



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA**
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



“Estudio de la actividad catalítica de sulfuros de molibdeno y níquel soportados en óxidos mixtos mesoporosos con acidez controlada: Hidrodesulfuración de tiofeno.”

TESIS DE MAESTRÍA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

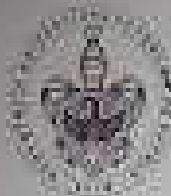
I. Q. Marcela Guadalupe Sánchez Torres

ASESOR

Dr. I. Roberto Portillo y Reyes

COASESORA

Dra. María del Consuelo Mendoza Herrera



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Número del expediente: MARCELA GUADALUPE SÁNCHEZ TORRES

Matrícula: 20020528

Nombre del asesor(a): DR. ROBERTO HERRERA Y REYES

Nombre del coasesor(a): DRA. MA DEL CONSUELO MENDOZA HERRERA

Título de la Tesis:

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE SILECIOS DE MOLIBDENO Y NIOBLIO
SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS NIOBIO-SILICIO CON ACIDEZ CONTROLADA
HIDROGENACIÓN DE TOLUENO*

Comisión Revisora:

Presidente: Dr. Álvaro Sampán Cacho

Firma:

Secretario: Dr. José Álvaro Rivera Márquez

Firma:

Vocal: Dr. Ricardo Balleza y Reyes

Vocal: Dr. Ma del Consuelo Mendoza Herrera

Los integrantes de la Comisión Revisora declaran que han leído y revisado el contenido de la tesis de maestría que presenta el/los candidato/s en el/los casos, por lo que estamos de acuerdo en que se proceda a la impresión definitiva de la tesis y que el/los candidato/s presente su defensa y examen de grado en la fecha, hora y lugar que se indican a continuación.

Fecha de examen: Viernes 21 de Octubre 2010 14:00 hrs

Día de la prueba: Viernes 1401 F118/202



ÍNDICE GENERAL

	Pág.
Resumen	iii
I. Introducción	
1.1. Antecedentes.	2
1.1.1. Antecedentes Generales.	2
1.1.2. Antecedentes del proyecto de investigación.	3
1.2. Justificación del proyecto de investigación.	8
1.3. Hipótesis de trabajo.	9
1.4. Objetivos del proyecto de investigación.	10
1.4.1. Objetivo General.	10
1.4.2. Objetivos Específicos.	10
II. Marco Teórico	
2.1. Síntesis hidrotérmica de óxidos porosos y meso-ordenados.	12
2.1.1. Mecanismos de formación.	15
2.1.2. Estabilidad del esqueleto inorgánico.	17
2.1.3. Tratamientos térmicos y porosidad.	18
2.2. Estrategias para modificar la reactividad de sílices porosas meso-ordenadas.	18
2.3. Preparación de catalizadores metálicos soportados.	21
2.4. Técnicas de caracterización de sólidos mesoporosos.	23
2.4.1. Valoración de propiedades texturales.	24
2.4.2. Análisis de polvos por difracción de rayos-X (DRX).	27
2.4.3. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión (MEB, MET).	29
2.4.4. Desorción a temperatura programada (DTP).	31
2.4.5. Reacciones modelo de prueba.	31
2.5. Reacciones y catalizadores de hidrodesulfuración (DHS).	32

III. Metodología Experimental

3.1. Preparación de catalizadores.	37
3.1.1. Síntesis de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por método hidrotérmico.	37
3.1.2. Síntesis de óxido mixto $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ por método hidrotérmico.	39
3.1.3. Síntesis de óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ por injerto post-síntesis.	41
3.1.4. Preparación de catalizadores metálicos soportados de Mo y Ni.	43
3.2. Caracterización de catalizadores sintetizados.	45
3.2.1. Caracterización física y fisicoquímica	45
3.2.1.1. Análisis por fisisorción de nitrógeno.	45
3.2.1.2. Análisis por difracción de rayos X (DRX).	47
3.2.1.3. Análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET)	48
3.2.2. Caracterización química.	49
3.2.2.1. Análisis por desorción a temperatura programada (DTP).	49
3.2.2.2. Pruebas de actividad en la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno.	51

IV. Resultados y Discusión

4.1. Caracterización física y fisicoquímica de los materiales sintetizados.	55
4.1.1. Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno.	55
4.1.2. Propiedades estructurales por difracción de rayos X.	64
4.1.3. Microestructura superficial y morfología de materiales sintetizados.	70
4.1.3.1. Materiales impregnados.	70
4.1.3.2. Materiales sulfurados.	76
4.1.3.3. Caracterización de propiedades ácidas superficiales.	81
4.2. Caracterización química: Pruebas catalíticas	86
4.2.1. Análisis de la actividad catalítica: Conversión de tiofeno	88
4.2.2. Velocidad de conversión del reactivo: Constante de desactivación.	91
4.2.3. Selectividad observada en la conversión de tiofeno.	104
Conclusiones	114
Referencias Bibliográficas	117

Resumen

A fin de cumplir con las nuevas especificaciones que deben satisfacer los combustibles obtenidos a partir del petróleo, es necesario desarrollar catalizadores activos para las reacciones de hidrogenación (HID) y de hidrodesulfuración (HDS), empleadas en los procesos de reformación y eliminación de compuestos de azufre.

En este trabajo se reporta la síntesis de catalizadores de molibdeno y níquel, soportados sobre óxidos mixtos homogéneos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Estos óxidos binarios se sintetizaron en un solo paso mediante método hidrotérmico (sol-gel) asistido por agente estructurante o por técnica de injerto post-síntesis. La composición de los geles precursores fue calculada, a fin de incorporar *in situ* a una matriz predominante de Al_2O_3 o SiO_2 , una carga predeterminada de un elemento dopante como Ti, Si o Zr, para formar óxidos mixtos con propiedades ácidas diferentes. Los cationes precursores de las fases metálicas activas, fueron depositados sobre los óxidos mixtos por vía húmeda y posteriormente reducidos en atmósfera de hidrógeno y activados por sulfuración con ácido sulfhídrico.

Los sulfuros metálicos soportados sintetizados, exhibieron alta actividad en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno en fase gaseosa y mostraron diferentes grados de resistencia a la desactivación en las condiciones de la reacción. Adicionalmente, dichos catalizadores soportados se caracterizaron por difracción de rayos X, adsorción de N_2 , microscopía electrónica de transmisión y por desorción a temperatura programada de NH_3 , a fin de establecer posibles correlaciones entre su actividad catalítica y sus propiedades texturales y estructurales.

Capítulo I

Introducción

1.1. Antecedentes.

1.1.1. Antecedentes generales.

Un mayor conocimiento sobre el efecto que tienen en el medio ambiente y en nuestra salud las emisiones gaseosas de motores de combustión interna que consumen gasolina o diésel, ha determinado que en muchos países se legisle para restringir severamente en dichos combustibles los niveles de compuestos aromáticos que son agentes carcinógenos, y de compuestos de azufre y nitrógeno que al quemarse forman gases sumamente corrosivos como NOx's y SOx's, que afectan severamente las mucosas de organismos vivos y que también son origen de la llamada lluvia ácida que afecta a diferentes ecosistemas [1].

Por razones similares, el mismo tipo de restricciones también se aplican al caso del gas natural usado esencialmente como combustible. El gas natural se encuentra en yacimientos de petróleo, disuelto o asociado con el mismo, o solo en depósitos de carbón. Está constituido de una mezcla de hidrocarburos simples con un contenido de metano usualmente superior al 95 %, pero también de otros componentes menores entre los que sobresale del ácido sulfhídrico por su peligrosidad; la composición del gas natural varía según el yacimiento de donde se extrae.

A fin de cumplir con las nuevas especificaciones que deben satisfacer los combustibles de origen fósil en cuanto al contenido de aromáticos y de compuestos de azufre y nitrógeno, primordialmente, es necesario desarrollar nuevos catalizadores con elevada actividad para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación (HYD), hidrogenitrogenación (HDN) e hidrodesulfuración (HDS), involucradas en los procesos de reformación y refinación de gasolinas, así como en la eliminación de H₂S del gas natural.

Ante la creciente demanda de combustibles como gasolina, diésel y gas natural por los países en desarrollo o altamente industrializados, los países productores de petróleo han incrementado la extracción y procesamiento de crudos pesados con alto contenido de azufre, nitrógeno y metales pesados (e. g., V, Ni). Esto crea la necesidad de profundizar los procesos de refinación del petróleo, para abatir a los mínimos permitidos el contenido de contaminantes en gasolinas refinadas y en gas natural limpio. Estas

operaciones requieren aplicar condiciones más severas para llevar a cabo los procesos catalíticos de hidrotratamiento (cracking catalítico, HDS, HDN, etc.) y de eliminación de H₂S, así como catalizadores más eficientes que cumplan con estos propósitos y resistan las exigencias de las condiciones de trabajo [1,2]. Para resolver esta problemática, una estrategia implementada a nivel mundial consiste en desarrollar nuevos catalizadores o mejorar los ya existentes para los procesos conocidos. Una segunda vía consiste en desarrollar nuevos procesos empleando nuevos catalizadores, lo cual requiere de mayores inversiones económicas en comparación con la primera [1].

Por las razones antes expuestas, la propuesta de investigación contenida en el presente trabajo, se inscribe en una más general presentada por el consorcio de instituciones de educación superior CINVESTAV (Saltillo), BUAP, UAM (Iztapalapa) y UAM (Azcapotzalco), con la denominación de “**Estrategias para optimizar la sección catalítica de plantas recuperadoras de azufre de Pemex**”, la cual fue financiada por el Fondo Sectorial SENER-CONACyT-PEMEX (HIDROCARBUROS) con el propósito de impulsar el desarrollo de nuevas ideas sobre catalizadores para reacciones HDS, entre otras demandas.

Toda vez que PEMEX importa los catalizadores necesarios para llevar a cabo los procesos de deshidrodesulfuración (HDS) de gasolinas, diésel y gas natural para obtener combustibles limpios, el punto central de nuestra propuesta fue el de investigar la posible sinergia entre las propiedades de textura y de acidez de óxidos mixtos homogéneos TiO₂-Al₂O₃, TiO₂-SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y SiO₂-ZrO₂, utilizados como soportes catalíticos, y las propiedades de fases metálicas activas de molibdeno y níquel, en la promoción de la velocidad de reacciones de hidrodesulfuración [3, 4].

1.1.2. Antecedentes del proyecto de investigación.

Actualmente, los materiales más ampliamente usados en procesos catalíticos heterogéneos y en procesos de adsorción, son los materiales microporosos (diámetros de poro menores a 20 Å) y los materiales mesoporosos (diámetros de poro entre 20 y 100 Å).

La mayor subclase de materiales microporosos la constituyen los tamices moleculares, entre los que sobresale una extensa familia de sílico-aluminatos conocidos

como zeolitas caracterizadas por sistemas de microporos altamente ordenados, con formas y tamaños uniformes.

Los materiales mesoporosos son típicamente amorfos como ciertas sílices o alúminas, aunque también pueden ser cristalinos como las arcillas pilareadas de estructura laminar. Los poros en estos materiales son generalmente espaciosos e irregulares, con una amplia distribución de tamaños [5, 6]. Estas características realmente poco ventajosas para muchas aplicaciones en adsorción y catálisis, fueron superadas a partir de la síntesis de una familia de materiales silíceos designada como M41S por Mobil Oil Company [2]. Este tipo de tamices moleculares mesoporosos altamente ordenados en su estructura porosa sigue siendo a la fecha de gran interés, debido a la gama de posibles aplicaciones que ofrece el diseño de dichos materiales. Más aún, cuando es posible variar sus propiedades químicas superficiales controlando su composición, así como sus propiedades de textura orientando la formación de su estructura porosa durante su síntesis, para obtener materiales con poros homogéneos en tamaño y forma [7-9]. Esta tecnología ha sido extendida y se aplica actualmente para sintetizar matrices de alúmina y titania meso-ordenadas.

En las sílices puras meso-ordenadas la fuerza de sitios ácidos es realmente baja como en la sílica-gel, por lo que no exhiben actividad significativa en reacciones de catálisis ácida. Sin embargo, estas y otras aplicaciones se hacen posibles, si dichos materiales se modifican con la incorporación *in situ* o *post-síntesis* de un metal dopante como el aluminio para formar óxidos mixtos homogéneos de silicio y aluminio [10-15], o con la impregnación y reducción de cationes metálicos para generar catalizadores metálicos soportados; la reactividad de óxidos simples o mezclados también puede modificarse anclando diversos grupos funcionales (complejos, heteropoliácidos, etc.) sobre su superficie.

Algunos de los sistemas catalíticos resultantes de este tipo de modificaciones, han mostrado ser activos en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación (HDN). Por ejemplo, el estudio comparativo entre los catalizadores NiMo/Al-MCM-41, NiMo/USY y NiMo/silica-alúmina (amorfa) [7], conteniendo la misma carga de metales, mostró que el material basado en MCM-41 e injertado con aluminio exhibe una mayor eficacia en la remoción de compuestos de nitrógeno y azufre. Esta ventaja se atribuye a

su gran superficie específica, a la mayor cantidad de sitios ácidos, así como a la presencia de mesoporos largos y uniformes que permiten el libre acceso de moléculas reactantes, pero al mismo tiempo favorecen una alta dispersión de las fases metálicas activas.

Según las propiedades reportadas para estos sistemas catalíticos, la zeolita USY tiene más centros ácidos y de mayor fuerza, mientras que Al-MCM-41 tiene una acidez similar a la de la sílice-alúmina amorfa [2, 5-7]. Sin embargo, el catalizador basado en MCM-41 parece ser más activo para reacciones HDS, HDN e hidrocrqueo, que los catalizadores tradicionalmente usados para procesar gasóleos con altos contenidos de azufre y nitrógeno (2.5 % en peso y 299 ppm, respectivamente); los estudios complementarios de reducción a temperatura programada (TPR), mostraron que la dispersión de níquel y molibdeno sobre Al-MCM-41 es mayor que sobre la zeolita USY.

Así, los materiales mesoporosos ordenados del tipo MCM-41 realmente pueden ser aplicados como catalizadores y/o soportes de catalizadores en procesos de refinación de petróleo, si su composición es modificada convenientemente incorporando heteroátomos a su estructura o depositando las fases metálicas apropiadas sobre ellos [16-19].

Desde el punto de vista de su composición se ha estudiado la aplicación de óxidos mixtos homogéneos como catalizadores en una variedad de reacciones, ya que pueden exhibir acidez y/o basicidad mejoradas, en comparación con los óxidos metálicos constituyentes por separado [20, 21]. Entre este tipo de materiales, aquellos compuestos de zirconia y sílice aparecen entre los más fuertemente ácidos [22]. Su acidez superficial tiene origen en la forma como se coordinan los átomos metálicos dentro de la matriz del óxido [20, 21], y es afectada por las cantidades relativas del metal dopante [23-25], la homogeneidad molecular del óxido mixto [26, 27] y la presencia de aniones surfactantes residuales [28-30]. Estos silicatos de zirconia tienden a ser amorfos y a tener bajas superficies específicas.

Las sílices de tipo "zeolítico" que contienen pequeñas cargas de Zr en su estructura generan interés como catalizadores de oxidación, debido a la importancia de las zeolitas dopadas con titanio (e. g., TS-1) empleadas a escala industrial en reacciones de oxidación y por la química similar que comparten los elementos Zr y Ti [31-35].

Entonces, los materiales zirconia-sílice con tamaño de poro controlado y áreas superficiales elevadas, pueden resultar ventajosos para llevar a cabo catálisis ácida y oxidación catalítica.

Son numerosos los reportes sobre la preparación de MCM-41 dopada con diversos cationes metálicos [10-15]. El procedimiento de dopado puede hacerse directamente, ya que el precursor del metal dopante se adiciona directamente a la mezcla de síntesis silicato/surfactante/agua/base. Sin embargo, cabe esperar que en estas condiciones los cationes metálicos dopantes se distribuyan homogéneamente a través de toda la masa de la sílice, dando como resultado que del total de cationes metálicos incorporados sólo una fracción de ellos aparecen en la superficie del sólido (~ 2-4 % en peso) [36].

En sílices mesoporosas es difícil lograr las cargas altas de dopante necesarias para lograr actividades catalíticas significativas, ya que el medio altamente básico ($\text{pH} \geq 10$) requerido para su síntesis parece limitar la incorporación del catión metálico dopante. El metal dopante puede entonces segregarse completamente en una segunda fase óxido, debido a la diferencia entre las velocidades de condensación y precipitación. Adicionalmente, es conocido que altos niveles de dopante pueden debilitar la meso-estructura, dando como resultado su destrucción durante la remoción del surfactante [13, 14, 15, 37].

La sílice mesoporosa dopada con Zr y sintetizada a pH alto [38] o neutro [39, 40], pierde ordenamiento de largo rango en el sistema de poros al aumentar la carga de dopante, aunque preserva sus propiedades ácidas [38, 41] y oxidativas [39, 40]. Siguiendo una ruta a bajo pH propuesta por Stucky y colaboradores [42, 43], se ha reportado la síntesis de sílices dopadas con una carga de hasta 1 % en peso de Zr [44]. De las experiencias reportadas se desprende que para preparar este tipo de materiales con estructura meso-ordenada, se requiere un cuidadoso manejo de la química supramolecular de los agentes estructurantes empleados (templantes).

Las sílices mesoporosas con hetero-átomos isomórficamente sustituidos tienen una reactividad significativa, debido a sitios activos superficiales fácilmente accesibles (los hetero-átomos dentro de las paredes no son accesibles) [45]. Desafortunadamente,

debido a la naturaleza amorfa de sus estructuras superficiales y a lo delgado de las paredes entre los poros [46, 47], los aluminosilicatos mesoporosos del tipo MCM-41 colapsan cuando son mecánicamente comprimidos y exhiben una pobre estabilidad hidrotérmica frente a vapor de agua y agua hirviente [48-52]; Gusev y colaboradores mostraron que la estructura porosa meso-ordenada de MCM-41 puede ser afectada considerablemente por compresión mecánica a presiones tan bajas como 86 MPa y literalmente destruidas a 224 MPa [49]. Para todo propósito práctico, la estabilidad térmica, hidrotérmica y mecánica de este tipo de materiales se vuelven parámetros críticos, por lo que actualmente se realizan esfuerzos para mejorar la estabilidad de materiales tipo MCM-41 puros o dopados.

La estrategia de la sustitución isomorfa de átomos de Si por átomos de Al en la estructura de sílice meso-ordenada, para obtener óxidos mixtos con propiedades ácidas mejoradas respecto de los óxidos componentes individuales, también ha sido aplicada para injertar hetero-átomos metálicos en la estructura de la alúmina, que es otro de los importantes soportes catalíticos empleados a pequeña y gran escala [53-55]. Recientemente se ha reportado una exitosa preparación de alúmina mesoporosa, que resulta sencilla y reproducible [56]. Este trabajo ha abierto la posibilidad de sintetizar en un sólo paso óxidos metálicos basados en alúmina, con características de mesoporosidad y área superficial altamente desarrolladas. La aplicación de este procedimiento para sintetizar óxidos metálicos basados en alúmina empleando un agente estructurante, ha sido ilustrada por Jaroniec [57] con la preparación de aluminato de níquel, empleado como catalizador en la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno para propósitos petroquímicos [58].

Luego entonces, es razonable pensar que por un procedimiento similar se pueden preparar otros óxidos metálicos basados en alúmina, tales como el óxido de aluminio y magnesio usado en sensores y dispositivos electrónicos [59], el óxido de aluminio y calcio usado en cementos dentales y detectores de flama [60] y el óxido de aluminio y titanio usado como adsorbente de agentes químicos de guerra [61] o en materiales para uso aeronáutico y automotriz [62].

No obstante, la potencial aplicación de la síntesis reportada por Jaroniec y colaboradores [57], realmente no hay muchos reportes sobre la síntesis en un solo paso

de óxidos mixtos homogéneos basados en alúmina con mesoporosidad ordenada, menos de su aplicación como soportes en catalizadores para reacciones HDS. Sin embargo, los reportes sobre la síntesis de MgO, CaO, TiO₂ y Cr₂O₃ soportados en alúmina ordenada, avalan el carácter general del procedimiento y la posibilidad de obtener injertos “*in situ*” con altas cargas de metales dopantes. Tomando en cuenta las propiedades reportadas para óxidos metálicos soportados en alúmina meso-ordenada, cabe esperar que los óxidos mixtos injertados “*in situ*” resulten ser materiales térmicamente estables de naturaleza mesoporosa ordenada y superficie específica muy desarrollada, que son las propiedades deseables para catalizadores HDS.

1.2. Justificación del proyecto de investigación.

Actualmente en México se ha fijado un límite de 500 ppm para el contenido de azufre en Diesel, sin embargo, de acuerdo con las tendencias internacionales, se espera que en el mediano plazo llegue a establecerse una nueva especificación en el rango de 50 a 350 ppm, aproximadamente una décima parte de la especificación actual; la misma restricción se aplicará para gasolinas y gas natural.

En general, los procesos y catalizadores comerciales empleados actualmente en la refinación de crudos y en la limpieza de gas natural, se encuentran limitados por el carácter refractario de algunas moléculas de compuestos de azufre presentes en combustibles de origen fósil. Además, el agotamiento de yacimientos de crudos ligeros obliga a un creciente procesamiento de crudos pesados, como el Maya en el caso de México. Para crudos pesados los procesos de hidrotreamiento se dificultan no sólo por el mayor contenido de azufre inicial, sino también por la mayor proporción de especies menos reactivas. Estas cargas también pueden tener altos contenidos de compuestos aromáticos y olefinas que provienen de los procesos de conversión en los esquemas actuales de refinación. A esta problemática no poco complicada, hay que sumar el hecho de que en nuestro país los catalizadores empleados actualmente por PEMEX son importados y de patente vigente, lo que se traduce en cuantiosas erogaciones por la compra de estas tecnologías en el extranjero.

De cualquier modo, es claro que para llevar a cabo reacciones de hidrodesulfuración profunda bajo condiciones más severas, se requieren catalizadores

muy activos y estables (térmica y mecánicamente). Por estas razones, en el diseño de catalizadores para procesos HDS es importante seleccionar los componentes metálicos activos apropiados, pero también lo es la selección de un soporte con la textura y estabilidad adecuadas a las condiciones de trabajo. Así, por ejemplo, los sulfuros de metales de transición como molibdeno y tungsteno, promovidos con cobalto y/o níquel, son catalizadores de gran interés y ampliamente usados en reacciones HDS por su gran actividad [63-65]. El soporte más empleado para estos catalizadores ha sido precisamente la alúmina, debido a su estabilidad y a que puede poseer una superficie específica suficientemente alta para lograr alta dispersión de las fases metálicas activas soportadas y de los posibles promotores.

Con base en la revisión anterior sobre sistemas catalíticos usados en reacciones de hidrodesulfuración, la idea central de nuestra propuesta de trabajo es extender la tecnología reportada por Jaroniec [57] para preparar óxidos mixtos mesoporosos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, y utilizarlos como soportes de sulfuros de molibdeno y níquel, para obtener sistemas catalíticos activos en reacciones HDS. Esto es, se propone obtener soportes para catalizadores de reacciones HDS mediante la síntesis directa de óxidos mixtos homogéneos, buscando mejorar las propiedades de acidez, textura y resistencia exhibidas por los óxidos componentes individuales.

1.3. Hipótesis de trabajo.

De acuerdo con los antecedentes revisados, parece factible obtener sistemas catalíticos donde el soporte exhiba:

- a) buenas propiedades de resistencia térmica y mecánica, como en el caso de la alúmina [66],
- b) sitios ácidos cuya fuerza dependa de la carga de dopante en el óxido mixto, como en el caso de la sílice-alúmina [67], y
- c) superficie específica y estructura de poro desarrolladas, que favorezcan la dispersión de fases activas soportadas y la difusión de reactivos hacia los sitios activos superficiales, como en el caso de las zeolitas [68].

El punto a probar es que mediante síntesis química directa, se pueden incorporar átomos de metales dopantes a la matriz de un material óxido base, para dar como resultado óxidos mezclados homogéneos y meso-ordenados con propiedades ácidas controladas por la composición [69].

1.4. Objetivos del proyecto de investigación.

1.4.1. Objetivo General.

Preparar sulfuros de molibdeno y níquel, soportados sobre óxidos mixtos meso-ordenados $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, y estudiar sus propiedades de actividad y selectividad en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno en fase gaseosa, bajo las condiciones más suaves posibles.

1.4.2. Objetivos Específicos.

- a) Obtener materiales con propiedades texturales, mecánicas y ácidas, adecuadas para su aplicación como soportes de catalizadores de reacciones de hidrodesulfuración.
- b) Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y reactivas de los materiales sintetizados, por difracción de rayos-X, adsorción de nitrógeno, desorción a temperatura programada de NH_3 y microscopía electrónica de transmisión.
- c) Evaluar las propiedades catalíticas de los sulfuros metálicos soportados sobre los óxidos binarios sintetizados, mediante la hidrodesulfuración en fase gaseosa de tiofeno como reacción de prueba, bajo condiciones suaves de reacción.

Capítulo II

Marco Teórico

2.1. Síntesis hidrotérmica de óxidos porosos meso-ordenados.

La preparación de catalizadores constituye el *saber-como* de todo proceso catalítico, ya que las propiedades finales de dichos materiales dependen con mucho de las condiciones experimentales del método de obtención. De hecho, en la síntesis del catalizador está el secreto del diseño catalítico.

En el caso más general, un sistema catalítico puede estar constituido de tres componentes principales:

- a) el soporte catalítico, que puede ser simple o complejo;
- b) la o las fases catalíticamente activas, y
- c) el o los promotores catalíticos.

Básicamente el problema a resolver en la preparación de catalizadores metálicos soportados, es contar con un soporte que preferentemente exhiba un sistema desarrollado de poros uniformes en tamaño y en forma, que genere grandes superficies específicas y que permita el rápido acceso de las especies reactantes a los sitios activos superficiales.

A fin de lograr estas características y preparar los catalizadores metálicos soportados planeados para este trabajo, se recurrió al método hidrotérmico asistido por agente estructurante para producir óxidos simples y binarios que posteriormente fueron utilizados como soportes de las fases catalíticamente activas para reacciones HDS.

Los materiales óxido microporosos y mesoporosos, caracterizados por área superficial y volumen de poro grandes, son la columna vertebral de muchos catalizadores heterogéneos y medios de separación. La habilidad para confeccionar el tamaño y la forma de poro de estos materiales porosos, determina que se pueda controlar la difusión de reactivos y productos hacia dentro y fuera del medio poroso, así como el control sobre los posibles intermediarios de reacción que podrían formarse dentro del sistema de poros. En suma, la confección de estos materiales con características de tamices moleculares, implica poder controlar el tamaño y la selectividad a la forma en procesos catalíticos y de separación.

Sin embargo, la confección de la porosidad de materiales óxido en términos de un diseño estructural con características específicas, es extremadamente difícil por la inherente complejidad de los procedimientos de síntesis empleados. En general, los métodos de síntesis hidrotérmica involucran transformaciones químicas y físicas dentro de un gel óxido amorfo, frecuentemente en presencia de una especie plantilla que funciona como molde o agente orientador de la estructura [70]. La cristalización del gel forma un material en el que las especies plantilla y/o las moléculas de solvente, quedan ocluidas dentro de los canales y cavidades de una estructura óxido. El material poroso final se obtiene al remover las especies ocluidas desde la estructura del óxido, mediante un tratamiento térmico o mediante un proceso de extracción por solventes. Variando la composición química de los geles, las condiciones de reacción y el agente estructurante, es posible lograr una notable variedad de materiales micro y mesoporosos. El reto sigue siendo adecuar las condiciones iniciales de síntesis, para obtener un material óxido con las propiedades de textura y/o catalíticas deseadas.

A pesar del esfuerzo dedicado a la preparación de zeolitas y tamices moleculares cristalinos similares, las dimensiones y accesibilidad de los poros más frecuentemente quedan restringidas a la escala sub-nanométrica y, por tanto, la aplicación de estos materiales porosos queda limitada a procesos que involucran moléculas relativamente pequeñas. Por esta razón, en los últimos años se ha realizado un importante trabajo de investigación, enfocado a la preparación de sólidos porosos con mayor tamaño de poro, ampliando el concepto de moldeado originalmente aplicado en la síntesis de zeolitas (Figura 2.1).

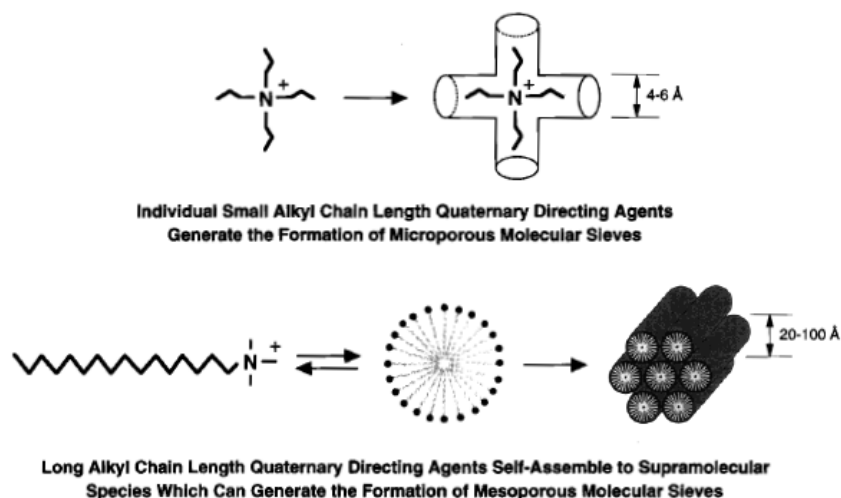


Figura 2.1. Formación de tamices moleculares microporosos (arriba) empleando agentes estructurantes moleculares y de tamices moleculares mesoporosos empleando ensambles de moléculas surfactantes (abajo) [71].

El empleo de ensambles supramoleculares, esto es, de agregados micelares más que de especies moleculares como agentes de moldeado, ha permitido obtener nuevas familias de sílices y aluminosilicatos mesoporosos tales como M41S, SBA, KIT, etc. [10, 11]. El esfuerzo permanente para desarrollar nuevas fases inorgánicas híbridas estructuradas, ha permitido contar con nuevos materiales que son potenciales candidatos para una variedad de aplicaciones en campos que incluyen a la adsorción y la catálisis [45, 72-74].

Respecto a los materiales porosos el incremento en el tamaño de poro ha sido una de las metas del control estructural, para permitir la penetración de moléculas de gran tamaño dentro de la estructura porosa. Los materiales meso y macroporosos son particularmente interesantes, debido a que exhiben mejores propiedades de transporte. Los arreglos meso y macroporosos ordenados permiten flujos de masa óptimos y la difusión no es un problema que limite los procesos químicos que ocurren al interior de los poros. Estas propiedades son muy importantes para cualquier proceso relacionado con la accesibilidad, como es el caso de los procesos catalíticos heterogéneos.

La elección de la plantilla orgánica para controlar espacialmente los procesos de mineralización a lo largo de varias escalas (desde angstroms a micrómetros), es un

problema clave en la síntesis de materiales porosos estructurados. En el caso de los óxidos mesoporosos el moldeado se basa en arreglos supramoleculares, es decir, en sistemas micelares formados por moléculas surfactantes o copolímeros bloque.

2.1.1. Mecanismos de formación.

A pesar del extenso trabajo que se ha hecho para el desarrollo de nuevos materiales mesoporosos, los mecanismos mediante los cuales se forman las estructuras inorgánicas no se han explicado satisfactoriamente. En los primeros trabajos donde se describió la formación de materiales mesoporosos ordenados de sílice, se plantearon dos posibles mecanismos de formación [75, 76]. La primera hipótesis supone que las especies de silicio se insertan en un agregado de surfactante previamente formado, el cual tiene una estructura de tipo cristal líquido que también se observa en el material sintetizado. La segunda hipótesis supone que las especies inorgánicas cubren la superficie de las micelas previamente formadas y que posteriormente las micelas recubiertas se agregan para formar una mesofase ordenada (Figura 2.2).

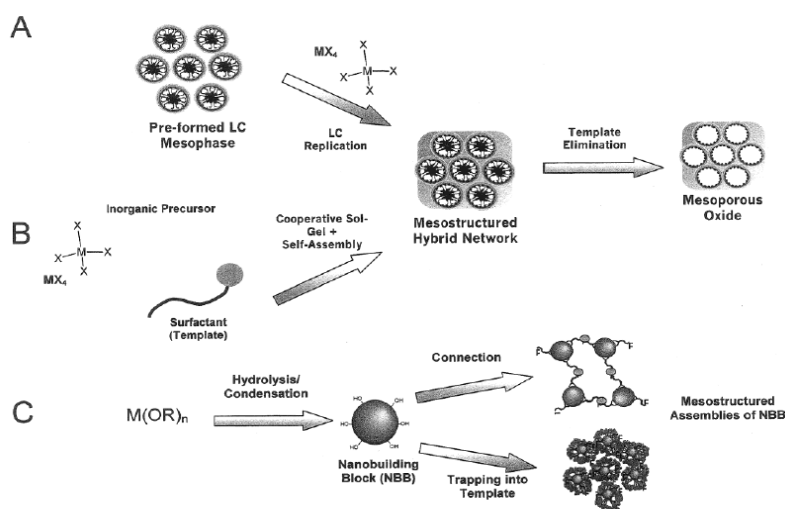


Figura 2.2. Principales estrategias sintéticas para materiales mesoestructurados. La mesoestructura puede ser previamente formada (ruta A), o puede ocurrir un proceso cooperativo (ruta B). La ruta C hace uso de nanobloques de construcción preformados (NBB) [77].

De acuerdo con estos mecanismos, el criterio de equilibrio de densidad de cargas en la interfaz surfactante-especies inorgánicas gobierna el proceso de co-ensamblado y, por lo tanto, el tipo final de estructura generada. Por esta razón, es posible preparar materiales con estructura mesoporosa a partir de elementos con distintas características iónicas (Figura 2.3), debido a que hay un complemento electrostático entre los iones inorgánicos presentes en la solución, las partes cargadas de la estructura del surfactante y, cuando estas cargas son del mismo signo, los iones inorgánicos complementarios del surfactante [79].

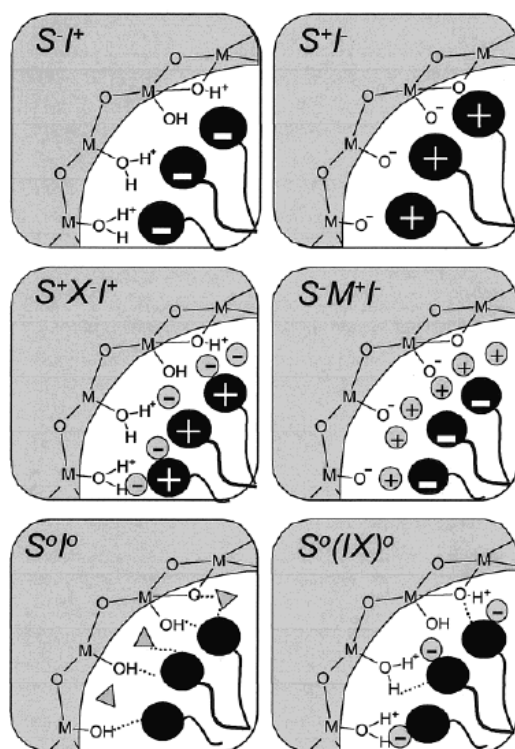


Figura 2.3. Representación esquemática de los diferentes tipos de interfaces sílice-surfactante. Las moléculas de solvente no se muestran, excepto para el caso S^0I^0 (triángulos); líneas punteadas representan interacciones por puente de hidrógeno (La notación fue introducida por Huo *et al.*).

De esta forma, se pueden utilizar surfactantes catiónicos (S^+) para estructurar especies orgánicas cargadas negativamente (mesoestructuras S^+I^-) o surfactantes aniónicos (S^-) para estructurar especies inorgánicas catiónicas (mesoestructuras S^-I^+). Combinaciones de surfactantes y especies inorgánicas de la misma carga también son

posibles, pero la formación de la mesoestructura estará mediada por iones complementarios, los cuales deben estar presentes en cantidades estequiométricas (mesoestructuras S⁺M⁻I⁺) [76, 79].

En algunos casos también pueden usarse surfactantes no iónicos en altas concentraciones para dar forma a las especies inorgánicas; en este caso, las interacciones entre el surfactante y la especie inorgánica ocurren a través de enlaces de hidrógeno.

2.1.2. Estabilidad del esqueleto inorgánico.

Para crear un esqueleto poroso ordenado, la plantilla orgánica se remueve por extracción con solventes o por tratamiento térmico. Sin embargo, estos tratamientos afectan la mesoestructura. El tratamiento térmico de los materiales híbridos provoca una fuerte contracción del esqueleto inorgánico, en paralelo con los procesos exotérmicos asociados con la eliminación de la plantilla, que en conjunto deterioran seriamente la mesoestructura. Por tanto, es de la mayor importancia asegurar la rigidez de las paredes inorgánicas, antes de la remoción de la plantilla.

Sílices mesoestructuradas sintetizadas en condiciones alcalinas con plantillas catiónicas, generalmente presentan paredes delgadas y relativamente frágiles. Las estructuras sintetizadas a partir de surfactantes catiónicos en medios ácidos o neutros, aunque ligeramente menos organizadas, presentan paredes gruesas y más resistentes al tratamiento térmico.

El esqueleto inorgánico puede ser afectado por la hidrólisis de los puentes siloxano, debido a la presencia de agua en el medio. Esta desventaja mecánica está probablemente ligada al carácter hidrofílico de la superficie interna de los poros, dada la presencia de grupos silanoles (Si-OH). Una de las estrategias dirigidas a mejorar la estabilidad estructural, consiste en injertar metilorganosilanos para conferir una naturaleza parcialmente hidrofóbica a las paredes [80].

La estabilidad hidrotérmica de las estructuras MCM-41 sintetizadas en presencia de aniones fluoruro, mejora marcadamente debido a la formación de enlaces Si-F en la superficie de los mesoporos [81].

2.1.3. Tratamientos térmicos y porosidad.

La sílice mesoporosa ordenada típicamente se obtiene por tratamiento térmico de las fases híbridas, aunque la extracción con etanol en medio ácido ha probado ser útil. La estabilidad térmica de los materiales organizados así obtenidos, depende de factores como la temperatura final y las condiciones de calcinación (rampas de calentamiento, atmósfera, etc.); todos ellos influyen en la condensación y rearrreglo de la sílice y, con ello, en la fuerza y porosidad de las paredes [82]. La eliminación del surfactante procede en varias etapas y se ha determinado que la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica de la superficie de los poros, cambia durante el calentamiento [83]. Las paredes de la estructura MCM-41 tienen un grosor típico de 8 Å, por lo que el material es frágil en condiciones hidrotérmicas. Esta situación limita las aplicaciones catalíticas de sílices mesoestructuradas, pero puede ser superada en otras mesofases obtenidas mediante estrategias de síntesis diferentes.

2.2. Estrategias para modificar la reactividad de sílices porosas meso-ordenadas.

Se han realizado grandes esfuerzos de investigación para obtener sílices mesoporosas mediante procesos de naturaleza supramolecular (asistidos por un agente templante), para su aplicación en catálisis heterogénea [45, 84, 85]. Sin embargo, a pesar de que sílices mesoporosas puras como MCM-41 tienen características estructurales únicas, resultan ser catalíticamente inactivas como la sílica gel amorfa. No obstante, esta cualidad poco ventajosa puede ser modificada.

El método general ideado para generar sitios catalíticamente activos en tales materiales, es a través de la modificación química de las superficies exhibidas por la sílice meso-estructurada. Un ejemplo exitoso consiste en la incorporación de un segundo catión metálico dentro de la estructura base de la sílice, mediante un injerto "*in situ*" o "*post-síntesis*", que da lugar a la formación de óxidos mezclados homogéneos [10-15, 37].

Desde el punto de vista de su composición, los óxidos metálicos mixtos homogéneos son investigados por su aplicación en una variedad de reacciones catalíticas importantes, debido a que exhiben mayor acidez respecto a los óxidos metálicos puros constituyentes por separado [20, 21, 86]. De este tipo de materiales, aquéllos compuestos por una combinación de zirconia y sílice aparecen entre los más fuertemente ácidos [22]. Esta acidez superficial tiene su origen en la diferencia de estados de coordinación (valencia) que exhiben las dos clases de cationes metálicos dentro de la matriz del óxido mixto [20, 21, 86] y es afectada por las cantidades relativas de los dos metales [23-25], la homogeneidad molecular del óxido mezclado [26, 27] y por la presencia de posibles aniones superficiales [28-30].

La zirconia pura encuentra amplio uso como catalizador por su moderada acidez y sus propiedades oxidantes [87]. Sin embargo, las posibles aplicaciones industriales se encuentran limitadas, debido a que estos materiales generalmente muestran superficie específica baja (menor a 50 m²/g) y ninguna selectividad a tamaño de reactivo o producto [88, 89]. Una forma usual de salvar el primer problema consiste en soportar a la zirconia sobre óxidos con superficie muy desarrollada, principalmente sílice meso-estructurada tipo MCM-41 [90-92]. Los catalizadores resultantes exhiben fuerte acidez y una satisfactoria actividad en una diversidad de reacciones orgánicas (deshidratación de alcoholes, isomerización de alquenos y dealquilación de cumeno) [93, 94].

En contraste, la limitación asociada con la falta de selectividad al tamaño de reactivo persiste como un problema serio. Dos rutas sintéticas han sido exploradas para resolverlo: la preparación directa de zirconias porosas [95] o, alternativamente, la síntesis de tamices moleculares (zeolitas o materiales porosos) que incorporan átomos de Zr dentro de sus estructuras. Esta última estrategia parece ser la más prometedora, dado que la zirconia porosa pura (después de remover el agente templante) se torna inestable y tiene un área superficial relativamente baja. Así, hay reportes sobre materiales microporosos tales como Zr-ZSM-5 o Zr-ALPO-5 [96, 97], los cuales exhiben simultáneamente alta área superficial y selectividad al tamaño, aunque los centros activos de Zr sólo son accesibles a moléculas con diámetros cinéticos pequeños.

Por esta razón, para extender las propiedades catalíticas de la zirconia a sustratos orgánicos más grandes usados en química fina y petroquímica, la factibilidad de

incorporar átomos de Zr dentro de sílice mesoporosa ha sido explorada implementando métodos de injerto directos o post-síntesis. De hecho, se han introducido átomos de Zr dentro de la estructura de sílices mesoporosas ordenadas (MCM-41 [98-101] y MCM-48 [102]) y desordenadas (HMS) [39, 40, 103]. Estos sólidos combinan gran área superficial (usualmente mayor a 800 m²/g) y selectividad al tamaño, pero los procedimientos sintéticos empleados afectan severamente el rendimiento catalítico de los materiales resultantes.

Una importante condición para obtener catalizadores de zirconia soportada muy activos, es la separación entre los sitios reactivos: los átomos de Zr deben estar bien dispersos a través de la estructura de la sílice, evitando de este modo la formación de *clusters* tipo ZrO₂ [104]. En este sentido, el mayor problema en la preparación de óxidos mezclados a partir de medios acuosos por procedimientos *sol-gel*, es la diferencia entre las velocidades de hidrólisis y condensación de los reactivos precursores que contienen al zirconio y al silicio; las especies de zirconio usualmente hidrolizan más rápido que los precursores de silicio. En la mayoría de los casos esto produce una segregación parcial de ZrO₂ y una disminución de la relación molar Zr/Si en el óxido mezclado resultante, respecto de la composición inicial del gel precursor. En cuanto a sus capacidades catalíticas, el rendimiento del óxido mixto resultante depende sustancialmente de su pureza y homogeneidad química, por lo que la segregación de fases debe ser evitada.

En comparación con los materiales microporosos cristalinos, los catalizadores mesoporosos adolecen una baja actividad catalítica intrínseca que es resultado de la naturaleza amorfa de las paredes de sus poros y de una pobre estabilidad mecánica e hidrotérmica que tiene origen en una alta hidrofiliencia derivada de las grandes poblaciones de grupos silanol superficiales [105]. Para salvar la primera desventaja, se han hecho esfuerzos para introducir ordenamiento cristalino tipo zeolítico en la estructura de los materiales mesoporosos. Por ejemplo, con la ayuda de iones tetrapropilamonio, se ha reportado que MCM-41 injertada con Al se cristaliza parcialmente para formar precursores ZSM-5 dentro de las paredes mesoporosas, mejorando su actividad catalítica para el cracking de cumeno [106]. Otro método probado consiste en disolver parcialmente zeolitas en medio básico cuidadosamente controlado y luego ensamblar esta fuente de zeolita con una meso-estructura a través de un surfactante, para construir una estructura híbrida micro-mesoporosa [107-109]. No obstante, aún permanecen sin resolver muchas

dificultades y limitaciones técnicas en las aproximaciones anteriores. Para incrementar la estabilidad de materiales mesoporosos, se han intentado dos vías, la post-modificación y la búsqueda de estructuras más estables. Por ejemplo, la reacción de sililación remueve efectivamente los silanoles superficiales mejorando grandemente la hidrofobicidad y, con ello, la estabilidad hidrotérmica y la actividad catalítica [110, 111].

Las opciones para obtener materiales estables son entonces, el control de las condiciones de síntesis para lograr una extensiva condensación en las paredes de la sílice o la síntesis de nuevos materiales que sean intrínsecamente estables. De acuerdo con estas orientaciones es que se han sintetizado materiales como SBA-15, la cual exhibe paredes gruesas y mesoporos uniformes en el rango de 5 a 30 nm, así como una mayor estabilidad hidrotérmica que la convencional MCM-41 [112, 113]. Se ha reportado que la sílice mesoporosa pura MSU-G sintetizada mediante surfactantes Gemini es aún más estable que SBA-15, ya que exhibe un alto grado de unidades SiO_4 entrelazadas [114]. No obstante esta cualidad, la sustitución isomorfa de silicio por hetero-átomos dentro de MSU-G aún no ha sido reportada, en cambio sí se ha reportado la incorporación de Al, Ti o V dentro de SBA-15 [115-117]. Si bien Ti-SBA-15 puede ser sintetizada directamente en condiciones hidrotérmicas y bajo irradiación con micro-ondas [118], se prefiere el método post-síntesis de injerto debido a que SBA-15 requiere condiciones de síntesis fuertemente ácidas. Cabe resaltar que Ti-SBA-15 es útil como catalizador en oxidaciones selectivas (con oxidantes peróxido) para producir químicos finos y sustancias farmacéuticas, sólo si el titanio se incorpora como especie tetraédrica y no como fase anatasa catalíticamente inactiva (la cual aparece a altos contenidos de Ti, según evidencian los espectros UV-Vis) [116, 118]. El estudio del sistema Ti-SBA-15 tiene una gran proyección, ya que a la fecha no se dispone de muchos datos sobre sus propiedades catalíticas, ya sea sintetizado directamente o preparado mediante injerto post-síntesis.

2.3. Preparación de catalizadores metálicos soportados.

El método de impregnación es un procedimiento ampliamente utilizado para la preparación de catalizadores metálicos soportados. El método de impregnación por mojado incipiente consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poro del soporte. Por efecto de las fuerzas capilares la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en su

interior en un breve período de tiempo. En ocasiones el llenado de los poros con la solución impregnante puede ser demorado por la presencia de aire en los mismos. Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte. Este procedimiento permite modificar la superficie de un catalizador con diferentes tipos de promotores, a fin de mejorar sus propiedades catalíticas finales.

El volumen de la solución a ser empleada en este tipo de impregnación debe contener la concentración requerida de los precursores de las fases metálicas y de los posibles agentes promotores. Los factores más importantes a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante son:

- a) Solubilidad del compuesto precursor de fase activa.** La solubilidad de este componente (sales, bases, ácidos) puede limitar la cantidad del mismo que se deposita sobre el soporte. Si la solubilidad es baja, es posible que se requiera una impregnación en etapas sucesivas para obtener la cantidad de fase activa deseada sobre el soporte.
- b) Estabilidad de la solución.** Es importante que la solución precursora sea estable durante el proceso de preparación, para evitar que la misma precipite o sufra transformaciones indeseables durante la impregnación.
- c) Condiciones de impregnación.** Las condiciones en que se desarrolla el proceso de impregnación son importantes, dado que las mismas pueden modificar el estado superficial del soporte. Los tipos de sitios donde se adsorbe el precursor de fase activa dependen del soporte empleado y de las condiciones del medio (pH, temperatura, etc.).
- d) Presencia de especies venenosas para el catalizador.** Otro factor a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante, es evitar el empleo de aquellos compuestos que contengan venenos potenciales para el catalizador (especies ácidas en el caso de soportes básicos) y que los aniones que acompañan al catión a depositar (Cl^- , Na^+ , NO_3^- , etc.) sean fácilmente eliminados por lavado o calcinación.

Uno de los inconvenientes que puede presentar el método de impregnación por mojado incipiente es que al emplear pequeñas cantidades de soporte se necesita un

volumen de solución impregnante muy pequeño, el cual puede resultar insuficiente para mojar todo el soporte. La consecuencia puede ser una distribución heterogénea de fases activas y/o promotores catalíticos, amén de que el método resulta casi impracticable; desde un punto de vista práctico, el volumen mínimo de solución impregnante debe ser suficiente para mojar completamente el soporte a impregnar.

2.4. Técnicas de caracterización de sólidos mesoporosos.

A fin de determinar el potencial de sólidos que pueden ser utilizados como adsorbentes, soportes catalíticos o catalizadores, se llevan a cabo diferentes tipos de análisis para caracterizar sus propiedades estructurales, morfológicas, texturales y reactivas, según se describe en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1. Técnicas de caracterización de propiedades estructurales, texturales, morfológicas y reactivas.

Técnica de caracterización		Objetivo
Difracción de rayos-X	Ángulo bajo (XAXS)	Determinar periodicidad de los materiales a escala meso.
	Ángulo alto (WAXS)	Determinar constitución por fases de los materiales.
Fisorción de N ₂ (*)		Caracterizar propiedades texturales de los materiales.
Microscopía electrónica de transmisión		Caracterizar morfología y textura superficial de los materiales.
Desorción de NH ₃ a temperatura programada		Determinar acidez y fuerza ácida
Pruebas catalíticas		Evaluar la actividad, selectividad y resistencia de los materiales en las condiciones de la reacción de prueba HDS.

(*) a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido.

2.4.1. Valoración de propiedades texturales.

La técnica de adsorción física de N_2 para la determinación de las propiedades texturales de sólidos en forma de polvo, se basa en la adsorción débil de gases sobre sólidos (adsorbentes y/o catalizadores). Al poner en contacto un gas con un sólido poroso, el gas se adsorbe sobre la superficie exhibida por el sólido formando primero una monocapa y, posteriormente, con los sucesivos aumentos de presión de la fase gaseosa, un sistema de multicapas que conduce a la condensación capilar del adsorbato en los mesoporos del sólido; si existe, finalmente ocurre el llenado completo de la macroporosidad en el límite superior de presión relativa.

La información obtenida sobre la cantidad de gas adsorbida como una función de la presión del mismo, permite obtener la isoterma de adsorción de un sólido y calcular los valores de la superficie específica, el volumen total de poro, el tamaño promedio de poro y la distribución de tamaño de poro que le caracterizan. El cálculo de estas propiedades se realiza probando los datos experimentales de adsorción y desorción, en las ecuaciones matemáticas deducidas a partir de ciertos modelos que explican el fenómeno de adsorción.

En la Figura 2.4 se muestra la típica isoterma de adsorción de nitrógeno de un material mesoporoso. Se trata de una isoterma Tipo IV según la clasificación IUPAC, en la que se pueden distinguir cuatro regiones claramente diferenciadas:

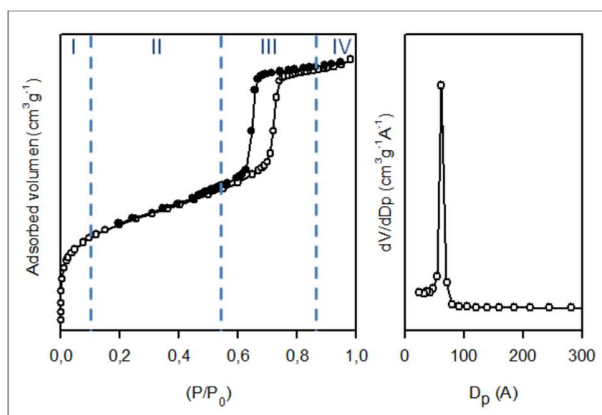


Figura 2.4. (A) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno típica de un material mesoporoso, (B) Distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico.

- I. La primera región corresponde a la zona de bajas presiones relativas en la que se produce el llenado de la microporosidad con moléculas del adsorbato. Tiene lugar la formación de una monocapa hasta el punto de inflexión en el Punto B.
- II. La segunda región es la zona en que la relación entre espesor y volumen adsorbido es lineal. Dicha región corresponde a la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.
- III. La tercera región corresponde a la zona de presiones en la que el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo aumento de la presión, que se refleja en forma de escalón en la gráfica de la isoterma de adsorción. En esta zona de presiones intermedias ocurre el fenómeno de condensación capilar dentro de los poros de dimensiones meso y el valor de presión relativa al que se produce el salto determina el tamaño promedio de poro. Asimismo, cuanto más nítido sea el escalón (región más estrecha y salto de mayor pendiente) más estrecha será la distribución de tamaños de poro.
- IV. La cuarta región se relaciona a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, que da lugar finalmente a la condensación de adsorbato y al llenado del espacio entre partículas.

A partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno (-196 °C) es posible determinar la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de dicho volumen en sólidos porosos, aplicando distintos modelos de adsorción. La determinación de la superficie específica usualmente se realiza utilizando el modelo propuesto por Brunauer, Emmet y Teller, más comúnmente conocido como modelo BET. Este modelo asume las siguientes hipótesis: a) la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa, b) las moléculas del gas se adsorben en capas sucesivas, despreciándose las interacciones entre moléculas vecinas. La relación entre el volumen de nitrógeno fisisorbido y la presión relativa, es dada por la llamada ecuación BET:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde, V es la cantidad de gas adsorbido a una presión p , p_0 es la presión de vapor saturado del adsorbible (usualmente N_2), V_m es el volumen de la monocapa de adsorbato y C es una constante relacionada con el equilibrio de adsorción y con el calor de adsorción. La representación gráfica de la Ec. 2.1 es una recta de cuya ordenada al origen y pendiente se pueden obtener los valores de V_m y C . Conocido V_m se puede calcular la superficie específica del material teniendo en cuenta el área ocupada por cada molécula de adsorbato, el número total de moléculas adsorbidas y la masa de sólido analizada.

El área y volumen de microporo se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de N_2 , utilizando el método de la curva t desarrollado por de Boer y colaboradores. Éste consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al parámetro t que representa el espesor estadístico de la capa adsorbida de nitrógeno en una superficie no porosa, a una determinada presión relativa.

El modelo utilizado habitualmente para obtener el valor de t (en Angstrom) es el desarrollado por Harkins y Jura. De este modelo se deriva la Ec. 2.2, en donde P es la presión de equilibrio y P_0 es la presión de vapor saturado del nitrógeno.

$$t = \left(\frac{113.99}{(0.34 - \log(P/P_0))} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Por último, la distribución de volumen de poro (equivalente a la distribución de diámetro de poro) se puede determinar a partir de la isoterma de adsorción de N_2 , ya que la isoterma de adsorción permite relacionar la cantidad de adsorbato adquirido en un paso, con el tamaño medio de los poros llenados en ese mismo paso. El cálculo de la distribución de volumen de poro se puede determinar mediante el método desarrollado por Barrett, Joiner y Halenda, denominado más comúnmente como modelo BJH.

2.4.2. Análisis de polvos por difracción de rayos-X (DRX).

La difracción de rayos-X es una de las técnicas físicas más aplicadas en la caracterización de materiales cristalinos, aunque también puede aplicarse la variante denominada método de polvos para caracterizar materiales amorfos. Esta técnica permite determinar parámetros importantes como la cristalinidad, la composición del material en términos de fases cristalinas o amorfas presentes, así como el tamaño de cristal o de partícula (grano) del material.

Los electrones de los átomos en las estructuras ordenadas desvían los rayos-X originando patrones de difracción característicos, a partir de los cuales se calculan los parámetros de red o se esclarece la naturaleza de las fases químicas presentes en sólido (Figura 2.5).

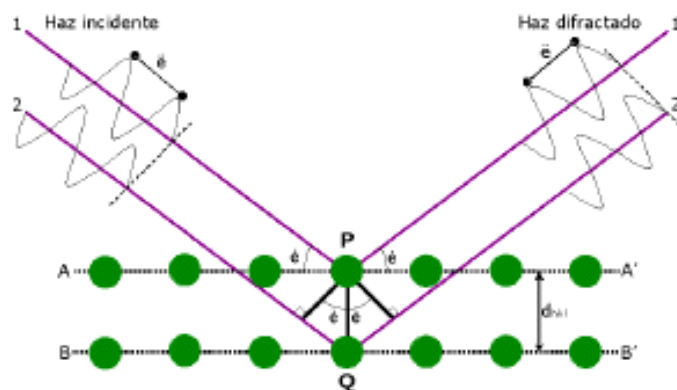


Figura 2.5. Difracción de rayos-X en los planos cristalinos de un sólido.

En el caso de materiales amorfos como los materiales mesoestructurados, la disposición regular de los poros también produce reflexiones que se manifiestan como señales características a bajos ángulos de difracción. Las sílices mesoestructuradas tipo SBA-15 presentan simetría $p6mm$ y sus difractogramas son fácilmente identificables, debido al ordenamiento bidimensional de sus canales que únicamente producen reflexiones $hk0$. Por esta razón, la técnica de difracción de rayos X permite evaluar el grado de ordenamiento estructural de estos materiales cuyos poros se encuentran empaquetados en forma hexagonal, mediante la medición de la relación de intensidades

de las señales de difracción d_{100} y d_{110} (Figura 2.6A). Cuanto mayor sea la relación $(110)/(100)$, tanto mayor es el orden de la estructura analizada.

Usando los datos del difractograma y la Ley de Bragg, se puede calcular la distancia interplanar en la dirección cristalográfica (100), la cual a su vez permite calcular el parámetro de celda unidad a_0 que nos indica la distancia entre el centro de dos poros contiguos en esta dirección (Figura 2.6B). Además, combinando estos parámetros obtenidos mediante los análisis por difracción de rayos X y por adsorción de nitrógeno, es posible determinar el espesor de pared de poro (e). La relación entre estos parámetros se establece a través de la Ley de Bragg (Ec. 2.3)

$$l = 2 \times d_{hkl} \times \text{sen } \theta, \quad \text{Ec. (2.3)}$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente y θ el ángulo al que aparece la difracción.

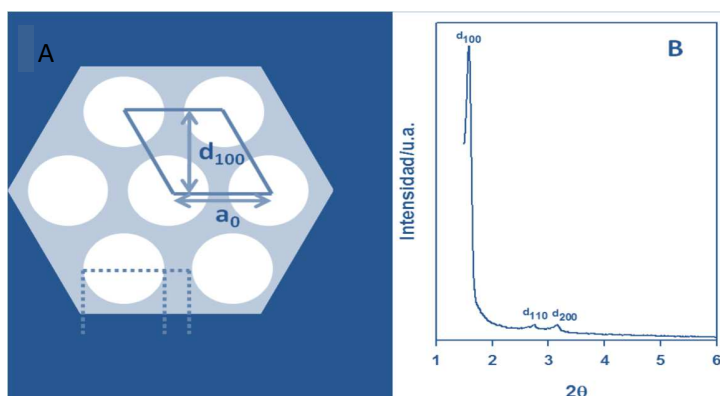


Figura 2.6. (A) Estructura hexagonal del material SBA-15 en la orientación [001]; d_p es el diámetro de poro y e es el espesor de pared. (B) DRX de un material SBA-15 silíceo con simetría $p6mm$.

Los patrones de difracción de rayos-X pueden ser utilizados para calcular tamaño de partícula en materiales en forma de polvos, aplicando la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad \text{Ec. 2.4}$$

donde K es la constante de Scherrer igual a 0.9, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada en las determinaciones, β es el ancho del pico a la altura media en referencia a un pico sin influencia de tamaño de partícula y θ es el ángulo de difracción del plano seleccionado.

2.4.3. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión (MEB, MET).

El principio físico y el objeto de este conjunto de técnicas es la interacción de un haz de electrones con la materia y la obtención de información tanto estructural como de caracterización de defectos, respectivamente. En muchos sentidos, el microscopio electrónico ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos que no pueden obtener resolución atómica, ya que la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente es demasiado grande ($\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$). Con el microscopio electrónico se pueden obtener electrones acelerados con longitud de onda (λ) asociada bastante menor de 1 \AA , y por tanto se puede obtener, al menos teóricamente, resolución atómica. Con las lentes adecuadas se pueden transformar los electrones difractados en una imagen real. Además de usarse para la obtención de imágenes, el ME también puede ser usado para obtener la composición química elemental de un material.

La microscopía electrónica de transmisión (MET) permite observar las muestras sólidas en dos dimensiones, a diferencia de la microscopía electrónica de barrido (MEB) que genera imágenes en tres dimensiones. Esto significa una pérdida de información relacionada con el espesor mediante el análisis MET, además de que la técnica requiere de muestras suficientemente delgadas para ser transparentes al haz de electrones.

El microscopio electrónico utiliza un fino haz de electrones acelerados que, al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado. Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos. En la técnica MET los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfases y defectos puntuales de la red atómica, etc. Los rayos X generados son utilizados para estudiar la composición química de la muestra, pudiendo analizar aisladamente zonas de

muy pocas micras e incluso nanométricas. Finalmente, mediante la difracción de electrones (electrones dispersados elásticamente) puede hacerse un detallado estudio cristalográfico del material investigado. Cuando un haz de electrones interacciona con un material se pueden generar señales diversas las cuales nos proporcionan información referente a la naturaleza de la muestra (Figura 3.6).

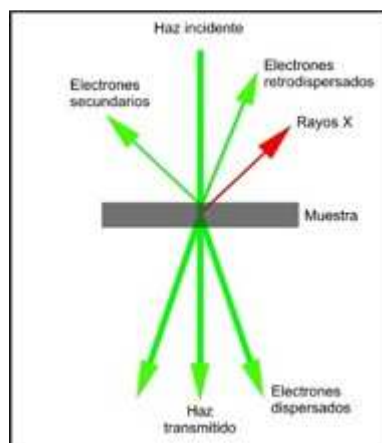


Figura 2.7. Interacción de los electrones con una muestra sólida.

El haz de electrones se obtiene calentando el filamento del cátodo, entonces los electrones se aceleran aplicando un voltaje entre el cátodo y el ánodo; el cátodo posee un potencial altamente negativo. El sistema óptico consiste en un condensador que concentra y dirige el haz de electrones hacia el espécimen; una lente objetivo y otra lente proyectora producen una imagen aumentada que se proyecta en una pantalla fluorescente o una película fotográfica. El espécimen se coloca en un dispositivo (platina) que permite moverlo en dos direcciones, en un plano perpendicular al plano del eje del microscopio. Toda la columna del microscopio se conecta a un sistema de bombas de difusión, mecánicas o turbomoleculares que crean alto vacío. El alto voltaje negativo aplicado al cátodo es producido por un circuito eléctrico de alto voltaje y las corrientes aplicadas a las lentes son producidas por circuitos de bajo voltaje. Las bombas de difusión

e incluso las lentes (en ciertos modelos de microscopios) son enfriadas mediante un mecanismo de circulación de agua.

2.4.4. Desorción a temperatura programada (DTP).

La técnica de desorción a temperatura programada se basa en la quimisorción de un gas sobre un sólido y su posterior desorción mediante un aumento de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas usualmente se mide mediante un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés) o un espectrómetro de masas (MS). Para determinar la cantidad y fuerza de sitios activos superficiales de carácter ácido usualmente se emplea como molécula sonda NH_3 , mientras que para detectar sitios activos de naturaleza básica se emplea como sonda CO_2 .

En función de las características estructurales y energéticas de la superficie, el gas se puede adsorber dando lugar a distintas especies, de manera que la desorción se producirá a diferentes temperaturas, según la fuerza de la interacción entre el adsorbato y los sitios de adsorción en la superficie del sólido.

Cuando los sitios activos en la superficie del sólido adsorben un gas, se forman varias capas de adsorción, dándose la quimisorción entre la primera capa de gas y la superficie del sólido. Por tanto, antes de realizar un experimento de desorción a temperatura programada se debe eliminar todo el gas fisisorbido, usualmente sometiendo la muestra sólida a condiciones de alto vacío. Finalmente, la muestra sólida se calienta progresivamente de manera que se produzca la eliminación de las especies quimiadsorbidas, las cuales son conducidas hasta un detector mediante una corriente de helio, a fin de obtener un registro de las especies desorbidas en función de la temperatura.

2.4.5. Reacciones modelo de prueba.

Para evaluar la cantidad y la fuerza de sitios ácidos y/o básicos en la superficie de los catalizadores, se ha desarrollado una variedad de métodos que, sin embargo, no permiten una comparación directa de los resultados debido a sus diferentes fundamentos físicos y fisicoquímicos. Entre los métodos conocidos, la calorimetría de adsorción y la

desorción a temperatura programada (*TPD*) de moléculas sonda, usualmente apoyadas por la espectroscopia infrarroja, resultan ser de los más útiles (dado el desarrollo tecnológico de la instrumentación), ya que permiten determinar directamente la naturaleza de los sitios catalíticamente activos y de las especies adsorbidas [119, 120]. No obstante, las superficies caracterizadas por cualquiera de estos métodos, difieren de las superficies de los catalizadores operando en condiciones de reacción. Las determinaciones por métodos que requieren condiciones anhidras como *TPD* o de atmósfera inerte como la espectroscopia *IR*, no son representativas y no permiten juzgar completamente la calidad de un catalizador.

Las *reacciones modelo* son un medio eficiente para verificar no sólo la conveniencia de un sólido como catalizador (o de su método de preparación), sino también para caracterizar las propiedades de sus sitios activos superficiales (naturaleza, disposición espacial y fuerza). Una reacción modelo debe ser tan simple como sea posible y debe ser catalizada por tipos específicos de sitios activos. Su velocidad inicial debe medirse de modo fácil y seguro; cualquier reacción secundaria debe ser despreciable. La información esencial para caracterizar sitios ácido-básicos por este medio, es la velocidad de reacción determinada por lo general en un reactor de flujo.

2.5. Reacciones y catalizadores de hidrodesulfuración.

Ya que la mayor parte del petróleo que se refina es utilizada para producir combustibles, es muy importante disminuir la cantidad de contaminantes como azufre y nitrógeno, cuyos óxidos (*SO_x* y *NO_x*, respectivamente) generados durante los procesos de combustión y liberados a la atmósfera, resultan altamente nocivos para el medio ambiente y los ecosistemas que sustenta. Esta es la razón por la que la disminución de *SO_x* y *NO_x* se ha legislado cada vez más estrictamente, mediante normas ambientales internacionales y nacionales.

La refinación de los destilados del petróleo se realiza a través de los procesos de hidrotratamiento (HDT), los cuales comprenden [121, 122]:

- 1) la hidrodesulfuración (HDS), que elimina los átomos de azufre contenidos en compuestos órgano-azufrados como los tiofenos;

- 2) la hidrodeshidrogenación (HDN), que elimina los átomos de nitrógeno contenidos en compuestos órgano-nitrogenados como las piridinas;
- 3) la hidrodeshidroxigenación (HDO), que elimina los átomos de oxígeno contenidos en moléculas órgano-oxigenadas como los furanos; y
- 4) la hidrogenación o deshidroaromatización (HID), que elimina los compuestos aromáticos mediante su saturación con hidrógeno.

En el hidrotratamiento generalmente se emplea una carga de catalizador de molibdeno promovido por níquel o cobalto, soportados en alúmina según las características químicas de la alimentación, operando en un rango de temperaturas comprendido entre 300 °C y 400 °C, y a una presión total de 54 atm (~ 56 kg/cm², 797 psi) [122].

Para los combustibles producidos por PEMEX, la norma nacional mexicana permite actualmente una concentración máxima de 80 ppm de azufre en gasolinas, 500 en diésel y 140 en gas LP [123]. Sin embargo, desde 2010 la norma internacional exige 15 ppm de azufre como máximo índice permisible en gasolinas, por ejemplo. Esta situación pone a las refinerías de México ante un gran problema, ya que enfrentan el gran reto de diseñar nuevos procesos o mejorar el actualmente aplicado para cumplir con la norma internacional en el corto plazo [124-126].

Para enfrentar esta problemática de manera práctica, la vía más conveniente parece consistir en el desarrollo de nuevos catalizadores, ya que esto no exigiría inversión adicional para la adquisición de nuevos equipos para las refinerías. Si esta fuera la decisión, cualquier idea a desarrollar sobre nuevas formulaciones de catalizadores HDS debe contemplar:

- a) alta actividad de hidrodeshidrosulfuración bajo las condiciones de temperatura y presión típicas para procesos HDS;
- b) incremento de la capacidad hidrogenante de tiofenos aromáticos;
- c) incorporar propiedades ácidas para inducir la isomerización de los grupos metilo en tiofenos aromáticos; y
- d) disminuir la capacidad de adsorción de sustancias inhibitorias como el H₂S.

Con base en la experiencia acumulada, es razonable pensar que las propiedades de un catalizador HDS pueden ser mejoradas de las siguientes maneras [124-126]:

1. empleando diferentes tipos de soportes para catalizadores convencionales como CoMo, NiMo o NiW;
2. incrementando el contenido de metal activo (Mo, W, etc.);
3. adicionando uno o más metales promotores; o
4. incorporando un metal noble (Pd, Pt, Ru, etc.).

La aportación de este trabajo se relaciona precisamente con la primera estrategia. Se propone el uso de ciertos óxidos mixtos con mesoporos de forma y tamaño controlados, cuyas propiedades ácidas mejoradas, áreas superficiales desarrolladas y su capacidad para permitir la difusión de grandes moléculas reactivas a través de sus poros está bien documentada. Salvo el caso de MCM-41 injertada con aluminio o formando parte de compositos con algunas zeolitas, esta es una idea poco explorada para reacciones de hidrodesulfuración.

Las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) son reacciones químicas entre compuestos de azufre (tiofenos o mercaptanos) e hidrógeno que producen H_2S , el cual es separado en la sección de fraccionamiento. El consumo de hidrógeno constituye un factor muy importante en los esquemas de refinación. Los catalizadores y los procesos correspondientes, deben ser capaces de hacer selectivamente la hidrogenación (HID) o la hidrogenólisis, o una fracción bien definida de cada una de ellas, lo que dependerá de los requerimientos y del tipo de carga de alimentación de combustible a refinar. Por esto, la selectividad de un catalizador puede ser tanto o más importante en algunos casos que su actividad. Tanto el tipo de catalizador como la naturaleza de la alimentación o las condiciones del proceso, influyen en la forma y en la cuantía de la variación de la actividad y selectividad del catalizador. De igual manera, la relación entre las presiones parciales de H_2S y de H_2 en el medio reaccionante, determinará la relación entre las velocidades de hidrogenación y de hidrodesulfuración.

Las dificultades para llevar a cabo las reacciones involucradas en el hidrotratamiento (HDT), están relacionadas 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 el grupo R en el compuesto de azufre es alifático o aromático. En general, estas reacciones tienen las siguientes características:

- El consumo de hidrógeno es particularmente más elevado, si la alimentación es rica en tiofenos.
- Producen H_2S .
- Son exotérmicas.
- En condiciones de operación son reacciones completas.
- Son rápidas, con excepción de la desulfuración de tiofenos que es más lenta.

Desde el punto de vista cinético:

- Su velocidad se incrementa con la temperatura.
- Su velocidad se incrementa con la presión y mayormente con la presión parcial de hidrógeno.
- Su velocidad se incrementa con un catalizador diseñado con selectividad para estas reacciones.

Como los tiofenos están mayoritariamente presentes en los cortes más pesados, la desulfuración de estos se distingue por:

- Ser más difícil.
- Consumir más hidrógeno.
- Ser más exotérmica.

Dependiendo del tipo de compuesto de azufre, el grado de dificultad para remover el azufre del hidrocarburo varía como sigue:

Más fácil \longrightarrow Más difícil
Mercaptanos / Sulfuros / Disulfuros / Tiofenos / Benzotiofenos / Di-benzotiofenos.

Luego entonces, las fracciones más pesadas de Diesel ricas en di-benzotiofenos, son las más difíciles de hidrodesulfurar.

Capítulo III

Metodología Experimental

3.1. Preparación de catalizadores.

3.1.1. Síntesis de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por método hidrotérmico.

Entre diversas rutas de síntesis, atraen la atención aquéllas que emplean copolímeros $[(\text{EO})_x(\text{PO})_y(\text{EO})_x]$ como plantilla suave, debido a que dichos copolímeros son de bajo costo, comercialmente accesibles, biodegradables y permiten obtener materiales con mesoporos relativamente grandes y uniformes.

Un gran avance en la preparación de alúmina mesoporosa se logró mediante el auto-ensamble del copolímero tribloque $[(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}]$ con los precursores de la alúmina, en una solución etanólica y en presencia de aditivos como ácido cítrico o nítrico [56]. Esta ruta de síntesis propuesta por Yuan y colaboradores es reproducible y no requiere demasiado control de las condiciones de trabajo, pero su mejor cualidad es que sugiere la posibilidad de extender el procedimiento para sintetizar en un solo paso óxidos mixtos basados en alúmina, con características de mesoporosidad y áreas superficiales desarrolladas. La alúmina pura particulada (Al_2O_3) a la que nos referimos en este trabajo como óxido base o de referencia, fue sintetizada por un procedimiento similar al reportado por Yuan y colaboradores, según se describe a continuación:

1. Se disuelven 2.0 g de Pluronic P123 (Aldrich, 98 %) en 20.0 mL de etanol anhidro (99.5%) y se agita durante 4 h (**Solución 1**).
2. Se disuelven 20 mmol de isopropóxido de aluminio (Aldrich, 98 %) en 10.0 mL de etanol anhidro y se añaden 3.2 mL de ácido nítrico (68-70 % en peso) (**Solución 2**).
3. Se combinan las dos soluciones y se utilizan 10.0 mL de etanol anhidro (Aldrich, 99.8%) para arrastrar completamente la solución de isopropóxido desde su recipiente.
4. La mezcla de soluciones se continúa agitando durante 5 h.
5. El solvente se evapora a 60 °C por 48 h a recipiente abierto y sin agitar.

- El sólido resultante se calcina a 550 °C en flujo de aire durante 8 h (a una velocidad de calentamiento de 3-4 °C/min), para obtener finalmente el óxido de aluminio (Al_2O_3) en forma de polvo.

El procedimiento de síntesis anteriormente descrito para la preparación de alúmina mesoporosa pura, fue extendido para sintetizar los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ propuestos en este trabajo como soportes catalíticos, modificando el procedimiento antes descrito como se indica en el esquema de reacción de la Figura 3.1.

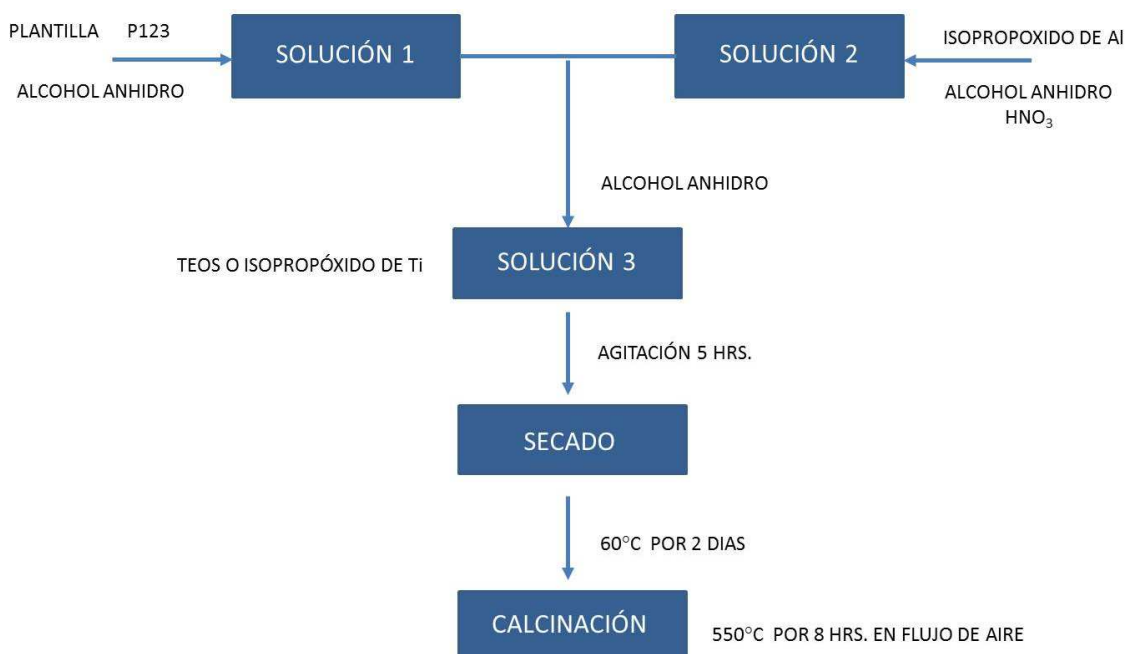


Figura 3.1. Protocolo experimental para la síntesis en un solo paso de óxidos mixtos mesoporosos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para la síntesis de los óxidos mixtos homogéneos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, considerando a la alúmina como el material base y al segundo óxido el de injerto, las fuentes de titanio o de silicio se disolvieron después del isopropóxido de aluminio en el paso 2 del procedimiento descrito para la síntesis de alúmina pura. Siguiendo este procedimiento se llevó a cabo la preparación de alúminas dopadas con cargas teóricas de 5 y 10 % de TiO_2 o SiO_2 , empleando isopropóxido de titanio (Aldrich, 97%) y

tetraetilortosilicato (Aldrich, TEOS \geq 99%) como precursores de titanio y silicio, respectivamente; la cantidad total de aluminio (20 mmol) se mantuvo constante en todas las preparaciones.

A la alúmina de referencia sintetizada por el procedimiento descrito anteriormente se le asignó el código de identificación AMP (alúmina mesoporosa), mientras que los óxidos mixtos homogéneos titania-alúmina y sílice-alúmina fueron denominados T_x AMP y S_x AMP, respectivamente, indicando con el subíndice x la carga porcentual teórica del óxido dopante.

3.1.2. Síntesis de óxido mixto ZrO_2-SiO_2 por método hidrotérmico.

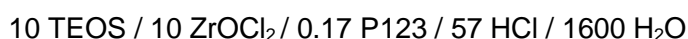
Los materiales binarios sílice-zirconia tienden a ser amorfos y a tener áreas superficiales pequeñas. Las sílices de tipo “zeolítico” que contienen pequeñas cantidades de Zr en su estructura, generan interés como catalizadores de reacciones de oxidación debido a la importancia que tienen las zeolitas dopadas con titanio para reacciones comerciales de oxidación, así como a la similitud de propiedades químicas entre Zr [127-129] y Ti [34, 35]. Por tanto, puede entenderse que los materiales zirconia-sílice con estructura de poro bien definida, tamaño controlado de poro y áreas superficiales grandes, podrían presentar propiedades ventajosas para catálisis ácida u oxidativa.

A fin de lograr el conjunto de propiedades descritas anteriormente al preparar óxidos soportados o mezclados, consideramos importante tomar en cuenta un material cuyas características estructurales y texturales pueden resultar idóneas para tales propósitos. Se trata de un tipo de sílice mesoporosa hexagonal bien ordenada designada como SBA-15, preparada empleando copolímeros tribloque como agentes estructurantes en medio fuertemente ácido [130]. Debido a que presenta paredes mucho más gruesas (>3 nm), poros más grandes (5-30 nm) y mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, SBA-15 atrae más la atención que la sílice MCM-41 considerada anteriormente.

Cabe esperar que una clara aplicación de los conceptos de la química supramolecular involucrada en la síntesis de este tipo de materiales, permita desarrollar sílices mesoporosas con cargas relativamente altas de ZrO_2 , manteniendo ordenamiento

de poro y altas áreas superficiales. En este trabajo se preparó sílice mesoporosa tipo SBA-15 dopada con Zr bajo condiciones altamente ácidas, empleando método hidrotérmico y Pluronic 123 (P123, [(ethylene oxide)₂₀(propilene oxide)₇₀(ethylene oxide)₂₀] como agente templante, según el procedimiento que se describe a continuación [130, 131]:

1. Una solución ácida del surfactante P123 (Aldrich, 98 %, FW = 5880) se combina con una solución acuosa de cloruro de zirconilo octahidratado (ALdrich, 99.99%).
2. Se añade TEOS y la mezcla de síntesis se agita a temperatura ambiente por 1.5 h, y finalmente a 35 °C por un día. La composición molar de la mezcla que produce el gel precursor del óxido mixto final es:



3. La mezcla se deja reposar a 80 °C por 2 días y el gel resultante se separa por filtración.
4. El sólido recuperado se lava con agua desionizada y se calcina en flujo de aire a 550 °C durante 8 h.

Por su composición, este óxido mixto de zirconia-sílice fue denominado Z_xSMP, siendo la sílice el óxido base y el subíndice x indicador de la carga del óxido dopante. El procedimiento anterior, representado esquemáticamente en la Figura 3.2, fue utilizado para sintetizar sílices injertadas “*in situ*” con cargas teóricas de 5 y 10% de zirconio.

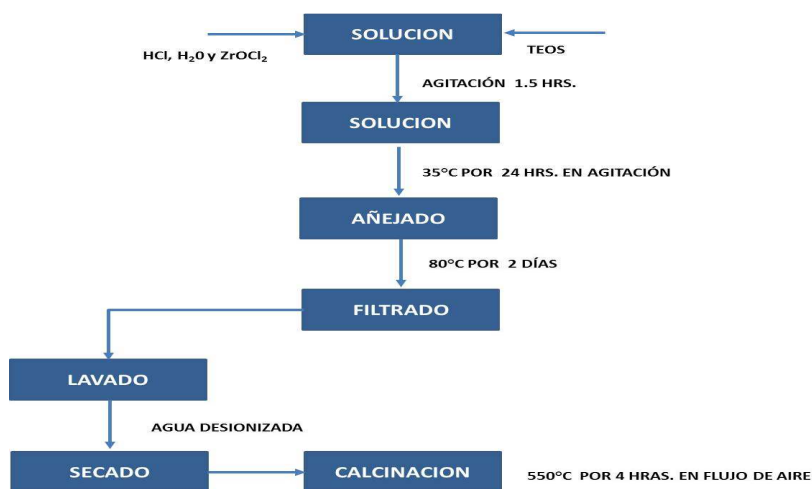


Figura 3.2. Protocolo experimental para la síntesis de óxido mixto mesoporoso ZrO_2-SiO_2 .

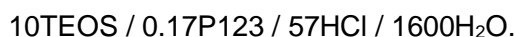
3.1.3. Síntesis de óxido mixto TiO_2-SiO_2 por injerto post-síntesis.

La síntesis de óxidos metálicos mezclados mesoporosos titania-sílice es aún una tarea complicada, a pesar de las diversas aplicaciones industriales de estos materiales, como en la oxidación de moléculas orgánicas [132]. No sólo son deseables buena accesibilidad, alta dispersión y distribución homogénea combinadas con una alta carga de especies titanio, para muchas aplicaciones también es necesario un diseño específico de porosidad. Además, el desarrollo de una morfología controlada es un prerrequisito de especial interés, cuando se trata de materiales particulados. Entre los procedimientos de síntesis que se han aplicado en la preparación de óxidos metálicos mezclados mesoporosos de sílice-titania en forma de polvos, se encuentran usualmente el método *sol-gel*, la co-precipitación hidrotérmica Ti/Si/ asistida con agente estructurante y el injerto post-síntesis [37, 133-135].

En nuestro caso recurrimos a la tercera vía para obtener óxidos mixtos de silicio y titanio, sintetizando en primer lugar una sílice SBA-15 pura por método hidrotérmico asistido con agente moldeante, la cual fue posteriormente injertada por técnica de impregnación con diferentes cargas de titanio, utilizando como precursor isopropóxido de titanio.

La sílice mesoporosa tipo SBA-15 fue preparada siguiendo el procedimiento descrito en el inciso anterior, excepto porque se eliminó la adición de $ZrOCl_2$, según se describe a continuación:

1. Se preparó la solución ácida del surfactante P123 [(ethylene oxide)₂₀(propilene oxide)₇₀(ethylene oxide)₂₀, FW = 5880].
2. Se adicionó TEOS agitando la mezcla de síntesis a temperatura ambiente por 1.5 h y luego a 35 °C por un día. La composición molar de la mezcla para obtener el gel precursor de la sílice pura fue:



3. Se dejó reposar la mezcla reaccionante a 80 °C por 2 días y el sólido formado fue separado por filtración.
4. El sólido recuperado se lavó con agua desionizada varias veces y se secó a 80 °C en estufa, finalmente fue calcinado en flujo de aire a 550 °C durante 4 h.

En la segunda parte de la preparación para realizar el injerto con titanio y obtener los óxidos mixtos TiO_2-SiO_2 , se efectuaron los siguientes pasos adicionales:

5. Una cantidad seleccionada (en g) de la sílice mesoporosa preparada previamente, se dispersó en alcohol isopropílico (25 mL) bajo condiciones de agitación moderada con barra magnética.
6. En seguida se adicionó gota a gota isopropóxido de titanio, en la cantidad requerida para obtener la carga deseada de titanio expresada como % en peso, manteniendo la agitación por 1 h.
7. La suspensión resultante se secó a temperatura ambiente.
8. El sólido obtenido fue colectado y molido hasta obtener un polvo finamente dividido.
9. Finalmente, el polvo de sílice impregnada con el isopropóxido de titanio fue calcinado a 550 °C en flujo de aire durante 6 h, para obtener el óxido mixto TiO_2-SiO_2 .

A la sílice pura tipo SBA-15 sintetizada se le asignó el código SME, mientras que a los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ se les asignó el código T_xSME , donde el subíndice x indica el porcentaje teórico de TiO_2 en el óxido mixto.

Los procedimientos para sintetizar sílice pura tipo SBA-15 y los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ con diferente carga de titanio, se representan esquemáticamente en la Figura 3.3:

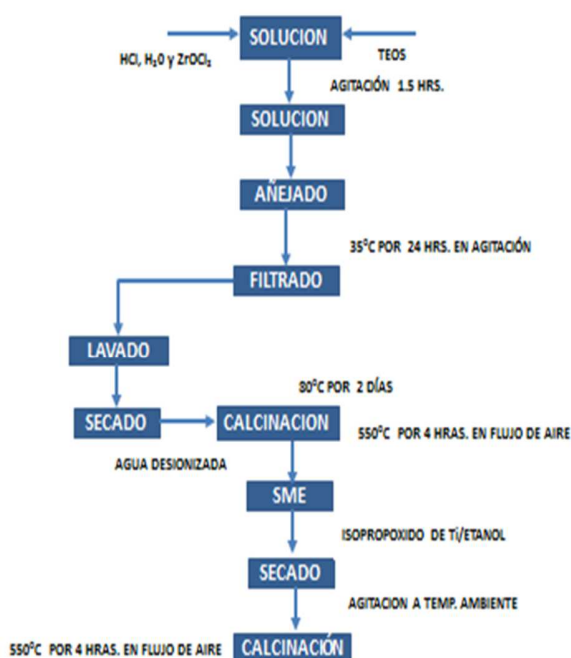


Figura 3.3. Protocolo experimental para la síntesis de sílice pura mesoporosa y de óxidos mixtos mesoporosos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

3.1.4. Preparación de catalizadores metálicos soportados de Mo y Ni.

Después de calcinar los geles precursores, los óxidos mixtos resultantes de color blanco se molieron suavemente en un mortero, hasta adquirir el aspecto de polvo finamente dividido (sin malla específica). Una masa seleccionada de cada uno de los materiales particulados sintetizados, se impregnó con una solución acuosa de

(NH₄)₆MoO₇ · 6H₂O y Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, la cual fue preparada para obtener una carga de 12 % en peso de Mo y una relación Ni/(Ni+Mo) igual a 0.3 en todos los casos.

TABLA 3.1. Relación de catalizadores sintetizados (*).

MATERIAL	CÓDIGO
γ- ALUMINA	AMP
NiMo/γ-Al ₂ O ₃	NMAMP
TiO ₂ (5%)-Al ₂ O ₃	T5AMP
NiMo/ TiO ₂ (5%)-Al ₂ O ₃	NMT5AMP
TiO ₂ (10%)-Al ₂ O ₃	T10AMP
NiMo/ TiO ₂ (10%)-Al ₂ O ₃	NMT10AMP
SiO ₂ (5%)-Al ₂ O ₃	S5AMP
NiMo/ SiO ₂ (5%)-Al ₂ O ₃	NMS5AMP
SiO ₂ (10%)-Al ₂ O ₃	S10AMP
NiMo/ SiO ₂ (10%)-Al ₂ O ₃	NMS10AMP
TiO ₂ (5%)-SiO ₂	T5SMP
NiMo/ TiO ₂ (5%)-SiO ₂	NMT5SMP
TiO ₂ (10%)-SiO ₂	T10SMP
NiMo/ TiO ₂ (10%)-SiO ₂	NMT10SMP
ZrO ₂ (5%)-SiO ₂	Z5SMP
NiMo/ ZrO ₂ (5%)-SiO ₂	NMZ5SMP
ZrO ₂ (10%)-SiO ₂	Z10SMP
NiMo/ ZrO ₂ (10%)-SiO ₂	NMZ10SMP

(*) El número que aparece dentro del paréntesis y en el código del material, corresponde al contenido porcentual teórico del componente menor(dopante) en el óxido mixto.

A fin de asegurar que en la solución de impregnación se formaran las especies deseables MoO₄²⁻ y Ni²⁺₄O²⁻, el pH de la solución se ajustó a 9 adicionando solución 0.01M en NH₄OH. Cada una de las muestras de los respectivos óxidos mixtos usados como soporte catalítico, fue mantenida bajo agitación por 24 h en el volumen mínimo de solución de impregnación a temperatura ambiente. Los sólidos impregnados con la

solución de las sales precursoras de las fases metálicas activas, fueron finalmente calentados en estufa a 110 °C hasta secado total.

Tomando en cuenta que las fases metálicas soportadas fueron níquel (N) y molibdeno (M) en la misma proporción para todas las preparaciones, así como la composición química del óxido mixto usado como soporte, en la Tabla 3.1 se presenta la relación de catalizadores sintetizados y sus respectivos códigos de identificación; se agregó la sigla MP para denotar el carácter mesoporoso esperado en los materiales óxido sintetizados.

3.2. Caracterización de catalizadores sintetizados.

En esta sección se describen las técnicas de caracterización y las condiciones de análisis empleadas para el estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y reactivas de los materiales sintetizados, los cuales fueron finalmente probados como catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno.

3.2.1. Caracterización física y fisicoquímica.

3.2.1.1. Análisis por fisisorción de nitrógeno.

La medición experimental de las isothermas de adsorción y desorción de N₂ sobre los sólidos sintetizados, se realizó a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (~76 K) empleando un analizador automatizado de fisisorción Autosorb-1C-MS de Quantachrome Instruments.



Figura 3.4. Analizador de fisisorción mostrando estación de medición y puertos de preparación de muestras.

Estas mediciones comprendieron básicamente una etapa de preparación de la muestra sólida a analizar y la medición propiamente dicha, según se describe a continuación:

1. Se colocan de 35 a 40 mg de muestra sólida en forma de polvo dentro de una celda especial hecha en vidrio Pyrex y de masa conocida, la cual se conecta a uno de los puertos de preparación del analizador. A la celda se le acopla una mantilla de calentamiento y la desgasificación del sólido se realiza calentando a 220 °C bajo condición de alto vacío.
2. Después de que la muestra pasa la prueba de desgasificación, según un parámetro preestablecido, se enfría a temperatura cercana a la del ambiente y la celda se retira del puerto de preparación, rompiendo la condición de vacío previamente.
3. La celda y su contenido se pesan para conocer la masa real de muestra limpia que se expone a la adsorción de N_2 , y se conecta a la estación de análisis donde se pondrá en contacto con el adsorbible a diferentes presiones.
4. Finalmente, la celda de medición y la celda de referencia se sumergen en nitrógeno líquido contenido en un vaso Dewar. Para la medición de cada punto de la isoterma de adsorción, se dosifica la misma presión de nitrógeno gas a ambas celdas y se determina por diferencia (aplicado las leyes de los gases) el volumen

de N₂ adsorbido por la muestra sólida contenida en la celda de medición, después de que se alcanza el equilibrio de adsorción-desorción; esta operación se repite incrementando sucesivamente la presión relativa del adsorbible.

Cabe aclarar que antes de iniciar la medición propiamente dicha, se programa la serie de valores de presión relativa a los que se medirá la adsorción-desorción de nitrógeno y que después de dar la orden de análisis, el instrumento realiza una compleja y rigurosa revisión del funcionamiento de sus transductores de presión, así como la detección de fugas y pruebas de vacío.

Alcanzado el valor límite de presión relativa se inicia el proceso de desorción durante el cual, a medida que se reduce la presión, se produce la evaporación de las moléculas de nitrógeno desde la fase condensada que llena el sistema de poros del material que se prueba, hasta que se evacúa por completo. De igual manera que en la etapa de adsorción, la cantidad de gas desorbida desde los poros se cuantifica como función de la presión relativa para producir la isoterma de desorción.

Para una masa dada de muestra sólida, el valor del volumen de nitrógeno adsorbido como función de la presión relativa se graficó para obtener las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para cada uno de los materiales estudiados, a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido en la ciudad de Puebla. A partir de estos datos de adsorción obtenidos experimentalmente, se calcularon los valores de superficie específica, volumen total de poro, diámetro promedio de poro y la distribución de tamaño de poro para cada material, aplicando los modelos estándar BET (Brunauer, Emmet y Teller) y BJH (Barrett–Joyner–Halenda), respectivamente.

3.2.1.2. Análisis por difracción de rayos-X (DRX).

La cavidad del porta-muestras del difractómetro se llenó completamente con el material particulado a analizar, alisando y presionando hasta que la superficie expuesta a la radiación quedó lo más plana y uniforme posible. El porta-muestras conteniendo la muestra a analizar se coloca en el soporte del difractómetro para iniciar el análisis.



Figura 3.5. Difractómetro Siemens D 5000 para análisis de polvos.

Los patrones de difracción de rayos-X se registraron mediante un difractómetro Siemens D-5000 Kristalloflex (Figura 3.5), empleando la radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) y operando según el método de polvos, a un voltaje de 40 kV y a una intensidad de 30 mA. Cada difractograma se adquirió mediante barrido del ángulo 2θ a la velocidad de 0.01 $^\circ/\text{min}$ en el rango de 1.5° a 12° , y de 2.4° en el rango de 10° a 70° , con tiempos de paso para cada barrido de 3.2 s.

Las fases químicas presentes en las muestras sólidas analizadas fueron identificadas comparando los difractogramas registrados, con aquéllos almacenados en una base de datos para patrones de referencia JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards — International Centre for Diffraction Data) del equipo utilizado.

3.2.1.3. Análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET).

El análisis por microscopía electrónica de transmisión de los materiales sintetizados, se realizó por medio de un microscopio electrónico de transmisión marca FEI modelo TITAN (Figura 3.6). Este es un microscopio con cañón de emisión de campo, que puede ser operado a 80, 120, 200 y 300 kV. También, el equipo puede ser configurado en los modos de operación de TEM convencional y de alta resolución, así como en el modo

barrido-transmisión STEM. Las imágenes TEM de las muestras analizadas se colectaron con una cámara CCD de 1024 x 1024 píxeles de resolución digital y el software GATAN para el cálculo de distancias interplanares y tamaño de partícula. Las condiciones de análisis de las muestras fueron las de modo en operación TEM convencional a 300 kV, con una resolución punto a punto de 1.7 Å.



Figura 3.6. Microscopio electrónico de transmisión FEI-TITAN.

3.2.2. Caracterización química.

3.2.2.1. Análisis por desorción a temperatura programada.

Dado el carácter ácido esperado para los sólidos sintetizados, según el diseño teórico de su composición química, dichos materiales fueron sometidos a pruebas de desorción de amoníaco a temperatura programada (DTP-NH₃), a fin de estimar la densidad de sitios ácidos y su fuerza. Estas pruebas se realizaron en un equipo Autosorb-1C-MS de Quantachrome Instruments, configurado para mediciones de quimisorción y empleando como detector de las especies desorbidas un espectrómetro de masas modular que funciona en la modalidad de impacto electrónico (Figura 3.7).



Figura 3.7. Quantachrome AS1C-MS mostrando estación de medición y espectrómetro de masas.

Para llevar a cabo estas mediciones, se colocan 100 mg de la muestra sólida en una celda especial de cuarzo contenida por dos tapones de lana de cuarzo, que se conecta a la estación de medición del equipo AS1. Se eleva la celda de calentamiento y la muestra en la celda se somete a un proceso de desgasificación en corriente de helio (PRAXAIR, Grado 5), aplicando un programa de calentamiento con una rampa que va desde temperatura ambiente hasta 500 °C, a una velocidad de 15°/min. El objetivo de esta etapa es la de eliminar gases y vapores adsorbidos físicamente en el material.

Posteriormente, la muestra contenida en la celda de quimisorción se enfría a 100°C, se baja la celda de calentamiento, se coloca el escudo térmico, se eleva nuevamente la celda de calentamiento y se ajusta la temperatura con el control del horno a 100 °C. A esta temperatura la superficie del sólido que se prueba se satura con gas amoníaco (Gases especiales, INFRA). En la siguiente etapa, la muestra es sometida primero a una desgasificación bajo condiciones de alto vacío y después a una purga con flujo de He, a fin de eliminar completamente cualquier cantidad de amoníaco fisisorbido.

Finalmente, se realiza la desorción del amoniaco quimisorbido a temperatura programada, sometiendo la muestra de sólido a un proceso de calentamiento controlado por un programa de temperatura que va de 100 °C a 800 °C, a una velocidad de 15 °/min. El amoniaco fue desorbido a diferentes temperaturas, dependiendo de la fuerza con que se quimisorbió sobre la superficie del sólido probado. El amoniaco desorbido fue detectado mediante el espectrómetro de masas, programado para monitorear las masas 16 y 17.

3.2.2.2. Pruebas de actividad en la hidrodeshulfuración de tiofeno.

La reacción de hidrodeshulfuración de tiofeno se llevó a cabo en el tren catalítico representado esquemáticamente en la Figura 3.8, el cual está constituido de un depósito saturador fabricado de vidrio Pyrex, un micro-reactor de flujo fabricado de vidrio Pyrex en forma de “U” con lecho fijo de vidrio poroso, un sistema de válvulas para direccionar flujos gaseosos, un horno acoplado a un controlador de temperatura y un termómetro digital con termopar para monitorear la temperatura de la zona donde se encuentra el material cuya actividad catalítica se quiere valorar.

El tren catalítico fue acoplado a un cromatógrafo de gases Perkin Elmer XL-GC equipado con detector de ionización por flama (FID), a fin de analizar la mezcla de reacción a la salida del reactor. La idea a desarrollar con esta prueba fue medir la conversión de tiofeno como una función del tiempo y de estos resultados hacer una estimación de la actividad de los sólidos probados y de su estabilidad bajo las condiciones de reacción.

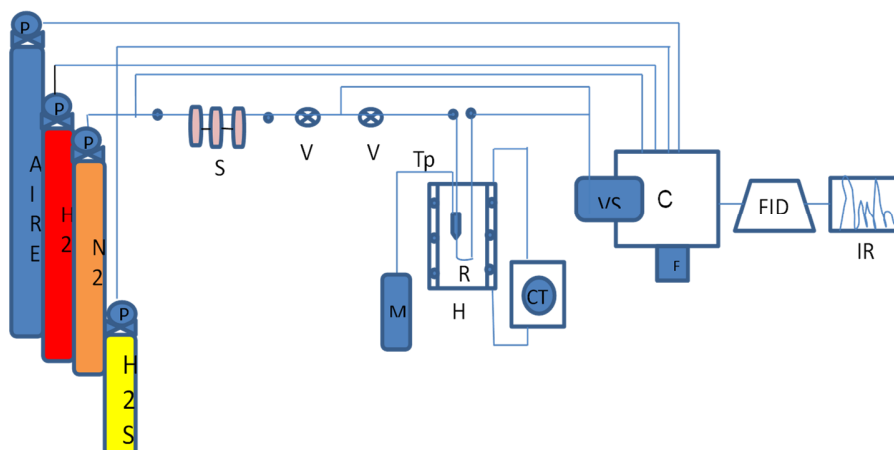


Figura 3.8. Tren catalítico acoplado a un cromatógrafo de gases.

P) Medidores de presión, S) Saturador, V) Válvulas intercambiadoras de flujo (by pass), H) Horno, R) Reactor, Tp) Termopar, M) Multímetro, CT) Controlador de temperatura, VS) Válvula de muestreo, C) Cromatógrafo, F) Medidor de flujo, FID) Detector, IR) Integrador-Registrador.

En una prueba típica de actividad se cargó una masa de 50 mg del sólido a probar (Tabla 2.1) en el micro-reactor de lecho fijo. A fin de obtener los sulfuros de Ni y Mo que son las fases activas para reacciones HDS, el micro-reactor colocado dentro de un horno cilíndrico se conectó al tren catalítico y la carga catalítica fue activada calentándola a 400 °C durante 1.5 h, en flujo de una mezcla H₂S/H₂ (10 % H₂S en volumen, Gases especiales INFRA) a la velocidad de 60 mL/min. Terminado el periodo de activación se enfrió el horno y la temperatura de la carga catalítica fue ajustada a 300 °C, misma a la que finalmente se llevó a cabo la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, seleccionada como reacción modelo de prueba.

Para llevar a cabo la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (Aldrich, ≥ 99%) se hizo pasar un flujo de H₂ (PRAXAIR, Grado 5) con velocidad de 30 mL/min a través del saturador, a fin de arrastrar vapores de tiofeno cuya presión de vapor (35.27 torr) fue controlada por medio de la temperatura de un baño de agua y hielo (10 °C), en el que fue sumergido el recipiente saturador. La corriente de tiofeno/H₂ se hizo pasar a través del micro-reactor conteniendo la carga catalítica a probar. Después de 3 min de iniciada la reacción para salvar la etapa de inducción, se retiraron periódicamente alícuotas (de volumen conocido) de la mezcla reaccionante gaseosa a la salida del micro-reactor por medio de una válvula de muestreo de gases automática acoplada al cromatógrafo de

gases y se inyectaron a la columna cromatográfica para su análisis. Mediante este análisis se determinó cuánto del tiofeno alimentado a flujo constante en el micro-reactor fue hidrogenolizado y descompuesto a sustancias más simples a la temperatura de 300 °C y presión atmosférica.

Antes de cada prueba catalítica, se tomaron alícuotas desde el flujo de la mezcla tiofeno/H₂ antes de pasar por la zona de reacción, para su análisis cromatográfico. La comparación entre el resultado del análisis de esta inyección “blanco” que corresponde con la cantidad de tiofeno alimentada al tiempo cero de la reacción y los obtenidos del análisis de las alícuotas tomadas a la salida de la zona de reacción a diferentes tiempos, permitió estimar el grado de conversión de tiofeno como una función del tiempo.

De manera paralela al análisis anterior, por medio de una jeringa especial para gases también se tomaron muestras de la mezcla gaseosa de reacción a la salida del micro-reactor, para ser analizadas en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (5975 Series GC/MSD System, Agilent Instruments) y confirmar la identidad de los componentes en la mezcla de reacción. En todos los casos, la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno sólo se monitoreó durante un periodo de 90 min.

Capítulo IV

Resultados y Discusión

4.1. Caracterización física y fisicoquímica de los materiales sintetizados.

4.1.1. Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno.

Los análisis por fisisorción de nitrógeno se realizaron con la finalidad de determinar la superficie específica, el volumen total de poro y la distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados. La medición experimental de las isothermas de adsorción de N_2 para estos materiales, permitió comprobar que tanto los materiales de referencia Al_2O_3 y SiO_2 , como los materiales derivados, los óxidos mixtos de silicio-aluminio, titanio-aluminio, zirconio-silicio y titanio-silicio, fueron todos de naturaleza mesoporosa.

En efecto, en la Figura 4.1 se muestra que el material de referencia AMP y los materiales derivados S5AMP y S10AMP, exhibieron isothermas de adsorción Tipo IV características de sólidos mesoporosos.

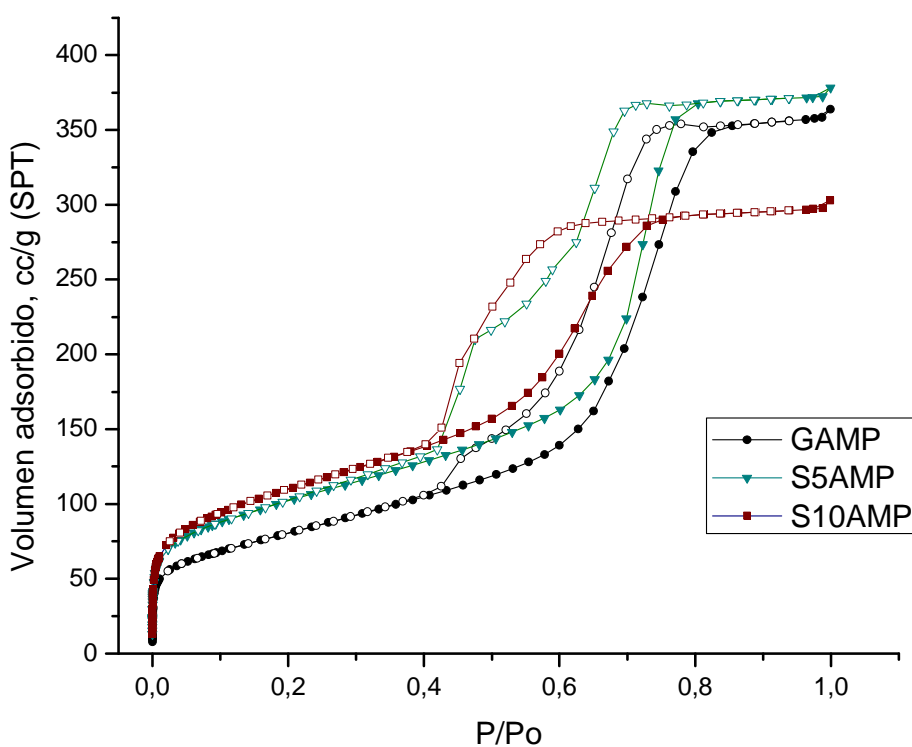


Figura 4.1. Adsorción-desorción de N_2 sobre sólidos SxAMP y el material padre AMP.

Además de su mesoporosidad, de acuerdo con la forma de las isothermas de adsorción y de los ciclos de histéresis, se pueden inferir algunas características texturales que diferencian a estos materiales entre sí. Las isothermas de adsorción-desorción de los materiales de tipo AMP, S5AMP y S10AMP exhiben un ciclo de histéresis más bien de Tipo H2(b), el cual sugiere una distribución de tamaños de poro no homogénea. La isoterma de adsorción de S10AMP indica menor superficie específica y menor capacidad de adsorción que los materiales AMP y S5AMP, debido muy probablemente a un sistema poroso menos desarrollado; la forma de su ciclo de histéresis sugiere fenómenos de percolación o, menos probable, evaporación inducida por cavitación durante la evacuación de los poros.

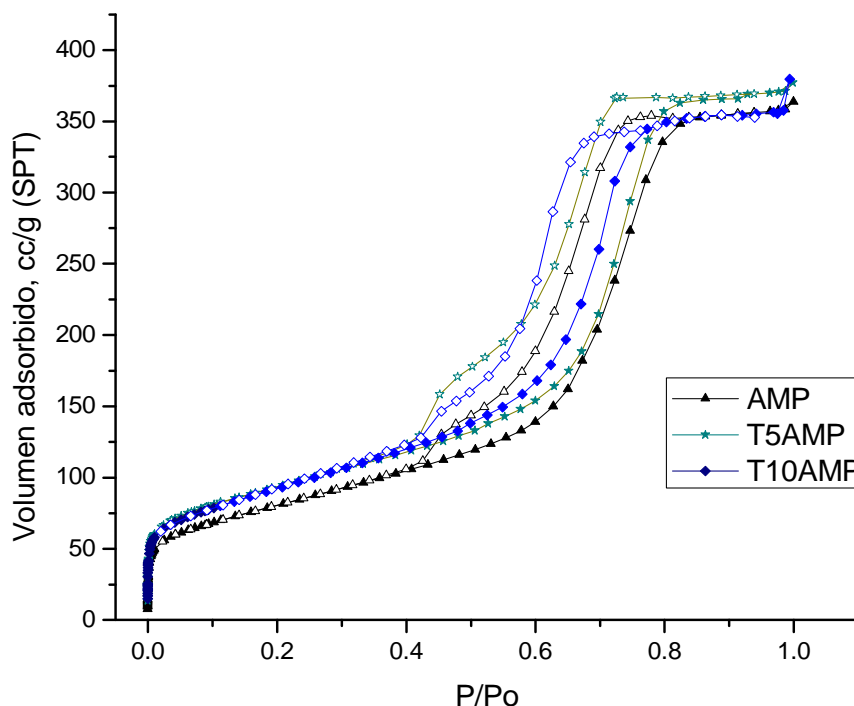


Figura 4.2. Adsorción-desorción de N_2 sobre sólidos TxAMP y el material padre AMP.

Como se describió en Capítulo II, los materiales AMP, S5AMP y S10AMP se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento. Sin embargo, los resultados del análisis por fisisorción de N_2 mostrados en la Figura 4.1, indican que la incorporación *in situ* de Si

a la matriz predominante de alúmina (Al_2O_3) jugó un papel determinante en las características texturales del óxido mixto formado. En S5AMP se mejoró marginalmente el área superficial, mientras que en el caso de S10AMP sufrió una notable reducción. Estas características de superficie claramente deben estar relacionadas con el desarrollo de la porosidad en dichos materiales durante su síntesis.

En contraste, en el caso de los óxidos mixtos de titanio y aluminio (T5AMP y T10AMP), obtenidos por el mismo procedimiento que S5AMP y S10AMP, las isothermas de adsorción de la Figura 4.2 indican diferencias menores en su capacidad de adsorción, respecto al material de referencia AMP. Como en el caso de los óxidos mixtos S5AMP y S10AMP, las isothermas de adsorción-desorción de los materiales T5AMP y T10AMP exhiben ciclos de histéresis Tipo H2 asociadas a distribuciones de tamaño de poro no homogéneas; en principio, la forma de las isothermas de adsorción en la región de baja presión podrían indicar cierto incremento de la microporosidad no ordenada en las paredes de los poros en dichos materiales.

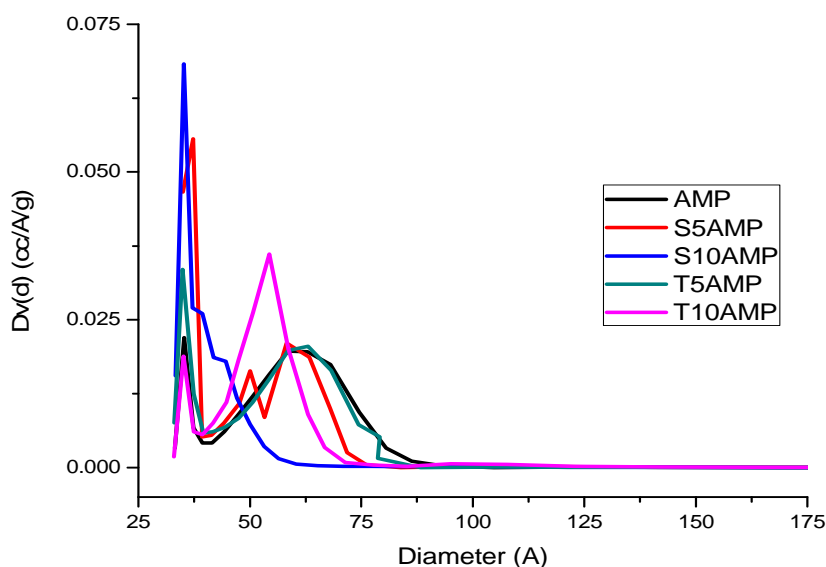


Figura 4.3. Distribución de tamaño de poro calculada por método BJH, para los materiales AMP, SxAMP y TxAMP.

En la Figura 4.3 se muestran los gráficos de las distribuciones de tamaño de poro calculadas por método estándar BJH (Barrett-Joyner-Halenda), para el material de

referencia AMP y los materiales derivados S5AMP, S10AMP, T5AMP y T10AMP. Salvo el caso de S10AMP que exhibió una estructura de poro prácticamente unimodal con máximo en 33 Å, el resto de los materiales exhibieron distribuciones de tamaño de poro bimodales con máximos en aproximadamente 35 y 60 Å. La distribución de tamaño de poro de T5AMP resultó similar a la de AMP, mientras que en S5AMP se definió una población más importante de mesoporos chicos que en AMP. Comparado con el material de referencia AMP, T10AMP exhibió una población de mesoporos chicos similar y una mayor mesoporosidad con máximo en 55 Å, mientras que S10AMP exhibió una mesoporosidad algo menor, lo que debe afectar el valor de su superficie específica. Estas características de los sistemas de poro en cada uno de los materiales citados, debe reflejarse indiscutiblemente en su correspondiente capacidad de adsorción.

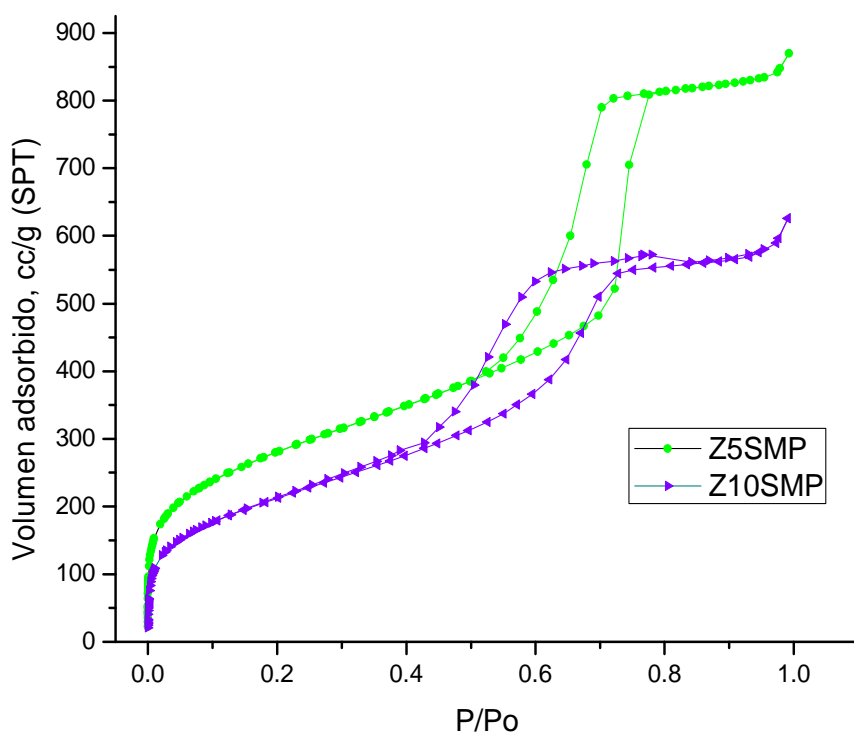


Figura 4.4. Adsorción-desorción de N₂ sobre sólidos ZxSMP y el material padre SMP.

Los óxidos mixtos mesoporosos de zirconio-silicio, Z5SMP y Z10SMP, se obtuvieron injertando *in situ* un precursor de óxido de zirconio (cloruro de zirconilo) durante la preparación de una sílice mesoporosa de tipo SBA-15. En la Figura 4.4 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de estos óxidos mixtos con cargas teóricas de 5 y 10 % de zirconio, las cuales revelan la naturaleza mesoporosa de estos materiales. El ciclo de histéresis Tipo H1 a alta presión generado por las isotermas de adsorción-desorción de los materiales Z5SMP y Z10SMP, es indicativo de la presencia de largos mesoporos abiertos de forma cilíndrica y ordenados en arreglos de simetría hexagonal, como en el caso de sílices puras del tipo SBA-15.

La mayor carga de óxido de zirconio en el material Z10SMP parece haber dado lugar a una fase inorgánica de óxido mixto con paredes más robustas, ya que la forma de la isoterma de adsorción en la zona de baja presión indica que hubo un decremento de la microporosidad no ordenada en las paredes de los mesoporos de Z10SMP (en comparación con Z5SMP), lo cual podría significar mayor resistencia mecánica y térmica para este material. De acuerdo con los datos experimentales de adsorción mostrados en la Figura 4.4, los materiales Z5SMP y Z10SMP deben tener superficie específica y capacidad de adsorción deseables para aplicaciones catalíticas, aunque evidentemente la superficie específica y la capacidad de adsorción (volumen total de poro) del material Z10SMP deben ser menores que las de Z5SMP.

De acuerdo con los datos experimentales de adsorción mostrados en la Figura 4.5, los materiales T5SMP y T10SMP deben tener un sistema de poros similar al de una sílice mesoestructurada SBA-15 pura, ya que sus ciclos de histéresis son de Tipo H1. De estos resultados se infiere que la sustitución isomorfa de átomos de silicio por átomos de titanio en matrices ordenadas de SiO_2 , produce menos distorsión en el arreglo de poros que en el caso del zirconio, aún con cargas de 10%, probablemente debido a que titanio tiene menor radio atómico que el átomo de zirconio. Según las isotermas de adsorción-desorción medidas experimentalmente, la mayor carga de óxido de titanio en T10SMP debe producir un óxido mixto con una superficie específica y un volumen total de poro menores que para T5SMP.

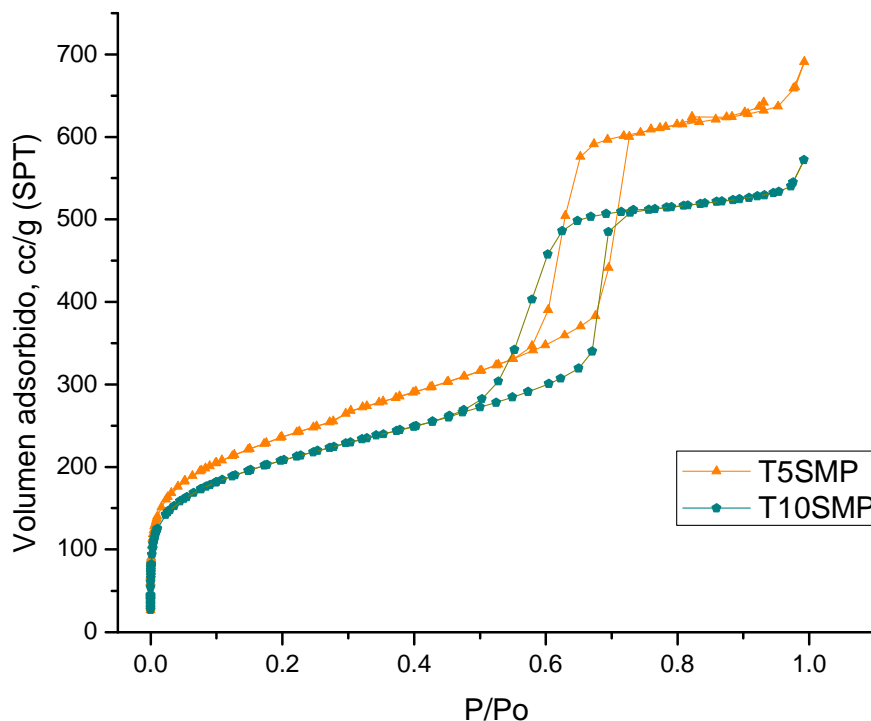


Figura 4.5. Adsorción-desorción de N_2 sobre sólidos TxSME y el material padre SME.

Las distribuciones de tamaño de poro para los óxidos mixtos zirconia-sílice y titania-sílice, calculadas por el método estándar BJH, se muestran en la Figura 4.6. En los dos casos puede observarse que el aumento de la carga del óxido dopante, produce que el tamaño de mesoporo se reduzca afectando la capacidad de adsorción (volumen total de poro) y la superficie específica. Las distribuciones de tamaño de poro presentadas en la Figura 4.6 confirman que los materiales Z5SMP, Z10SMP, T5SMP y T10SMP, tienen distribuciones de tamaño de poro estrechas, como lo sugieren los ciclos de histéresis H1 generadas por sus isothermas de adsorción-desorción.

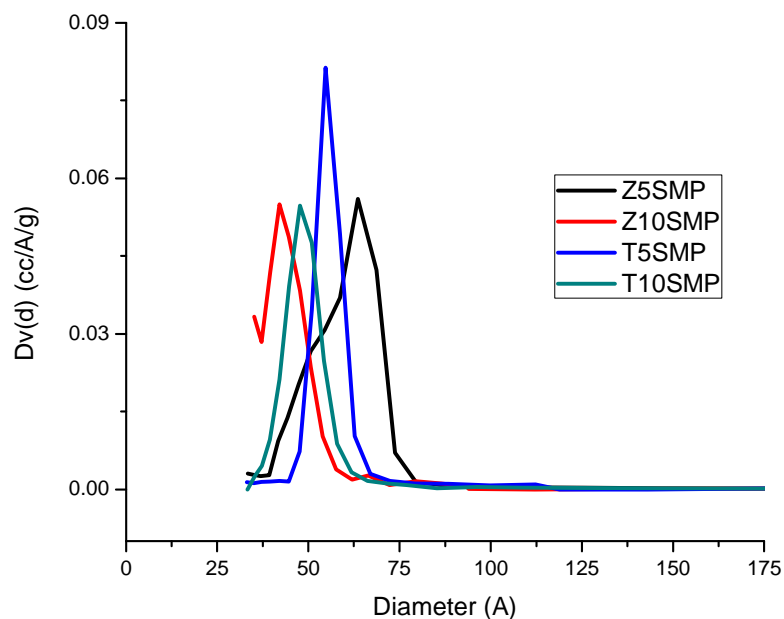


Figura 4.6. Distribución de tamaño de poro calculada por método BJH, para los materiales ZxSMP y TxSMP.

La interpretación cuantitativa de las isotermas de adsorción-desorción de los sólidos, proporciona una gran cantidad de información relacionada con la textura de adsorbentes o catalizadores. Los principales parámetros que se pueden evaluar son:

- área de superficie específica (S , m^2/g);
- volumen específico de poro (V_p , cm^3/g);
- porosidad (ϵ , cm^3/cm^3);
- distribución de tamaño de poro (PSD); y
- tamaño de poro promedio (D_p).

Adicionalmente, se puede obtener información cualitativa sobre la estructura del sistema de poros (forma de poro e interconexión) y a partir de los datos experimentales de adsorción, se pueden calcular los valores de los parámetros texturales, aplicando modelos estándar desarrollados para explicar el fenómeno de adsorción como son los modelos

BET (Barrett-Emmett-Teller) y BJH (Barrett-Joyner-Halenda). En la Tabla 4.1 se resumen los valores de las propiedades texturales para el conjunto de óxidos mixtos sintetizados para este estudio.

Tabla 4.1. Resumen de propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Material		S_{BET} (m ² /g)	$S_{EXT.}$ (m ² /g)	$S_{INT.}$ (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	D_P (Å)	D_{BJH} (Å)
1	AMP	286	286	0	0.554	77.39	35.25
2	T5AMP	322	322	0	0.574	71.43	34.95
3	T10AMP	326	326	0	0.553	67.89	54.34
4	S5AMP	350	350	0	0.576	65.81	37.26
5	S10AMP	378	378	0	0.461	48.79	35.19
6	T5SMP	814	814	0	1.022	50.18	54.68
7	T10SMP	721	585.8	134.8	0.836	46.39	47.66
8	Z5SMP	967	916.1	50.58	1.302	53.86	63.51
9	Z10SMP	765	678	86.52	0.912	47.71	42.02

S_{BET} , superficie específica calculada por método BET;

$S_{EXT.}$, superficie específica externa calculada por método BET;

$S_{INT.}$, superficie específica interna calculada por método BET;

V_T , volumen total de poro;

D_P , diámetro promedio de poro; y

D_{BJH} , diámetro de poro calculado por método BJH.

En el caso de los óxidos mixtos de la familia AMP, se observa que la incorporación del segundo componente (Ti y Si) en la matriz principal de alúmina mesoporosa AMP, produjo un incremento en la superficie específica de los materiales derivados (T5AMP,

T10AMP, S5AMP y S10AMP). En contraste, la incorporación del segundo componente (Ti y Zr) a la matriz principal de sílice mesoporosa SMP, produjo un efecto contrario. Aún más, el aumento en la carga nominal del segundo componente (Ti o Si) prácticamente no se refleja en el tamaño de la superficie específica de los óxidos mixtos de la familia AMP, ya que los incrementos observados son marginales. Sin embargo, en el caso de los óxidos mixtos de la familia SMP, el incremento en la carga del segundo componente (Ti o Zr) sí produjo decrementos sustanciales en el área superficial de los materiales T10SMP y Z10SMP, en comparación con los materiales T5SMP y Z5SMP, respectivamente.

Dado que la longitud de enlace Ti-O-Si es mayor que Si-O-Si o Al-O-Al, se puede prever que un aumento en tamaño de poro produzca una reducción de la superficie específica y que este efecto sea mayor con el aumento de la carga de Ti. Este efecto sólo se observa para los sistemas mesoporosos del par de materiales T5AMP y T10AMP, mientras que para el resto (S5AMP-S10AMP, T5SMP-T10SMP, Z5SMP-Z10SMP) más bien ocurre un decremento en el tamaño de poro según se determina por el cálculo BJH. No obstante, de acuerdo con los datos reportados en la Tabla 4.1, para todos los materiales estudiados la correlación entre propiedades texturales se observa al comparar los valores de superficie específica y volumen total de poro. En efecto, los materiales con superficie específica similar exhiben volumen total de poro similar, mientras que los materiales para los que la superficie específica disminuye el volumen total de también disminuye; este último efecto también está ligado al incremento en la carga del segundo componente en la composición del óxido mixto.

En resumen, los resultados presentados en la Tabla 4.1 muestran que las superficies específicas de los materiales sintetizados son congruentes con los procedimientos de síntesis empleados y con la naturaleza de su porosidad. El cálculo de superficie externa e interna por método BET, reveló que todos los materiales son esencialmente mesoporosos, aunque los óxidos mixtos conteniendo silicio como componente mayor exhibieron cierto grado de microporosidad no ordenada asociada a la estructura de las paredes de los mesoporos.

El cálculo del diámetro promedio de poro (V_p) y del diámetro de poro BJH (D_{BJH}) confirmó el carácter mesoporoso de los materiales óxido sintetizados, el cual es sugerido por las isothermas de adsorción Tipo IV medidas experimentalmente para dichos

materiales. Nótese que la secuencia creciente del valor de volumen total de poro para los materiales T10SMP, Z10SMP, Z5SMP y T5SMP, concuerda con los valores crecientes de su superficie específica y por tanto con el desarrollo de su porosidad.

4.1.2. Propiedades estructurales por difracción de rayos-X.

Todos los materiales sintetizados fueron analizados por difracción de rayos X, a fin de confirmar la presencia de las fases químicas esperadas para cada uno de ellos según los procedimientos de síntesis, así también sus características estructurales como fases sólidas.

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos en el análisis DRX a ángulo alto (WAXS) para el óxido mixto puro designado como T10AMP, a su forma impregnada con cationes de níquel y molibdeno, y al material derivado obtenido por sulfuración. Los resultados mostrados en los siguientes difractogramas para estos materiales, se consideraron representativos del análisis DRX realizado a todos los materiales probados como catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, ya que todos ellos fueron obtenidos siguiendo un procedimiento similar, variando únicamente la naturaleza del componente mayor y el dopante.

En la Figura 4.7 se muestra el difractograma para el óxido mixto puro de titanio y aluminio denominado T10AMP, con una carga teórica del 10 % en óxido de titanio. El análisis DRX confirmó que estructuralmente el material T10AMP es un sólido completamente amorfo, así también que se trata de una mezcla homogénea de óxido de aluminio con estructura cúbica y de óxido de titanio con estructura de anatasa. Cabe aclarar que el trazo inferior en la Figura 4.7 y en las siguientes, corresponde al difractograma obtenido después de sustraer la señal de fondo (background) del equipo utilizado y que las asignaciones fueron hechas comparando los difractogramas obtenidos experimentalmente, con los de patrones de referencia registrados en la base de datos JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards —International Centre for Diffraction Data) del equipo utilizado.

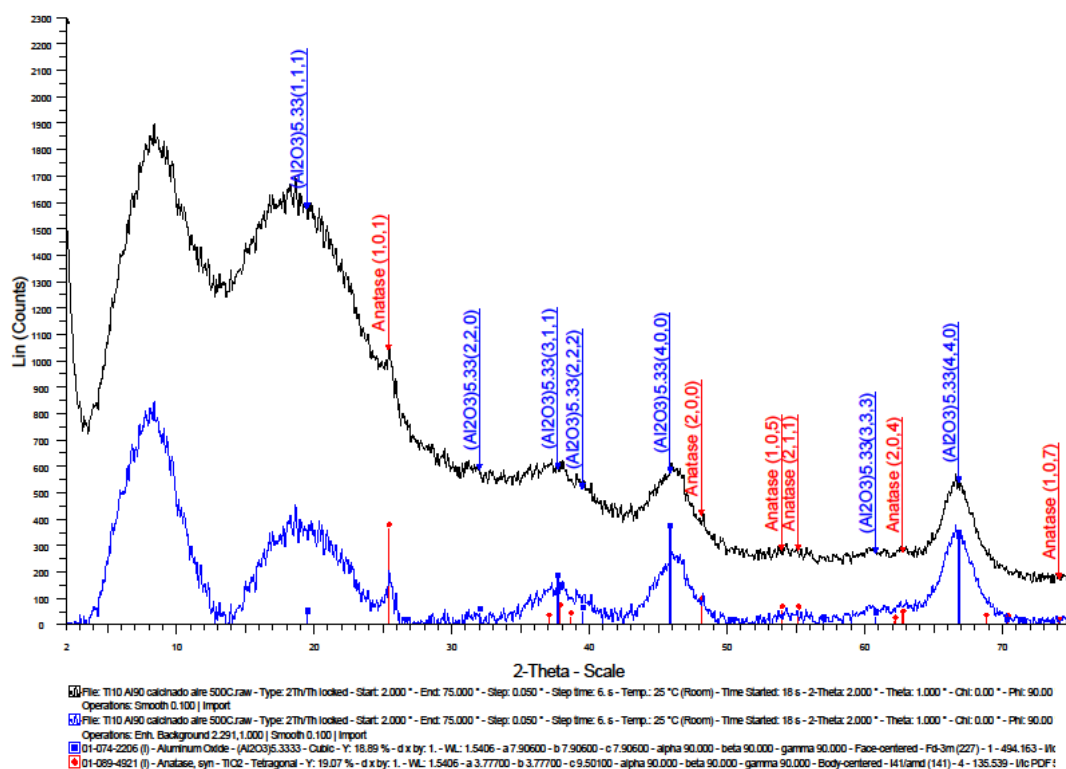


Figura 4.7. Difractograma a ángulo alto del óxido mixto T10AMP impregnado con Mo y Ni.

El patrón de difracción a ángulo alto obtenido para el material NMT10AMP obtenido por impregnación con soluciones acuosas de sales de molibdeno y níquel (Figura 4.8), es similar al del óxido mixto puro T10AMP (Figura 4.7), aunque es notoria una ligera disminución en la intensidad de las señales de difracción, lo cual es un resultado típico de la impregnación de óxidos sólidos con soluciones acuosas. El análisis DRX del óxido mixto NMT10AMP impregnado con cationes de molibdeno y níquel, no evidenció la presencia de las correspondientes fases metálicas. Cabe señalar que en el difractograma de NMT10AMP se logró registrar una señal de refracción a ángulo bajo ($2\theta \cong 2^\circ$), la cual es característica de sólidos mesoporosos con estructura de poros ordenada de simetría hexagonal, la cual fue inferida del análisis de las isothermas de adsorción-desorción presentadas en la Figura 4.2.

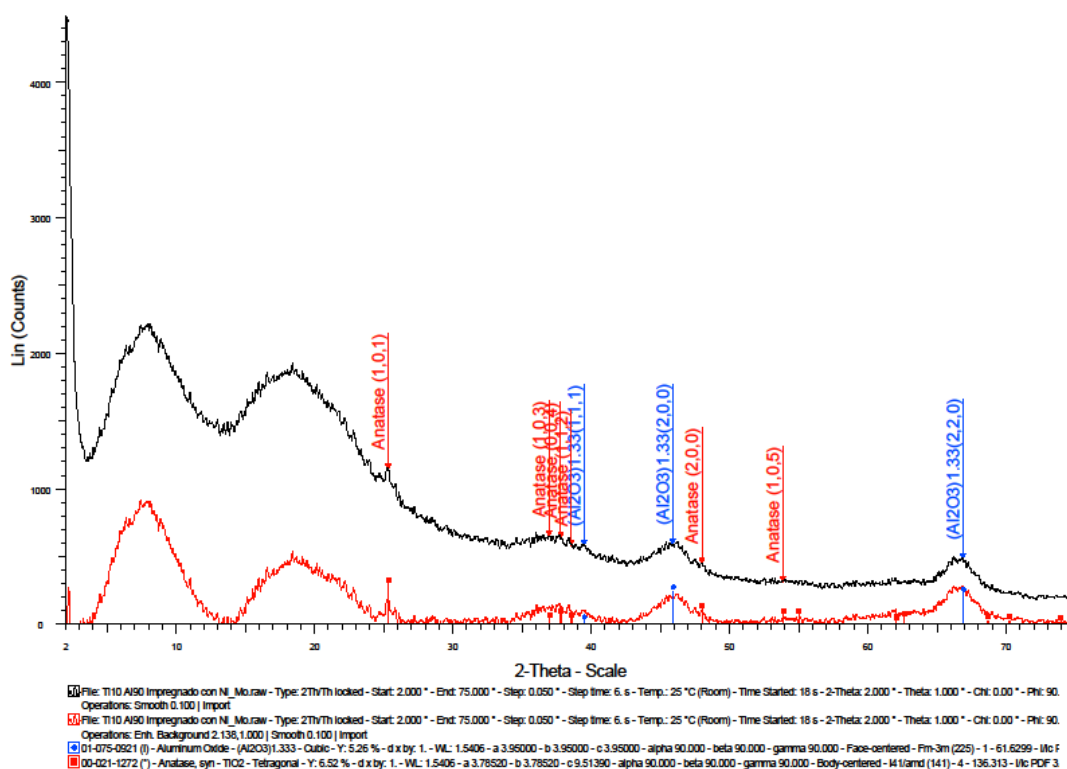


Figura 4.8. Difractograma a ángulo bajo y alto del óxido mixto T10AMP impregnado con Mo y Ni.

Todos los materiales óxido sintetizados fueron de color blanco, el cual se conservó después de la impregnación con la solución acuosa de heptamolibdato. Sin embargo, los materiales adquirieron una ligera tonalidad verde después de su impregnación con la solución acuosa de nitrato de níquel, como evidencia física de su incorporación a la superficie de los materiales óxido impregnados inicialmente con molibdeno.

Finalmente en la Figura 4.9 se presenta el difractograma del material NMT10AMP, después de ser activado por reducción/sulfuración para su aplicación como catalizador en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno. En la Figura 4.9 se observa que el patrón de difracción de NMT10AMP sulfurado es bastante diferente al del óxido mixto puro T10AMP y al de su forma impregnada con Mo y Ni. Sin embargo, su comparación con los de patrones de referencia registrados en la base de datos JCPDS-ICDD del

difractómetro empleado, no logró confirmar la presencia de las fases correspondientes a los sulfuros de Mo y Ni.

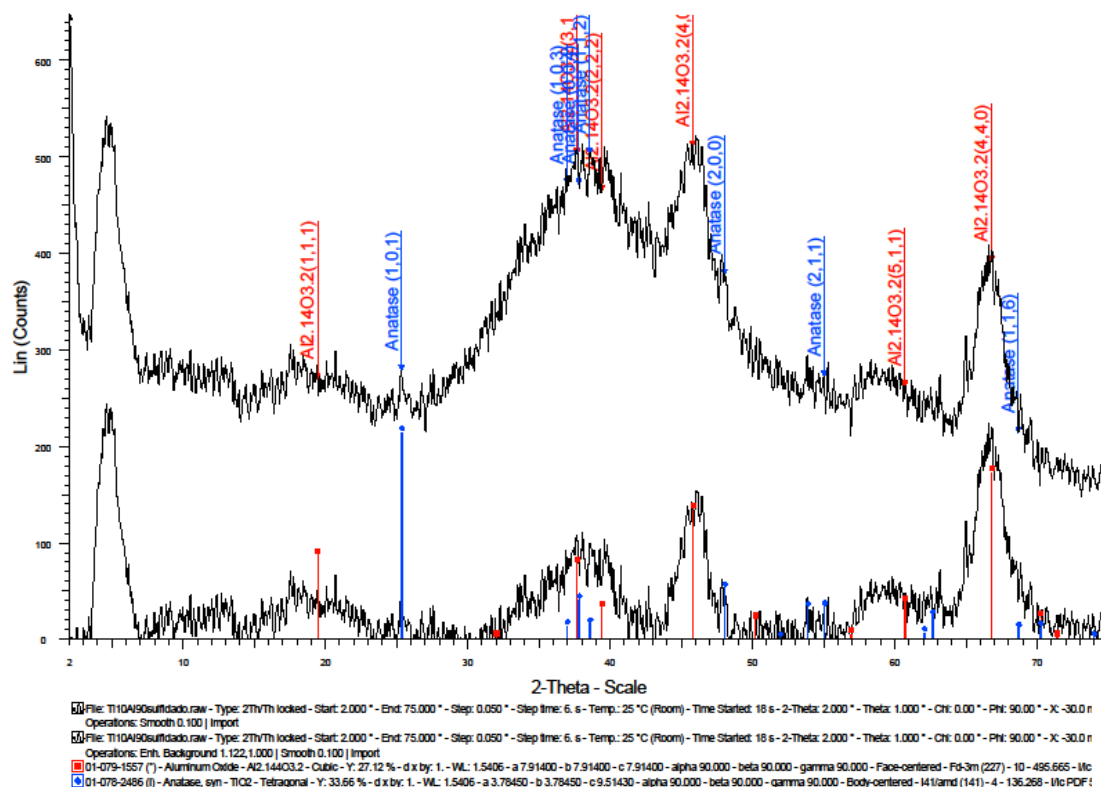


Figura 4.9. Difractograma a ángulo alto del óxido mixto T10AMP impregnado con Mo y Ni.

No obstante, el resultado anterior, el cual se repitió con el resto de los sólidos finales obtenidos después la activación por reducción/sulfuración de los materiales impregnados con molibdeno y níquel, es un hecho que el intenso color negro adquirido por todos ellos después de su tratamiento en flujo de H₂S (10 %)/H₂ a 400 °C, fue clara evidencia física de la formación de los sulfuros de Mo y Ni, que son las fases activas en las reacciones de hidrodesulfuración.

Adicionalmente, en la Figura 4.10 se presenta el patrón de difracción del material designado como MNAMP, el cual consiste el óxido de aluminio (Al_2O_3) impregnado con molibdeno y níquel.

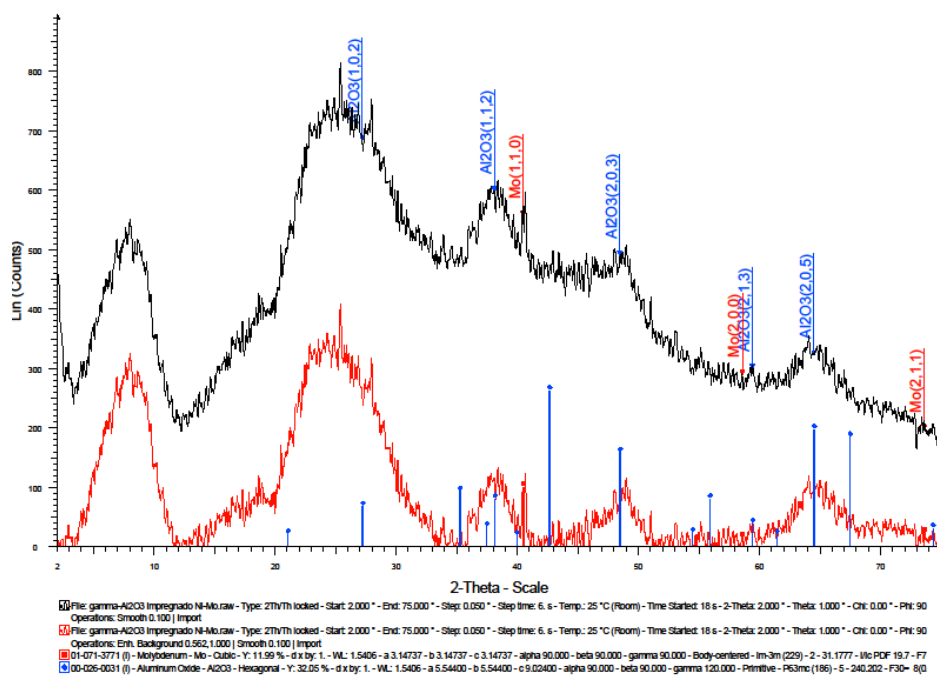


Figura 4.10. Difractograma a ángulo alto de alúmina AMP impregnada con Mo y Ni.

Como se determinó para el resto de los materiales sintetizados y analizados, el difractograma presentado de la Figura 4.10 indica que el material denominado NMAMP es un sólido estructuralmente amorfo, lo cual sugiere prácticamente la misma característica para el material padre designado como AMP. Sin embargo, el análisis DRX presentado en la Figura 4.10 mostró un resultado particularmente importante, el cual permitió confirmar la presencia de molibdeno en la superficie de AMP (según la base de datos JCPDS-ICDD). Si bien se ha demostrado por análisis DRX que en catalizadores reducidos $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ el molibdeno está presente en la forma de micro-cristalitos [136], la ausencia de picos de difracción característicos de las fases cristalinas MoO_3 y NiO , también es

indicio de que para las cargas metálicas seleccionadas tales fases se encuentran altamente dispersas en la superficie de los soportes mesoporosos.

Otro resultado comparativamente interesante es el que se muestra en la Figura 4.11, donde se presenta el difractograma del material MNAMP sulfurado después de ser utilizado durante hora y media en condiciones de reacción. Como se observa, las condiciones de operación (300 °C, 1 atm) parecen haber deteriorado notablemente la estructura del sólido haciéndolo aún más amorfo, lo cual puede ser indicador de una estructura inorgánica de soporte con poca resistencia térmica y mecánica.

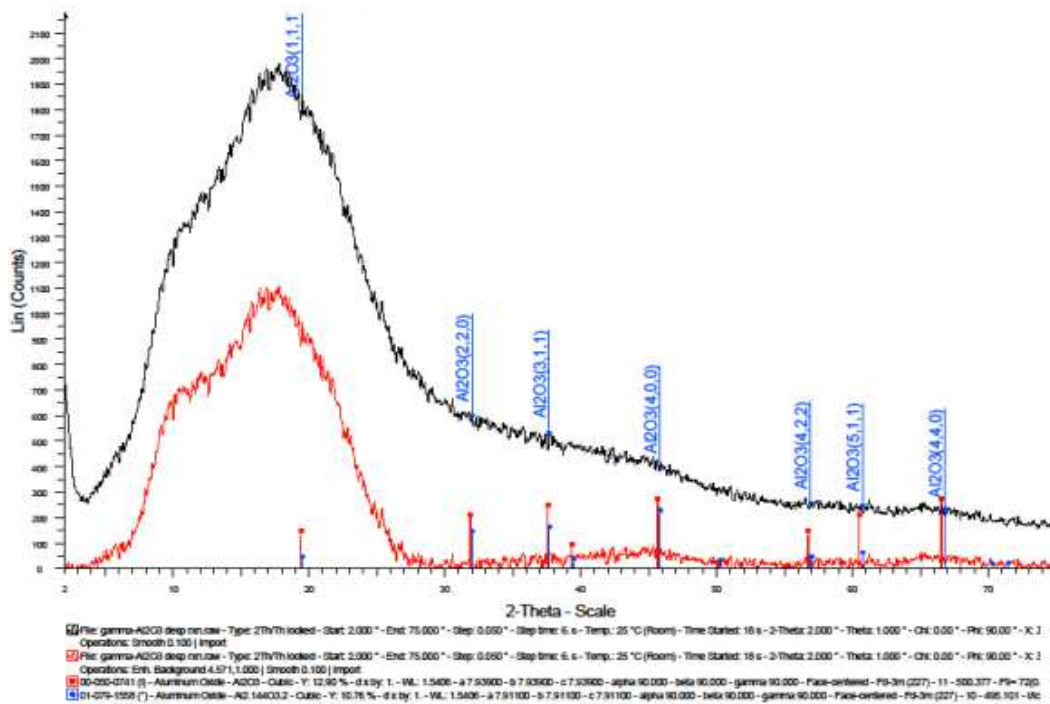


Figura 4.11. Difractograma a ángulo alto de MNAMP sulfurado, después de un periodo de reacción de 90 min.

4.1.3. Microestructura superficial y morfología de materiales estudiados.

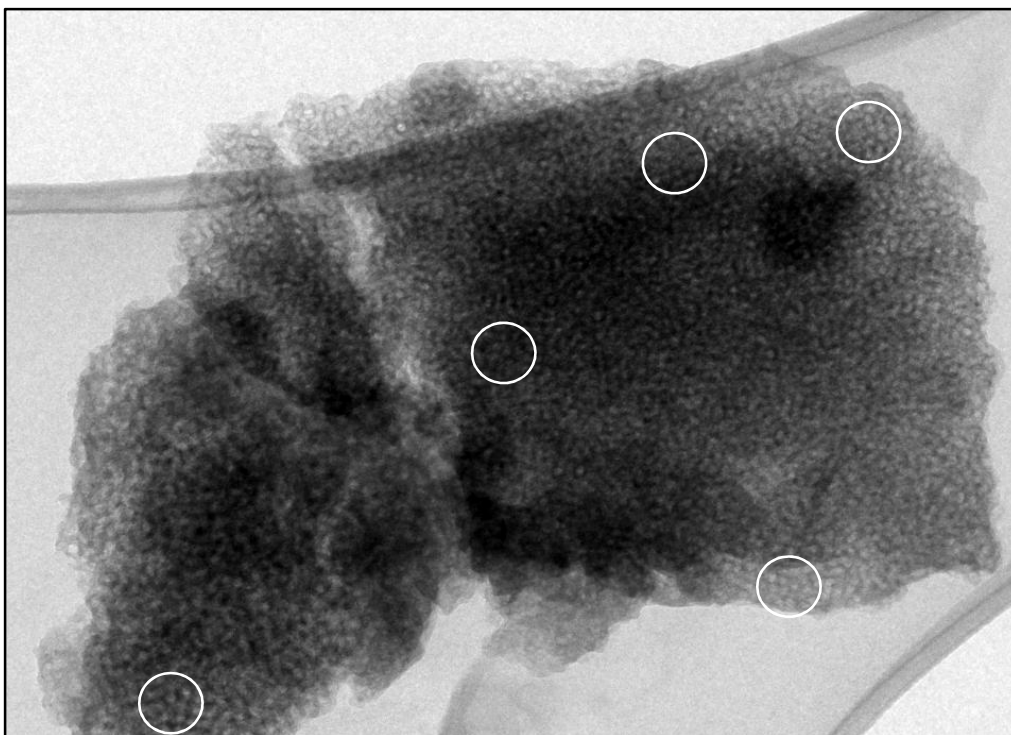
Salvo el caso del óxido mixto de titanio y silicio, en todos los demás materiales la incorporación del segundo metal en el gel precursor del material padre (Al_2O_3 o SiO_2) se realizó “*in situ*” bajo condiciones hidrotérmicas en presencia de un agente estructurante. Después de la etapa de secado y calcinación de los geles precursores, todos los sólidos finales resultaron de color blanco. Estos sólidos fueron molidos hasta obtener polvos muy finos (sin malla específica), los cuales se impregnaron con soluciones acuosas de las sales de molibdeno y níquel, precursoras de las fases metálicas activas. Finalmente, los sólidos impregnados y sulfurados también fueron caracterizados mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET), para determinar características morfológicas, estructurales y texturales de las partículas constituyentes de los sólidos estudiados.

4.1.3.1. Materiales impregnados.

La caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión se limitó únicamente a los materiales obtenidos después de la impregnación con las sales precursoras de las fases metálicas activas y a catalizadores obtenidos mediante la activación por reducción/sulfuración de las fases metálicas impregnadas. La microscopía electrónica de transmisión permite observar diferencias en la morfología y tamaño de las partículas de los sólidos analizados, y permite tener una visión del interior de sus estructuras porosas.

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) para los materiales impregnados NMAMP y NMS5AMP (Figura 4.12), muestran claramente partículas con sistemas porosos relativamente desarrollados, en congruencia con los valores de superficie específica calculados para los mismos, $286 \text{ m}^2/\text{g}$ y $350 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. En las micrografías de la Figura 4.12 pueden observarse agregados de partículas de morfología irregular y constitución aparentemente frágil, con poros tipo “*hoyo de gusano*” de tamaños muy uniformes y en arreglos relativamente ordenados, con paredes aparentemente delgadas. Aunque en algunas zonas la porosidad recuerda el uso de agente director de estructura usado en la síntesis, es claro que el tratamiento de calcinación aplicado para eliminar la plantilla provocó un marcado grado de desorden en el sistema de poros de los sólidos NMAMP y NMS5AMP.

En la Figura 4.13 se presentan micrografías MET de agregados de partículas de los materiales NMT10AMP y NMT5SMP, en las que se observa un mayor grado de ordenamiento en los sistemas porosos bidimensionales, debido al agente moldeante utilizado durante la síntesis de los geles precursores de dichos materiales. En estas micrografías pueden verse ordenamientos longitudinales de poros cilíndricos, así como ordenamientos hexagonales un poco deformados de las bocas de dichos poros. Si bien los tratamientos de calcinación e impregnación no afectaron el ordenamiento de la estructura de poros en estos materiales, si parecen haber causado deterioro en las paredes de los poros de NMT10AMP, sugiriendo que son menos robustas que en el caso de NMT5SMP.



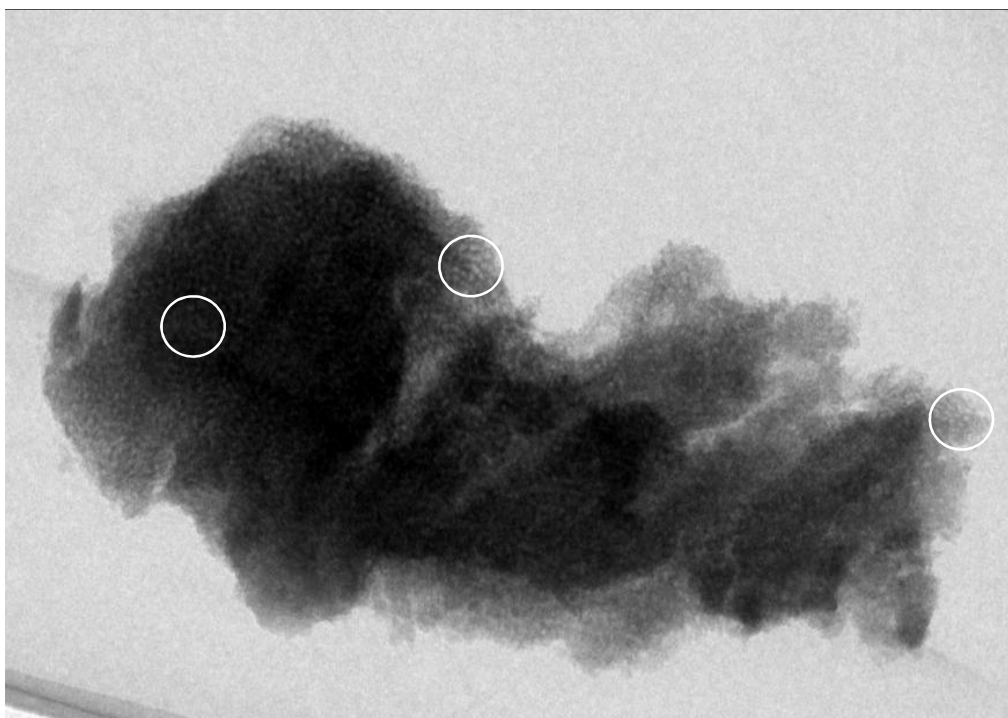


Figura 4.12. Micrografías MET de los catalizadores NMAMP y NMS5AMP.

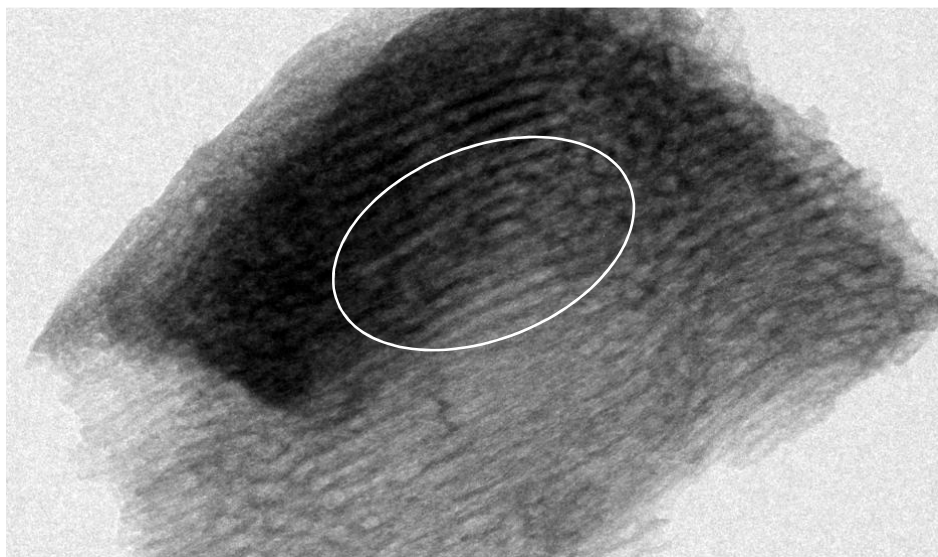
La micrografía del material impregnado NMT5SMP muestra un sistema de poros muy desarrollado, así como una gran uniformidad en el tamaño y la forma de los mismos. Estos resultados son congruentes con la elevada superficie específica ($814 \text{ m}^2/\text{g}$) y la distribución de tamaño de poros unimodal (Figura 4.6) determinadas para este material mediante la técnica de fisisorción de N_2 , en comparación con el sólido NMT10AMP que exhibió una superficie específica de $326 \text{ m}^2/\text{g}$ y una distribución bimodal de tamaño de poros (Figura 4.3), que corresponden a un sistema de poros menos desarrollado y más heterogéneo en tamaños.

En la Figura 4.13 se presentan micrografías MET de agregados de partículas de los materiales NMT10AMP y NMT5SMP, en las que se observa un mayor grado de ordenamiento en los sistemas porosos bidimensionales, debido al agente moldeante utilizado durante la síntesis de los geles precursores de dichos materiales. En estas micrografías pueden verse ordenamientos longitudinales de poros cilíndricos, así como ordenamientos hexagonales un poco deformados de las bocas de dichos poros. Si bien

los tratamientos de calcinación e impregnación no afectaron el ordenamiento de la estructura de poros en estos materiales, si parecen haber causado deterioro en las paredes de los poros de NMT10AMP, sugiriendo que son menos robustas que en el caso de NMT5SMP.

La micrografía del material impregnado NMT5SMP muestra un sistema de poros muy desarrollado, así como una gran uniformidad en el tamaño y la forma de los mismos. Estas características son congruentes con su elevada superficie específica (814 m²/g) y su distribución unimodal de tamaño de poro (Figura 4.6) medidas mediante la técnica de fisisorción de N₂, en comparación con el sólido NMT10AMP que exhibió una superficie específica de 326 m²/g y un diámetro promedio de poro más grande (Tabla 4.1).

Las características del sistema de poros que se observa en la micrografía MET para el material NMZ10SMP (Figura 4.14), también son congruentes con sus propiedades texturales: superficie específica de 765 m²/g y distribución unimodal de tamaño de poro (Figura 4.6). Puede observarse que las partículas son muy amorfas, aunque exhiben regiones con restos del ordenamiento impreso por el agente moldeante usado para producir el óxido mixto Z10SMP.



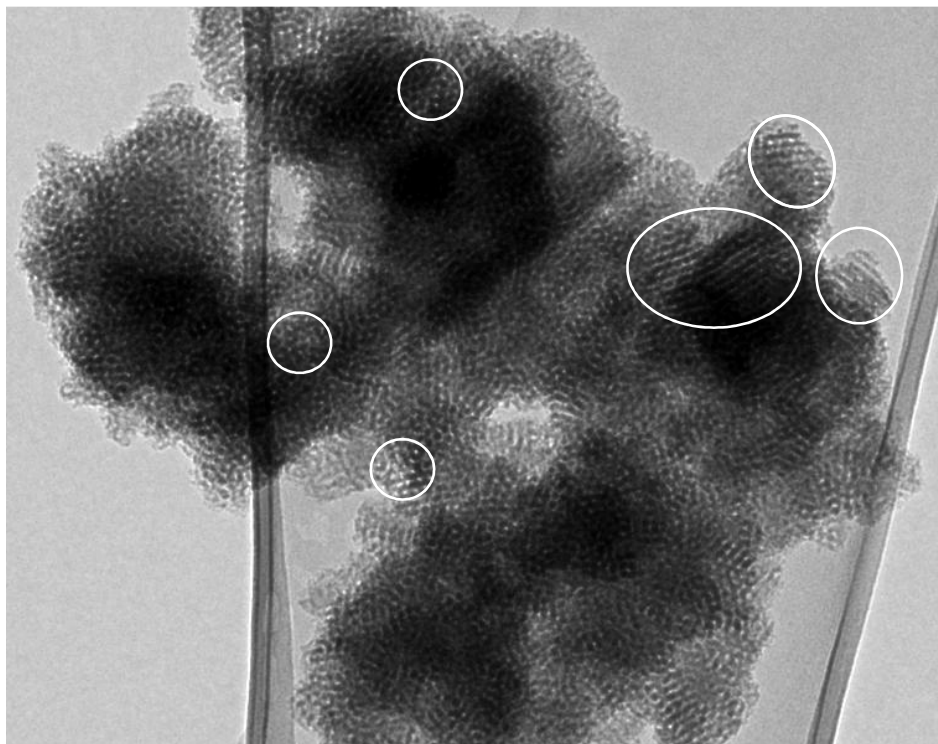


Figura 4.13. Micrografías MET de los catalizadores NMT10AMP y NMT5SMP.

El evidente colapso de la estructura porosa en NMZ10SMP, pudo ser provocado por el tratamiento de calcinación y el procedimiento de impregnación de los precursores de las fases activas, sobre una fase inorgánica Z10SMP muy inestable probablemente sobre el ordenamiento impreso originalmente por el agente moldeante utilizado para obtener el óxido mixto Z10SMP. Como mostró el análisis RDX correspondiente, el resultado final observado en la micrografía MET de NMZ10SMP es un sólido estructuralmente amorfo, cuyo sistema de poros parece haber colapsado durante los tratamientos térmicos y de impregnación, probablemente porque las condiciones hidrotérmicas de síntesis (temperatura, pH, relación Si/surfactante) produjeron paredes delgadas poco robustas [137].

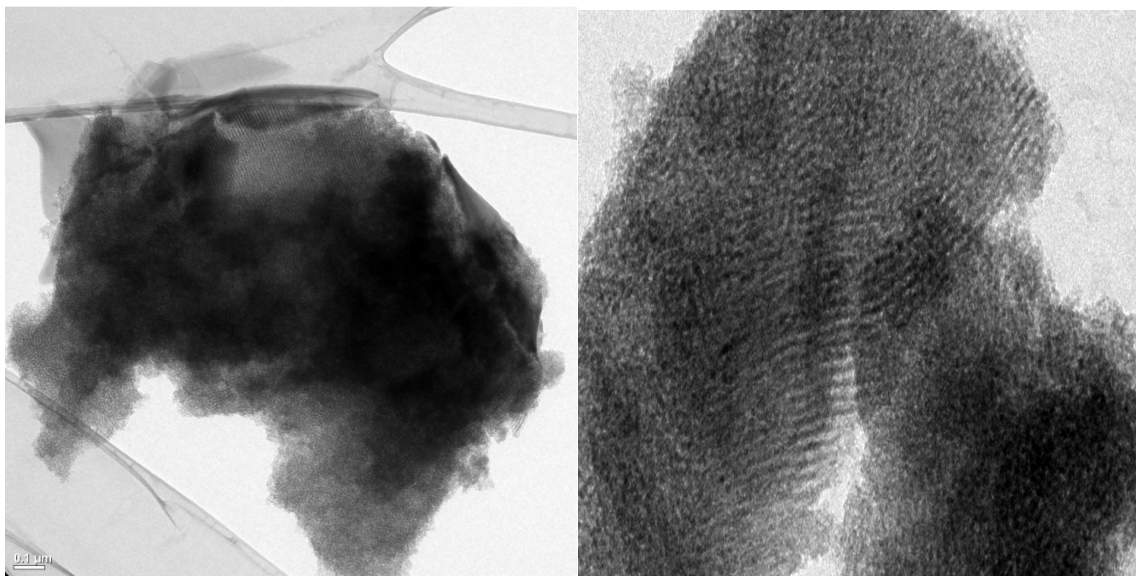


Figura 4.14. Micrografías MET del catalizador NMZ10SMP.

La micrografía de la Figura 4.15 muestra que el elevado ordenamiento del sistema de poros logrado en el óxido mixto T10SMP (superficie específica de $721 \text{ m}^2/\text{g}$ y distribución de tamaño de poro unimodal), se conservó aún después de la impregnación con los precursores de las fases activas para obtener el catalizador NMT10SMP; este resultado del análisis MET es congruente con la forma de las isoterma de adsorción-desorción medidas experimentalmente por fisisorción de nitrógeno para el material padre T10SMP.

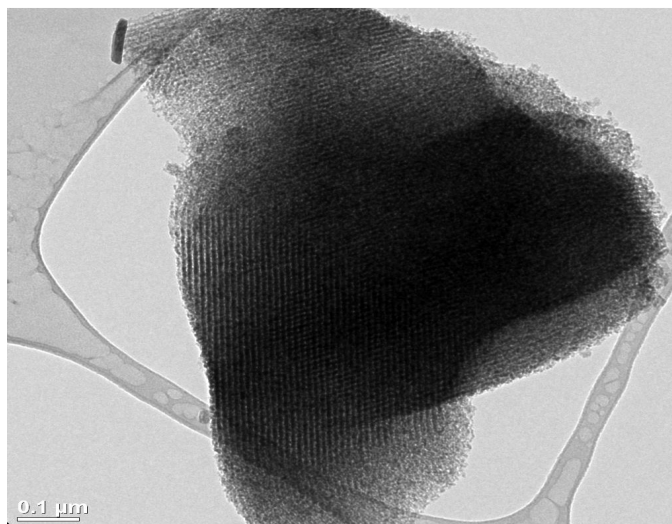


Figura 4.15. Micrografía MET del material impregnado NMT10SMP.

Las contrastantes zonas oscuras que se observan en las micrografías son debidas a diferentes grosores de las partículas que atraviesa el haz electrónico, pero también pueden ser consecuencia de que los dos precursores de las fases activas fueron dispersados de diferente modo sobre la superficie de los soportes catalíticos [138]. En efecto, durante el proceso de impregnación a pH 9, las especies dominantes precursoras de las fases metálicas activas son Ni^{2+} y MoO_4^{2-} , las cuales pueden experimentar interacciones electrostáticas de diferente magnitud con las superficies de los materiales de soporte, ya que estas superficies se cargarán más o menos negativamente en las mismas condiciones de pH; adicionalmente, el tratamiento térmico final provoca que estas especies sufran nuevas redistribuciones sobre dichas superficies.

4.1.3.2. Materiales sulfurados.

A continuación se presentan micrografías representativas obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) para materiales sulfurados. Las imágenes MET de catalizadores sulfurados exhiben estructuras laminares de “placas” o “plaquetas” de MoS_2 ordenadas en estructuras largas identificadas por su intenso color negro. Las nanopartículas de MoS_2 pueden contener una o más capas del sulfuro, según el contenido de Mo en el catalizador. Las imágenes MET sólo revelan partículas de MoS_2 cuyas láminas están orientadas paralelamente (más o menos unos grados) al haz de electrones, razón por la cual el tamaño observado de las partículas corresponde a su longitud que también se incrementa con el contenido de Mo [139].

Todos los catalizadores del presente estudio se prepararon impregnando diferentes óxidos mixtos mesoporosos con componente mayor alúmina o sílice, con soluciones acuosas de $(NH_4)_6MoO_7 \cdot 6H_2O$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a concentraciones calculadas para obtener una carga de 12 % en peso de Mo y una relación Ni/(Ni+Mo) igual a 0.3 en todos los casos. Después de la impregnación de los precursores metálicos, las fases activas de sulfuros metálicos se obtuvieron en un solo paso por un proceso de reducción/sulfuración en flujo de H_2S (10%)/ H_2 a 400 °C, antes de proceder a las pruebas catalíticas de hidrodesulfuración de tiofeno.

En las Figuras 4.18a y 4.18b se presentan micrografías MET del catalizador sulfurado NMS5AMP, en las que se identifican las estructuras laminares de sulfuros de

molibdeno y níquel (bandas oscuras) con grosores del orden de 0.25 nm, espaciados interlaminares de casi 0.5 nm, longitudes entre 2 y 7 nm, y “numero de apilado” entre 2 y 4. De acuerdo con el análisis DRX este material no exhibió porosidad ordenada, por tanto las bandas claras que se observan entre las oscuras no corresponden a vistas longitudinales de poros ordenados bidimensionalmente, los cuales tienen además tamaños entre 4 y 6.5 nm según el análisis por fisisorción de nitrógeno. Cabe resaltar que los “números de apilado” de las estructuras elongadas de sulfuros de Ni y Mo son de ordinario de 1 a 3, y que al incrementarse se forman partículas de sulfuro metálico más grandes con menos átomos de metal expuestos en sus bordes [140].

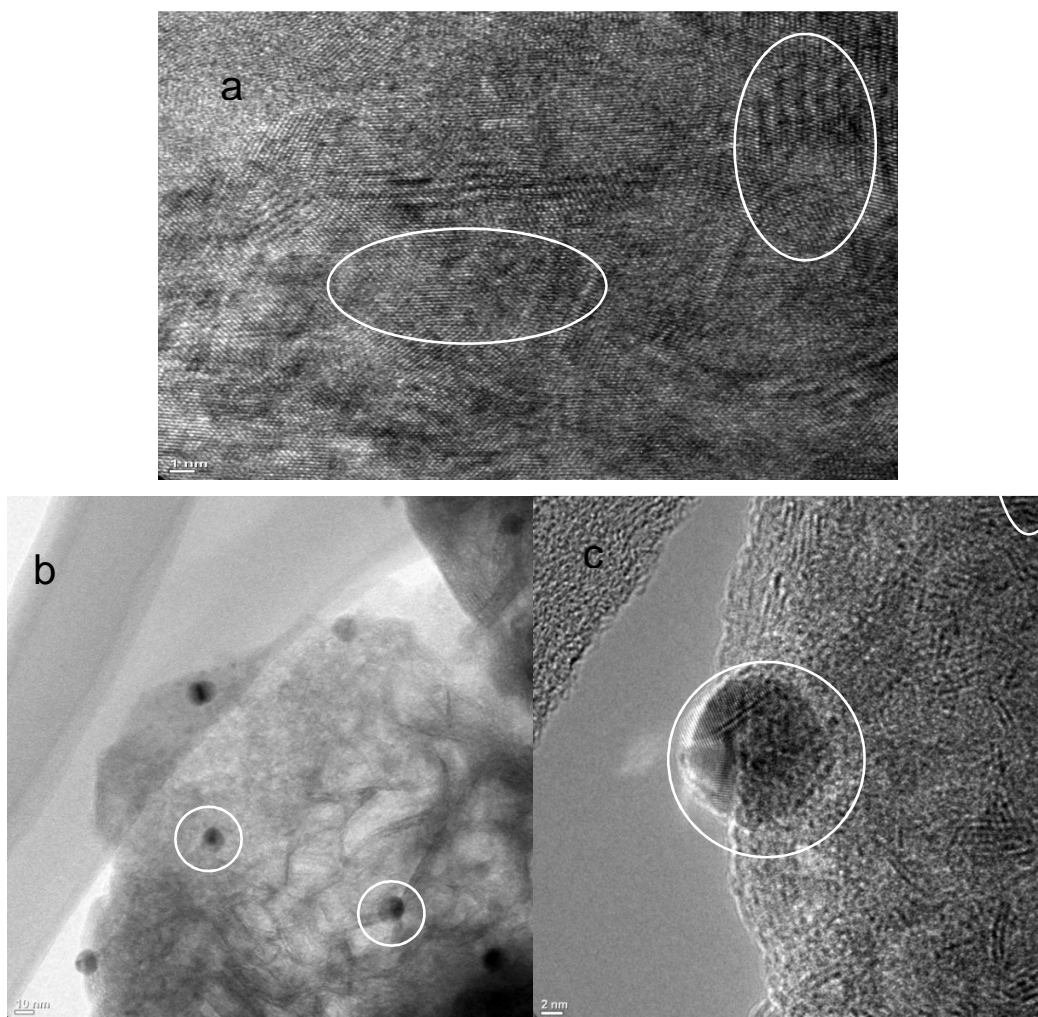


Figura 4.18. Micrografías MET del material NMS5AMP sulfurado.

Durante el proceso de activación aplicado (directo), la sulfuración condujo a la formación de partículas de sulfuro bien definidas. De acuerdo con la magnificación de las imágenes mostradas en la Figura 4.18, la distancia entre los planos cristalinos de las nanopartículas observadas fue del orden de 0.6 nm, lo cual concuerda con el espaciado interplanar {002} de MoS₂ conocido a partir de datos de difracción de rayos-X [141]. En la imagen de la Figura 4.18c se observa que el proceso de activación en un paso produjo abundantes partículas de sulfuro metálico, cuya morfología no completamente lineal generalmente se asocia a la presencia de un considerable número de defectos estructurales, tales como aniones básicos S²⁻ y sitios coordinativamente insaturados (CUS) que tienen la habilidad de extraer H⁺ desde compuestos de azufre mediante reacciones de eliminación E₂ [142, 143].

En la Figura 4.19 se presenta una micrografía del material sulfurado MS5AMP no promovido con níquel, donde se observan estructuras muy elongadas tipo “fleco” y de color negro, crecidas sobre la superficie del soporte y que deben corresponder al sulfuro de molibdeno. Los materiales sulfurados MS5AMP y NMS5AMP fueron preparados del mismo modo y la única diferencia entre ellos es que el primero no contiene níquel.

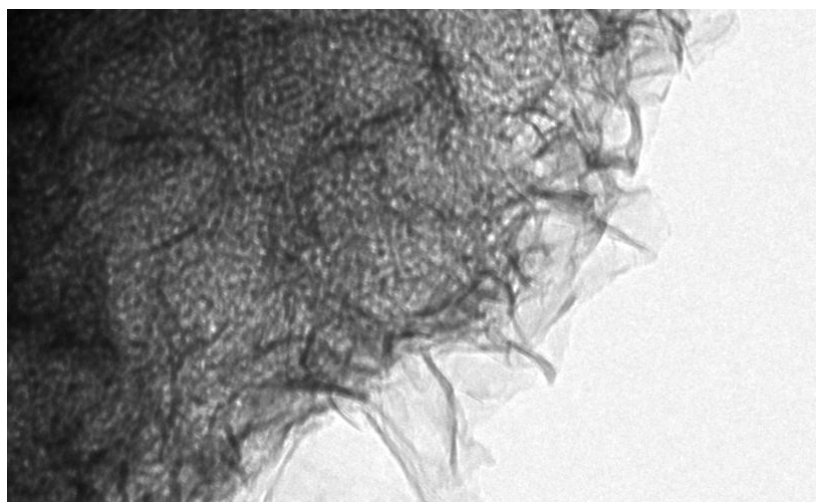


Figura 4.19. Micrografía MET del material impregnado MS5AMP.

La micrografía presentada en la Figura 4.19 resulta ilustrativa, porque se ha reportado que estas largas estructuras unidimensionales de sulfuro de molibdeno poco

dispersas, son mucho menos activas en reacciones HDS que aquellas estructuras laminares mostradas en la Figura 4.18 [144, 145].

La mayoría de los catalizadores para reacciones HDS contienen especies metálicas (principalmente sus óxidos) tales como Mo, W, Co y Ni, las cuales son depositadas sobre la superficie de óxidos sólidos porosos y sulfuradas antes de la reacción de hidrodesulfuración. La estructura de los sitios activos sobre un catalizador de hidrodesulfuración ha sido objeto de discusión por muchos años. En la actualidad, el modelo de estructura más ampliamente aceptado para un catalizador sulfurado (Ni)CoMo- Al_2O_3 , por ejemplo, es el que se presenta en la Figura 4.20 [146]. Dicho modelo considera que las partículas de MoS_2 están presentes sobre la superficie externa del soporte (incluso bloqueando sus poros) en un estado altamente disperso y con las especies Ni(Co) coordinadas al azufre en los bordes de las partículas de MoS_2 , para formar una fase Ni(Co)-Mo-S con alta actividad para la hidrodesulfuración.

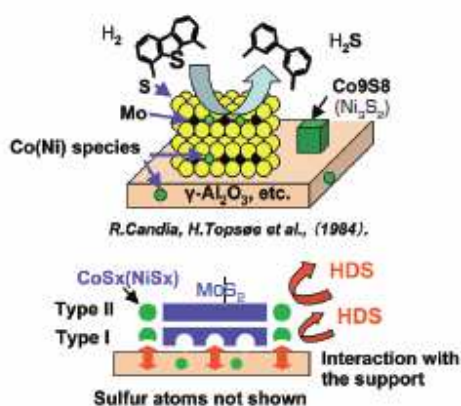


Figura 4.20. Modelo de estructura de la fase activa de un catalizador de hidrodesulfuración basado en sulfuro de molibdeno.

Topsøe *et al.* [146] clasificaron la fase Ni(Co)-Mo-S como de Tipo I si tiene una fuerte interacción con el soporte y de Tipo II si la interacción es menos fuerte, demostrando además que la actividad de hidrodesulfuración de la estructura Tipo II es superior que la de la fase de Tipo I. En consecuencia, a fin de mejorar el rendimiento de

catalizadores HDS, el método de preparación debe generar de manera selectiva estructuras (Ni)Co-Mo-S de Tipo II.

De lo anteriormente expuesto se desprende que la clave para obtener altas dispersiones de los precursores de las fases metálicas, bajos apilamientos de capas, alta cristalización del MoS₂, y alta coordinación de especies Co (Ni) con los sitios borde de las partículas de MoS₂, podría ser las soluciones de impregnación conteniendo las especies metálicas y la secuencia de impregnación. Respecto al soporte, se ha documentado que su acidez promueve reacciones de isomerización que evitan los efectos de impedimento estérico provocados por sustituyentes alquilo presentes en los compuestos de azufre.

Del mismo modo, al igual que los resultados del análisis por difracción de rayos X, los resultados de la caracterización por técnica MET sugieren que el control de las condiciones de síntesis de óxidos sólidos con sistemas de poro meso-ordenados, es crucial para obtener paredes robustas y resistentes a efectos térmicos, mecánicos y químicos. Así también, que los simples tratamientos de impregnación pueden deteriorar la estructura de poros, afectando en menor o mayor grado las propiedades texturales de esta clase de materiales. La solución de estos problemas es muy importante en la síntesis de nuevos catalizadores y soportes catalíticos, con superficies específicas y sistemas de poro desarrollados, ya que se requieren materiales resistentes a las severas condiciones en que se llevan a cabo las reacciones de hidrodesulfuración (altas presiones y temperaturas).

No obstante las expectativas que generaron los resultados reportados por algunos investigadores [56], los resultados presentados en esta sección también sugieren que el procedimiento seguido para la síntesis del óxido simple Al₂O₃ (AMP), así como su ampliación para producir composites como SiO₂-Al₂O₃ y TiO₂-Al₂O₃, con estructuras de poro ordenadas similares a las de sílices meso-estructuradas, realmente requiere de un estricto control de las condiciones de síntesis para lograr un correcto ensamble de las estructuras micelares del surfactante, así como una adecuada polimerización y condensación de las especies alcóxido precursoras de la fase inorgánica, que produzca paredes de poro robustas y resistentes a los esfuerzos térmicos y mecánicos.

4.1.3.3. Caracterización de propiedades ácidas superficiales.

Las actuales restricciones ambientales a productos del petróleo como gasolinas y diesel, limitan el contenido de azufre a niveles de 0.05 % en peso o menos, lo cual implica incrementar hasta cuatro veces la actividad hidrodesulfurante de los catalizadores que se emplean hoy día. A fin de incrementar la actividad de catalizadores HDS a los niveles de las normas establecidas, se han intentado diferentes aproximaciones, entre las cuales una muy importante es la variación del soporte catalítico.

Se han reportado diversos estudios sobre los efectos del soporte en reacciones HDS y reacciones relacionadas, en los que se han utilizado clases diferentes de soportes tales como γ -alúmina, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , carbón, arcillas y otros óxidos mezclados como $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [147]. De estos estudios se ha concluido que el soporte realmente tiene un efecto profundo sobre las propiedades de los catalizadores en reacciones HDS [148]. Algunos de estos soportes inducen actividades extraordinarias en la fase soportada, aunque su aplicación comercial puede ser muy limitada debido usualmente a desventajas ligadas a las propiedades mecánicas del soporte.

Los procesos de hidrotratamiento (HDT), particularmente los procesos de hidrodesulfuración (HDS), requieren de catalizadores con una función de naturaleza metálica para llevar a cabo reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, así como de una función ácida para llevar a cabo reacciones de isomerización y cracking catalítico. Por lo anterior, la propuesta central del presente trabajo consistió en utilizar como soportes de la fase de carácter metálico, una serie de óxidos sólidos binarios meso-ordenados donde el componente mayor fue alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2). De este modo, variando el segundo componente del óxido mixto final, se pretendió variar y controlar las propiedades ácidas de los materiales empleados como soportes catalíticos.

En las Figuras 4.20 y 4.21, se presentan los resultados experimentales del análisis de los dos grupos de materiales estudiados mediante la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada (perfiles DTP); estas mediciones fueron realizadas a los materiales después de ser impregnados con molibdeno y níquel. La acidez y basicidad de un sólido puede ser detectada y evaluada, mediante la técnica de desorción a

temperatura programada (DTP) de moléculas sonda adecuadas. La técnica DTP se basa en la quimisorción de una molécula sonda sobre la superficie de un sólido, que es posteriormente desorbida incrementando la temperatura del sólido. La fase gaseosa desorbida es usualmente monitoreada y cuantificada por medio de un espectrómetro de masas o por un detector de conductividad térmica; las moléculas sonda gaseosas corrientemente usadas son NH_3 para detectar y cuantificar sitios activos ácidos, mientras que se usa CO_2 para detectar y cuantificar sitios activos básicos.

Dado que las superficies de los sólidos generalmente son heterogéneas tanto estructuralmente como energéticamente, las especies de una fase gaseosa puesta en contacto con ella son quimisorbidas con diferentes fuerzas. De este modo, si el sólido es calentado para romper los enlaces de quimisorción que las mantienen sobre su superficie, no todas desorberán a la misma temperatura. De acuerdo con ciertas consideraciones sobre las energías de los enlaces químicos, generalmente se acepta que las sondas que desorben desde temperatura ambiente hasta 300 °C lo hacen desde sitios débiles, si las sondas desorben entre 300 y 600 °C se considera que lo hacen desde sitios de fuerza media, mientras que si desorben a temperaturas mayores a 600 °C entonces los sitios son de fuerza alta.

En la Figura 4.20 se muestran los resultados del análisis DTP- NH_3 realizado a los óxidos mixtos basados en alúmina, con diferente proporción del segundo componente e impregnados previamente con molibdeno y níquel. Se confirmó experimentalmente que todos los materiales sintetizados poseen propiedades ácidas y que la incorporación del segundo componente modifica en mayor o menor grado dichas propiedades, tomando como referencia las del material NMAMP.

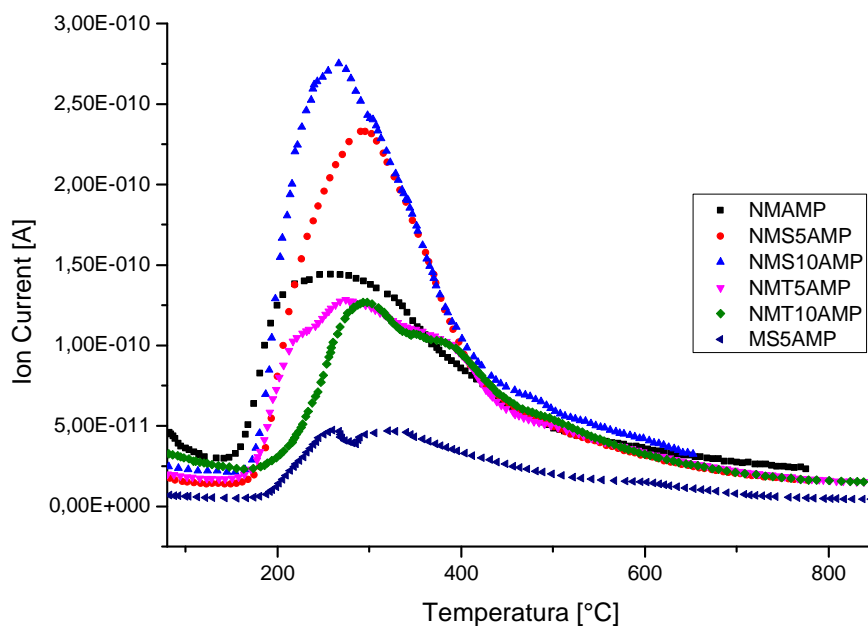


Figura 4.20. Perfiles DTP de amoníaco para óxidos mixtos basados en la alúmina AMP e impregnados con molibdeno y níquel.

Respecto de las propiedades ácidas, los perfiles DTP-NH₃ mostrados en la Figura 4.20 indican que todos los materiales basados en alúmina (AMP) exhiben sitios ácidos de fuerza débil y media, ya que todos desorben amoníaco entre 100 y 600 °C. La diferencia primordial entre dichos materiales son las poblaciones de sitios ácidos (acidez).

En general, los materiales NMS5AMP y NMS10AMP exhiben propiedades ácidas mejoradas respecto del material de referencia NMAMP, mientras que con NMT5AMP, NMT10AMP y MS5AMP sucede lo contrario; cabe resaltar la diferencia inusitada entre MS5AMP y NMS5AMP, ya que aparentemente las propiedades ácidas mejoradas de NMS5AMP fueron definidas por la incorporación del metal promotor (Ni) y no por la composición química del soporte, probablemente debido a fuertes interacciones entre dichos componentes.

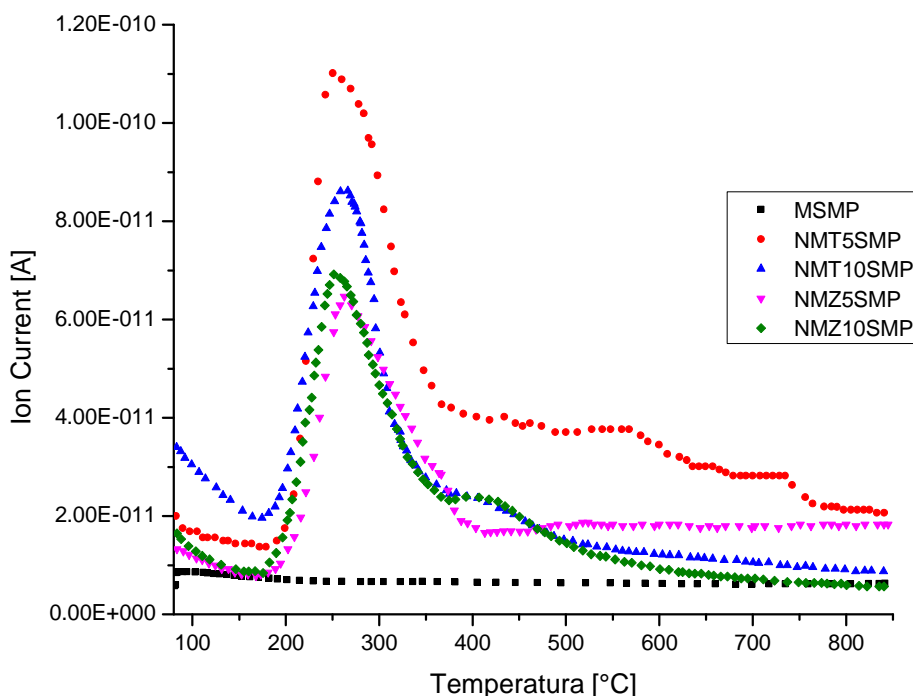


Figura 4.21. Perfiles DTP de amoníaco para óxidos mixtos basados en la sílice SMP e impregnados con molibdeno y níquel.

En la Figura 4.21 se muestran los perfiles DTP-NH₃ registrados experimentalmente para el grupo de materiales basados en la sílice mesoporosa SMP. La ausencia de acidez para el material MSMP es un resultado esperado, el resto de los perfiles prueban que los óxidos mixtos tienen propiedades ácidas mejoradas, si se comparan con el material de referencia SMP.

En general, de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 4.21, los materiales basados en la sílice mesoporosa SMP exhibieron acidez y fuerza ácida bastante similares a las presentadas por los materiales basados en la alúmina mesoporosa AMP. Cabe resaltar que las mejores propiedades ácidas de NMS10AMP, en comparación con las de NMT5SMP, no están determinadas por la magnitud de la carga del segundo componente, sino por la diferencia de valencias entre el silicio y aluminio por un lado, y entre titanio y silicio por el otro. En el caso de NMS10AMP cabe esperar un

mayor exceso de carga negativa superficial, debido a la presencia de silicio tetravalente y aluminio trivalente en la matriz del óxido; las poblaciones de sitios ácidos en los materiales basados en la sílice SMP parecen diferenciarse mejor según su fuerza.

Tabla 4.2. Acidez relativa de los materiales estudiados.

Material	Acidez Relativa (x 10⁻¹⁰)	Material	Acidez Relativa (x 10⁻¹⁰)
NMAMP	1.44	MSMP	0.08
NMS5AMP	2.33	NMT5SMP	1.10
NMS10AMP	2.75	NMT10SMP	0.86
NMT5AMP	1.28	NMZ5SMP	0.64
NMT10AMP	1.26	NMZ10SMP	0.69
MS5AMP	0.47		

Para efecto de comparar cuantitativamente la acidez de los diferentes materiales sintetizados, se compararon los valores de las áreas bajo las curvas de los perfiles DTP correspondientes, obtenidos por integración. Cada punto sobre una curva DTP equivale a la cantidad de moléculas sonda desorbidas a una temperatura dada. Por tanto, el área bajo la curva es proporcional al total de moléculas desorbidas en todo el rango de temperatura, es decir, al número de sitios ácidos presentes en la superficie del sólido analizado (acidez total). En la Tabla 4.2 se presentan estos valores como acidez relativa (por la proporcionalidad), donde NMS10AMP y NMT5SMP aparecen como los sólidos con mayor acidez en cada uno de los grupos de materiales sintetizados.

En general, los materiales basados en la alúmina AMP son los que presentan los mayores valores de acidez. En particular, los óxidos mixtos de silicio y aluminio presentan los mayores valores de acidez, lo cual está relacionado con el hecho de que en su estructura (de sílice-alúmina) están presentes átomos de aluminio y de silicio con diferentes estados de oxidación y diferentes estados de coordinación, que generan sitios deficientes en electrones que actúan como sitios ácidos. La incorporación de átomos de

titanio en una matriz de alúmina debía producir el mismo efecto que la incorporación de átomos de silicio, ya que ambos tienen la misma capacidad de tetra-coordinarse. Sin embargo, la menor electronegatividad del titanio (1.54) debe producir menor perturbación en la distribución de la carga electrónica en la matriz de la alúmina, que el silicio con una electronegatividad mayor (1.9); aluminio y oxígeno tienen electronegatividades de 1.6 y 3.5, respectivamente, en la escala de Pauli.

4.2. Caracterización química: Pruebas catalíticas.

Los catalizadores comerciales actualmente utilizados para promover reacciones HDS, se fabrican a base de γ -alúmina obtenida por métodos convencionales. Como se describió en la parte experimental, para este trabajo se sintetizaron dos series de materiales por método no convencional hidrotérmico con agente moldeante. Una de óxidos mixtos homogéneos con componente mayor de alúmina mesoporosa (AMP) dopada con cargas diferentes de titanio o de silicio, así como una de óxidos mixtos con componente mayor de sílice mesoporosa (SMP) dopada con cargas diferentes de titanio y zirconio. En ambos casos, el propósito de la síntesis fue la de obtener sólidos con diferentes características de acidez superficial y utilizarlos como matrices de soporte para las fases activas en reacciones HDS, a fin de explorar el posible efecto de la naturaleza del soporte en la actividad y selectividad de catalizadores HDS.

Los óxidos mixtos sintetizados fueron impregnados con soluciones acuosas de sales de molibdeno y níquel, y después de una etapa de secado fueron sometidos a un pretratamiento de reducción-sulfuración, para generar los sulfuros de molibdeno y níquel que son las fases activas en reacciones HDS. Finalmente, para su prueba catalítica, se arrastró vapor de tiofeno desde un saturador a 10°C mediante una corriente de hidrógeno con velocidad de flujo de 30 mL/min, la cual se hizo pasar por un micro-reactor de flujo continuo con lecho poroso fijo donde se colocaron 0.05 g del material a probar; la temperatura en la zona de reacción se fijó en 300°C. El tren catalítico se acopló en línea a un cromatógrafo de gases dotado con válvula de muestreo automática (con "loop" de 0.5 mL), por medio de la cual periódicamente se retiraron alícuotas de la mezcla de reacción a la salida del micro-reactor para su análisis cromatográfico.

En la Figura 4.22 se presentan los porcentajes de tiofeno residual detectados a la salida del micro-reactor, como una función del tiempo de reacción, durante la prueba catalítica de los materiales fabricados con componente principal de óxido de aluminio denominado AMP (alúmina mesoporosa). Tomando en cuenta que el análisis cromatográfico del tiofeno utilizado mostró una pureza de prácticamente 100 %, los resultados mostrados en la Figura 4.22 pusieron en evidencia que todos estos materiales exhibieron mayor o menor actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, ya que en todos los casos se detectó una cantidad de tiofeno que fue convertida.

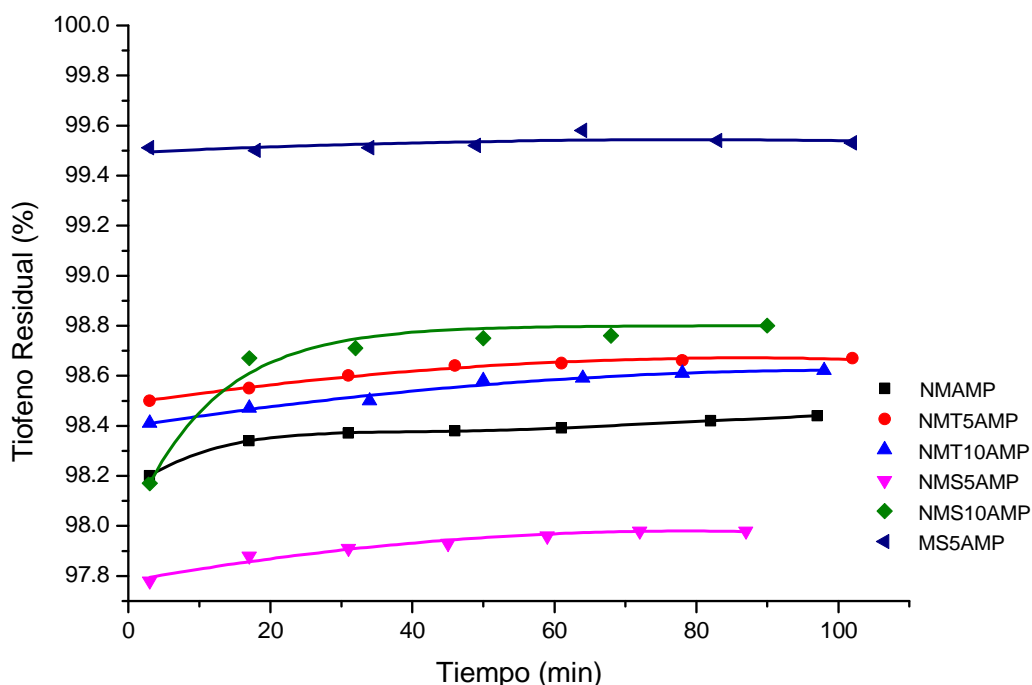


Figura 4.22. Curvas cinéticas de tiofeno en la reacción HDS a 300°C, sobre catalizadores basados en alúmina mesoporosa AMP.

Del mismo modo, en la Figura 4.23 se presentan los porcentajes de tiofeno residual detectados como función del tiempo de reacción a la salida del micro-reactor, durante la prueba catalítica de los materiales preparados a base de óxidos mixtos con componente principal de óxido de silicio SMP (sílice mesoporosa). Para este conjunto de materiales, los resultados de la prueba catalítica también indicaron que fueron activos en la reacción HDS de tiofeno.

A manera de referencia, para estas pruebas catalíticas se fabricó el catalizador denominado NMAMP como análogo de los catalizadores comerciales usados en reacciones HDS.

4.2.1. Análisis de la actividad catalítica: Conversión de tiofeno.

Si bien todos los materiales probados exhibieron actividad en la hidrodesulfuración de tiofeno en las condiciones de reacción seleccionadas, los resultados mostrados en las Figuras 4.22 y 4.23 también ponen en evidencia que dichos materiales sufrieron diferentes grados de desactivación desde el inicio de la reacción, pero que su actividad eventualmente tendió a estabilizarse bajo dichas condiciones de trabajo al alcanzarse el estado estacionario de la reacción.

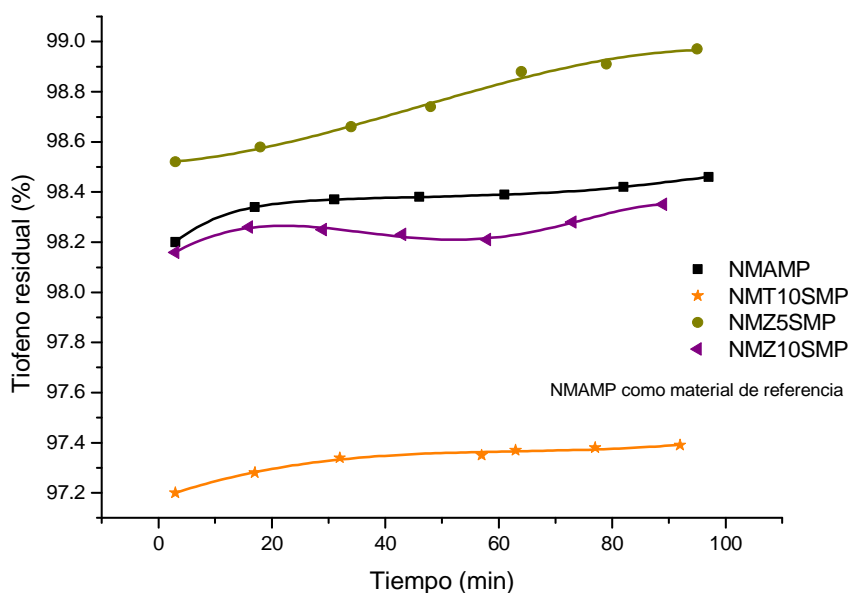


Figura 4.23. Curvas cinéticas de tiofeno en la reacción HDS a 300°C, sobre catalizadores basados en sílice mesoporosa SMP.

Los resultados obtenidos al probar los materiales sintetizados como catalizadores de la reacción HDS de tiofeno, se presentan en una forma alternativa en las Figuras 4.24 y 4.25. En estos gráficos se muestra la conversión del reactivo (C_R) como una función del tiempo, expresada como porcentaje de la cantidad alimentada que fue convertida a

producto(s) en las condiciones de reacción. Estos valores de conversión fueron calculados de acuerdo con la expresión:

$$C_R(\%) = \frac{\text{moles de reactivo a la entrada} - \text{moles de reactivo a la salida}}{\text{moles de reactivo a la entrada}}$$

o, dada la proporcionalidad, de manera equivalente mediante la relación:

$$C_R(\%) = \frac{\% \text{ de reactivo en el blanco} - \% \text{ de reactivo a un tiempo de reacción}}{\% \text{ de reactivo en el blanco}}$$

En el caso de los catalizadores basados en la alúmina AMP, los gráficos en la Figura 4.24 indican que dependiendo de la composición química del sólido probado la cantidad de tiofeno convertido disminuyó inicialmente en mayor o menor grado, pero que eventualmente tendió a un valor constante como resultado de una aparente estabilización de la actividad catalítica de dichos materiales, bajo las condiciones de reacción seleccionadas.

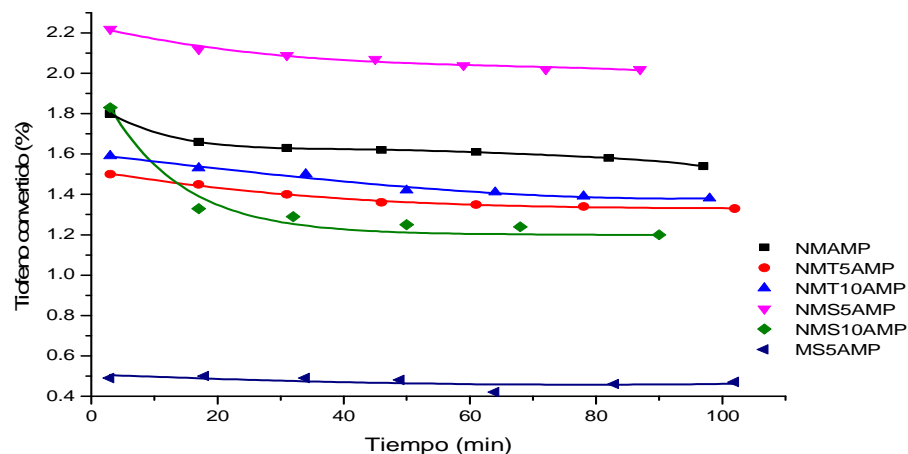


Figura 4.24. Conversión de tiofeno en la reacción HDS a 300°C y 1 atm, sobre catalizadores basados en alúmina mesoporosa AMP.

De manera similar, los gráficos de la Figura 4.25 muestran la variación en el tiempo de la conversión de tiofeno (C_R) en la reacción HDS llevada a cabo en presencia

de los catalizadores basados en la sílice SMP, bajo las mismas condiciones de reacción en que fueron probados los catalizadores derivados de la alúmina AMP.

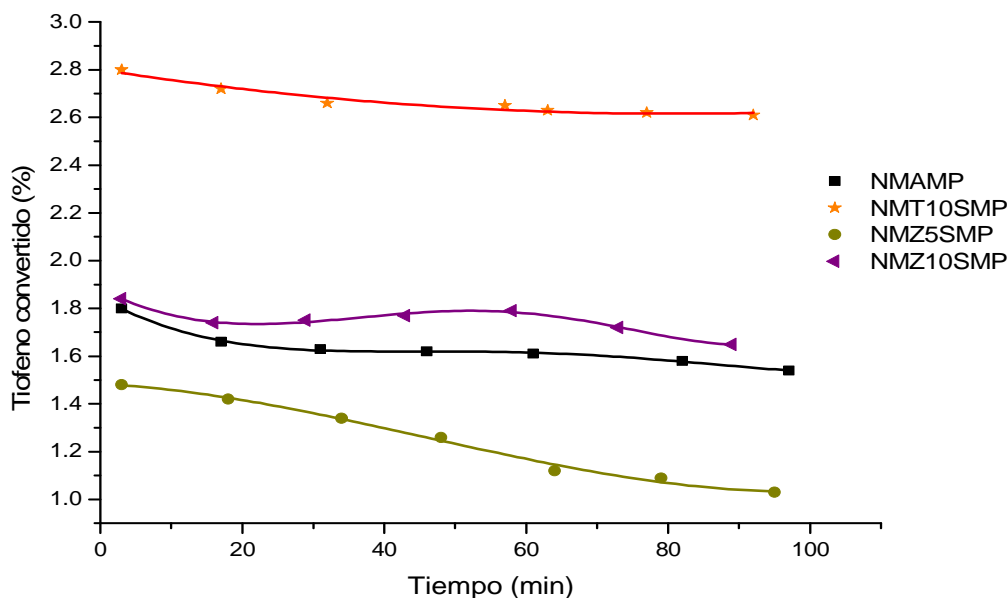


Figura 4.25. Conversión de tiofeno en la reacción HDS a 300°C y 1 atm, sobre catalizadores basados en sílice mesoporosa SMP.

De manera similar al caso de los catalizadores de la familia AMP, los óxidos mixtos homogéneos que tienen como componente mayor a la sílice mesoporosa SMP también exhibieron una disminución de su actividad catalítica y su aparente tendencia a estabilizarse a tiempos largos de operación, aunque de manera menos clara que en el caso de la familia AMP.

Puesto que la única fase catalítica probada en la reacción HDS de tiofeno fueron sulfuros de molibdeno y níquel, el análisis de los resultados experimentales presentados en los gráficos de las Figuras 4.22- 4.25 permite concluir que la naturaleza química de los óxidos sólidos (simples o mixtos) utilizados como soportes de dichos sulfuros, efectivamente ejerce una influencia sobre la actividad de los catalizadores en dicha reacción. Así mismo, la naturaleza del soporte catalítico también parece influir en el proceso de desactivación que se observa al inicio de la reacción, así como en su resistencia a la posible causa que provoca dicho proceso de desactivación.

4.2.2. Velocidad de conversión del reactivo: Constante de desactivación.

La reacción HDS de tiofeno elegida como reacción de prueba para evaluar la posible actividad hidrodesulfurante de los materiales sintetizados. La reacción se llevó a cabo en un micro-reactor de flujo continuo con lecho fijo de vidrio poroso trabajando en condiciones diferenciales (bajos grados de conversión). Tomando en cuenta el tipo de reactor utilizado y las condiciones de reacción seleccionadas (300 °C y 1 atm de presión), la velocidad de reacción como una medida de la actividad específica de cada sistema catalítico fue calculada mediante la siguiente ecuación de velocidad:

$$V = \left(\frac{F}{22400} \right) \left(\frac{P_v}{760} \right) \left(\frac{1000}{m} \right) \left(\frac{373}{T} \right) \left(\frac{\%C_T}{100} \right) ,$$

donde: F es el flujo de hidrógeno que pasa por el saturador (mL/s); P_v es la presión de vapor del tiofeno en el saturador (Torr); m es la masa de catalizador (mg); T es la temperatura ambiente (K); $\%C_T$ es la conversión total de tiofeno; y V es la velocidad de reacción (mol / g_{cat} s).

En la Figura 4.26 se presenta la velocidad de conversión de tiofeno como una función del tiempo, empleando los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos con componente mayor de alúmina mesoporosa AMP. Como cabía esperar de los resultados presentados en los gráficos anteriores, la velocidad de la reacción HDS de tiofeno sobre las dos familias de catalizadores presentada como función del tiempo de reacción, también refleja la disminución de su actividad catalítica y la tendencia hacia un valor más o menos constante de la misma a periodos largos de reacción. Así también, que la velocidad de la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno no solo está determinada por la naturaleza del catalizador (sulfuros de molibdeno y níquel), sino particularmente por la composición química de cada uno de los óxidos sólidos empleados como soportes catalíticos.

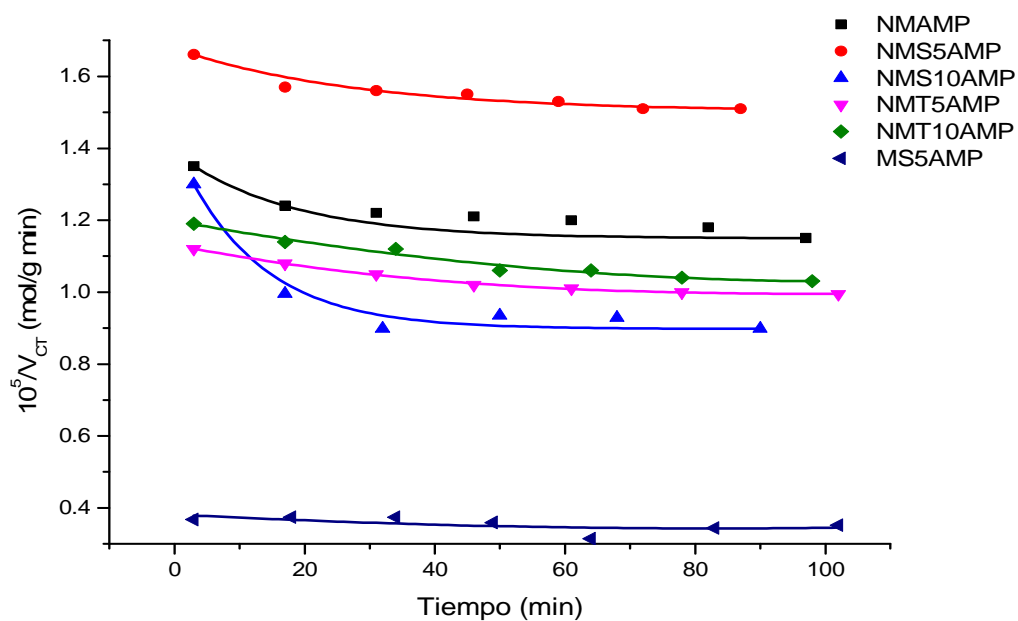


Figura 4.26. Velocidad de conversión de tiofeno en la reacción HDS a 300°C y 1 atm, sobre catalizadores basados en alúmina mesoporosa AMP.

En la Tabla 4.3 se presentan los valores de velocidad de la reacción HDS del tiofeno, a un tiempo al que prácticamente todos los catalizadores mostraron una actividad constante ($\cong 80$ min), según se desprende de los resultados presentados en la Figura 4.26.

Tabla 4.3. Actividad HDS de los catalizadores basados en alúmina AMP, en condiciones de régimen estacionario.

Catalizador	$10^7/V_{CT}$ (mol/g min)
NMAMP	3.0
NMS5AMP	3.9
NMS10AMP	2.28
NMT5AMP	2.55
NMT10AMP	2.65
MS5AMP	0.88

Luego entonces, en este régimen de trabajo los catalizadores exhibieron el siguiente orden de actividad:



Esto es, la fase activa de sulfuros de molibdeno y níquel soportados en óxido mixto de silicio y aluminio con carga nominal de 5 % de óxido de silicio (NMS5AMP), exhibió una actividad HDS casi 23 % mayor que los sulfuros soportados en la alúmina AMP y más de 32 % mayor que para aquéllos soportados en los óxidos mixtos T5AMP, T10AMP y S10AMP; NMAMP fue considerado como catalizador de referencia por su semejanza con los catalizadores comerciales empleados en procesos HDS.

Entre los catalizadores de la familia AMP, el comportamiento más ilustrativo lo exhibió el sistema MS5AMP que consiste únicamente de sulfuro de molibdeno soportado en óxido mixto de silicio y aluminio (con carga nominal de 5% de óxido de silicio). A cualquier tiempo de reacción, fue el catalizador que exhibió siempre la menor actividad, casi 80 % menor que el resto de los catalizadores evaluados de este grupo. El resultado obtenido con el sistema catalítico MS5AMP, pone de relieve muy claramente el carácter promotor del níquel sobre las propiedades catalíticas del sulfuro de molibdeno, como es conocido ya hace tiempo [149-152].

Sin embargo, el efecto promotor del Ni no parece ser el único factor que determina los valores de actividad medidos experimentalmente. Al analizar los resultados mostrados en la Figura 4.25 y en la Tabla 4.3, parece claro que la diferencia de actividad entre los catalizadores NMAMP y MS5AMP está determinada por la combinación de sulfuros de molibdeno y níquel, pero al comparar la actividad del catalizador NMAMP contra la de los catalizadores NMS5AMP y NMS10AMP, también resulta evidente que la diferencia de actividades debe ser resultado de la diferente composición química de los soportes catalíticos empleados, ya que la composición de la fase metálica activa fue la misma para todos los catalizadores sintetizados (excepto para MS5AMP).

De igual modo, se calculó la velocidad de conversión de tiofeno sobre catalizadores soportados en óxidos mixtos con componente mayor de sílice mesoporosa

SMP. Los resultados se presentan en la Figura 4.27, observándose que el sistema catalítico NMT10SMP es de hecho el más activo de todos los catalizadores sintetizados y probados, lo cual refuerza la idea de que la naturaleza química del soporte (T10SMP comparado con AMP) realmente influye en la capacidad hidrodesulfurante de los catalizadores HDS estudiados. Si la actividad de los sistemas catalíticos NMZ5SMP y NMZ10SMP realmente se estabiliza a periodos largos de operación, también parecen mostrar una actividad mejorada respecto a aquella exhibida por el sistema MS5AMP y, particularmente, el catalizador NMZ10SMP exhibió una actividad mejorada respecto a la de los catalizadores NMT5AMP y NMT10AMP.

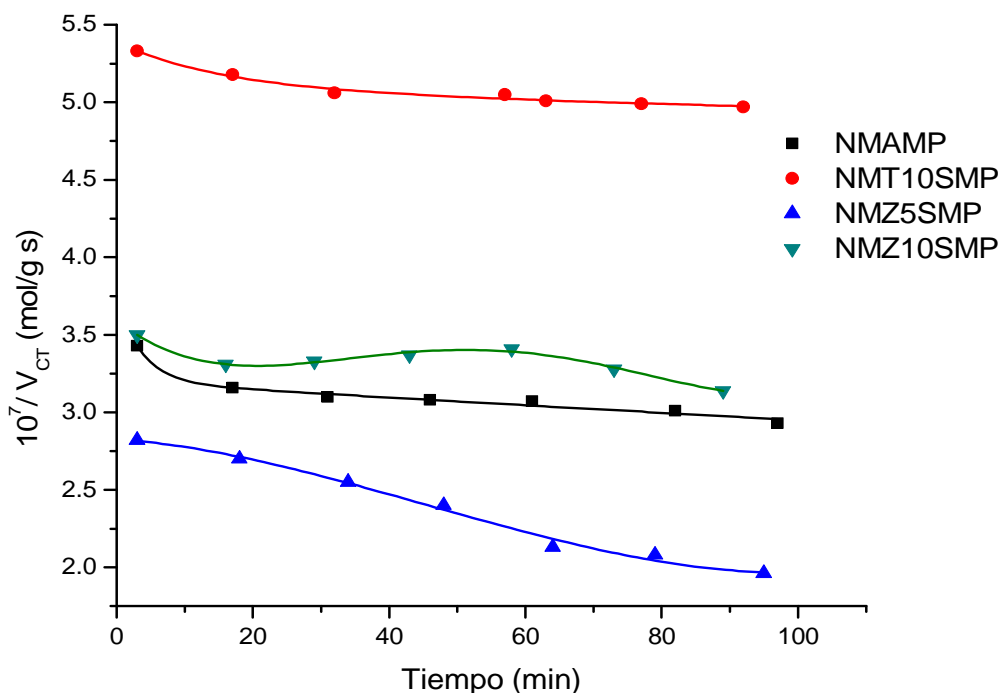


Figura 4.27. Velocidad de conversión de tiofeno en la reacción HDS a 300°C y 1 atm, sobre catalizadores basados en sílice mesoporosa SMP.

En la Tabla 4.4 se muestran los valores de la velocidad de reacción a un tiempo de 90 min, asumiendo que la actividad de estos catalizadores prácticamente se estabilizó al alcanzar condición de estado estacionario.

Tabla 4.4. Actividad HDS de los catalizadores basados en sílice SMP, en condiciones de régimen estacionario.

Catalizador	$10^7/V_{CT}$ (mol/g min)
NMAMP	3.0
NMT10SMP	5.0
NMZ5SMP	2.0
NMZ10SMP	3.1

De acuerdo con los valores de velocidad comprendidos entre 80 y 90 min de reacción, los resultados mostrados en las Figuras 4.25 y 4.26 indican que entre los nueve catalizadores evaluados, los sistemas catalíticos más activos fueron:

$$NMT10SMP > NMS5AMP > NMZ10SMP \cong NMAMP.$$

Al igual que los valores de la velocidad de reacción reportados en las Tablas 4.3 y 4.4, los valores de la constante de velocidad de la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (K_{HDS}), calculados a partir de las conversiones de tiofeno a tiempos en que se asume actividad constante de los catalizadores, confirman definitivamente la conclusión anterior en el sentido de que la naturaleza del soporte también influye sobre la actividad de las fases catalíticas soportadas. Los valores de la constante de velocidad de la reacción de hidrodesulfuración (K_{HDS}) para todos los catalizadores de las clases AMP y SMP, se reportan en la Figura 4.28.

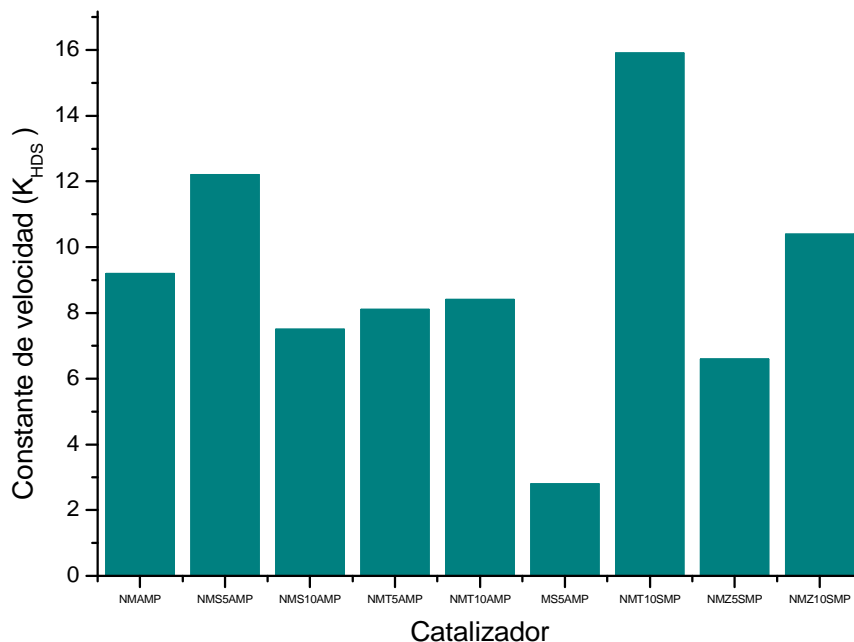


Figura 4.28. Valores de la constante de velocidad para la conversión de tiofeno en fase gaseosa sobre todos los catalizadores estudiados.

Los valores de la constante cinética K_{HDS} , para la reacción llevada a cabo en un microreactor de flujo operando en condiciones de baja conversión, se calcularon mediante la siguiente expresión:

$$K_{HDS} = \frac{F}{W} \left[\ln \left(\frac{1}{1-X} \right) \right] ,$$

donde F es la velocidad de flujo del reactivo, W es la masa del catalizador y X es la conversión del reactivo.

Los resultados mostrados en la Figura 4.28 confirman que entre todos los catalizadores níquel-molibdeno, el catalizador níquel-molibdeno soportado en el óxido mixto T10SMP fue el que exhibió la mayor actividad, seguido por los sistemas catalíticos NMS5AMP y NMZ10SMP. La comparación entre las constantes cinéticas K_{HDS} de los

catalizadores MS5AMP y NMS5AMP, confirma que la presencia de níquel produce una mejora en la actividad HDS del molibdeno (Mo) y que por lo tanto actúa como un promotor catalítico.

Por otra parte, al analizar los resultados experimentales presentados en los gráficos de las Figuras 4.22-27, puede observarse que todos los catalizadores exhiben cierto grado de desactivación durante los primeros tiempos de la reacción. Considerando la reacción de prueba y las condiciones en que fue realizada, la causa más probable de la desactivación de los catalizadores debe ser el bloqueo de sitios activos superficiales por la formación de residuos carbonosos. Para un reactor diferencial operando a baja conversión, la constante del proceso de desactivación (K_d) que sufren todos los catalizadores puede ser calculada mediante la siguiente ecuación [153]:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_o} + \frac{K_d}{C_o} t \quad .$$

En las Figuras 4.29 y 4.30 se muestran las rectas generadas al graficar la ecuación cinética que describe el proceso de desactivación en un reactor como el utilizado, donde se muestra la dependencia lineal del inverso de la conversión de tiofeno ($1/C_T$) respecto del tiempo de reacción (t). A partir de las pendientes y ordenadas al origen de las rectas generadas, se puede calcular la conversión a tiempo cero y la magnitud de la constante de desactivación K_d para cada catalizador.

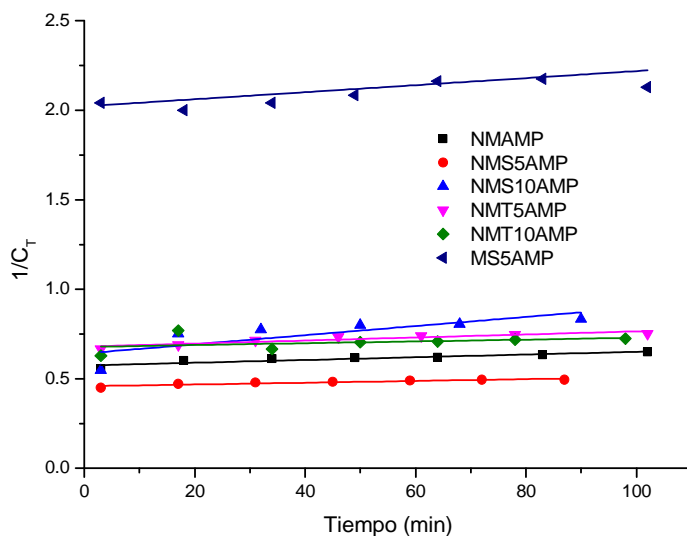


Figura 4.29. Rectas de desactivación en la reacción HDS de tiofeno, sobre catalizadores basados en alúmina mesoporosa AMP.

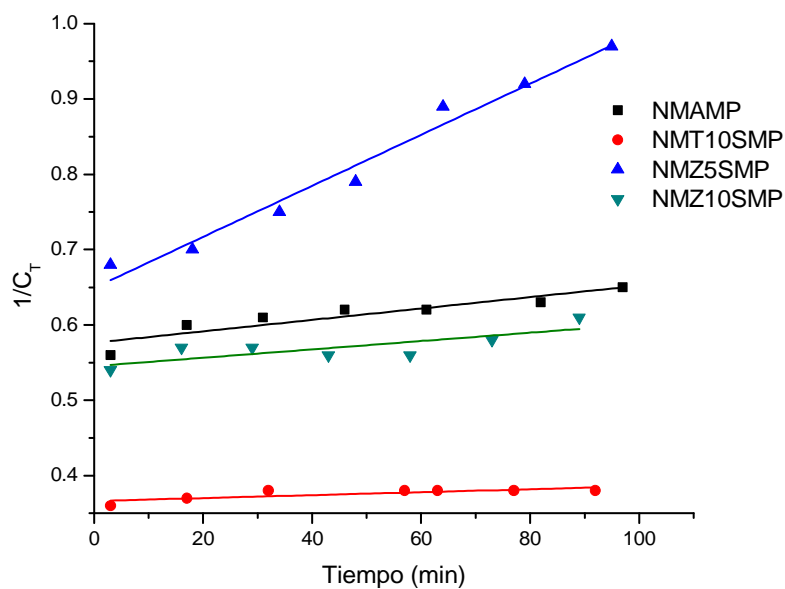


Figura 4.30. Rectas de desactivación en la reacción HDS de tiofeno, sobre catalizadores basados en sílice mesoporosa SMP.

Puede observarse que los valores de la conversión a tiempo cero, son cercanos a los valores de la conversión de tiofeno medidos experimentalmente a 3 min de iniciada la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

Tabla 4.5. Constantes de desactivación y conversiones a tiempo cero, para catalizadores HDS de las familias AMP y SMP.

Catalizador	$10^3 / K_d$	C_o
NMAMP	1.33	1.7413
NMS5AMP	1.08	2.1823
NMS10AMP	3.98	1.5592
NMT5AMP	1.25	1.4712
NMT10AMP	0.75	1.4744
MS5AMP	0.97	0.4946
NMT10SMP	0.53	1.72
NMZ5SMP	4.59	1.53
NMZ10SMP	1.01	1.82

En la Tabla 4.5 se presentan los valores calculados de las constantes de desactivación para los catalizadores de las clases AMP y SMP, así como las conversiones iniciales de tiofeno correspondientes a cada una de sus pruebas catalíticas.

Alternativamente, en el gráfico de la Figura 4.31 se comparan las magnitudes de las constantes de desactivación para todos los catalizadores evaluados, observando que el catalizador más activo NMT10SMP es también el que menos se desactiva y que aunque NMZ10SMP es el tercer catalizador más activo, es también el que sufre mayor desactivación. A partir de estos resultados, nuevamente cabe hacer mención que la composición de la fase catalíticamente activa (sulfuros de níquel y molibdeno) es nominalmente la misma para todos los catalizadores sintetizados y evaluados, y que la diferencia entre ellos es el tipo y composición de la fase que se utilizó como soporte catalítico.

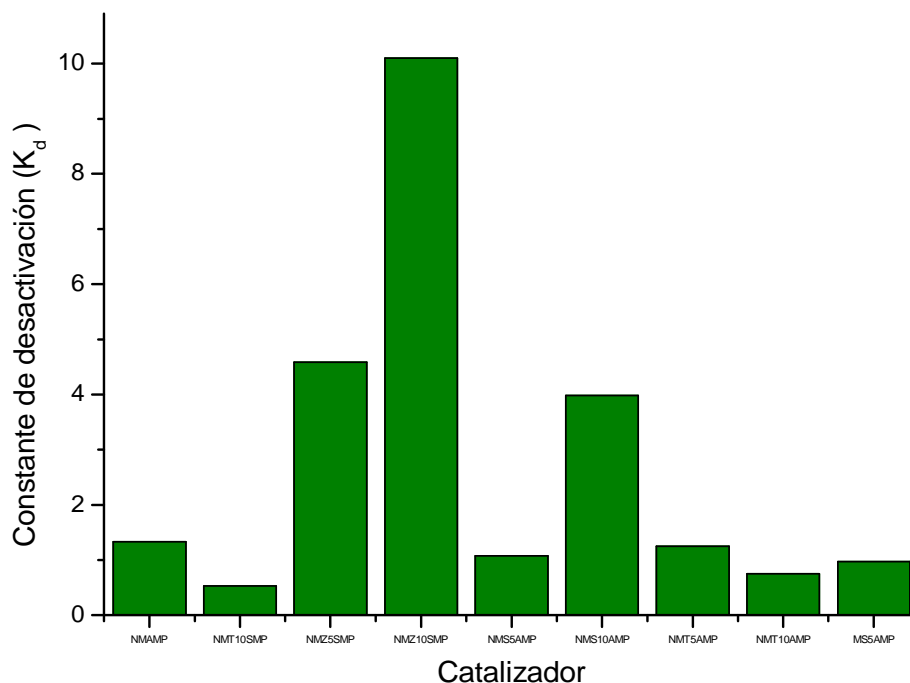


Figura 4.31. Constante de desactivación de catalizadores SMP y AMP, en la reacción HDS de tiofeno a 300 °C y presión atmosférica.

En general, los resultados presentados en la Figura 4.31 muestran que todos los catalizadores evaluados sufren en mayor o menor grado pérdida de su actividad, hasta que la reacción alcanza condición de estado estacionario y la actividad de los catalizadores ya no cambia. Bajo las mismas condiciones de reacción, durante la hidrodesulfuración de tiofeno los catalizadores se desactivan inicialmente a diferentes velocidades en el siguiente orden:

$$\begin{aligned} \text{NMZ10SMP} &> \text{NMZ5SMP} > \text{NMS10AMP} \gg \text{NMAMP} > \text{NMT5AMP} \\ &\cong \text{NMS5AMP} \cong \text{MS5AMP} > \text{NMT10SMP}. \end{aligned}$$

Estos resultados son congruentes con el comportamiento de la velocidad de la reacción en el periodo de tiempo monitoreado, que se muestra en las Figuras 4.27 y 4.28. Esto es, el análisis del comportamiento de la actividad catalítica y de los fenómenos de desactivación observados para cada uno de los catalizadores valorados, claramente pone

de manifiesto el papel determinante que juega el níquel como promotor catalítico (Ni), así como la influencia del soporte catalítico en la activación y desactivación de los catalizadores de níquel-molibdeno.

En la Figura 4.32 se comparan los valores de las constantes de velocidad de reacción K_{HDS} y las constantes de desactivación K_d , para todos los catalizadores sintetizados y evaluados. De esta comparación se puede concluir que:

1. La presencia de níquel en el sistema NMS5AMP hace que el molibdeno sea más activo en el sistema catalítico MS5AMP.
2. Para una misma carga nominal de titanio (10%), el sistema NMT10SMP resulta ser casi el doble de activo que el sistema NMT10AMP.
3. Los catalizadores Ni-Mo soportados en óxidos mixtos Ti-Si parecen ser marcadamente más resistentes a la desactivación que los soportados sobre óxidos mixtos Zr-Si, incluso que los soportados sobre γ -alúmina que es el soporte comercial más empleado para catalizadores HDS.
4. Mientras el sistema NMS5AMP es un poco más resistente a la desactivación que el sistema NMAMP, un incremento en la carga de silicio en el óxido mixto S10AMP hace al catalizador NMS10AMP más propenso a la desactivación.
5. Como NMS5AMP es bastante más activo que NMS10AMP, la relación Al/Si en el soporte catalítico parece influir en el grado de dispersión de la fase catalíticamente activa (los sulfuros de Ni y Mo).
6. Aunque NMT5AMP y NMT10AMP son ligeramente menos activos que NMAMP, NMT10AMP parece bastante más resistente a la desactivación que NMAMP.
7. La actividad mejorada del sistema NMS5AMP respecto a NMAMP, hace pensar que el incremento en la actividad del primero puede ser resultado de una mejor dispersión de la fase activa y/o de la generación de sitios ácidos que también pueden estar involucrados en la conversión o descomposición de tiofeno.

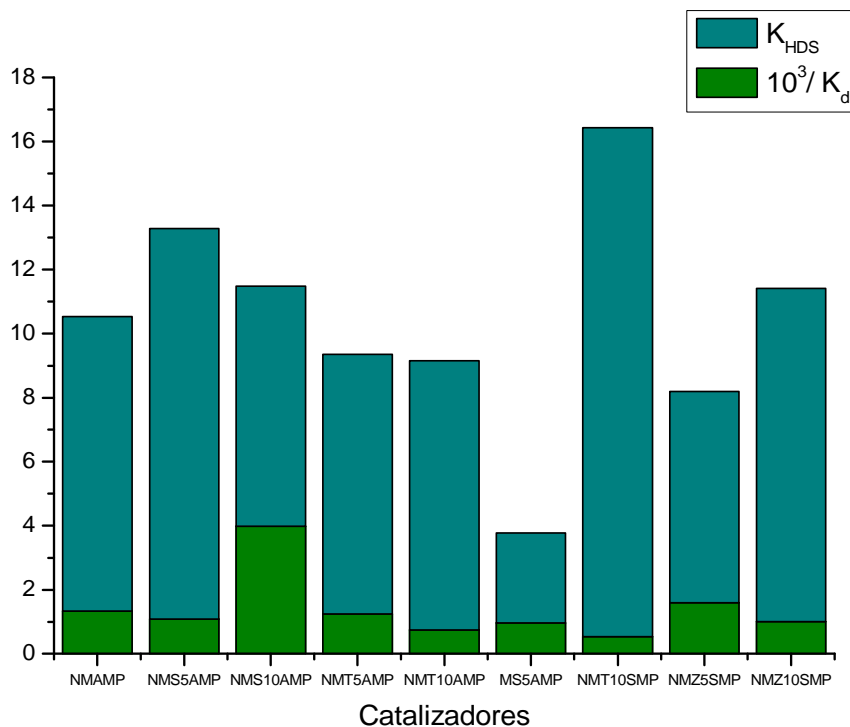


Figura 4.32. Comparación de las constantes de velocidad y de desactivación, para todos los catalizadores SMP y AMP en la reacción HDS de tiofeno a 300 °C y presión atmosférica.

De otro modo, como consecuencia del análisis comparativo realizado a los resultados presentados en la Figura 4.32, y a la luz de ciertos hechos conocidos sobre la estructura y propiedades de catalizadores HDS basados en molibdeno, se puede inferir que en el caso de los catalizadores más activos (NMT10SMP, NMS5AMP, NMS10AMP y NMZ10SMP), la naturaleza y composición del soporte pudo influir positivamente sobre la actividad en varios sentidos:

- 1) La presencia de SiO_2 debe facilitar la reducción de los precursores de las fases metálicas de molibdeno (Mo(VI)O_3) y níquel (NiO), así como la formación de los correspondientes sulfuros que son las fases catalíticamente activas.
- 2) Las especies laminares de sulfuro de molibdeno deben encontrarse muy dispersas sobre su superficie, particularmente en el caso de NMT10SMP (el caso contrario fue MS5AMP).

- 3) El tamaño de las estructuras laminares de MoS₂ y su número de apilado deben ser relativamente pequeños (para NMS5AMP se estimaron menores de 7 nm y 4, respectivamente), mientras que las fracciones de átomos de Mo en los bordes y esquinas de las estructuras de las partículas de sulfuro deben incrementarse.
- 4) La interacción metal-soporte debe ser más débil que en el caso de los menos activos.
- 5) El número de átomos de níquel coordinados a las partículas de MoS₂ para formar especies Ni-Mo-S debe aumentar.

Todas estas consideraciones son congruentes con el comportamiento de la actividad de los sólidos estudiados en la hidrodesulfuración de tiofeno y con los principios básicos de la catálisis heterogénea; así también, las observaciones realizadas y las consideraciones sobre el rendimiento de los catalizadores estudiados, son coincidentes con lo reportado por otros autores sobre sistemas catalíticos similares [140, 146].

En cuanto a los catalizadores menos activos o más fácilmente desactivados, es claro que la baja actividad del sistema MS5AMP comparada con la de NMS5AMP, no es determinada por la naturaleza del soporte, sino por la ausencia del promotor (Ni) necesario para modificar las propiedades electrónicas de Mo y por tanto su reactividad. Por otro lado, la mayor desactivación observada para el sistema NMS10AMP, no fue resultado del envenenamiento del catalizador por H₂S producido en la reacción, sino al bloqueo de sus sitios activos con coque producido por un cracking más intenso debido a las propiedades más ácidas del soporte.

Es bien conocido que la hidrodesulfuración (HDS) de compuestos conteniendo azufre, procede mediante dos tipos de procesos: hidrogenación de los anillos aromáticos (HYD) y el hidrocracking (HC) de los enlaces S-C. Los sulfuros de metales de transición soportados en alúmina tienen una alta actividad HYD pero una relativamente pobre actividad HC en procesos de hidrotratamiento. En contraste, las zeolitas tienen alta actividad HC, pero su actividad catalítica es fácilmente desactivada en condiciones de hidrotratamiento y limitada por el pequeño tamaño de sus poros frente al de los compuestos voluminosos conteniendo azufre o nitrógeno [154, 155]. Por tanto, cabe pensar que los catalizadores HDS de nueva generación deben poseer las propiedades de los dos ejemplos extremos antes señalados, esto es, altas actividades HYD y HC, así

como favorecer el acceso fácil de las moléculas azufradas voluminosas hasta los sitios activos.

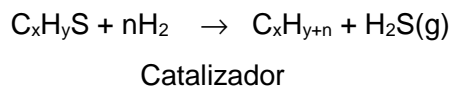
De acuerdo con lo anterior, la idea que se desarrolló en este trabajo fue utilizar óxidos mixtos basados en sílice SBA-15 y en gama alúmina como materiales de soporte para catalizadores HDS. Con la incorporación *in situ* de ciertos hetero-átomos en las matrices de la sílice y la alúmina, se buscó generar propiedades que hicieran sinergia con aquellas de las fases catalíticamente activas en reacciones de hidrodesulfuración. De acuerdo con los resultados presentados hasta este punto, no es aventurado afirmar que el objetivo fue conseguido. Los catalizadores HDS producidos exhibieron propiedades de actividad y selectividad, que evidentemente fueron fuertemente influenciadas por las propiedades químicas, estructurales y texturales de los soportes. Algunos de estos catalizadores pueden ser buen punto de partida para afinar sistemas catalíticos eficientes en el hidrotratamiento profundo de compuestos de azufre o nitrógeno, para su aplicación en la refinación de combustibles fósiles.

4.2.3. Selectividad observada en la conversión de tiofeno.

La refinación del petróleo involucra el hidrotratamiento catalítico (HDT), durante el cual un corte obtenido de la destilación del crudo se pone en contacto con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 50-200 bar y temperaturas entre 300 y 700 °C), a fin de prepararla para los procesos de reformación posteriores y mejorar su calidad.

El hidrotratamiento no es una reacción simple, es un conjunto de reacciones que realizan principalmente la hidrogenación de compuestos insaturados y la hidrogenólisis de enlaces carbono-heteroátomo (azufre, nitrógeno, oxígeno, metales o metaloides). Este conjunto complejo de reacciones comprende procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos olefínicos (HID) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK).

La hidrodesulfuración es el proceso catalítico de remoción de azufre contenido en varios compuestos orgánicos presentes en los distintos cortes de petróleo y es descrito por la siguiente reacción general [156]:



En este proceso, el compuesto orgánico reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador y se elimina el azufre en forma de H_2S .

Es conocido que en las reacciones de hidrodesulfuración la intervención del catalizador involucra una transferencia de electrones entre el organosulfuro y un metal de transición como Mo o W, y que entre más expuesto esté dicho metal más activo será el catalizador. En suma, el proceso de hidrodesulfuración ocurre sobre los átomos superficiales de la fase activa del catalizador y, en consecuencia, mientras mayor sea el área superficial disponible con fase activa, más centros activos serán accesibles y la catálisis será óptima; cuando el catalizador se hidrogena se generan vacancias de azufre en su superficie, a las cuales se adiciona la molécula del organosulfuro.

Por otro lado, existen otras teorías que proponen que el centro activo del catalizador son átomos utilizados como promotores (Ni o Co). La asociación del promotor a metales como Mo o W, produce un efecto de sinergia cuyo resultado es un fuerte incremento en la actividad del catalizador, si se la compara con las actividades de los componentes por separado [157].

Se han propuesto varios mecanismos para explicar las reacciones de hidrodesulfuración en las que se involucran moléculas como tiofeno, benzotiofeno o dibenzotiofeno, que son representativas de los compuestos orgánicos de azufre presentes en el petróleo. De todos estos compuestos, el tiofeno es el más ampliamente usado como modelo en la reacción HDS a nivel de laboratorio, ya que junto con sus derivados sustituidos con cadenas alifáticas son de los más abundantes en los crudos. La actividad de catalizadores HDS y las condiciones de la reacción, dependen críticamente del tamaño molecular y de la estructura del compuesto que contiene azufre.

No obstante los numerosos estudios realizados sobre la hidrodesulfuración de compuestos cíclicos como el tiofeno, en la actualidad todavía no se tiene una idea clara acerca del mecanismo de la reacción. En general, se han propuesto diversos criterios para explicar los productos obtenidos durante dicha reacción que se representan en la Figura 4.33. Una propuesta considera la hidrogenólisis del enlace C-S para dar lugar a la formación de 1,3-butadieno, el cual es hidrogenado para dar paso a la formación de butano y la eliminación neta de H_2S (Figura 4.33a).

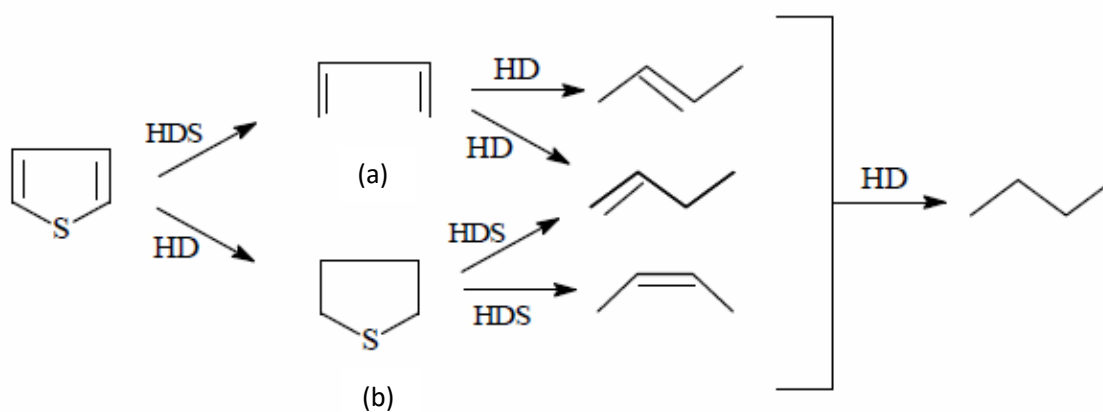


Figura 4.33. Mecanismos de hidrodesulfuración de tiofeno.

Alternativamente, se ha propuesto un rearrreglo interno, tal que se elimina un hidrógeno proveniente de la posición β al átomo de azufre del anillo, mediante una hidrodesulfuración intramolecular; esta última teoría está soportada por la distribución de productos obtenida de la hidrodesulfuración de tiofeno deuterado (Figura 4.33b).

En general, se acepta que un mecanismo es válido si puede explicar la formación de los productos de reacción identificados, incluyendo el hecho de que durante una reacción HDS ocurre simultáneamente la hidrogenación de olefinas que inevitablemente causa en alguna extensión pérdida de número de octano en esta etapa de la refinación de gasolinas [158, 159]. Así, algunos autores han propuesto rutas que explican la formación de butano y ácido sulfhídrico por intermedio de un tiol formado en la hidrogenación-hidrogenólisis de tiofeno (Figura 4.34), mientras que otros han excluido la formación de

tetrahidrotiofeno como intermediario en la fase gaseosa, en un mecanismo directo en el que la reacción ocurre de manera concertada en los sitios activos [160].

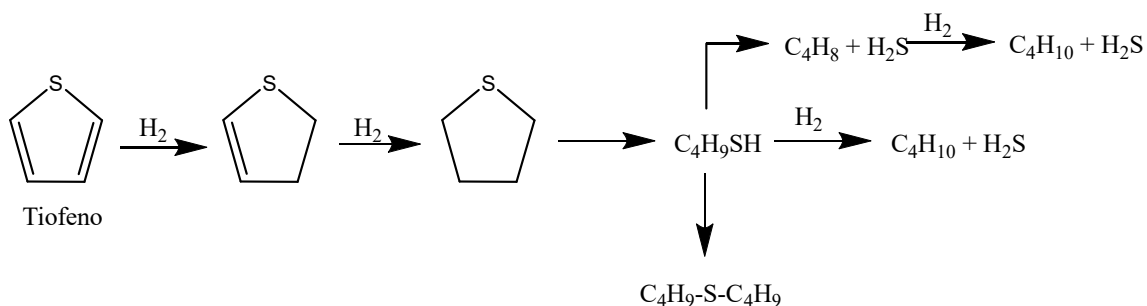


Figura 4.34. Mecanismo de hidrodesulfuración de tiofeno, vía formación de tetrahidrotiofeno.

En comparación con lo usualmente aceptado y reportado, el análisis por cromatografía de gases de las mezclas de reacción producidas durante la deshidrosulfuración de tiofeno sobre las superficies de los catalizadores evaluados, sugiere que la reacción debió transcurrir a través de un mecanismo con características notables. En general, el análisis por cromatografía de gases realizado a las mezclas de reacción (retiradas a lo largo de 90 min), mostró patrones de distribución de productos como los que se presentan en la Figura 4.35, obtenidos para la reacción sobre los sistemas catalíticos NMS5AMP y NMT5AMP.

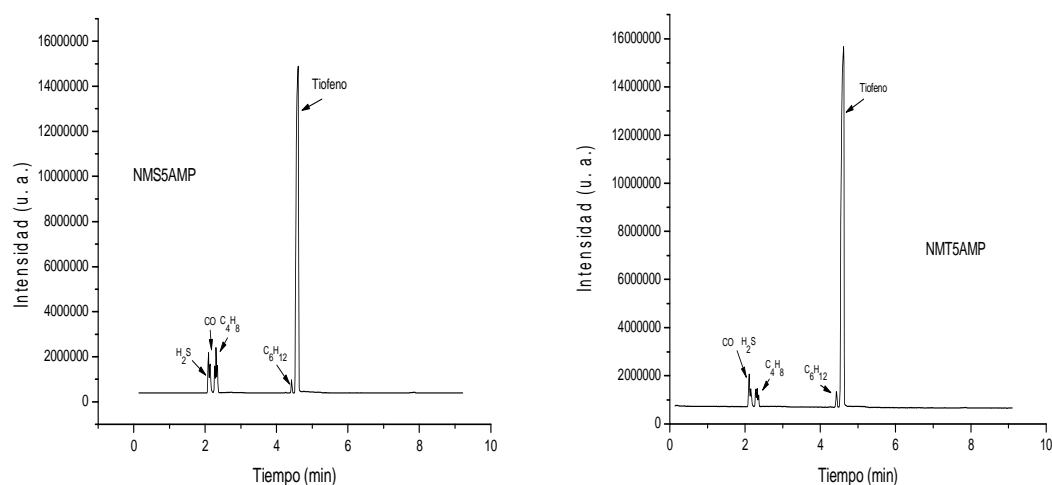


Figura 4.35. Distribución de productos de hidrosulfuración de tiofeno sobre NMS5AMP y NMT5AMP, a 20 min de iniciada la reacción.

La presunción de que la deshidrosulfuración de tiofeno debió transcurrir por una vía no usual, se fundamenta en el hecho de que el análisis por espectrometría de masas de los componentes separados cromatográficamente, confirmó repetidamente y de manera inequívoca la formación de CO, H₂S, 2-buteno, (Z)-2-buteno y 1-buteno, como los únicos productos de reacción; en realidad también fue identificada una traza de ciclohexano, pero como impureza del tiofeno.

De cualquier modo, según los mecanismos descritos en las Figuras 4.33 y 4.34, la deshidrosulfuración aparece como una reacción altamente demandante de hidrógeno debido a las reacciones de hidrogenación involucradas y que conducen hasta la formación del alcano saturado (butano). El consumo de hidrógeno es entonces un factor muy importante en el esquema de la reacción, pero en nuestro caso pensamos que más allá de las condiciones de reacción seleccionadas (flujo, tiempos de contacto, temperatura y presión), la relación sinérgica entre los soportes y la fase catalítica soportada (*i. e.*, las propiedades químicas del sistema en su conjunto) determinaron una ruta de reacción particular que involucró la hidrogenación-hidrogenólisis de tiofeno, pero no la hidrogenación de butenos.

En general, los resultados que se presentan en las Figs. 4.24-4.31 apoyan claramente las afirmaciones anteriores, pero el resultado más significativo que puede subrayarse es el hecho de que todos los sistemas catalíticos probados fueron completamente selectivos hacia la formación de butenos y no de butanos. En la Fig. 4.36 se muestra el monitoreo por cromatografía de gases de la evolución de los productos de reacción por poco más de 90 min, en la superficie del sistema catalítico NMT10SMP que resultó ser el más activo y el que presentó la mayor resistencia a la desactivación.

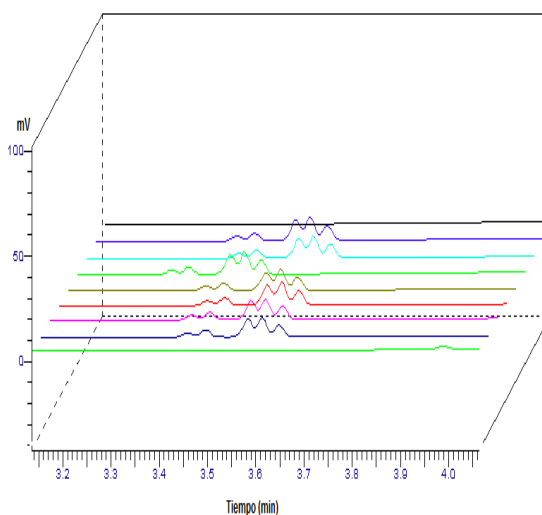


Figura 4.36. Evolución de los productos de reacción en una corrida típica de 90 min, sobre el sistema NMT10SMP.

En la práctica, resulta deseable que los catalizadores HDS y los procesos involucrados en la hidrodesulfuración sean capaces de llevar a cabo selectivamente las reacciones de hidrogenación (HYD) o la hidrogenólisis, o una combinación definida de ellas, según los requerimientos que deban satisfacer los productos de hidrotratamiento y según el tipo de carga de alimentación. Por tanto, para algún propósito práctico específico, puede ocurrir que la selectividad de un catalizador sea tanto o más importante que su actividad.

Pues bien, el resultado más importante que se desprende de las mediciones y observaciones experimentales que se reportan en este trabajo, es que los materiales diseñados como catalizadores de reacciones HDS exhiben propiedades hidrogenolizantes e hidrogenantes tales, que orientaron selectivamente el curso de la hidrodesulfuración de tiofeno por un mecanismo que tiene las características que se describen en la Figura 4.37, como un caso particular de los mecanismos más generales reconocidos:

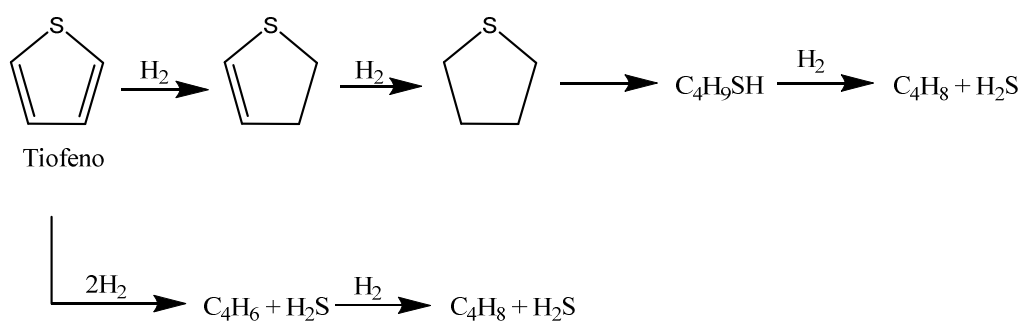


Figura 4.37. Hidrodesulfuración de tiofeno sobre catalizadores Ni-Mo soportados en óxidos mixtos basados en alúmina y sílice mesoporos.

Esto es, en contraste con lo usualmente reportado, la capacidad hidrogenante de los catalizadores que se reportan en este trabajo parece limitar las reacciones de hidrogenación de modo que no ocurre la formación de butano, sino de buteno. Aún más, de acuerdo con el análisis por espectrometría de masas de los productos de reacción separados por cromatografía de gases (Figs. 4.35 y 4.36), los sitios catalíticamente activos en la superficie de nuestros catalizadores son capaces de orientar al isomerizar el doble enlace en la molécula de buteno, ya que los resultados presentados en las Figuras 4.38 y 4.39 muestran la identificación clara de las estructuras correspondientes a 1-buteno, 2-buteno y (Z)-2-buteno:

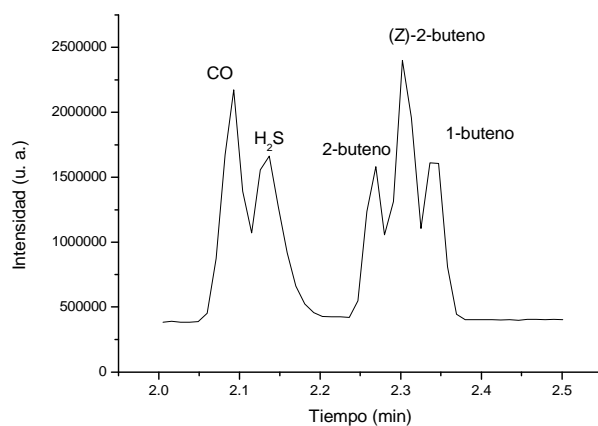


Figura 4.38. Isómeros de buteno identificados en los patrones de productos de la hidrodesulfuración de tiofeno.

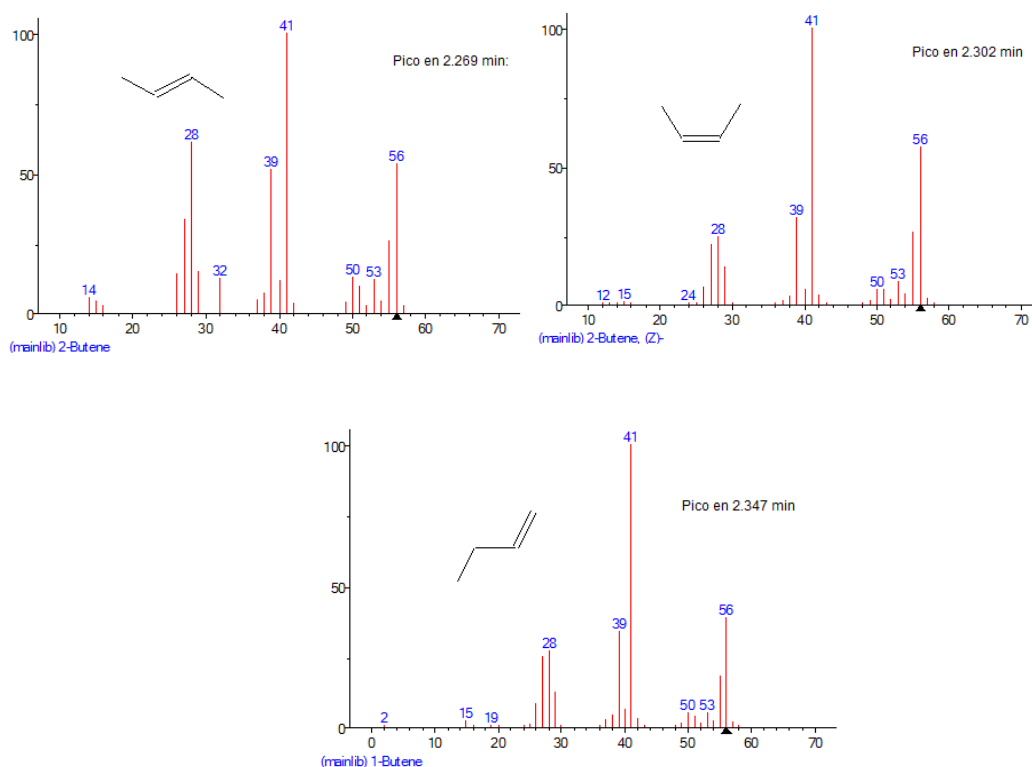


Figura 4.39. Estructuras de moléculas separadas entre 2.2 y 2.4 min, entre los productos de la hidrodesulfuración de tiofeno a 300°C y en flujo de hidrógeno.

Los primeros catalizadores empleados para HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado. Posteriormente, los sistemas catalíticos más ampliamente utilizados en los procesos HDT fueron fabricados con un elemento del Grupo VIII y un elemento del Grupo VI de la Tabla Periódica, dispersos sobre un soporte de alta superficie específica. Los catalizadores que tradicional y convencionalmente se emplean para acondicionar fracciones ligeras de petróleo para su empleo como combustibles o para producir posibles intermediarios de reacción desprovistos de azufre, son del tipo Co(Ni)-Mo(W)/Al₂O₃. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, tal que los procesos de reducción-sulfuración de sus formas oxidadas constituyen el procedimiento usual de activación.

Un hecho bien conocido es que la asociación de los sulfuros en los catalizadores para reacciones HDT potencia la actividad catalítica, en comparación con las actividades de los sulfuros individuales de los metales involucrados [161, 162]. En nuestro caso, este efecto de sinergia catalítica (no completamente esclarecido) fue puesto de manifiesto al comparar la actividad catalítica del sistema MS5AMP con la del resto de los catalizadores estudiados en esta investigación. A fin de influir en las propiedades de actividad y selectividad de catalizadores HDS, la propuesta para llevar a cabo este trabajo fue la de soportar fases activas convencionales sobre diversos tipos óxidos mixtos, cuya principal diferencia puede estar en sus propiedades de acidez, resistencia mecánica y térmica, incluso en sus posibles propiedades electro-aceptoras y electro-donadoras. La estrategia implementada para llevar a cabo esta investigación, ha puesto de manifiesto que los materiales de soporte de las fases catalíticamente activas juegan más que ése simple papel.

Conclusiones

CONCLUSIONES

En los últimos tiempos se han realizado importantes esfuerzos en la investigación básica de procesos y catalizadores para hidrotratamiento de las fracciones destiladas del petróleo crudo. A pesar de los avances logrados con modificaciones realizadas a catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles fósiles en cuanto a contenido de aromáticos y de azufre se refiere. Para lograr estas metas, se necesitará una nueva generación de catalizadores con mayor actividad y mayor selectividad hacia los productos deseados, así como una mayor resistencia al envenenamiento, debido a la baja calidad de los crudos que actualmente alimentan la industria del petróleo.

En este sentido, los principales resultados obtenidos en la investigación que aquí se reporta, se pueden resumir como sigue:

- 1) Entre los catalizadores evaluados, los sistemas catalíticos NMT10SMP, NMS5AMP y NMZ10SMP, exhibieron mayor actividad que el sistema NMAMP con características parecidas a las de un catalizador HDS comercial.
- 2) En general, los sistemas catalíticos sintetizados mostraron constancia en su actividad y estabilidad, en periodos largos de operación.
- 3) La composición química del soporte de las fases activas en catalizadores HDS evaluados, es un factor de influencia sobre la actividad y selectividad de dichos catalizadores.
- 4) La fuerza ácida de los materiales usados como soportes de la fase activa NiMoS_2 , está relacionada con la selectividad hacia la formación de butenos en la HDS de tiofeno.
- 5) Aunque en la práctica conocida no son las condiciones más usuales, se logró realizar la hidrodesulfuración de tiofeno en condiciones de reacción relativamente suaves y a una velocidad de reacción significativa.
- 6) Los compositos usados como soportes del catalizador NiMoS_2 no sufren desactivación por envenenamiento con H_2S en la hidrodesulfuración de tiofeno llevada a cabo en fase gaseosa.
- 7) Una conversión del 2% lograda con los catalizadores más activos, frente a una alimentación de compuesto azufrado puro, puede ser significativa frente a

concentraciones de 1500 a 500 ppm en azufre total usualmente encontradas en ciertas fracciones destiladas de petróleo.

- 8) En las condiciones de reacción seleccionadas, el H₂S producido en la HDS de tiofeno fue reducido a azufre elemental sin recurrir a procesos adicionales, como ocurre normalmente en las plantas recuperadoras de azufre en las refinerías.

Se ha mostrado que la actividad catalítica de NiMoS₂ soportado en Al₂O₃ en la hidrodesulfuración de tiofeno, puede ser mejorada en mayor o menor grado empleando óxidos mixtos obtenidos mediante la sustitución de aluminio por hetero-átomos como Si o Ti en la estructura de la alúmina. Así también, que los óxidos mixtos derivados de SiO₂ empleados como soportes de los mismos catalizadores, exhiben actividades catalíticas HDS aún mayores; en ambos casos se intentó introducir a los soportes catalíticos empleados, la cualidad de la mesoporosidad ordenada.

No obstante, los resultados que se presentan en este trabajo son sólo indicadores de un potencial de los óxidos sólidos empleados como soportes de catalizadores HDS, que debe ser más profundamente examinado. La posible utilidad comercial de estos materiales no puede ser establecida, hasta que su actividad y selectividad sean estudiadas bajo las condiciones de reacción en que usualmente se llevan a cabo los procesos de hidrotratamiento a nivel industrial, y con compuestos de azufre más refractarios que el tiofeno.

Referencias Bibliográficas

Referencias Bibliográficas

- [1] Toru Takatsuka, et al., Deep Hydrodesulfurization Process for Diesel Oil. *Catalysis Today*, 39 (1997) 69.
- [2] J. S. Beck, U.S. Patent 5.057.296. (1991).
- [3] Y. Okamoto, T. Kubota, *Catal. Today* 86 (2003) 31.
- [4] U.T. Turaga, C. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 129.
- [5] Vian Ortuño A. "Introducción a la química industrial". España: Ed. Reverte.(2008)
- [6] Lee, J. S. & Rhee, C. H. *Catal. Today*. 38, (1997), 213-219.
- [7] N. He Zlu. C Yuan., J. Hong, C. Yang., S. Bao and Q. Xu, *Supramol. Sci* 5 (1998) 553.
- [8] G. GU, P.P. Ong, C.Chu, *J.Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 943.
- [9] M. Busio, J. Janchen, J.H.C. Van Hooff, *Microporous Mater.* (1995) 211-218.
- [10] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* 1992, 359, 710.
- [11] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olsen, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834
- [12] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C. *US Patent #5,098,684*, 1992.
- [13] Rey, F.; Sankar, G.; Maschmeyer, T.; Thomas, J. M.; Bell, R. G.; Greaves, G. N. *Top. Catal.* 1996, 3, 121.
- [14] Tuel, A.; Gontier, S. *Chem. Mater.* 1996, 8, 114.
- [15] Zhang, L.; Ying, J. Y. *AIChE J.* 1997, 43, 2793.
- [16] Corma, A.; Martinez, A.; Martinez Soria, V.; Monton, J. B. *J. Catal.* 1995, 153, 25.

- [17] Landau, M. V.; Vradman, L.; Herskowitz, M.; Kolytyn, Y.; Gedanken, A. *J. Catal.* **2001**, *201*, 22.
- [18] Klimova, T.; Calderon, M.; Ramirez, J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 4280.
- [19] Shanthi, K.; Sasi Rekha, N. R.; Moheswari, R.; Sivakumar, T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 4296.
- [20] Tanabe, K.; Sumiyoshi, T.; Shibata, K.; Kiyoura, T.; Kitagawa, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 1064.
- [21] Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H. *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*; Kodansha: Tokyo, 1989.
- [22] Shibata, K.; Kiyoura, T.; Kitagawa, J.; Sumiyoshi, T.; Tanabe, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2985.
- [23] Soled, S.; McVicker, G. B. *Catal. Today* **1992**, *14*, 189.
- [24] Bosman, H. J. M.; Kruissink, E. C.; van der Spoel, J.; van den Brink, F. *J. Catal.* **1994**, *148*, 660.
- [25] Contescu, C.; Popa, V. T.; Miller, J. B.; Ko, E. I.; Schwarz, J. A. *J. Catal.* **1995**, *157*, 244.
- [26] Miller, J. B.; Rankin, S. E.; Ko, E. I. *J. Catal.* **1994**, *148*, 673.
- [27] Miller, J. B.; Ko, E. I. *J. Catal.* **1996**, *159*, 58.
- [28] Sohn, J. R.; Jang, H. J. *J. Mol. Catal.* **1991**, *64*, 349.
- [29] Miller, J. B.; Ko, E. I. *Chem. Eng. J.* **1996**, *64*, 273.
- [30] Navío, J. A.; Colón, G.; Macías, M.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Marinas, J. M. *J. Catal.* **1996**, *161*, 605.
- [31] Rocha, J.; Ferreira, P.; Lin, Z.; Agger, J. R.; Anderson, M. W. *Chem. Commun.* **1998**, 1269.
- [32] Jale, S. R.; Ojo, A.; Fitch, F. R. *Chem. Commun.* **1999**, 411.

- [33] Rakshe, B.; Ramaswamy, V.; Hegde, S. G.; Vetrivel, R.; Ramaswamy, A. V. *Catal. Lett.* **1997**, *45*, 41.
- [34] Notari, B. *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 253.
- [35] Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A.; Wallau, M.; Schuchardt, U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1144.
- [36] Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 56.
- [37] Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. *Nature* **1994**, *368*, 321.
- [38] Jones, D. J.; Jiménez-Jiménez, J.; Jiménez-López, A.; Maireles-Torres, P.; Olivera-Pastor, P.; Rodríguez-Castellón, E.; Rozière, J. *Chem. Commun.* **1997**, 431.
- [39] Tuel, A.; Gontier, S.; Teissier, R. *Chem. Commun.* **1996**, 651.
- [40] Gontier, S.; Tuel, A. *Appl. Catal. A* **1996**, *143*, 125.
- [41] Occelli, M. L.; Biz, S.; Auroux, A. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *183*, 231.
- [42] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schu" th, F.; Stucky, G. D. *Nature* **1994**, *368*, 317.
- [43] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schu" th, F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.
- [44] Zhang, W.; Wang, J.; Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Commun.* **1996**, 979.
- [45] Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
- [46] Davis, M. E. *Nature* **1993**, *364*, 391.
- [47] Davis, M. E. *Catal. Today* **1994**, *19*, 1.
- [48] Cassiers, K.; Linssen, T.; Mathieu, M.; Benjelloun, M.; Schrijnemakers, K.; Van Der Voort, P.; Cool, P.; Vansant, E. F. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2317.
- [49] Gusev, V. Y.; Feng, X.; Bu, Z.; Haller, G. L.; O'Brien, J. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1985.
- [50] Van Der Voort, P.; Baltes, M.; Vansant, E. F. *Catal. Today* **2001**, *68*, 121.

- [51] Kawi, S.; Shen, S.-C. *Mater. Lett.* **2000**, *42*, 108.
- [52] Jun, S.; Kim, J. M.; Ryoo, R.; Ahn, Y.-S.; Han, M.-K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 119.
- [53] Cejka, J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *254*, 327–338.
- [54] Marquez-Alvarez, C.; Zilkova, N.; Perez-Pariente, J.; Cejka, J. *Cat. Rev.-Sci. Eng.* **2008**, *50*, 222–286.
- [55] Trueba, M.; Trasatti, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *17*, 3393–3403.
- [56] Yuan, Q.; Yin, A.-X.; Luo, C.; Sun, L.-D.; Zhang, Y.-W.; Duan, W.-T.; Liu, H.-C.; Yan, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3465–3472.
- [57] Stacy M. Morris, Pasquale F. Fulvio, and Mietek Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15210–15216.
- [58] Heracleous, E.; Lee, A. F.; Wilson, K.; Lemonidou, A. A. *J. Catal.* **2005**, *231*, 159–171.
- [59] Kang, Y. C.; Choi, J. S.; Park, S. B. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 641–646.
- [60] Mercury, J. M.; De Aza, A. H.; Pena, P. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 3269–3279.
- [61] Wagner, G. W.; Procell, L. R.; Munavalli, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17564–17569.
- [62] Mas-Guindal, M. J.; Benko, E.; Rodriguez, M. A. *J. Alloys Compd.* **2008**, *454*, 352–358.
- [63] C.Y. Chen, H.X. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.* **2** (1993) 17.
- [64] L.Y. Chen, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *Microporous Mater.* **12** (1992) 323.
- [65] N. Y. He, s. L. Bao, Q.H. Xu, *Stud. Surf. Sci Catal.*, Elsevier, **105** (1997) 85
- [66] H. Liu, X. Bao, W. Wei, G. Shi, *Micropor. Mesopor. Mater.* **44-45** (2003) 117.
- [67] L. Norena, MSc Thesis, UMIST, England, 1993.
- [68] U.T. Turaga, X. Ma, C. Song, *Catal. Today* **86** (2003) 265.

- [69] Y. Van der Meer, E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen and A.M. van der Kraan, *J. Catal.* 228 (2004) 433.
- [70] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolitas*, Academic Press, London, 1982.
- [71] T. J. Barton et al., *Chem. Mater.* 11 (1999) 2633.
- [72] M. Vallet-Regi, A. Rámila, R. P. del Real, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* 13 (2001) 308.
- [73] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* 389 (1997) 948.
- [74] J. E. G. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* 281 (1998) 802.
- [75] R. G. Laughlin, *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*, Academic Press, London, U. K., 1994.
- [76] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Niham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 72 (1976) 1525.
- [77] Soler-Illia, et al., *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093.
- [78] J. M. Kim, Y.-J. Han, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Commun.* 2000, 2437.
- [79] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1992.
- [80] K. A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nakata, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9436.
- [81] Q. H. Xia, K. Hidajat, S. Kaki, *Mater. Lett.* 42 (2000) 102.
- [82] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater* 13 (2001) 3169; A. Davidson, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7 (2002) 92.
- [83] M. T. J. Keene, R. D. M. Gougeon, R. Danoyel, R. K. Harris, J. Rouquerol, P. L. Llewelyn, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2843.
- [84] Sayari, A. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1840.
- [85] Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1999, 38, 56.

- [86] Kung, H. H. J. *Solid State Chem.* 1984, 52, 191.
- [87] Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1989, 51, 1
- [88] Tanabe, K.; Yamaguchi, T. *Catal. Today* 1994, 20, 185.
- [89] Yamaguchi, T. *Catal. Today* 1994, 20, 199.
- [90] Gao, X.; Fierro, J. L. G.; Wachs, I. E. *Langmuir* 1999, 15, 3169.
- [91] Dang, Z.; Anderson, B. G.; Amenomiya, Y.; Morrow, B. A. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 14437.
- [92] Contescu, C. J. *Catal.* 1995, 157, 244.
- [93] F. J. *Catal.* 1994, 148, 660.
- [94] Muller, J. B.; Rankin, S. E.; Ko, E. I. *J. Catal.* 1994, 148, 673.
- [95] Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38, 57.
- [96] Dongare, M. K.; Singh, P.; Moghe, P. P.; Ratnasamy, P. *Zeolites* 1991, 11, 690.
- [97] Dongare, M. K.; Sabde, D. P.; Shaikh, P. A.; Kamble, K. R.; Hegde, S. G. *Catal. Today* 1999, 49, 267.
- [98] Wang, X. X.; Lefebvre, F.; Patarin, J.; Basset J. M. *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 42, 269.
- [99] Chaudhari, K.; Bal, R.; Das, T. K.; Chandwadkar, A.; Srinavas, D.; Sivasanker, S. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 11066.
- [100] Occelli, M. L.; Biz, S.; Auroux, A. *Appl. Catal., A* 1999, 183, 231.
- [101] Jones, D. J.; Jimé'nez-Jime'nez, J.; Jimé'nez-Lo'pez, A.; Maireles-Torres, P.; Olivera-Pastor, P.; Rodriguez-Castello'n, E.; Rozie`re, J. *Chem. Commun.* 1997, 431.
- [102] Morey, M. S.; Stucky, G. D.; Schwarz, S.; Fro`ba, M. J. *Phys. Chem. B* 1999, 103, 2037.
- [103] Tuel, A. *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 27, 151.

- [104] Flego, C.; Carluccio, L.; Rizzo, C.; Perego, C. *Catal. Commun.* 2001, 2, 43.
- [105] Tatsumi, T.; Koyano, K. A.; Tanaka, Y.; Nakata, S. *Chem. Lett.* 1997, 469.
- [106] Kloetstra, K. R.; van Bekkum, H.; Jansen, J. C. *Chem. Commun.* 1997, 2281.
- [107] Liu, Y.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J. *Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 8791.
- [108] Zhang, Z.; Han, Y.; Zhu, L.; Wang, R.; Yu, Y.; Qiu, S.; Zhao, D.; Xiao, F. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40, 1258.
- [109] Cheng, J. C.; Degnan, T. F.; Beck, J. S.; Huang, Y. Y.; Kalyanaraman, M.; Kowalski, J. A.; Loehr, C. A.; Mazzone, D. N. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999, 121, 53.
- [110] Tatsumi, T.; Koyano, K. A.; Igarashi, N. *Chem. Commun.* 1998, 325.
- [111] Koyano, K. A.; Tatsumi, T.; Tanaka, Y.; Nakata, S. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 9436.
- [112] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* 1998, 279, 548.
- [113] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024.
- [114] Kim, S. S.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J. *Science* 1998, 282, 1302.
- [115] Cheng, M.; Wang, Z.; Sakurai, K.; Kumata, F.; Saito, T.; Komatsu, T.; Yashima, T. *Chem. Lett.* 1999, 131.
- [116] Luan, Z.; Maes, E. M.; van der Heide, P. A. W.; Zhao, D.; Czernuszewicz, R. S.; Kevan, L. *Chem. Mater.* 1999, 11, 3680.
- [117] Luan, Z.; Bae, J. Y.; Kevan, L. *Chem. Mater.* 2000, 12, 3202.
- [118] Newalkar, B. L.; Olanrewaju, J.; Komarneni, S. *Chem. Mater.* 2000, 13, 552.
- [119] Huang D., Venkatachari K. R. and Gregory C. Stangle J. *Mater Res.* **1995**, 10, 3.
- [120] Sun Q., Zhang Y., Deng J., Chen S. and Dong Wu. *Appl. Catal. A: General* **1997**, 152, 165.

- [121] Girgis, M.S., Gates, B.C. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 30. Año 1991.
- [122] Topsoe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. "Hydrotreating catalysis". Ed. Springer-Verlag. Berlín, Alemania (1996).
- [123] PEMEX. Plan tecnológico de PEMEX–Refinación. México (2002); NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.
- [124] Chunshan Song, Xiaoliang Ma, Lu Sun. *Catalysis Today*. Vol 77 (2002).
- [125] Kohichi Segawa, Kazushige Takahashi, Shinobu Satoh. *Catalysis Today*. Vol 63 (2000).
- [126] Knudsen, Kim., Topsoe, H., Cooper, B. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 189 (1999).
- [127] Rocha, J.; Ferreira, P.; Lin, Z.; Agger, J. R.; Anderson, M. W. *Chem. Commun.* **1998**, 1269.
- [128] Jale, S. R.; Ojo, A.; Fitch, F. R. *Chem. Commun.* **1999**, 411.
- [129] Rakshe, B.; Ramaswamy, V.; Hegde, S. G.; Vetrivel, R.; Ramaswamy, A. V. *Catal. Lett.* **1997**, 45, 41.
- [130] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* 1998, 279, 548.
- [131] Wong, M. S.; Huang, H. C.; Ying, J. Y. *Chem. Mater.* 2002, 14, 1961.
- [132] Hüsing, N.; Launay, B.; Doshi, D.; KICKELBICK, G. *Chem. Mater.* 2002, 14, 2429.
- [133] Zhang, W.; Fröba, M.; Wang, J.; Tanev, P. T.; Wong, J.; Pinnavaia, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 9164.
- [134] Widenmeyer, M.; Grasser, S.; Köhler, K.; Anwender, R. *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 44-45, 327.
- [135] Aronson, J. B.; Blanford, C. F.; Stein, A. *Chem. Mater.* 1997, 9, 2842.

- [136] Lui H. C., Weller S. W., *J. Catal.* 66 (1980) 65.
- [137] Infantes-Molina A., Mérida-Robles J., Marieles-Torres P., Finocchio E., Busca G., Rodríguez-Castellón E., Fierro J. L. G., Jiménez-López E., *Micropor. Mesopor. Mater.* 75 (2004) 23.
- [138] Li, D., Nishijima, A., Morris, D. E., *J. Catal.* 182, 339 (1999).
- [139] T. Shido, R. Prins, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8426–8435.
- [140] Li M., Li H., Jiang F., Chu Y., Nie H., *Catal. Today* 149 (2010) 35.
- [141] Signorile M., Damin A., Budnyk A., Lamberti C., Puig-Molina A., Beato P., Bordiga S., *J. Cat.* 328 (2015) 225.
- [142] S. Kasztelan, In *Hydrotreating Technology for Pollution Control: Catalysts, Catalysis and Processes*, M.L.Occelli and R.Chianelli, Eds.; Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- [143] V. Meille, E. Schultz, M. Lemaire, M. Vrinat, *M. J. Catal.*, 1997, 170, 29.
- [144] Høj M., Linde K., Hansen T. K., Brorson M., Jensen A. D., Grunwaldt J.-D., *Appl. Catal. A: General* 397 (2011) 201.
- [145] Camacho-Bragado GA, Olivas A, Fuentes S, Galvan DH, José-Yacamán M, *J Catal* 234 (2005) 182.
- [146] R. Candia, H. Topsøe and B. S. Clausen: *Proceedings of the 9th Ibero-American Symposium on Catalysis*, Lisbon, 211 (1984).
- [147] T. Chiranjeevi, P. Kumar, S. K. Maity, M. S. Rana, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao, *Microporous and Mesoporous Materials* 44 (2001) 547.
- [148] M. Breyse, J.L. Portefaix, M. Vrinat, *Catal Today* 10 (1991) 489.
- [149] H. Tposøe, B.S. Clausen, and F.E. Massoth. In *Catalysis-Science and Technology*, Vol. 11 eds J.R. Anderson and M. Boudart (Springer, Berlin, 1996) 310.
- [150] K.C. Pratt and J.V. Sanders, *J. Catal.* 66 (1980) 82.
- [151] F.B. Garreau, H. Toulhoat, S. Kasztelan and R. Paulus, *Polyhedron* 5 (1986) 211.

- [152] L. Blanchard, J. Grimblot and J.P. Bonelle, *J. Catal.* 98 (1986) 229.
- [153] Ingeniería de las Reacciones Químicas, Octave Levenspiel, Limusa Wiley, México, 2004.
- [154] Maxwell, I. E., *Catal. Today* 1, 385 (1987).
- [155] Li D, Nishijima A, Morris DE, Guthrie GD, *J Catal* 188 (1999) 111.
- [156] Marín-Astorga, N.; Pecchi, G.; Pinnavaia, T.; Alvez-Manoli, G. y Reyes, P., *Journal of Molecular Catalysis*, 247 (2006) 145.
- [157] Chen J., *Chemical Review*, 96 (1996) 1498.
- [158] S. Bruneta, D. Meya, G. Pérota, C. Bouchyb, F. Diehl, *Appl. Catal. A.* 278 (2005) 143.
- [159] T. Mochizuki, H. Itou, M. Toba, Y. Miki, Y. Yoshimura, *Energ. Fuel.* 22 (2008) 1456.
- [160] Steiner P., Kinetic and deactivation studies of hydrodesulfurization catalysts. Certificate of postgraduate studies, Ph. Sc. Department of Chemical Engineering, The Norwegian University of Science and Technology, Noruega, 2002.
- [161] Zdrzil, *Catal. Today*, 3, 269, 1988.
- [162] M. Karroua, A. Centeno, H. K. Matralis, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.*, 57, L21, 1989.