamoto, Y., Ochiai, K., Kawano, M. & Kubota, T., 2004. Evaluation of the maximum potential activity of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis*, Volumen 222, pp. 143-151.

Olivas, A., Galván, D. H., Alonso, G. & Fuentes, S., 2009. Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS. *Applied Catalysis A: General*, 352(1-2), pp. 10-16.

Olivas, A., Verduzco, R., Alonso, G. & Fuentes, S., 2005. *Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS. Abstracts of Papers, 230th ACS National Meeting, 28-Sep. I.* Washington, DC, United States, s.n.

Park, Y., Oh, E. & Thee, H., 1997. Characterization and Catalytic Activity of WNiMo/Al₂O₃ for Hydrodenitrogenation of Pyridine. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volumen 36, pp. 5083-5089.

Partida, Z. A., 2006. *Síntesis, caracterización y comportamiento catalítico de CoMo/Ti(x)-HMS en la reacción de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno y de 4-etil, 6-metil-dibenzotiofeno.*, Morelia: s.n.

Pawelec, B., Mariscal, R., Fierro, J. L. G. & Vasudevan, P., 2001. Carbon-supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General*, 206(2), pp. 295-307.

Pedraza, F. & Fuentes, S., 2000. NiMo and Ni-W sulfide catalysts prepared by decomposition of binary thiometallates. *Catalysis Letters*, Volumen 65, pp. 107-113.

Pinzon, M. H., Centeno, A. & Giraldo, S. A., 1998. *Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de fracciones de petróleo.* [En línea] Available at: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/A3-103.pdf> [Último acceso: 25 Enero 2015].

Pinzón, M. H., Centeno, A. & Giraldo, S. A., 2001. *Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de fracciones de petróleo*, s.l.: s.n.

Plantega, F. L. y otros, 2001. "NEBULA": A HYDROPROCESSING CATALYST WITH BREAKTHROUGH ACTIVITY. Volumen 145, pp. 1-15.

Plantega, F. L. y otros, 2003. 89 "Nebula": A hydroprocessing catalyst with breakthrough activity. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Volumen 145, pp. 407-410.

Quian, W. y otros, 1997. Elucidation of Behavior of Sulfur on Sulfided Co-Mo/Al₂O₃ using a ³⁵S Radioisotope Pulse Tracer Method.. *Journal of Catalysss*, Issue 170, pp. 286-294.

Rall, H. T., Thompson, C. J., Coleman, H. J. & Hopkins, R. L., 1972. *Sulfur compounds in crude oil*, s.l.: s.n.

Rana, M. y otros, 2003. TiO₂-SiO₂ supported hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities. *Applied Catalysis A: General*, 253(1), pp. 165-176.

Rana, M. S., Ancheyta, J., Maity, S. K. & Rayo, P., 2005. Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts: An effect of TiO₂ incorporation in Al₂O₃. *Catalysis Today*, 109(1), pp. 61-68.

Rivera Muñoz, E., Alonso, G., Siaditi, M. H. & Chianelli, R. R., 2004. Silica gelsupported, metal promoted MoS₂ catalysts for HDS reactions. *Catalysis Letters*, 94(3-4), pp. 199-204.

Sakashita, Y., Araki, Y. & Shimada, H., 2001. Effects of surface orientation of alumina supports on the catalytic functionality of molybdenum sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, Volumen 215, pp. 101-110.

Sarbak, Z., 2001. NiMo catalysts supported on anion modified zeolites type Y-structural properties and HDS activity. *Applied Catalysis A: General*, 216(1-2), pp. 9-12.

Schuit, G. C. A. & Gates, B. C., 1973. Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization. *AIChE Journal*, 19(3), pp. 417-438.

Scwartz, J. S. C. y otros, 1992. Wichmann. Air Pollution and Daily Mortality in Erfurt, East Germany, 1980-1989. *Environ-Health perspect*, 101(6), pp. 518-526.

Shah, P., Ramaswamy, A. V., Lazar, K. & Ramaswany, V., 2007. Microporous and Mesoporous Materials. Issue 100, pp. 210-226.

Shimada, H., 2003. Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance. *Catalysis Today*, Volumen 86, pp. 17-29.

Smith, J. M., 1991. *Ingeniería de la Cinética Química*. 6ta edición ed. s.l.:CECSA.

Soled, S. L. y otros, 2001. *Nickel Molybdtungstate hydrotreating catalysts*. US, Patente nº 6, 299, 760 B1.

Song, C. & Reddy, K. M., 1999. Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co-Mo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels. *Applied Catalysis A: General*, 176(1), pp. 1-10.

Soni, K. y otros, 2011. Hydrotreating of coker light gas oil on Ti-HMS supported heteropolytungstic acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, Volumen 398, pp. 27-36.

Sotiropoulou, D., Yiokari, C., Vayenas, C. G. & Ladas, S., 1999. An X-ray photoelectron spectroscopy study of zirconia-supported Mo and Ni-Mo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 183(1), pp. 15-22.

Stiefel, E. I., Pan, W.-H., Chianelli, R. R. & Ho, T. C., 1986. *Hydrotreating using sef-promoted molybdenum and tungsten sulfidecatalysts formed from bistetrathiometalate precursors*. Estados Unidos de América, Patente nº 4,581,125.

Suvanto, M., Rätty, J. & Pakkanen, T. A., 1999. Catalytic activity of carbonyl precursor based W/Al₂O₃ and CoW/Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization of thiophene. *Applied Catalysis A: General*, Volumen 181, pp. 189-199.

Taguchi, A. & Schuth, F., 2005. Microporous and Mesoporous Materials. *Chem. Soc. Alemania*, Issue 77, pp. 1-45.

Takatsuka, T., Inoue, S. & Wada, Y., 1997. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil. *Catalysis Today*, Volumen 39, pp. 69-75.

Tissot, B. P., 1984. Recent Advances in Petroleum Geochemistry Applied to Hydrocarbon Exploration. *Fuel*, Volumen 68, pp. 545-563.

Topsoe, H. & Clausen, B. S., 1986. Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis*, Volumen 25, pp. 273-293.

Topsøe, H., Egeberg, R. G. & Knudsen, G. K., 1997. Future Challenges of Hydrotreating Catalyst Technology. *Chem. Soc., div. Fuel Chem*, 49(2), p. 569.

Tuel, L. G. & Hubert-Pfalzgraf, 2003. Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: Synthesis, characterization, and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase. *J. Catal.*, Issue 217, pp. 343-353.

Vanezia, A. M. y otros, 2002. Influence of the preparation method on the thiophene HDS activity of silica supported CoMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 229(1-2), pp. 261-271.

Venezia, A. M. y otros, 2002. Influence of the preparation method on the thiophene HDS activity of silica supported CoMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 229(1-2), pp. 261-271.

Villasana, Y. y otros, 2013. Atomic ratio effect on catalytic performance of FeW-based carbides and nitrides on thiophene hydrodesulfurization. *FUEL*, Volumen 110, pp. 259-267.

Voorhoeve, R. H., 1971. Electron spin resonance study of active centers in nickel tungsten sulfide hydrogenation catalysts. *Journal of Catalysis*, 23(2), pp. 236-242.

Vradman, L. y otros, 2003. High loading of short WS₂ slabs inside SBA-15: promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 213(2), pp. 163-175.

Ward, D. A. & Ko, E. I., 1995. Preparing catalytic materials by sol-gel method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 421-433.

Wark, k. & Warner, C. F., 2010. *Contaminación del aire*. 1a ed. D. F.: Limusa.

Weisser, O. & Landa, S., 1993. *Sulfide catalysts: Their properties and applications*. Oxford: Pergamon.

Weisser, O. & Landa, S., s.f. *Sulfide Catalysis: Their properties and Applications*. New York: Pergamon Press.

Zdrazil, M., 1988. Recent advances in catalysis over sulphides. *Catalysis Today*, Issue 3, pp. 564-566.

Zepeda, T. A. y otros, 2005. Synthesis and Characterization of Ti-HMS and CoMo/Ti-HMS Oxide Materials with Varying Ti Content. *Chemical Materials*, Volumen 17, pp. 4062-4073.

Zhang, W., Pauly, T. R. & Pinnavala, T. J., 1997. Tailoring the Framework and Textural Mesopores of HMS Molecular Sieves through an Electrically Neutral (S⁰I⁰) Assembly Pathway. *Chemistry of Materials*, 9(11), pp. 2491-2498.

Zhang, Y.-J., Xin, Q., Rodriguez-Ramos, I. & Guerrero Ruiz, A., 1999. Simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and hydrogenation of Cyclohexene over dimolybdenum nitride catalysts.. *Applied Catalysis A: General*, 180(1-2), pp. 237-245.

Zhao, D. y otros, 1998. Nonionic Triblock and Star Kiblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Meoporous Silica structures. *Chem. Soc.*, Issue 120, pp. 6024-6036.

PÁGINAS ELECTRÓNICAS CONSULTADAS

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

X. ANEXOS

En este apartado se incluye los cálculos para la determinación de las cantidades de los materiales para los distintos pasos de síntesis.

10.1 ANEXO A: Cálculos para la Síntesis de Soportes SBA-15 y 60Ti-SBA-15

El material mesoporoso SBA-15 se preparó utilizando Pluronic P123 (4.8 g), HCl 4M (75 ml) y TEOS (11 mL). La preparación de los materiales x -Ti-SBA-15 se realizó por síntesis directa usando Isopropóxido de Titanio en relación molar de Si/Ti: 60.

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

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

A.I Solución HCl 4M

Cantidad deseada: 500 mL

Concentración deseada: 4 mol/L

Moles de HCl requeridos: 4 mol de HCl

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

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

A.II Soporte SBA-15

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

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

A.III Soporte 60TiSBA15

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

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

10.2 ANEXO B: Cálculo de impregnación de Metales de Transición (Ni, Mo y W) para soportes O-NiMoW/SBA-15 y O-NiMoW/60Ti-SBA-15

Los catalizadores NiMoW/SBA-15 y NiMoW/60Ti-SBA-15 se prepararon mediante impregnación simultánea a través del método de humedad incipiente. Se emplearon 2.5 gr de cada soporte.

Tabla 2. Metales de transición a impregnar en los soportes SBA-15 y 60Ti-SBA-15

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

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

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

B.I Solución de Impregnación NNH

$$gr\ SAL = \frac{(gr\ Soporte)(\% \text{ Peso } \acute{O}xido)}{\% \text{ Soporte}}$$

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

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

$$= \mathbf{0.57809 \text{ gr NNH}}$$

B.II Solución de Impregnación MTA

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

$$(0.6665 \text{ g WO}_3) \left(\frac{1 \text{ mol WO}_3}{231.84 \text{ gr WO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol WO}_3} \right) \left(\frac{2,938.41 \text{ g MTA}}{1 \text{ mol MTA}} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right)$$

$$= \mathbf{0.71106 \text{ gr MTA}}$$

B.III Solución de Impregnación TMA

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

$$(0.5319 \text{ g MoO}_3) \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ gr MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MTA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{1,235.86 \text{ g MTA}}{1 \text{ mol MTA}} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right)$$

$$= \mathbf{0.65899 \text{ gr TMA}}$$