



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Opción I TESIS**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NiMo/Zr-SBA-15: EFECTO DE LA RELACIÓN Zr/Si SOBRE LAS PROPIEDADES DEL SBA-15”**

Para obtener el grado de  
**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta

**Ing. Armando Balboa Palomino**

Director de tesis

**Dra. Rebeca Silva Rodrigo**

Co-director de tesis

**Dr. Benjamín Portales Martínez**

Altamira, Tamaulipas

Junio 2018

Cd. Madero, Tams., a 23 de Mayo de 2018

**OFICIO No.:** U1.126/18  
**ÁREA:** DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
**ASUNTO:** AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN  
DE TESIS

**C. ING. ARMANDO BALBOA PALOMINO**  
**No. DE CONTROL G10070782**  
**PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NiMo/Zr-SBA-15: EFECTO DE LA RELACIÓN Zr/Si SOBRE LAS PROPIEDADES DEL SBA-15”**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA.	REBECA SILVA RODRIGO
SECRETARIO:	DR.	BENJAMIN PORTALES MARTÍNEZ
VOCAL:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SUPLENTE:	DRA.	ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
DIRECTORA DE TESIS :	DRA.	REBECA SILVA RODRIGO
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR.	BENJAMIN PORTALES MARTÍNEZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**  
**EXCELENCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA\***  
“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”™



**DR. JOSE AARÓN MELO BANDA**  
**ENCARGADO DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
TECNOLÓGICO NACIONAL  
DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo  
Minuta

JAMB\*NYGR mdcoa\*



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos  
C.P. 89440, Cd. Madero, Tam. Tels. (833) 357 48 20, e-mail: itcm@itcm.edu.mx,  
[www.itcm.edu.mx](http://www.itcm.edu.mx)

## Dedicatoria

*Quiero dedicarle este trabajo a 3 personas en específico, las primeras dos son mis padres, este logro se los debo en gran medida a ustedes ya que siempre me han apoyado y han entregado su vida para que la mía sea la mejor posible, jamás podré pagarles todo lo que han hecho por mí, el hombre que soy ahora es en gran parte gracias a ustedes, les estaré eternamente agradecido por todo, los amo y espero en un futuro poder ser tan buen padre como ustedes lo son conmigo.*

*La otra persona a la que le dedico este trabajo es a mi prometida, Sandy, eres lo mejor que me ha pasado en la vida, gracias por tu amor, tu comprensión, tu apoyo, tu interés, gracias por todo, cualquier cosa que logre conseguir siempre será por y para ti, te amo y te prometo que siempre te daré lo mejor de mí.*

## Agradecimientos

Dra. Rebeca Silva Rodrigo, muchas gracias por darme la oportunidad de ser su alumno y poder trabajar con usted, gracias por todo el apoyo y la guía durante este periodo, fue un honor y un gusto trabajar con usted, gracias por ser un pilar fundamental en mi formación académica.

Dr. Benjamín Portales Martínez, le agradezco todos los consejos y la asesoría para la realización de este trabajo, así como el apoyo en la realización de los análisis de Difracción de Rayos X.

Dr. José Aarón Melo Banda y Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre, gracias por su asesoría y apoyo para la realización de este proyecto así como en la revisión y correcciones realizadas a este escrito.

Dr. José Luis Rivera Armenta, gracias por su colaboración con los análisis térmicos realizados a los soportes.

Dr. Ricardo García Alamilla, le agradezco el apoyo en la realización de las pruebas de Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier.

Dr. Juan Navarrete Bolaños del Instituto Mexicano del Petróleo, gracias por su colaboración con los análisis de adsorción de piridina, que fueron de gran relevancia en este proyecto.

Maestro David Macías Ferrer, agradezco el apoyo en la realización de los análisis de Microscopia Electrónica de Barrido así como el análisis elemental de Energía Dispersiva de Rayos X.

Dr. Héctor del Río Moreno, jefe del laboratorio de análisis químicos del Instituto Mexicano del Petróleo, gracias por la colaboración con la realización de las pruebas de Absorción Atómica realizadas a los catalizadores.

Dra. Amelia Olivas Sarabia y Técnico David Domínguez del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, muchas gracias por su colaboración en la realización de los análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Maestro Diego Alejandro García Ramos, muchas gracias por los consejos, colaboración y apoyo brindados durante la realización de este trabajo.

Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas, Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, Dr. Sergio Robles Andrade, Dr. Guillermo Sandoval Robles, agradezco sus asesorías, consejos y apoyo en distintas etapas durante la elaboración de este proyecto.

A mis amigos y compañeros de generación, Erika, Deneb, Carolina, Sergio, David y Josué, gracias por los momentos compartidos, por su ayuda, por sus consejos pero sobre todo por su amistad, sé que puedo contar con ustedes y ustedes conmigo, gracias por todo.

Gracias también a mi familia y amigos que estuvieron apoyándome para alcanzar esta meta.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto con el número de beca 595633.

Gracias al Tecnológico Nacional de México, Proyecto 5709.16-P “Desarrollo de materiales catalíticos con aplicación en procesos de hidrodesulfuración”.

# Índice

	<b>página</b>
Índice de Tablas .....	ix
Índice de Figuras .....	x
Nomenclatura .....	xiv
Resumen .....	xvi
Abstract .....	xviii
Introducción .....	xx
Planteamiento del problema .....	xxi
Justificación.....	xxii
Hipótesis.....	xxii
Objetivos .....	xxiii
<b>CAPÍTULO 1. GENERALIDADES .....</b>	<b>1</b>
1.1 Petróleo.....	1
1.2 Hidrotratamiento.....	2
1.3 Hidrodesulfuración (HDS) .....	3
1.3.1 Rutas del proceso de hidrodesulfuración.....	5
1.4 Catalizadores en HDS.....	6
1.5 Sulfuración de catalizadores para HDS.....	8
1.6 SBA-15 .....	9
1.7 Síntesis de SBA-15.....	10
1.8 Zirconia (ZrO <sub>2</sub> ).....	11
1.9 Agentes Quelantes .....	12

1.9.1 EDTA.....	13
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA .....</b>	<b>19</b>
3.1 Síntesis de SBA-15.....	19
3.2 Síntesis de soportes SBA-15 modificados con Zr .....	21
3.3 Preparación de catalizadores monometálicos (Ni y Mo).....	24
3.4 Preparación de catalizadores bimetálicos (NiMo).....	25
3.5 Técnicas de caracterización.....	29
3.5.1 Análisis Térmicos (DTA) y (TGA).....	29
3.5.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	30
3.5.3 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	32
3.5.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	33
3.5.5 Espectroscopia IR de adsorción de piridina.....	34
3.5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
3.5.7 Absorción Atómica (AA).....	36
3.5.8 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	37
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>39</b>
4.1 Caracterización de los soportes (SBA-15, Zr(0.03)-SBA-15 y Zr(0.06)-SBA-15).....	39
4.1.1 Análisis Térmicos (DTA) y (TGA).....	39
4.1.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	42
4.1.3 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	47

4.1.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	52
4.1.5 Espectroscopia IR de adsorción de piridina.....	55
4.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	59
4.2 Caracterización de catalizadores .....	65
4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	65
4.2.2 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	72
4.2.3 Espectroscopia IR con Transformada de Fourier (FTIR) .....	82
4.2.4 Absorción Atómica (AA).....	87
4.2.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	88
<b>CONCLUSIONES</b> .....	99
<b>Referencias bibliográficas</b> .....	102
ANEXO A .....	108
ANEXO B .....	110



## Índice de Tablas

N°	Descripción	página
1.1	Calidad del crudo mexicano.....	2
3.1	Composición de reactivos utilizados para preparar SBA-15 .....	20
3.2	Composición de reactivos utilizados para preparar SBA-15 modificada con Zr .....	22
3.3	Nomenclatura y descripción de los soportes .....	27
3.4	Nomenclatura y descripción de los catalizadores .....	27
3.5	Bandas características de la adsorción de piridina .....	35
4.1	Materiales realizados en el proyecto de investigación.....	39
4.2	Distancias interplanares de las señales obtenidas en los difractogramas de los soportes.....	47
4.3	Propiedades texturales de los soportes preparados .....	51
4.4	Espesor de pared.....	52
4.5	Resultados de acidez de los soportes preparados.....	59
4.6	Distancias interplanares de los catalizadores .....	71
4.7	Propiedades texturales de los catalizadores .....	79
4.8	Relación de % de pérdida de área específica de los catalizadores .....	80
4.9	Espesores de pared de los catalizadores .....	81
4.10	Valores teóricos y reales del % en peso de los metales en los catalizadores.....	87
4.11	Relaciones molares teóricas y reales de los catalizadores bimetálicos.....	88

## Índice de Figuras

N°	Descripción	página
1.1	Dificultad de remoción de las moléculas de azufre presentes en el crudo.....	4
1.2	Rutas del proceso de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.....	6
1.3	Estructura del material SBA-15 .....	10
1.4	Pasos de la formación del material SBA-15.....	11
1.5	Fases cristalinas de la $ZrO_2$ : cubica (a), tetragonal (B) y monoclinica (c).....	12
1.6	Estructura de la molécula de EDTA.....	14
3.1	Esquema de la metodología empleada en la realización del proyecto. ....	19
3.2	Preparación de SBA-15 .....	21
3.3	Preparación de SBA-15 modificada con Zr .....	23
3.4	Preparación de catalizadores monometálicos Ni/Zr-SBA-15 y Mo/ Zr-SBA-15 .....	25
3.5	Preparación de catalizadores bimetálicos NiMo/Zr-SBA-15.....	26
3.6	Técnicas de caracterización realizadas en el proyecto. ....	29
3.7	Arreglo hexagonal ( $d_{100}$ ) y diámetro de poro del material SBA-15 para cálculo de espesor de pared .....	32
4.1	Termograma del soporte “S”.....	40
4.2	Termograma del soporte ZS03.....	41
4.3	Termograma del soporte ZS06.....	42
4.4	Difractograma a ángulo bajo del soporte “S”.....	43
4.5	Difractograma a ángulo amplio del soporte “S” .....	43
4.6	Difractograma a ángulo bajo del soporte ZS03.....	44
4.7	Difractograma a ángulo amplio del soporte ZS03 .....	45
4.8	Difractograma a ángulo bajo del soporte ZS06.....	46

<b>N°</b>	<b>Descripción</b>	<b>página</b>
4.9	Difractograma a ángulo amplio del soporte ZS06 .....	46
4.10	Isoterma de adsorción del soporte “S” .....	48
4.11	Distribución del diámetro de poro del soporte “S” .....	49
4.12	Isoterma de adsorción del soporte ZS03 .....	49
4.13	Distribución del diámetro de poro del soporte ZS03 .....	50
4.14	Isoterma de adsorción del soporte ZS06 .....	50
4.15	Distribución del diámetro de poro del soporte ZS06 .....	51
4.16	Espectro FTIR del soporte “S” .....	53
4.17	Espectro FTIR del soporte ZS03 .....	54
4.18	Espectro FTIR del soporte ZS06 .....	55
4.19	Espectro IR de desorción de piridina del soporte “S” .....	56
4.20	Espectro IR de desorción de piridina del soporte ZS03 .....	57
4.21	Espectro IR de desorción de piridina del soporte ZS06 .....	58
4.22	Micrografías SEM del soporte “S”, a) 4000 aumentos, b) 10000 aumentos. ....	60
4.23	Micrografías SEM del soporte ZS03, a) 7500 aumentos, b) 10000 aumentos.....	61
4.24	Micrografías SEM del soporte ZS06, a) 5000 aumentos, b) 10000 aumentos.....	62
4.25	Análisis EDS del soporte “S” .....	63
4.26	Análisis EDS del soporte ZS03 .....	64
4.27	Análisis EDS del soporte ZS06 .....	64
4.22	Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador NMES .....	66
4.23	Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador NES .....	66
4.24	Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador MES .....	67
4.25	Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador NMEZS03 .....	68

<b>N°</b>	<b>Descripción</b>	<b>página</b>
4.26	Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador NEZS03.....	68
4.27	Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador MEZS03.....	69
4.28	Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador NMEZS06.....	70
4.29	Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador NEZS06.....	70
4.30	Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador MEZS06.....	71
4.31	Isotermas de catalizadores NMES, NES y MES.....	72
4.32	Isotermas de catalizadores NMS, NS y MS. ....	73
4.33	Distribución de diámetro de poro de catalizadores NMES, NES y MES. ....	73
4.34	Distribución de diámetro de poro de catalizadores NMS, NS y MS.....	74
4.35	Isotermas de catalizadores NMEZS03, NEZS03 y MEZS03. ....	75
4.36	Isotermas de catalizadores NMZS03, NZS03 y MZS03.....	75
4.37	Distribución de diámetro de poro de catalizadores NMEZS03, NEZS03 y MEZS03.....	76
4.38	Distribución de diámetro de poro de catalizadores NMZS03, NZS03 y MZS03. ....	76
4.39	Isotermas de catalizadores NMEZS06, NEZS06 y MEZS06. ....	77
4.40	Isotermas de catalizadores NMZS06, NZS06 y MZS06.....	78
4.41	Distribución de diámetro de poro de catalizadores NMEZS06, NEZS06 y MEZS06.....	78
4.42	Distribución de diámetro de poro de catalizadores NMZS06, NZS06 y MZS06. ....	79
4.43	Espectro FTIR de los catalizadores soportados en “S”.....	84
4.44	Espectro FTIR de los catalizadores soportados en ZS03. ....	85
4.45	Espectro FTIR de los catalizadores soportados en ZS06. ....	86
4.46	Espectros XPS del catalizador NMES. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Níquel y d) Espectro del Molibdeno.....	89

<b>N°</b>	<b>Descripción</b>	<b>página</b>
4.47	Espectros XPS del catalizador NES. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno y c) Espectro del Níquel. ....	90
4.48	Espectros XPS del catalizador MES. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno y c) Espectro del Molibdeno.....	91
4.49	Espectros XPS del catalizador NMEZS03. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Zirconio, d) Espectro del Níquel y e) Espectro del Molibdeno. ....	93
4.50	Espectros XPS del catalizador NEZS03. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Zirconio y d) Espectro del Níquel. ....	94
4.51	Espectros XPS del catalizador MEZS03. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Zirconio y d) Espectro del Molibdeno. ....	95
4.52	Espectros XPS del catalizador NMEZS06. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Zirconio, d) Espectro del Níquel y e) Espectro del Molibdeno. ....	97
4.53	Espectros XPS del catalizador NEZS06. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Zirconio y d) Espectro del Níquel. ....	98
4.54	Espectros XPS del catalizador MEZS06. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Zirconio y d) Espectro del Molibdeno. ....	99

## NOMENCLATURA

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Molibdato de amonio
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
Å	Armstrong
AA	Absorción Atómica
Al	Aluminio
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BHB	Biclohexilbenceno
BNT	Benzonaftotiofenos
BP	Bifenilo
BT	Benzotiofenos
C	Carbono
CHB	Ciclohexilbenceno
$\text{CS}_2$	Disulfuro de Carbono
Cu	Cobre
DBT	Dibenzotiofenos
DDS	Desulfuración Directa
DMS	Sulfuro de dimetilo
DNT	Dinaftotiofenos
Dp	Diámetro de poro
DRX	Difracción de Rayos X
DTA	Análisis Térmico Diferencial
EDS	Energía dispersiva de rayos X
EDTA	Ácido etilendiamino tetraacético
$\text{EO}_{20}, \text{PO}_{70}, \text{EO}_{20}$	Pluronic 123
FTIR	Infrarrojo con Transformada de Fourier
$\text{H}_2$	Hidrogeno
$\text{H}_2\text{S}$	Sulfuro de hidrógeno
$\text{H}\square\text{SO}\square$	Ácido sulfúrico
$\text{H}\square\text{PO}\square$	Ácido fosfórico
HBr	Ácido Bromhídrico
HCl	Ácido Clorhídrico
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HI	Yoduro de hidrógeno
$\text{HNO}\square$	Ácido nítrico
HYD	Hidrogenación
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
KBr	Bromuro de potasio
eV	Electronvoltio

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de lantano
M	Molar
MCM-41	Material Cristalino Mobil n°41
Mo	Molibdeno
MoO <sub>3</sub>	Óxido de molibdeno
MoS <sub>2</sub>	Disulfuro de molibdeno
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
NFT	Teoría del funcional de la densidad
NH <sub>4</sub> -OH/H <sub>2</sub> O	Solución amoniaca
Ni	Níquel
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Nitrato de níquel hexahidratado
Ni(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de níquel
NiO	Óxido de níquel
nm	Nanómetros
PEO-PPO-PEO	Óxido de propileno)-poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)
pH	Potencial de hidrógeno
Ppm	Partes por millón
PVR	Presión de Vapor Reid
S	Azufre
SBA-15	Santa Barbara Amorphous
SDT	Analizador Térmico Simultáneo
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
Si	Silicio
SiO <sub>2</sub>	Óxido de silicio
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análisis Termogravimétrico
Ti	Titanio
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio
TMOS	Tetrametoxisilano
TPOS	Tetrapropoxisilano
Vp	Volumen de poro
W	Tungsteno
WO <sub>3</sub>	Trióxido de tungsteno
WS <sub>2</sub>	Disulfuro de tungsteno
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X
Zn	Zinc
Zr	Zirconio
ZrO <sub>2</sub>	Óxido de zirconio
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gama alúmina
δ	Espesor de pared
λ	Longitud de onda

## RESUMEN

En este trabajo se prepararon catalizadores NiMo soportados en SBA-15 modificada con Zr con relaciones molares de  $Zr/Si = 0.03$  y  $Zr/Si = 0.06$  los cuales se sintetizaron a través del método hidrotermico, con la finalidad de mejorar las propiedades fisicoquímicas del catalizador.

La impregnación de las fases activas se realizó por el método de humedad incipiente a un pH = 7, manteniendo una concentración de 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de  $MoO_3$  en todos los catalizadores. Así mismo se utilizó una relación atómica de promotor/promotor + metal de 0.3. En la impregnación se utilizó un agente quelante, el ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) manteniendo una relación molar de 1:1 con respecto al promotor.

Se preparó también una serie de catalizadores soportados en SBA-15 iguales a los modificados con Zr para utilizarse como referencia.

La caracterización de los soportes preparados fue realizada mediante las siguientes técnicas: Análisis térmicos (DTA) y (TGA), Espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina, Fisorción de  $N_2$ , Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La caracterización de los catalizadores fue llevada a cabo por las siguientes técnicas: Fisorción de  $N_2$ , Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Absorción atómica (AA) y Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los resultados de los análisis de los soportes mostraron lo siguiente: en el análisis térmico se obtuvo que al adicionar Zr se obtiene un soporte con mejor estabilidad térmica gracias a las propiedades refractarias del Zr, así como la corroboración de una buena temperatura de calcinación utilizada ya que no se mostró afectación negativa en los materiales. Los difractogramas de los soportes mostraron los picos característicos de difracción del material SBA-15, los cuales son (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) por lo que se corroboró que la adición de Zr en la matriz no afecta al soporte SBA-15. En el cálculo de espesor de pared se observa una disminución del espesor conforme



aumenta la cantidad de Zr añadido en el material, aunque esta disminución es pequeña y no se considera de gran relevancia. En la técnica de fisisorción de nitrógeno, se obtuvo una alta área específica para el material de referencia SBA-15 puro ( $925 \text{ m}^2$ ) mientras que al ir añadiendo Zr el valor de área específica disminuía. En los espectros de FTIR se observaron las bandas características de los enlaces Si-O, Si-O-Si y Si-O-Zr, lo cual indicaría que el Zr forma parte de la matriz del soporte. En el análisis de adsorción de piridina se obtuvo una mejoría en la cantidad de sitios ácidos (Brønsted y Lewis) conforme aumentaba la cantidad de Zr en el soporte. Las micrografías SEM realizadas a los soportes mostraron una morfología de cuerdas bien definidas, resultado característico del SBA-15, la adición de Zr en los soportes provocó que las cuerdas del SBA-15 disminuyeran su longitud, lo cual favorecería a la difusión molecular durante una reacción.

Los resultados de las técnicas de caracterización de los catalizadores muestran que la utilización del EDTA durante la impregnación de las fases activas, conlleva a una menor disminución del área específica así como a la obtención de diámetros de poro ligeramente menores, comparados con los materiales que no utilizaron EDTA en su preparación como se ha visto en previos trabajos, ya que al utilizar EDTA favorece a una mejor dispersión de las fases activas en el soporte. Los difractogramas de todos los catalizadores mostraron las señales características del material de referencia de simetría  $p6mm$  de una estructura hexagonal con poros ordenados. En cuanto al espesor de pared no se encontró alguna correlación significativa en los resultados obtenidos. Los espectros FTIR mostraron las señales características obtenidas anteriormente en los soportes por lo que no se atribuye ninguna afectación negativa durante la impregnación. Los resultados de absorción atómica muestran una ligera disminución en la cantidad de metal real comparada con la teórica, aun así, la relación molar se mantuvo muy cercana a lo esperado por lo que los resultados son favorables. Por último los resultados de XPS nos indican la presencia de  $\text{SiO}_2$ , Zr elemental y  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) y  $\text{Mo}^{+6}$  ( $\text{MoO}_3$ ).

Los catalizadores soportados en el material con 6 % de Zr fueron los que obtuvieron resultados más significativos (acidez, propiedades texturales, relación molar de metales impregnados) por lo que se espera que su desempeño en la reacción de hidrodesulfuración sea favorable.

## ABSTRACT

In this work, NiMo catalysts supported in SBA-15 modified with Zr were prepared with molar ratios of  $Zr / Si = 0.03$  and  $Zr / Si = 0.06$  which were synthesized through the hydrothermal method, in order to improve the physicochemical properties of the catalyst.

The impregnation of the active phases was carried out by the incipient humidity method at a  $pH = 7$ , maintaining a concentration of 3% weight of NiO and 12% weight of  $MoO_3$  in all the catalysts. Likewise, an atomic ratio of promoter / promoter + metal = 0.3 was used. In the impregnation, a chelating agent, ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) was used maintaining a molar ratio of 1:1 with respect to the promoter.

A series of catalysts supported in SBA-15 were also prepared as those modified with Zr for use as a reference.

The characterization of the prepared supports was carried out by the following techniques: Thermal analysis (DTA) and (TGA), Infrared spectroscopy of pyridine adsorption, Fysisorption of  $N_2$ , X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Scanning electron microscopy (SEM).

The characterization of the catalysts was carried out by the following techniques: Fysisorption of  $N_2$ , X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Atomic absorption (AA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The results of the analysis of the supports showed the following: in the thermal analysis it was obtained that by adding Zr, a support with better thermal stability is obtained thanks to the refractory properties of the Zr, as well as the corroboration of a good calcination temperature used since there was no negative affectation in the materials. The diffractograms of the supports showed the characteristic diffraction peaks of the SBA-15 material, which are (1 0 0), (1 1 0) and (2 0 0), so it was corroborated that the addition of Zr in the matrix does not affect the SBA-15 support. In the calculation of wall thickness, a decrease in thickness is observed as the amount of Zr added in

the material increases, although this decrease is small and is not considered of great importance. In the technique of nitrogen physisorption, a high specific area was obtained for the pure SBA-15 reference material ( $925 \text{ m}^2$ ) while decreasing the specific area value when adding Zr. In the FTIR spectra, the characteristic bands of the Si-O, Si-O-Si and Si-O-Zr bonds were observed, which would indicate that the Zr forms part of the support matrix. In the pyridine adsorption analysis, an improvement was obtained in the number of acidic sites (Brønsted and Lewis) as the amount of Zr in the support increased. The SEM micrographs made to the supports showed a well-defined string morphology, a characteristic result of the SBA-15, the addition of Zr in the supports caused the strings of the SBA-15 to decrease in length, which would favor molecular diffusion during a reaction.

The results of the characterization techniques of the catalysts show that the use of EDTA during the impregnation of the active phases, leads to a smaller decrease in the specific area as well as to the obtaining of slightly smaller pore diameters, compared with the materials that did not use EDTA in its preparation as it has been seen in previous works, since when using EDTA favors a better dispersion of the active phases in the support. The diffractograms of all the catalysts showed the characteristic signals of the reference material, a  $p6mm$  symmetry of a hexagonal structure with ordered pores. Regarding the wall thickness, no significant correlation was found in the results obtained. The FTIR spectra showed the characteristic signals obtained previously in the supports, so no negative affectation is attributed during the impregnation. The results of atomic absorption show a slight decrease in the amount of real metal compared with the theoretical, even so, the molar ratio remained very close to what is expected, so the results are favorable. Finally, the XPS results indicate the presence of  $\text{SiO}_2$ , elemental Zr and  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) and  $\text{Mo}^{+6}$  ( $\text{MoO}_3$ ).

The catalysts supported in the material with 6% of Zr were the ones that obtained the most significant results (acidity, textural properties, molar ratio of impregnated metals) so it is expected that their performance in the hydrodesulfurization reaction will be favorable.

## Introducción

El petróleo es una sustancia compuesta por una mezcla de distintos hidrocarburos, además de estos, también contiene elementos como azufre, oxígeno, nitrógeno y metales pesados, los cuales son considerados contaminantes. Durante la refinación del petróleo, existen diversos procesos cuyos objetivos son eliminar estas impurezas, uno de ellos es el proceso de hidrotratamiento el cual es actualmente uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías, esto debido al aumento de uso de crudos pesados (los cuales contienen más contaminantes) en lugar de los crudos ligeros.

Entre los distintos procesos de hidrotratamiento se encuentra el proceso de hidrosulfuración, el cual consta de un tratamiento con hidrogeno en presencia de determinados catalizadores que permite remover los compuestos de azufre presentes en los combustibles.

La remoción del azufre es muy importante ya que la presencia de este elemento puede provocar distintos problemas como lo son la afectación a los catalizadores en procesos posteriores al hidrotratamiento, generación de compuestos nocivos durante la combustión de hidrocarburos los cuales dañan el motor de los automóviles y posteriormente son emitidos al medio ambiente generando contaminación.

Actualmente, la normatividad alrededor del mundo se ha vuelto más estricta con respecto a los niveles permisibles de azufre en los combustibles, por lo que se ha vuelto de suma importancia la búsqueda o desarrollo de catalizadores con mayor actividad y mejor dispersión de la fase activa para poder remover la mayor cantidad posible de azufre de los combustibles <sup>[1]</sup>.

Los catalizadores utilizados generalmente en el proceso de hidrosulfuración tienen como soporte la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , utilizando metales de transición como fase activa (cobalto, molibdeno, níquel, tungsteno), aunque existen otros tipos de soportes como lo son el SBA-15, el  $\text{TiO}_2$  o la  $\text{ZrO}_2$ .

Para obtener una modificación en las propiedades del catalizador, se utilizan algunas mezclas de estos diferentes soportes, probando diferentes fases activas, inclusive variando el método de preparación del catalizador.

En este proyecto se prepararon catalizadores NiMo soportados en Zr-SBA-15 con una relación Zr/Si de 0.03 y 0.06, así como la utilización de ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) como agente quelante, con la finalidad de mejorar la estabilidad térmica, la acidez y la dispersión de las fases activas en los catalizadores, provocando que este último pueda remover la mayor cantidad de azufre posible en el proceso de hidrodesulfuración.

## **Planteamiento del problema**

La calidad del crudo que se obtiene en la actualidad cada vez es menor comparada con años anteriores, esto se ve reflejado en un aumento en la concentración y complejidad de moléculas contaminantes en los hidrocarburos.

El azufre es uno de los principales contaminantes en los hidrocarburos por lo cual su remoción es uno de los procesos de mayor importancia en la refinación de hidrocarburos.

La industria del petróleo debe mejorar la eficacia del proceso de eliminación del azufre en los combustibles debido a las nuevas normativas alrededor del mundo, en las cuales cada vez se solicita una menor cantidad permisible de este contaminante, en algunos países esta cantidad debe estar por debajo de las 10 ppm <sup>[2]</sup>.

Para poder alcanzar la cantidad de azufre permisible en los combustibles derivados del petróleo, es necesario desarrollar catalizadores más efectivos con respecto a los actuales, los cuales deben contar con una mayor actividad catalítica, mayor área de contacto, mayor resistencia al envenenamiento, a la sinterización, mayor tiempo de vida, mejor propiedades mecánicas, entre otras cuestiones.

## **Justificación**

Una de las principales áreas de oportunidad para lograr mayor remoción de azufre en el proceso de hidrodesulfuración es mejorar la dispersión de la fase activa en el catalizador.

Actualmente, los catalizadores utilizados en el proceso de hidrodesulfuración tienen generalmente como soporte la alúmina y una combinación de metales (Ni, Co, Mo, W) como fase activa.

Se ha encontrado que el uso de SBA-15 como soporte, modificado con Zr resulta una buena opción para mejorar la estabilidad térmica y la acidez de los catalizadores <sup>[3, 4, 5]</sup>.

Además, el uso de agentes quelantes en la preparación de catalizadores permite una doble impregnación así como una mejora en la dispersión de los metales en la superficie del soporte. El uso de EDTA ha mostrado mejores resultados que otros agentes quelantes ya que provoca una menor disminución en el área específica durante la impregnación de la fase activa <sup>[6, 7, 8]</sup>.

Es por esto que se piensa utilizar esta combinación de soportes además de la adición de un agente quelante (EDTA), en la fabricación de catalizadores NiMo, para después caracterizar el material y así obtener los resultados para poder concluir si es viable utilizarlo en la reacción de hidrodesulfuración a nivel laboratorio.

## **Hipótesis**

El uso del SBA-15 modificado con Zr como soporte del catalizador, así como la utilización de un agente quelante (EDTA) durante la impregnación de las fases activas (Ni y Mo), mejorarán las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores (acidez, estabilidad térmica, propiedades texturales).

## Objetivos

### Objetivo general

- Evaluar el efecto de la adición de Zr en la matriz del SBA-15 así como el efecto del uso del agente quelante en una serie de catalizadores NiMo soportados en Zr-SBA-15 para un posible uso en el proceso de hidrodesulfuración.

### Objetivos específicos

- Preparar soporte de SBA-15 como referencia.
- Preparar soportes ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 relación Zr/Si= 0.03 y 0.06
- Impregnar los metales (Ni y/o Mo) en los soportes utilizando EDTA.
- Impregnar los metales (Ni y/o Mo) en los soportes sin utilizar EDTA.
- Evaluar las propiedades estructurales y químicas de los catalizadores obtenidos mediante técnicas de caracterización (Análisis Termogravimétrico, Espectroscopía IR de Adsorción de Piridina, Fisisorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X, Espectroscopia IR con Transformada de Fourier, Absorción Atómica y Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X).

# CAPÍTULO 1

## GENERALIDADES

### 1.1 Petróleo

El petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos de diferentes estructuras, cuyo principal componente son los hidrocarburos. De forma general, se puede agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, este conjunto es conocido como SARA.

Además de tener átomos de carbono e hidrógeno en diferente relación, también contienen elementos como azufre (S), oxígeno (O), nitrógeno (N) y metales pesados, principalmente hierro (Fe), níquel (Ni), y vanadio (V), en su estructura molecular <sup>[9]</sup>.

Los crudos tienen características físicas y químicas variables de un campo de producción a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento ya que contienen diferentes compuestos químicos originados durante su formación geoquímica.

Estas diferencias afectan a las condiciones de producción, transporte, almacenamiento y refinación que se han de adaptar a los destilados producidos, de ahí la necesidad de un conocimiento más exacto de la composición de los crudos para poder realizar de una manera más eficiente el proceso de refinación.

En nuestro país, se producen diferentes tipos de petróleo, algunos de estos crudos son: crudo Olmeca, Istmo, Maya y Altamira.

El crudo Olmeca es un crudo ligero de buena calidad, sus características lo hacen un buen productor de lubricantes y petroquímicos.



El crudo Istmo es un crudo medio con buenos rendimientos de gasolina y destilados intermedios (diésel y jet fuel/keroseno).

El crudo Maya es pesado y amargo por lo que brinda menores rendimientos de gasolina y diésel en comparación con crudos más ligeros.

El crudo Altamira es pesado, y sus características físico-químicas lo hacen adecuado para la producción de asfalto.

En la tabla 1.1 se muestran algunas características de 4 crudos mexicanos.

Tabla 1.1 Calidad del crudo mexicano <sup>[10]</sup>.

<b>Tipo de Crudo</b>	<b>Maya</b>	<b>Istmo</b>	<b>Olmeca</b>	<b>Altamira</b>
°API (gravedad)	21.0 - 22.0	32.0 – 33.0	38.0 - 39.0	15.0 - 16.5
Viscosidad (SSU 100°F)	320	60	38	1280 – 1750
Agua y sedimentos (% vol.)	0.5	0.5	0.5	1.0
Azufre (% peso)	3.4 - 3.8	1.8	0.73 - 0.95	5.5 - 6.0
PVR (lb/p <sup>2</sup> )	6.0	6.0	6.2	3.0

El crudo de mayor producción en México es el crudo Maya, el cual es un crudo de baja calidad y por ende un alto contenido de azufre. La mayor parte del crudo que se alimenta a las refinerías del país es de esta naturaleza, por lo que es necesario realizar la remoción de la mayor cantidad de azufre para mejorar la calidad de los productos finales.

## 1.2 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) es actualmente, uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías, debido al constante aumento en el uso de crudos pesados y la disminución gradual de los crudos ligeros.

El proceso consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de saturar los compuestos aromáticos o remover elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados, presentes en mayor proporción en los crudos pesados y cuyos elementos u óxidos son definidos como tóxicos en términos ambientales <sup>[11]</sup>.

Los procesos de HDT se pueden subdividir en hidrodesaromatización (HDA), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodeshulfuración (HDS) dependiendo de los compuestos a saturar o elementos a remover.

Una planta de hidrotratamiento está formada básicamente por un reactor catalítico de lecho fijo, un par de separadores tipo flash, un sistema de purga y otra instrumentación básica.

### **1.3 Hidrodeshulfuración (HDS)**

Dentro de los procesos de hidrotratamiento, el proceso de hidrodeshulfuración ha venido cobrando mayor importancia dentro de los complejos industriales debido a que la calidad del crudo que se procesa día con día va disminuyendo y, a menor calidad del crudo, mayor cantidad de contaminantes, entre ellos el azufre.

El proceso de Hidrodeshulfuración consiste en reducir la cantidad de azufre que se encuentra en el petróleo desde su formación en el subsuelo.

La Hidrodeshulfuración es un tratamiento con hidrógeno que se aplica a crudos pesados, livianos y cortes de destilación en presencia de catalizadores. Los objetivos son mejorar la calidad del producto en cuanto a olor, color, estabilidad, entre otros. Durante el proceso se eliminan compuestos sulfurados en forma de sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, diolefinas y otros.

El contenido de azufre en el petróleo puede variar del 0.05 al 8% peso, pero generalmente se encuentra entre el 1 y 4% peso.

El azufre se encuentra presente bajo muy variados tipos de compuestos entre los que se encuentran sulfuros, disulfuros, tioles, tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT), benzonaftotiofenos (BNT) y dinaftotiofenos (DNT).

En análisis cuidadosos se han encontrado hasta 43 compuestos orgánicos diferentes de azufre contenidos en una muestra de crudo, siendo los mercaptanos y tiofenos los de mayor concentración.

Debido a que estas moléculas de azufre son diferentes en tamaño y composición, existe un grado de dificultad para remover los diferentes tipos de moléculas de azufre presentes en el crudo, el cual se muestra en la figura 1.1.

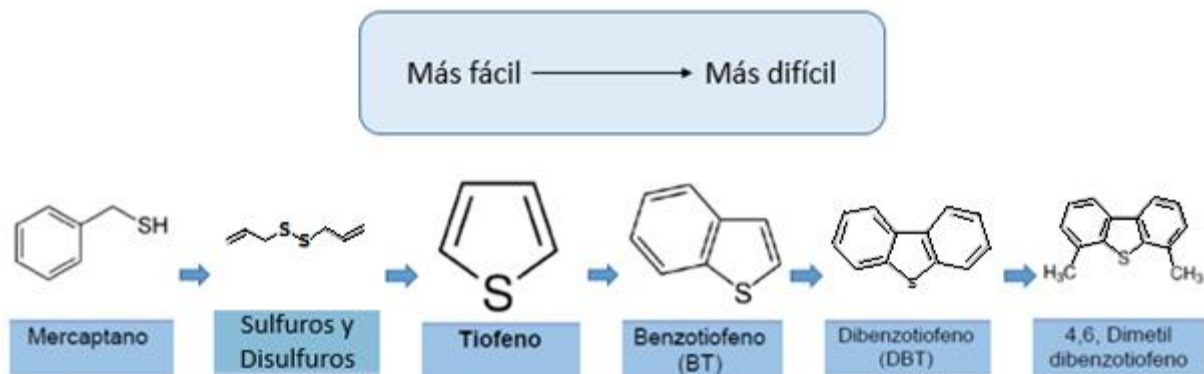


Figura 1.1 Dificultad de remoción de las moléculas de azufre presentes en el crudo <sup>[11]</sup>.

De aquí la gran importancia del HDT, ya que al remover el azufre contenido en los hidrocarburos se evitan problemas de:

- Corrosión del equipo de proceso.
- Disminución de la calidad del producto terminado.
- Envenenamiento de los catalizadores del proceso de reformación catalítica.
- Contaminación atmosférica cuando se emplean como combustibles ya que pueden ser el origen de lluvia acida.

El nivel de Hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la

selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso.

Los catalizadores empleados actualmente no cubren la actividad requerida para cumplir con las regulaciones ambientales, y son susceptibles a la degradación térmica, química o mecánica, envenenamiento por adsorción fuerte sobre los sitios activos e incrustación de metales y carbón en concentraciones altas, lo que conlleva a un ineficiente aprovechamiento del crudo a hidrotratar.

### **1.3.1 Rutas del proceso de hidrodesulfuración.**

En años pasados, el estudio de mecanismo de reacción se enfocaba en moléculas de tiofeno, pero debido a que se requiere desulfurar moléculas más complejas, la molécula de dibenzotiofeno es utilizada hoy en día como modelo en la caracterización de la cinética de HDS, ya que es una molécula de azufre representativa presente en el crudo y es un reactivo relativamente barato y fácil de conseguir.

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

En los compuestos pertenecientes al grupo tiofeno, la reactividad se incrementa con la disminución del número de anillos, siempre y cuando estos no sean cuatro o más, en cuyo caso la reactividad de los compuestos se incrementa, con el aumento en el número de anillos aromáticos presentes <sup>[12]</sup>. Razón por la cual, se plantean dos posibles mecanismos de reacción para la HDS:

-El mecanismo de hidrogenación (HYD), consiste en la saturación de los dobles enlaces y la remoción del azufre presente en la molécula.

-El mecanismo de reacción de hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS), el cual consiste en el desplazamiento del azufre por el hidrógeno, sin la saturación de los dobles enlaces presentes en la molécula.

En la figura 1.2 se muestra un ejemplo de los dos tipos de rutas del proceso de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

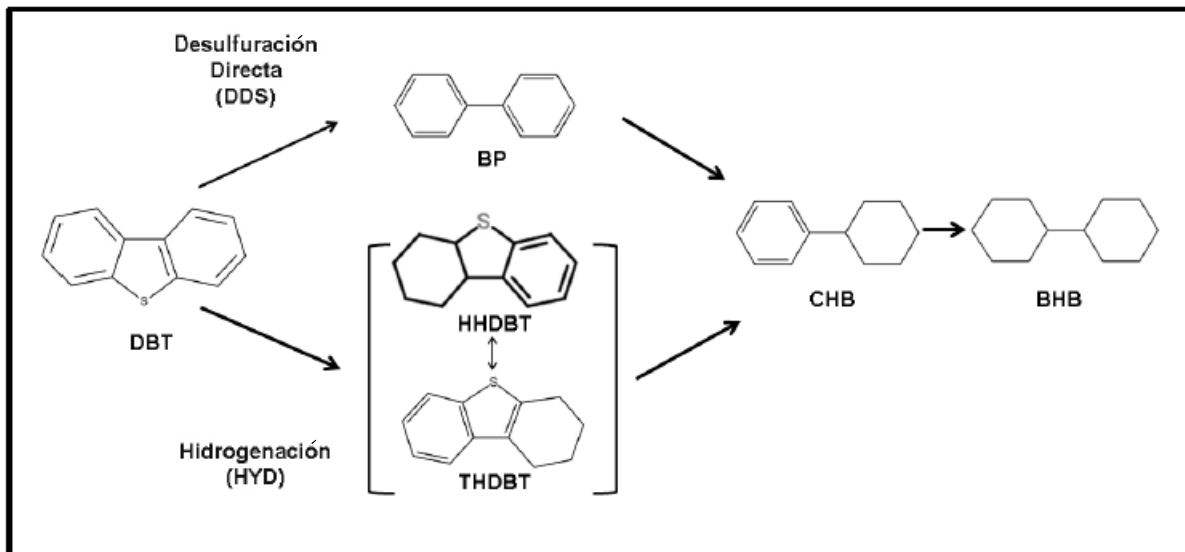


Figura 1.2 Rutas del proceso de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno <sup>[13]</sup>.

- Hidrogenación (HYD): La HDS se realiza después de la hidrogenación de un anillo aromático, en donde el DBT primeramente es hidrogenado para obtener un producto denominado hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), el cual es desulfurizado para formar el ciclohexilbenceno (CHB), a esta ruta se le denomina ruta de hidrogenación (HYD).
- Desulfuración Directa (DDS): Donde la reacción de HDS va dirigida hacia productos del tipo bifenilo (BP) y ciclohexilbenceno (CHB) el cual, posteriormente se hidrogena para producir biciclohexilbenceno (BHB).

La conversión del dibenzotiofeno en bifenilo mediante el proceso de HDS, es favorecida a la temperatura del proceso industrial, entre 320 °C y 450 °C.

#### 1.4 Catalizadores en HDS.

Como bien se conoce, los catalizadores constan de 3 componentes principales, el soporte, la fase activa y el promotor.

El soporte es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie y porosidad, cuyo objetivo principal es permitir la distribución del agente activo. Sin embargo, algunos soportes como la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  o la sílice-alúmina usados en catalizadores, exhiben actividad importante. Ambas sustancias manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a catalizadores bifuncionales.

La fase activa es la sustancia catalítica que promueve la aceleración química, por lo general metales o redes cristalinas de metales.

Los promotores son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de facilitar el inicio o algún paso de la reacción. Dichas sustancias son poco activas catalíticamente, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en proporción inferior a la del material activo. No siempre es posible explicar la acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido; en otros casos, ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador.

Una característica de los catalizadores es que su forma activa requiere que las fases catalíticas activas estén en forma de sulfuros. La combinación de Mo o W y Co o Ni en los catalizadores de HDS aumenta la actividad catalítica con respecto a la suma de las actividades de los sulfuros individuales; este efecto se denomina sinergia catalítica. Esto es debido a que las dos fases inducen un mayor número de sitios activos en la superficie, donde se lleva a cabo la reacción catalítica.

Los catalizadores empleados en la HDS están basados en sulfuros de Molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) o Tungsteno ( $\text{WS}_2$ ) combinado con cobalto o níquel (Co o Ni) y soportado en una matriz o en un soporte ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Los catalizadores deben tener las propiedades de extraer fácilmente los átomos de azufre de las moléculas de hidrocarburos.

Los catalizadores de cobalto-molibdeno (CoMo) son selectivos para la eliminación de azufre y catalizadores de níquel-molibdeno (NiMo) son selectivos para la eliminación de nitrógeno, aunque ambos catalizadores eliminarán tanto azufre como nitrógeno.

Los catalizadores de níquel-molibdeno (NiMo) tienen una actividad de hidrogenación mayor que el cobalto-molibdeno (CoMo) que se traduce, en las mismas condiciones operativas, en una mayor saturación de anillos aromáticos. Si se desea la reducción de nitrógeno o de saturación anillo aromático, el catalizador de níquel-tungsteno (NiW) es el catalizador preferido <sup>[14]</sup>.

### **1.5 Sulfuración de catalizadores para HDS.**

La sulfuración se ha utilizado en las operaciones de refinación para obtener una actividad máxima de los catalizadores de HDS. Durante este paso los óxidos metálicos (NiO) conjuntamente con MoO<sub>3</sub> y WO<sub>3</sub> se transforman en sulfuros activos metálicos.

La sulfuración ayuda a una mejor homogenización y por lo tanto una mejor distribución del azufre a través de la cama catalítica y uniformemente en el catalizador sulfurado. Un agente que sulfura es un compuesto orgánico con azufre que libera el H<sub>2</sub>S a una temperatura mucho más baja que los compuestos de azufre presentes en la carga.

Existen varios agentes que sulfuran usados con frecuencia para la activación de los catalizadores de HDS, tales como el disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>), sulfuro de dimetilo (DMS) entre otros.

La activación del catalizador es de suma importancia para convertir los óxidos metálicos en sulfuros y tener entonces los metales en su forma activa. La sulfuración puede llevarse a cabo de dos formas diferentes:

- In situ: El catalizador se pone en contacto con una mezcla de H<sub>2</sub> y algún compuesto de azufre, ya sea H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> o aquellos que existan en la carga a hidrotratar.
- Ex situ: El producto de esta operación es el catalizador en forma de oxisulfuros y la sulfhidración se completa in situ en presencia de H<sub>2</sub> y la carga. Al mojar el catalizador con un alquilpolisulfuro y después de un tratamiento térmico, los óxidos metálicos se convierten en oxisulfuros, y de esta

manera es como se cargan al reactor. Es necesario tener en cuenta que la cantidad de azufre debe ser la suficiente para lograr convertir todo el  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$  en  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  respectivamente.

Es generalmente aceptado que el sitio activo sea la transición del ion metal a través de su vacante S o de iones S lo que facilita la adsorción de los reactantes sulfuros y moléculas de hidrogeno. La fase activa está situada sobre la superficie de los cristales de los metales sulfurados como pequeñas aglomeraciones directamente sobre el soporte.

En diferentes estados de dispersión del  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  los catalizadores mantienen su habilidad de facilitar numerosas reacciones de diferentes mecanismos <sup>[15]</sup>.

## 1.6 SBA-15

El material SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous) es un material mesoporoso que posee un ordenamiento hexagonal (figura 1.3). Este arreglo puede ser controlado por las condiciones de síntesis y factores como el tipo de copolímero usado en la obtención de SBA-15. Sus mesoporos ordenados y conectados hexagonalmente facilitan la difusión en toda la estructura, lo cual representa una ventaja para procesos de catálisis.

La SBA-15 presenta las siguientes características:

- Puede alcanzar tamaños de poro de 300 Å en dos dimensiones
- Exhibe un grosor de pared de 30 a 70 Å
- Tamaños de poro ajustables entre 60 a 150 Å
- Su espesor de pared de este material mejora la estabilidad térmica e hidrotérmica comparado al material MCM-41 y otros relacionados.
- El diámetro de poro de (60-100 Å)
- Su área superficial ronda alrededor de los 800-1500 m<sup>2</sup>/g mayor que el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  convencional.
- Facilidad para insertar otro tipo de elementos a la red del material.



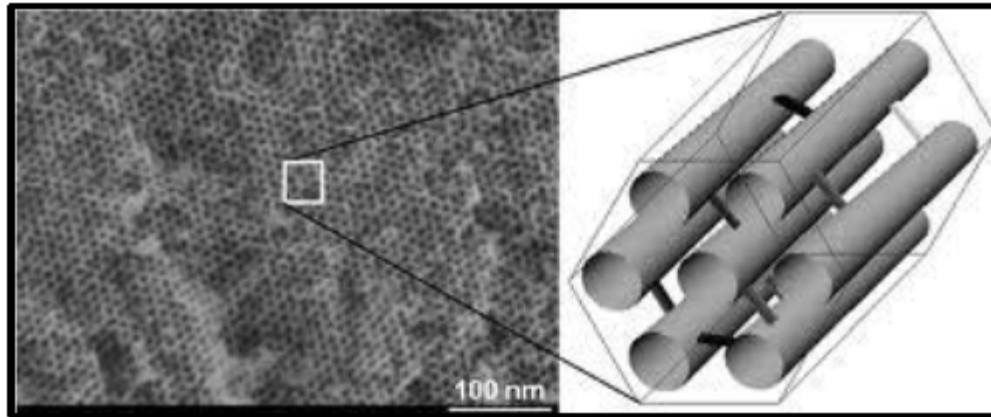


Figura 1.3 Estructura del material SBA-15 <sup>[16]</sup>

## 1.7 Síntesis de SBA-15

La síntesis de las estructuras mesoporosas de sílice hexagonales bien definidas (SBA-15) con gran tamaño de poro sintonizable (hasta 300 Å) son obtenidos por el uso de copolímeros de bloque anfifílicos como agentes directores de estructura. En particular, los copolímeros de tribloque, tales como el poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno) (PEO-PPO-PEO) son candidatos debidos a sus propiedades de orden mesoestructurales, de carácter anfílicos, bajo costo, disponibilidad comercial, y biodegradabilidad.

El espesor de las paredes de la sílice, en particular, son paredes más delgadas que las estructuras MCM-41 hechas con surfactantes catiónicos convencionales y conducen a una mejor estabilidad hidrotérmica en parte del SBA-15. El tamaño de poro y el espesor de la pared de sílice puede ser ajustada por la variación de la temperatura de calentamiento (35 °C a 140 °C) y con un tiempo de (11 a 72 h) del SBA-15 en la solución de reacción.

El SBA-15 puede ser sintetizado sobre un rango de condiciones de las composiciones de mezcla de reacción. El uso de concentraciones del copolímero de bloque superior al 6% en peso sólo produce gel de sílice o no produce la precipitación de sílice, mientras que las concentraciones de copolímero por debajo del 0.5% en peso sólo resulta sílice amorfa.

La preparación del SBA-15 ha sido alcanzada con temperaturas de reacción entre 35 °C y 80 °C. A temperatura ambiente, se obtienen sólo polvo de sílice amorfa o productos mal ordenados, mientras que a temperaturas más altas de 80 °C se produce gel de sílice. El tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), y tetrapropoxisilano (TPOS) son fuentes adecuadas de sílice para la preparación de SBA-15. El SBA-15 mesoporoso hexagonal se ha formado en medio ácido con ácidos como HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A valores de pH de 2 a 6, no ocurre precipitación o formación de gel de sílice. A pH 7 neutro, se obtiene sólo sílice amorfa o desordenada. Los pasos de la síntesis de SBA-15 se muestra en la figura 1.4.



Figura 1.4 Pasos de la formación del material SBA-15 <sup>[17]</sup>

## 1.8 Zirconia (ZrO<sub>2</sub>)

La zirconia (ZrO<sub>2</sub>) es un material utilizado en la industria de la cerámica debido a sus propiedades refractarias y resistencia a la corrosión. Esta puede presentar tres fases o estructuras cristalinas típicas: la fase monoclinica, tetragonal y cubica (figura 1.5), las cuales dependen en gran parte de la temperatura de calcinación del material.

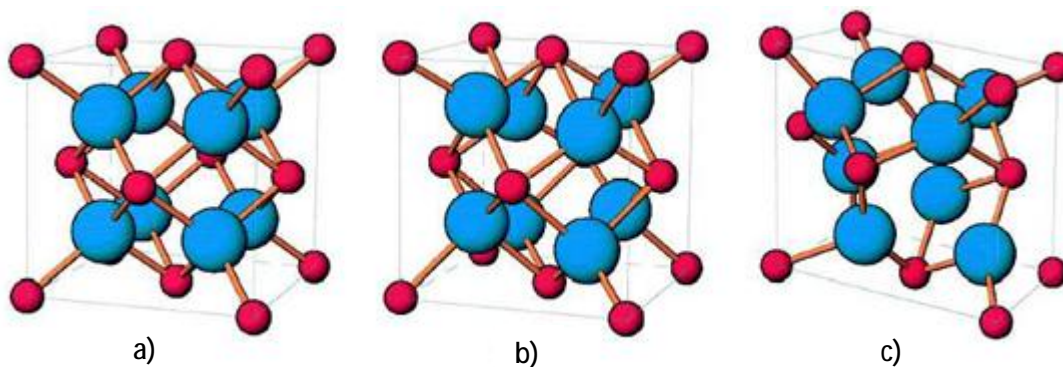


Figura 1.5 Fases cristalinas de la  $ZrO_2$ : cubica (a), tetragonal (B) y monoclinica (c).<sup>[18]</sup>

Los óxidos de zirconio, han atraído la atención de un gran número de investigadores como soportes interesantes en sistemas catalíticos heterogéneos, ya que la zirconia es un material atractivo para los procesos que requieren de un medio ácido, debido a que esta presenta una gran densidad de sitios ácidos fuertes.

Una de las desventajas del  $ZrO_2$  es su baja área específica, la cual puede ser modificada por la presencia de un dopante como el ión sulfato, el cual además de modificar las propiedades texturales de la zirconia puede incrementar su acidez convirtiéndola en un sólido superácido.

La importancia de la zirconia sulfatada radica en su gran versatilidad para ser utilizada como catalizador en diversos tipos de reacción de importancia industrial, por mencionar algunas: isomerización de parafinas ligeras, conversión de metanol a hidrocarburos, alquilación, esterificación, eterificación, condensación, nitración, ciclización, oxidación de metano, etc.

## 1.9 Agentes Quelantes

Los aditivos clásicos en los catalizadores de hidrotratamiento son de tres tipos: moléculas carbonosas sulfuradas, agentes quelantes y aditivos catiónicos o aniónicos.

Los agentes quelantes son moléculas orgánicas que tiene dos o más átomos donadores con los cuales ellos pueden atar un catión metálico y formar un quelante. Un quelante o secuestrante o antagonista de metales pesados es una sustancia que forma complejos con iones de metales

pesados. A estos complejos se les conoce como quelantes, palabra que proviene de la palabra griega chele que significa “garra”.

El uso de agentes quelantes durante la preparación del catalizador ayuda a su actividad en HDS. Se sabe que la habilidad de los agentes quelantes para coordinar metales es dependiente de las condiciones de varios experimentos tales como el pH de la solución y la concentración de metal, equilibrio colateral en medio líquido y reacción redox bajo atmosfera ambiente. Los catalizadores preparados con agentes quelantes han mostrado mejor promoción de la fase CoMoS.

El efecto de los agentes quelantes se observa principalmente en catalizadores promovidos como NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y no se observan modificaciones importantes sobre catalizadores tipo Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En general, estos aditivos forman complejos con el promotor que limitan la interacción del cobalto o níquel con el molibdeno y los iones Al<sup>3+</sup> de la alúmina. Esto retarda la sulfuración del níquel o cobalto, lo cual permite al promotor acomodarse en las láminas de MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>) que se encuentran bien ordenadas favoreciendo la formación de una fase mixta CoMoS o NiMoS o NiWS mejor promovida. Los aditivos quelantes tienen poco efecto sobre el molibdeno, excepto a altas concentraciones <sup>[19]</sup>.

### **1.9.1 EDTA**

El ácido etilendiamino tetraacético también denominado EDTA, es una sustancia utilizada como agente quelante que puede crear complejos con un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica. Coordina a metales pesados de forma reversible por cuatro posiciones acetato y dos amino, lo que lo convierte en un ligando hexadentado como se muestra en la figura 1.6.

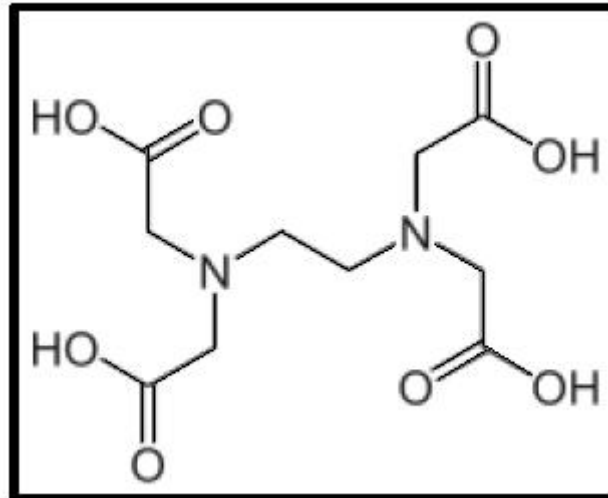


Figura 1.6 Estructura de la molécula de EDTA. [20]

El EDTA es ampliamente usado en varios procesos químicos, debido a sus aplicaciones en el uso de preparación de catalizadores. La doble impregnación es un ejemplo de la aplicación específica del EDTA en la preparación de catalizadores es caracterizado por su alta dispersión de metal.

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES

- En 1998, Zhao D. y col. [21], sintetizaron un material mesoporoso denominado SBA-15 en medio ácido, esto para producir un material de orden hexagonal de dos dimensiones. El resultado fue una estructura con amplios tamaños de poro sintonizables mayores de 300 Å los cuales son obtenidos por el uso de bloques copolímeros anfifílicos.
- En 2007, Gutiérrez, O. y col. [3], prepararon una serie de catalizadores Mo y NiMo soportados en SBA-15 modificada con diferentes cargas de ZrO<sub>2</sub> mediante el método de injerto químico, con la finalidad de estudiar el efecto de la ZrO<sub>2</sub> en la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno. Los resultados mostraron que la incorporación de la ZrO<sub>2</sub> provocó una mejor dispersión de las especies de Mo y una mejora en la actividad de los catalizadores. La adición de Ni también mejoró la dispersión de las especies de Mo y provoca una tendencia hacia la ruta de hidrodesulfuración directa.
- En 2008, Escobar, J. y col. [6], utilizaron EDTA y ácido cítrico como agentes quelantes durante la preparación de catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Un claro beneficio del efecto de usar agente quelante fue evidente cuando los catalizadores sulfurados fueron probados en dibenzotiofeno, concluyendo que la concentración de EDTA y ácido cítrico para maximizar la actividad fue diferente de cada una (Ni/EDTA =1 y Ni/Ácido cítrico 1:2). Estas relaciones molares parecen corresponder a la total impregnación del níquel.
- En 2008, Gutiérrez, O. y col. [4], sintetizaron catalizadores NiMo soportados en ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 variando la carga de Mo, y los probaron en una reacción de hidrodesulfuración profunda (4,6-dimetildibenzotiofeno). Los resultados mostraron que la adición de la ZrO<sub>2</sub> mejoró la dispersión de los metales. En cuanto a la actividad, los catalizadores presentaron un incremento de casi el doble de la actividad obtenida con un catalizador de referencia NiMo/

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se concluyó también que la mejor cantidad de carga de los metales fue de 18% peso de MoO<sub>3</sub> y 4.5% peso de NiO.

- En 2010, Klimova, T. y col. <sup>[5]</sup>, realizaron un estudio comparando los beneficios de adicionar ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> en SBA-15, en lugar de utilizar soportes puros de estos óxidos y de la  $\gamma$ -alúmina en catalizadores para hidrodesulfuración. Los materiales fueron probados en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Los resultados mostraron que los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>-SBA-15 y ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 tuvieron mayor actividad que los demás materiales, incluido el catalizador de referencia de  $\gamma$ -alúmina.
- En 2013, Chandra, K. y col. <sup>[22]</sup>, prepararon una serie de catalizadores NiMo soportados en SBA-15, dopando el soporte con Ti o Zr, y estudiaron el efecto del heteroátomo en el catalizador, los catalizadores fueron probados en Reacciones de HDS y HDN. Los resultados obtenidos mostraron que los catalizadores dopados con solo un elemento, ya sea Zr o Ti, obtuvieron una mejor actividad que el catalizador dopado con ambos elementos y el material sin dopar.
- En 2014, Peña, L. y col. <sup>[7]</sup>, elaboraron una serie de catalizadores CoMo soportados en SBA-15 preparados con ácido cítrico y EDTA como agentes quelantes, con cargas de MoO<sub>3</sub> de 6.12 y 18 % en peso. Los catalizadores preparados sin agentes quelantes mostraron una fase cristalina ( $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub>) con la carga más baja de metal detectado por XRD. La adición de agentes quelantes en la solución de impregnación previno la precipitación de esta fase cristalina sobre la superficie del SBA-15. La actividad catalítica mostró una importante mejora cuando las especies metálicas fueron impregnadas en presencia de EDTA o Ácido cítrico.
- En 2015, Morteo, F. <sup>[8]</sup> realizó un estudio una serie de catalizadores bimetálicos (NiMo, NiW) y trimetálico (NiMoW) soportados en SBA-15. Además, se utilizaron diferentes agentes quelantes en la impregnación de los metales al soporte lo cuales fueron el ácido cítrico y el ácido etilendiamino tetraacético EDTA a un pH neutro. Los resultados obtenidos mostraron que el uso de agentes quelantes mejoró la actividad catalítica hasta tres veces

comparados con los catalizadores sin agente quelante. Al usar EDTA se logró una menor disminución en el área específica al adicionar los metales.

- En 2016, García, D. <sup>[23]</sup> estudió de una serie de catalizadores soportados SBA-15 modificados con aluminio, los cuales se sintetizaron por el método hidrotérmico y el uso de EDTA como agente quelante. Los resultados concluyeron que el uso de agente quelante provoca menor disminución del área específica del soporte. La relación molar Si/Al=30 presentó mejores resultados que la relación Si/Al=10. Se encontró también que el espesor de pared presentó comportamientos distintos dependiendo de la cantidad de metales impregnados (monometálicos o bimetálicos).
- En 2016, Viera, A. y col. <sup>[24]</sup>, prepararon una serie de catalizadores NiMo soportados en SiO<sub>2</sub> modificado con Ti y Zr, utilizando el método hidrotérmico y el método sol-gel y estos fueron probados en la hidrodesulfuración del tiofeno. Los resultados mostraron que los catalizadores modificados con Zr fueron más activos en la hidrodesulfuración del tiofeno que los modificados con Ti, esto debido a que el Ti presenta una mayor interacción con el Mo y no permite una buena dispersión y formación de la especie MoS<sub>2</sub>. Así mismo, se comprobó que el método de preparación sol-gel es más rápido que el método tradicional lo que conlleva a una disminución en los costos de fabricación del catalizador.
- En 2017, Zhao, Z. y col. <sup>[25]</sup>, realizaron una serie de catalizadores SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 con diversas cargas de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> y fueron usados en la producción de alfa-arilestireno a través de una alquilación Friedel-Crafts. La cantidad de sitios ácidos aumentó a mayor carga de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, alcanzando el máximo al 25 % de carga, después de este punto la cantidad de sitios ácidos fue disminuyendo. El catalizador optimizado 25% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 mostró el mayor rendimiento catalítico, atribuido a una mayor cantidad de sitios ácidos y una no tan grande disminución en las propiedades texturales (área específica y volumen de poro).
- En 2017, Zelenak, V. y col. <sup>[26]</sup>, prepararon una serie de materiales mesoporosos de sílice dopados con iones metálicos (Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>) y fueron probados en la adsorción de metano y dióxido de carbono. Se observó que el dopaje del soporte de SBA-15 con los metales,



mejoró la adsorción del dióxido de carbono en comparación con el material de referencia de SBA-15 puro, esto debido a una mayor interacción con los cationes de los metales en la superficie del material.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el desarrollo experimental utilizado para la realización del proyecto. En la figura 3.1 se muestran las etapas para el desarrollo del presente proyecto.

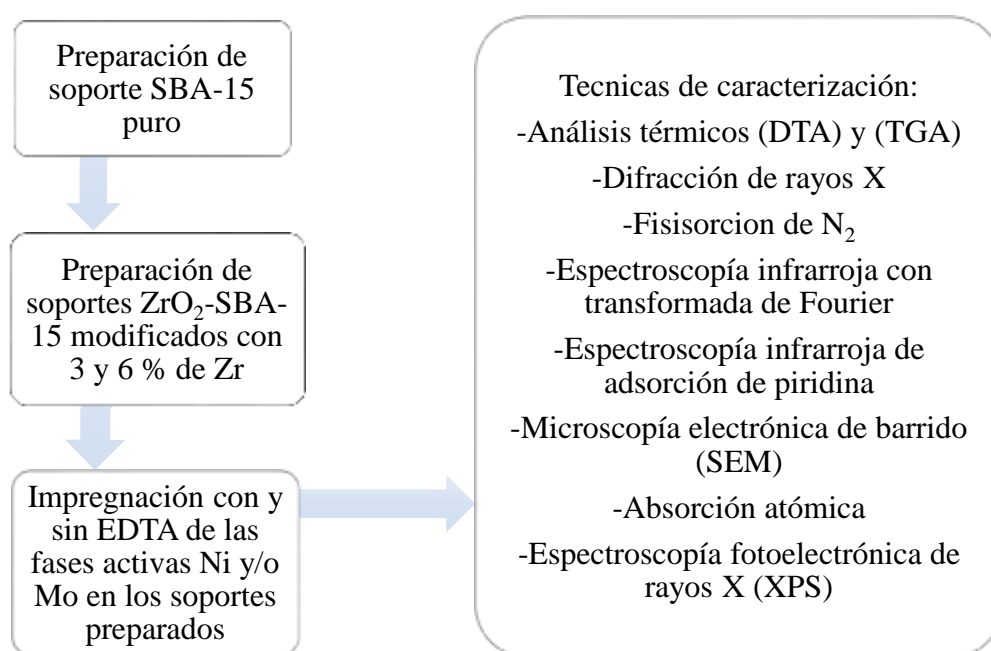


Figura 3.1 Esquema de la metodología empleada en la realización del proyecto.

#### 3.1 Síntesis de SBA-15

Los reactivos utilizados para la preparación del soporte SBA-15 puro fueron los siguientes:

- Agua desionizada
- Pluronic 123 [P-123, EO<sub>20</sub>,PO<sub>70</sub>,EO<sub>20</sub>, Aldrich]
- Ácido clorhídrico [HCl 2M, 37%, Aldrich]

- Tetra-etil-orto-silicato [TEOS,  $C_8H_{20}O_4Si$ , 98%, Aldrich]
- Aire extraseco [Marca Praxair]

El soporte SBA-15 fue preparado a partir de la metodología usada por Zhao y col. <sup>[21]</sup>. En la tabla 3.1 se muestran las cantidades utilizadas para preparar 1 gr de soporte SBA-15

Tabla 3.1 Composición de reactivos utilizados para preparar SBA-15

Reactivo	Cantidad
Agua desionizada	12.5 ml
Pluronic 123	1.7 gr
HCl	50 ml
TEOS	3.55 ml

El copolímero tribloque P-123 fue utilizado como agente de la estructura directa, pesar la cantidad necesaria en una balanza para después colocarse en un matraz, posteriormente disolver con agua desionizada y ácido clorhídrico 1M. Agitar la mezcla vigorosamente a 700 rpm por 4 h a una temperatura controlada de 35 °C.

Una vez disuelto totalmente el copolímero, agregar el TEOS (Tetra-etil-orto-silicato) como fuente de silicio gota a gota con ayuda de una bureta a la mezcla con agitación a temperatura constante de 35°C por 24 h.

Pasado el tiempo mencionado, colocar la mezcla obtenida en un frasco de polipropileno y llevar a tratamiento hidrotérmico el sólido obtenido por medio del horno de vacío a una temperatura de 90 °C por 24 h.

Recuperar el producto obtenido por filtración y lavado con agua desionizada hasta llegar al pH del agua. Después, llevar el sólido a secado a una temperatura constante de 80 °C por 48 h para eliminar el agua del sólido.

Calcinar para remover el surfactante, poner el sólido en un horno cilíndrico con flujo de aire de 1 L/h a diferentes temperaturas: a 100 °C por 30 min, a 300 °C por 1 h y a 550 °C por 6 h con 2 rampas de calentamiento, la primera de 1 °C/min hasta los 300 °C, y la segunda de 2 °C/min hasta los 550 °C, para así obtener el soporte SBA-15.

En la Figura 3.2 se muestra un diagrama de flujo del procedimiento utilizado para la preparación del soporte SBA-15.

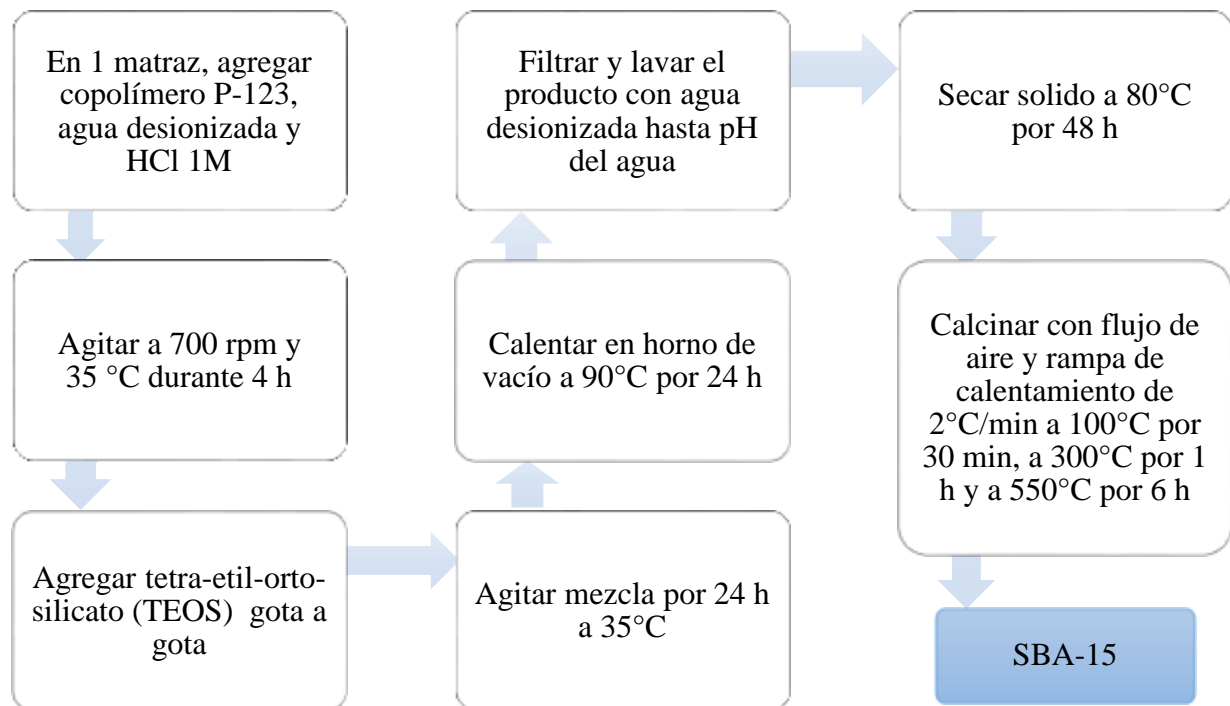


Figura 3.2 Preparación de SBA-15

### 3.2 Síntesis de soportes SBA-15 modificados con Zr

Los reactivos utilizados para la preparación de los soportes de SBA-15 modificados con Zr fueron los siguientes:

- Agua desionizada
- Pluronic 123 [P-123, EO<sub>20</sub>,PO<sub>70</sub>,EO<sub>20</sub>, Aldrich]
- Ácido clorhídrico [HCl 2M, 37%, Aldrich]

- Tetra-etil-orto-silicato [TEOS, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si, 98%, Aldrich]
- Propóxido de zirconia (IV) [70% p/p 1-propanol, Aldrich]
- Aire extraseco [Marca Praxair]

Estos soportes fueron preparados a partir de la metodología usada por Chen y col. <sup>[27]</sup>. En la tabla 3.2 se muestran las cantidades utilizadas para preparar 1 gr de soporte SBA-15 modificado con Zr (3 y 6 % mol).

Tabla 3.2 Composición de reactivos utilizados para preparar SBA-15 modificada con Zr

Reactivo	Cantidad
Agua desionizada	12.5 ml
Pluronic 123	1.7 gr
HCl	50 ml
TEOS	3.55 ml
Propóxido de zirconia	0.12 ml (Si/Zr = 0.03)
	0.25 ml (Si/Zr = 0.06)

El copolímero tribloque P-123 fue utilizado como agente de la estructura directa, pesar la cantidad necesaria en una balanza para después colocarse en un matraz, posteriormente disolver con agua desionizada y ácido clorhídrico 1M. Agitar la mezcla vigorosamente a 700 rpm por 4 h a una temperatura controlada de 35 °C.

Una vez disuelto totalmente el copolímero, se adicionó el TEOS (Tetra-etil-orto-silicato) como fuente de silicio gota a gota con ayuda de una bureta a la mezcla, simultáneamente agregar el propóxido de zirconio como la fuente de zirconia con ayuda de otra bureta. Una vez agregados los reactivos, mantener la mezcla en agitación y a temperatura constante de 35 °C por 24 h.

Pasado el tiempo mencionado, colocar la mezcla obtenida en un frasco de polipropileno y llevar a tratamiento hidrotérmico el sólido obtenido por medio del horno de vacío a una temperatura de 90 °C por 24 h.

Recuperar el producto obtenido por filtración y lavado con agua desionizada hasta llegar al pH del agua. Después, llevar el sólido a secado a una temperatura constante de 80 °C por 48 h para eliminar el agua del sólido.

Calcinar para remover el surfactante, poner el sólido en un horno cilíndrico con flujo de aire de 1 L/h a diferentes temperaturas: a 100 °C por 30 min, a 300 °C por 1 h y a 550 °C por 6 h con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta los 300 °C, después a 2 °C/min, para así obtener el soporte SBA-15.

En la Figura 3.3 se muestra un diagrama de flujo del procedimiento utilizado para la preparación del soporte SBA-15.

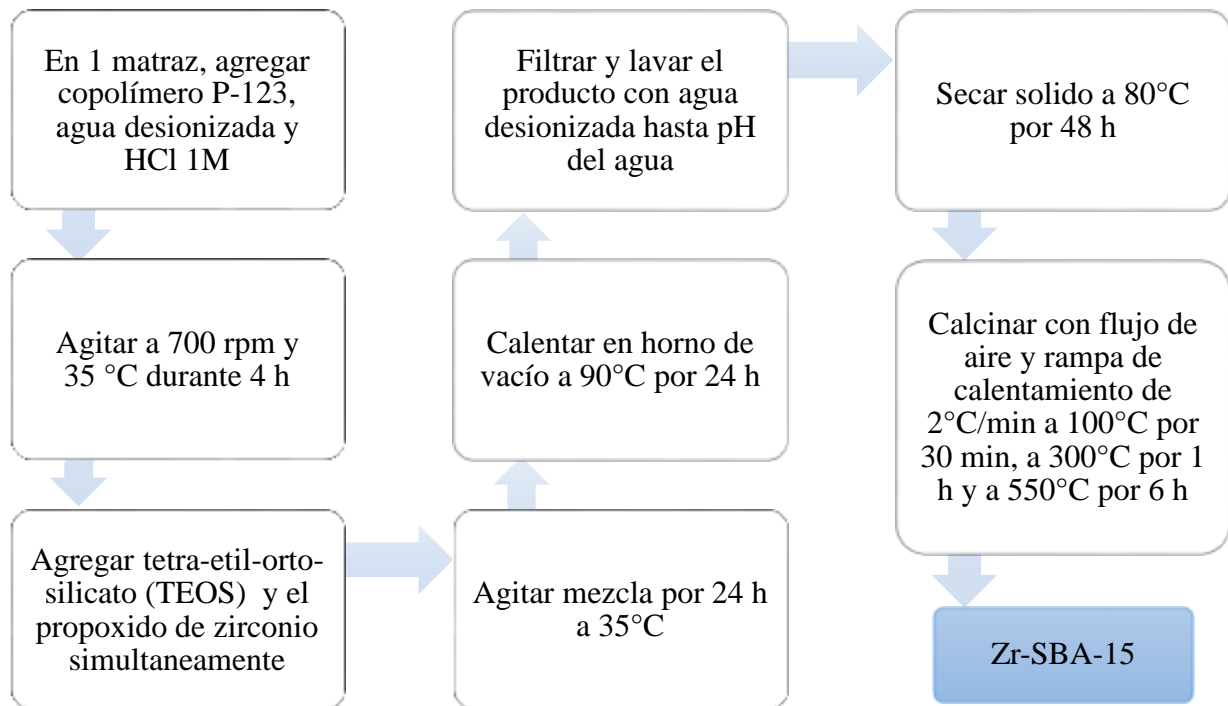


Figura 3.3 Preparación de SBA-15 modificada con Zr

### 3.3 Preparación de catalizadores monometálicos (Ni y Mo)

Los reactivos utilizados para la impregnación fueron los siguientes:

- Nitrato de níquel hexahidratado [ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich]
- Molibdato de amonio [ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , Aldrich]
- Ácido etilendiamino tetraacético [EDTA,  $((\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2)_2$ , Aldrich]
- Solución amoniacal pH 7 [ $\text{NH}_4\text{-OH}/\text{H}_2\text{O}$ ]

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación de humedad incipiente, utilizada por Morteo, F. <sup>[8]</sup>.

En un vaso de precipitados se agregó una cantidad de 60 ml de  $\text{NH}_4\text{-OH}/\text{H}_2\text{O}$  a pH 7, después se vertió y disolvió el agente quelante (EDTA) luego de estar disuelto, se adicionó la cantidad correspondiente de sal de nitrato de níquel hexahidratado o de molibdato de amonio y se agitó la mezcla hasta disolución.

En un matraz balón se agregó la cantidad del soporte a impregnar (manteniendo vacío) y la mezcla anterior. Se agitó la disolución de la mezcla y el soporte a una velocidad de 100 rpm y una presión a vacío por 30 min en un rotavapor marca IKA modelo RV 10.

La solución se dejó en reposo por 24 h a temperatura ambiente, pasado ese tiempo se llevó a secado en un horno de vacío por 24 h a 100 °C, después se procedió a calcinar a 550 °C por 4 h con una rampa de 2 °C/min con un flujo de 1 L/h de aire extra seco.

Fueron preparados una serie de los mismos catalizadores pero sin la utilización del agente quelante, que servirán de referencia para analizar el efecto de la adición del EDTA. El procedimiento para estos catalizadores es el mismo, solo omitiendo el paso de la adición del agente quelante. En la figura 3.4 se muestra un diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores monometálicos.

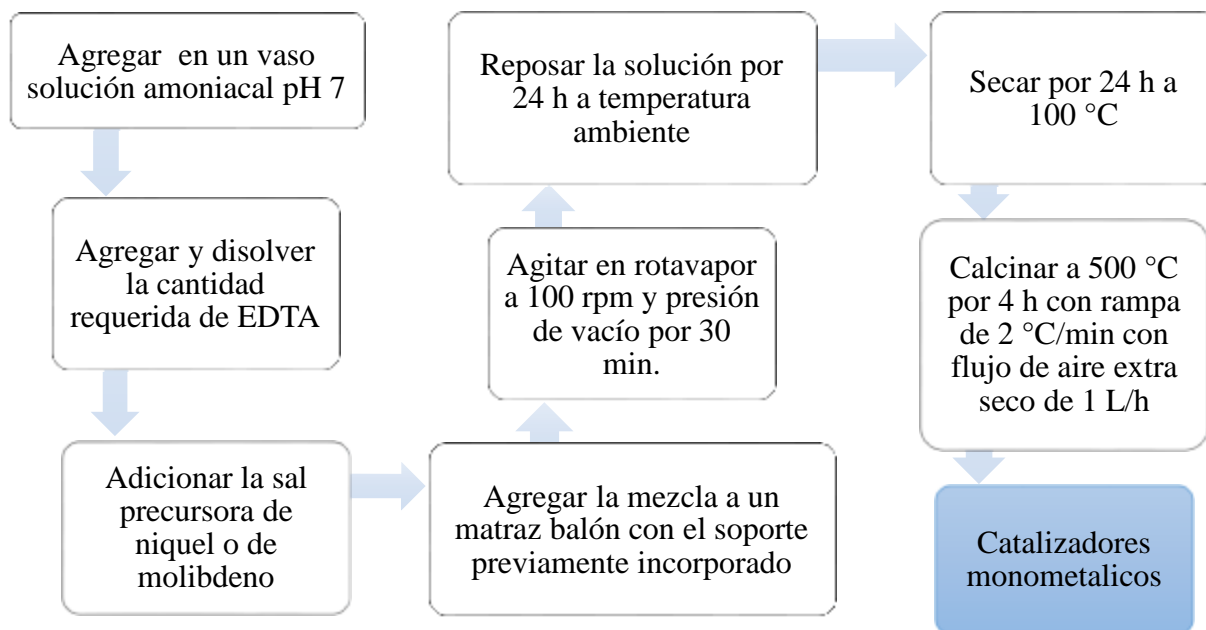


Figura 3.4 Preparación de catalizadores monometálicos Ni/Zr-SBA-15 y Mo/ Zr-SBA-15

### 3.4 Preparación de catalizadores bimetálicos (NiMo)

Los reactivos utilizados para la impregnación fueron los siguientes:

- Nitrato de níquel hexahidratado [ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich]
- Molibdato de amonio [ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , Aldrich]
- Ácido etilendiamino tetraacético [EDTA,  $((\text{HOOCCH}_2)_2 \text{NCH}_2)_2$ , Aldrich]
- Solución amoniacal pH 7 [ $\text{NH}_4\text{-OH}/\text{H}_2\text{O}$ ]

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación de humedad incipiente simultánea, utilizado por Morteo, F. <sup>[8]</sup>.

En un vaso de precipitados se agregó una cantidad de 60 ml de  $\text{NH}_4\text{-OH}/\text{H}_2\text{O}$  a pH 7, después se agregó y disolvió el agente quelante (EDTA) luego de estar disuelto, se vertió primero la cantidad correspondiente de sal de nitrato de níquel hexahidratado y después la cantidad necesaria de molibdato de amonio y se agitó la mezcla hasta disolución.



En un matraz balón se agregó la cantidad del soporte a impregnar (manteniendo vacío) y la mezcla anterior. Se agitó la disolución de la mezcla y el soporte a una velocidad de 100 rpm y una presión a vacío por 30 min en un rotavapor marca IKA modelo RV 10.

La solución se dejó en reposo por 24 h a temperatura ambiente, pasado ese tiempo se llevó a secado en un horno de vacío por 24 h a 100 °C, después se procedió a calcinar a 550 °C por 4 h con una rampa de 2 °C/min con un flujo de 1 L/h de aire extra seco.

Fueron preparados una serie de los mismos catalizadores pero sin la utilización del agente quelante, que servirán de referencia para analizar el efecto de la adición del EDTA. El procedimiento para estos catalizadores es el mismo, solo omitiendo el paso de la adición del agente quelante. En la figura 3.5 se muestra un diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores bimetalicos.

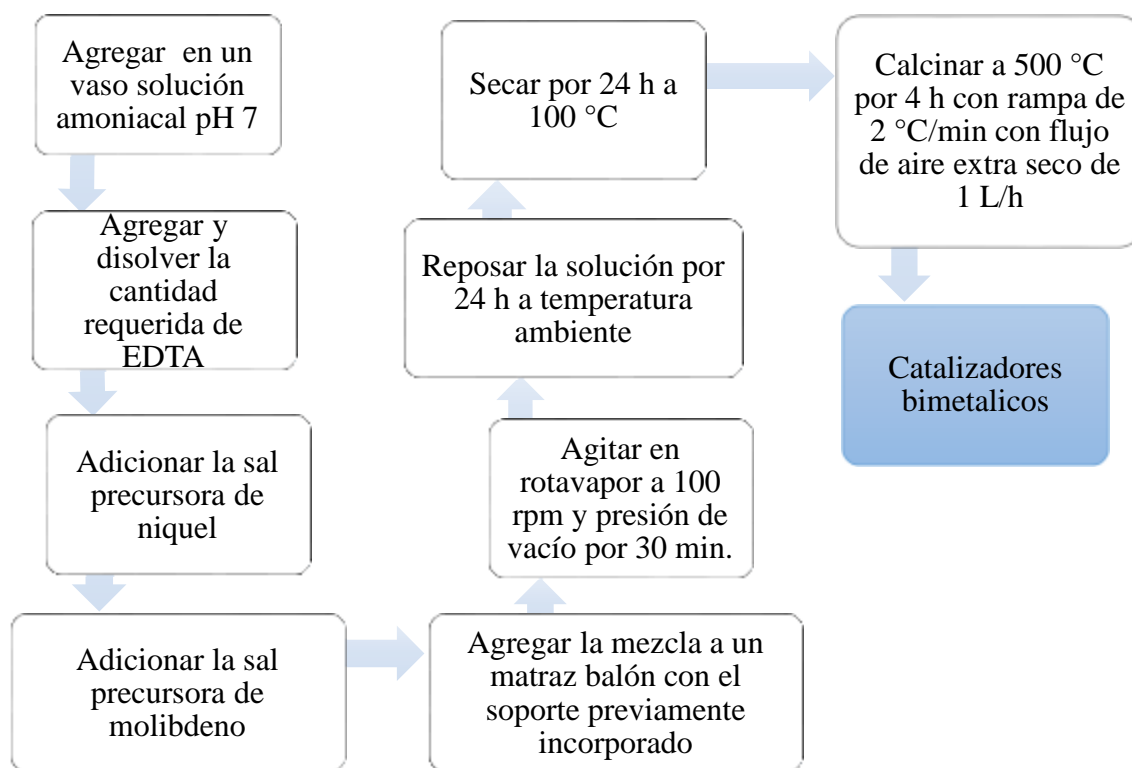


Figura 3.5 Preparación de catalizadores bimetalicos NiMo/Zr-SBA-15

En este trabajo se planteó una adecuada dispersión de los metales Ni y Mo con la finalidad de lograr su anclaje en las paredes de los poros del soporte SBA-15 por lo que se realizaron los cálculos y mediciones para que las concentraciones de NiO (3 % en peso) y MoO (12 % en peso) se mantuvieran en todos los catalizadores, eligiendo estas cantidades basándose en resultados favorables en trabajos previos [28,29].

Así mismo, se utilizó una relación atómica de promotor/promotor + metal = 0.3. La relación molar utilizada del agente quelante fue de 1:1 con respecto al promotor (EDTA: Ni = 1:1) [6]. En el anexo A se muestran los cálculos utilizados para la impregnación de las fases activas.

En la tabla 3.3 se muestran la descripción de los soportes preparados, así como la nomenclatura que se utilizará en adelante para facilitar su identificación.

Tabla 3.3 Nomenclatura y descripción de los soportes

Nomenclatura	Soporte	Descripción
S	SBA-15	Soporte SBA-15 puro
ZS03	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03)	Soporte Zr-SBA-15 con 3 % mol de Zr
ZS06	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06)	Soporte Zr-SBA-15 con 3 % mol de Zr

En la tabla 3.4 se muestran la descripción de los catalizadores preparados, así como la nomenclatura que se utilizará en adelante para facilitar su identificación.

Tabla 3.4 Nomenclatura y descripción de los catalizadores.

Nomenclatura	Catalizador	Descripción
NMES	NiMo(E)/SBA-15	SBA-15 impregnado con Ni y Mo con agente quelante
NMS	NiMo/SBA-15	SBA-15 impregnado con Ni y Mo sin agente quelante
NES	Ni(E)/SBA-15	SBA-15 impregnado con Ni y agente quelante

NS	Ni/SBA-15	SBA-15 impregnado con Ni sin agente quelante
MES	Mo(E)/SBA-15	SBA-15 impregnado con Mo y agente quelante
MS	Mo/SBA-15	SBA-15 impregnado con Mo sin agente quelante
NMEZS03	NiMo(E)/Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03)	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03) impregnado con Ni y Mo con agente quelante
NMZS03	NiMo/Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03)	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03) impregnado con Ni y Mo sin agente quelante
NEZS03	Ni(E)/Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03)	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03) impregnado con Ni y agente quelante
NZS03	Ni/Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03)	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03) impregnado con Ni sin agente quelante
MEZS03	Mo(E)/Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03)	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03) impregnado con Mo y agente quelante
MZS03	Mo/Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03)	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.03) impregnado con Mo sin agente quelante
NMEZS06	NiMo(E)/Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06)	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06) impregnado con Ni y Mo con agente quelante
NMZS06	NiMo/Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06)	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06) impregnado con Ni y Mo sin agente quelante
NEZS06	Ni(E)/Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06)	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06) impregnado con Ni y agente quelante
NZS06	Ni/Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06)	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06) impregnado con Ni sin agente quelante
MEZS06	Mo(E)/Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06)	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06) impregnado con Mo y agente quelante
MZS06	Mo/Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06)	Zr-SBA-15 (Zr/Si = 0.06) impregnado con Mo sin agente quelante

### 3.5 Técnicas de caracterización

La caracterización de un material, en este caso soportes y catalizadores, tiene como finalidad obtener información acerca de las propiedades de dicho material, ya sea propiedades químicas, físicas y texturales. En la figura 3.6 se mencionan las diferentes técnicas realizadas a los materiales obtenidos.

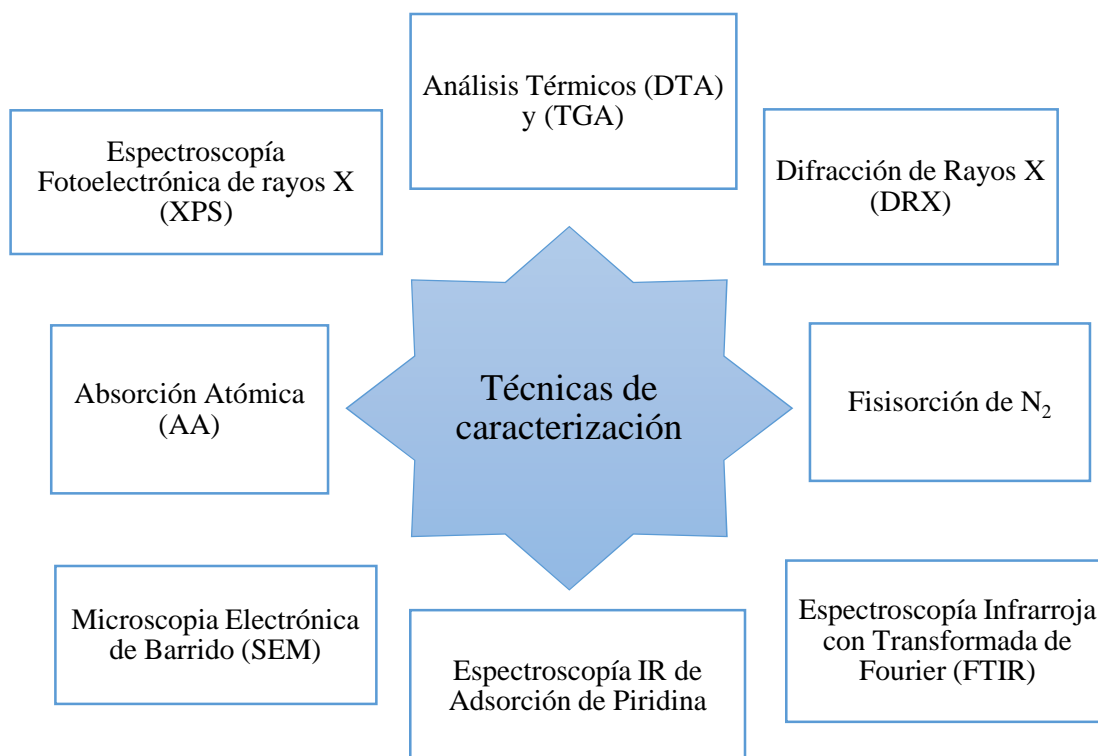


Figura 3.6 Técnicas de caracterización realizadas en el proyecto.

#### 3.5.1 Análisis Térmicos (DTA) y (TGA)

La termogravimetría es parte de un conjunto de análisis térmicos que han sido desarrollados para identificar y medir los cambios físicos y químicos, que sufren los materiales cuando son expuestos a variaciones controladas de temperatura.

El Análisis Térmico Diferencial (DTA) es un método apropiado para el estudio de la evolución con la temperatura de diferentes fases cristalinas, así como para el seguimiento de la ruptura y formación de enlaces en el material que se sintetiza.

El Análisis Termogravimétrico (TGA) consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal). Este tipo de procedimiento termogravimétrico se conoce como análisis dinámico.

La combinación de estas técnicas brinda valiosa información para el diseño del ciclo de calcinación adecuado del material en función de los objetivos deseados<sup>[30]</sup>.

Los soportes fueron estudiados mediante estos análisis simultáneamente sobre una misma muestra, en un Analizador Térmico Simultáneo (SDT) marca TA Instrument modelo Q600, utilizando atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de temperatura de 30 °C hasta 610 °C, se utilizó alúmina como muestra de referencia.

El procedimiento del análisis fue el siguiente: la muestra sin calcinar (10 mg) se coloca en una microcharola de aluminio y se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo horizontal, se mantiene en la posición cero, el peso de la muestra se registra a medida que aumenta la temperatura mediante la corriente que circula a través de la bobina donde cualquier cambio de peso de la muestra causa una desviación del soporte, la cual es percibida y registrada.

### **3.5.2 Difracción de Rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

La difracción de rayos en muestras de catalizadores permite abordar la identificación de fases cristalinas tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

Los patrones de difracción de rayos x de catalizadores en polvo dan información acerca de la distancia interplanar a través de la ecuación de Bragg (Ecuación 3.3) <sup>[31]</sup>.

$$2d_{100}\sin\theta=n\lambda \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde:

$d_{100}$ = Distancia interplanar (Å)

$\theta$  = Es el ángulo entre los planos y la difracción del haz de rayos X

$\lambda$  = Es la longitud de onda de los rayos x (Å)

$n$  = Es el orden de reflexión de Bragg

Para este análisis, se colocó el material a estudiar dentro de una celda de manera bien compactada, después la celda introdujo en el portamuestras del instrumento, el equipo utilizado fue el Difractómetro D505 marca Siemens, las condiciones fueron las siguientes: ángulo bajo (barrido  $0.5 < 2\theta < 10$ , con un paso de  $0.01^\circ$  y con un tiempo de conteo por paso de 2 segundos), ángulo amplio (barrido  $10 < 2\theta < 80$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y con un tiempo de conteo por paso de 1 segundo).

### **Espesor de pared ( $\delta$ )**

Este parámetro es importante ya que ayuda a comprobar la incorporación de los metales en el interior de los poros de los materiales así como también determinar si estos metales se introdujeron adecuadamente en la síntesis. El espesor de pared ( $\delta$ ) se calculó con base en estudios reportados por Ciesla y col. <sup>[32]</sup>, los cuales están basados en el arreglo hexagonal ( $d_{100}$ ) y el diámetro de poro ( $D_p$ ) del material SBA-15 con las ecuaciones 3.4 – 3.6, la explicación del espesor de pared en el soporte se explica en la figura 3.7.

$$\delta = a_0 - D_p \quad (\text{Ec. 3.4})$$

$$a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

$$d_{100} = \lambda / 2 \operatorname{sen} \theta \quad (\text{Ec.3.6})$$

Dónde:

$d_{100}$  = Distancia interplanar

$\lambda$  = Longitud de onda de rayos X (Å)

$\theta$  = Ángulo de difracción

$a_0$  = Parámetro de celda (arreglo hexagonal), (Å)

$D_p$  = Diámetro de poro del soporte, (Å)

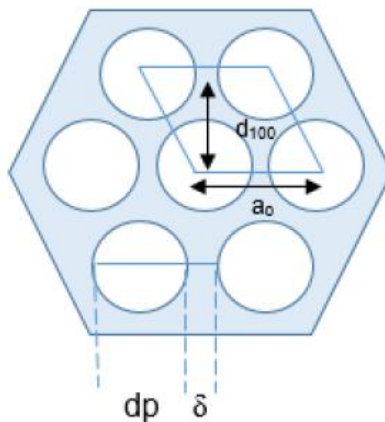


Figura 3.7 Arreglo hexagonal ( $d_{100}$ ) y diámetro de poro del material SBA-15 para cálculo de espesor de pared <sup>[32]</sup>

### 3.5.3 Fisisorción de $N_2$

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción.

Esta técnica permite determinar las propiedades texturales de los sólidos catalíticos como: el área específica del catalizador, textura de poro, volumen del poro, diámetro del material catalítico y la distribución del diámetro de las partículas.

Este análisis fue llevado a cabo en el equipo Quantachrome Autosorb IQ. Las áreas específicas se determinaron por el método propuesto por Brunauer-Emmet-Teller (BET), mientras que los poros y los diámetros de poro promedio se obtuvieron mediante el método NFT, el cual la IUPAC recomienda por su calidad estadística <sup>[33]</sup>. Las muestras se desgasificaron a 300 °C antes de la adsorción de N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido (-195 °C).

El procedimiento del análisis es el siguiente: se pesan alrededor de 60 mg de la muestra a analizar, se coloca en la estación de desgasificación durante 4 horas a una temperatura de 300 °C. Después de esto se coloca la muestra en la estación de análisis en donde la muestra es sumergida en un recipiente lleno de nitrógeno líquido, una vez sumergida en el nitrógeno el análisis comienza y el programa va generando una isoterma con los datos obtenidos. El análisis dura aproximadamente de 3 a 5 h dependiendo del área específica que la muestra pudiera tener.

En el anexo B se muestra información acerca del análisis de fisisorción de nitrógeno, en específico, los tipos de isotermas e histéresis que puede presentar un material.

### **3.5.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm<sup>-1</sup>) se suelen observar una serie



de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400  $\text{cm}^{-1}$  (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas)<sup>[34]</sup>.

El equipo utilizado para esta prueba fue un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100. Las muestras fueron secadas para eliminar humedad y después fueron soportadas en pastillas de KBr. Las mediciones fueron realizadas en el rango de 600 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5.5 Espectroscopia IR de adsorción de piridina

La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores se determinó mediante espectroscopía IR utilizando piridina como molécula sonda. Esta técnica tiene la ventaja de que puede realizarse bajo las mismas condiciones experimentales que las de las reacciones catalíticas y, sobre todo, que permite distinguir entre sitios ácidos de Brönsted y Lewis.

*Acido de Brönsted:* Es cualquier especie que contenga hidrogeno capaz de liberar un protón. Los grupos hidroxilo superficiales, pueden actuar como sitios Brönsted ácidos o básicos, dependiendo de la fuerza de enlace del metal con el oxígeno.

*Acido de Lewis:* es cualquier especie que posea un grupo electrónico incompleto que pueda aceptar un par de electrones para formar un enlace dativo o coordinado (cationes coordinados insaturados)<sup>[35]</sup>.

La piridina puede coordinarse con sitios apróticos, puede ser protonada a la forma de ion piridinio  $\text{PyH}^+$  en grupos OH ácidos y puede coordinarse con enlaces-H con grupos menos ácidos.

Los espectros infrarrojos de los compuestos coordinados de piridina son claramente distintos de aquellos de PyH<sup>+</sup> y piridina de enlaces-H.

Para los enlaces-H de piridina, a 1540-1550 y alrededor de 1640 cm<sup>-1</sup> para PyH<sup>+</sup>, y a 1440-1450 y 1600-1635 cm<sup>-1</sup> para compuestos coordinados [36].

En la tabla 3.5 se muestran las bandas características a la adsorción de piridina por centros ácidos, la cual servirá para identificar el tipo de sitio ácido que presenten los materiales analizados.

Tabla 3.5 Bandas características de la adsorción de piridina [37]

Sitios ácidos	Tipo de unión	Bandas características (cm <sup>-1</sup> )
Lewis	Piridina coordinada	1450-1470, 1448-1503, 1580, 1585
Brönsted	Ion piridinio	1485-1500, 1540, 1610, 1620, 1640
Fisisorbida	Enlace hidrogeno-piridina	1440, 1450, 1485-1490, 1580-1600

Estos análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro de infrarrojo marca Thermo Fisher modelo Nicolet 170-SX. El procedimiento del análisis es el siguiente: se prepararon pastillas utilizando alrededor de 150 mg del material, a continuación la muestra se lleva a un pretratamiento a 400 °C en vacío por 2 horas, después se realiza la adsorción de la piridina a temperatura ambiente, se elimina el posible exceso de piridina y se comienza el análisis a diferentes temperaturas (25, 100, 200, 300 y 400 °C)

### 3.5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica se fundamenta en el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie de la muestra a analizar [38]. El microscopio electrónico de barrido, también conocido como SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones extremadamente fino, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras es desplazado sobre la superficie de la muestra rastreándola.

Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, una porción de electrones es reflejada de la superficie pero otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie.

Es el tratamiento de estos electrones lo que conduce a la obtención de la imagen. Esta técnica permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas así como el grado de interacción existente entre distintas fases.

Durante la realización de esta técnica, consecutivamente se puede llevar a cabo un análisis secundario, el análisis elemental de energía dispersiva de rayos X, conocido como EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) <sup>[39]</sup>.

Esta técnica es utilizada para identificar la composición elemental de una muestra pequeña o área de interés en la muestra. En un EDS, la muestra se expone a un haz de electrones dentro de un microscopio electrónico de barrido, los electrones del haz chocan con los electrones dentro de la muestra, causando que algunos de ellos sean eliminados de sus orbitas, permitiendo así la identificación elemental.

EL análisis se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido Marca JEOL Modelo JSM-7600F. El procedimiento del análisis es el siguiente: realizar un lavado de la rejilla portamuestra de cobre evaporadas con grafito ( $d=3$  mm,  $\delta=1$  mm) mediante ultrasonido con etanol por 5 min. Extraer la muestra sólida (polvo) por medio de una micro pipeta y dejarla caer sobre la rejilla. Analizar la muestra a 20 nm y ultra vacío ( $< 10^{-10}$  Torr) operando a 20 keV.

### **3.5.7 Absorción Atómica (AA)**

La Absorción Atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del Sistema Periódico. Sus campos de aplicación son, por tanto, muy diversos. Se emplea en el análisis de aguas, análisis de suelos, bioquímica, toxicología, medicina, industria farmacéutica, industria alimenticia, industria petroquímica, etc.

Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, siendo los distintos procedimientos utilizados para llegar al estado fundamental del átomo lo que diferencia las técnicas y accesorios utilizados. La técnica de atomización más usada es la de Absorción Atómica con flama o llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno <sup>[40]</sup>. Este análisis se realizó en un espectrofotómetro marca GBC Instruments, modelo SavantAA AAS. Esta técnica ayudará para poder determinar el contenido de Ni y Mo en los catalizadores.

### **3.5.8 Espectroscopía Foelectrónica de rayos X (XPS)**

El estudio de los espectros electrónicos de las moléculas es muy usado en la caracterización de catalizadores heterogéneos, ya que proporcionan información importante sobre los estados excitados de las moléculas. Los niveles de energía electrónica de las moléculas también se pueden estudiar midiendo la energía necesaria para expulsar electrones de ellas, a esta rama de la espectroscopia electrónica se le conoce como espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La XPS es una técnica limitada al análisis de una capa de la superficie. Por tal limitación es necesario que la profundidad de excitación de la emisión espectral tenga una penetración o trayectoria libre poco profunda, por tanto, la excitación se limita a fotones de alta velocidad con energías entre 200 y 2000 eV <sup>[41]</sup>. Por eso mismo, cuando la radiación excita la muestra, la trayectoria libre media de las partículas emitidas debe ser suficientemente corta como para lograr solo el escape de partículas de la superficie de la muestra. El proceso de emisión de electrones por los átomos y moléculas irradiadas con luz se denomina fotoemisión y los electrones emitidos cuando se irradia con una energía mayor a la de enlaces se llama fotoelectrones. Cada electrón emitido tiene una energía cinética, relacionada con la longitud de onda de la luz de excitación y con la energía de enlace del electrón emitida. Esta radiación refleja el principio de conservación de la energía, características de cada elemento y del orbital donde se ubica el electrón.

Esta técnica nos permitirá conocer la composición de la superficie de nuestro catalizador y así podremos identificar el estado de oxidación de los componentes de nuestra muestra.

El análisis fue llevado a cabo en un analizador XPS marca SPECS, con un ánodo de aluminio ( $h\nu = 1486.71$  eV) como fuente de rayos X, la muestra fue tratada por 3 h con una presión de vacío de  $1 \times 10^{-9}$  torr.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 4.1 se muestran todos los materiales (soportes y catalizadores) preparados en este proyecto de investigación.

Tabla 4.1 Materiales realizados en el proyecto de investigación.

Material	Clave	Material	Clave
SBA-15	S	Ni/Zr(0.03)-SBA-15	NZS03
NiMo(E)/SBA-15	NMES	Mo(E)/Zr(0.03)-SBA-15	MEZS03
NiMo/SBA-15	NMS	Mo/Zr(0.03)-SBA-15	MZS03
Ni(E)/SBA-15	NES	Zr(0.06)-SBA-15	ZS06
Ni/SBA-15	NS	NiMo(E)/Zr(0.06)-SBA-15	NMEZS06
Mo(E)/SBA-15	MES	NiMo/Zr(0.06)-SBA-15	NMZS06
Mo/SBA-15	MS	Ni(E)/Zr(0.06)-SBA-15	NEZS06
Zr(0.03)-SBA-15	ZS03	Ni/Zr(0.06)-SBA-15	NZS06
NiMo(E)/Zr(0.03)-SBA-15	NMEZS03	Mo(E)/Zr(0.06)-SBA-15	MEZS06
NiMo/Zr(0.03)-SBA-15	NMZS03	Mo/Zr(0.06)-SBA-15	MZS06
Ni(E)/Zr(0.03)-SBA-15	NEZS03		

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización realizadas a los materiales preparados. Primeramente se muestran todos los resultados de los soportes y posteriormente se muestran los resultados de los catalizadores.

#### 4.1 Caracterización de los soportes (SBA-15, Zr(0.03)-SBA-15 y Zr(0.06)-SBA-15)

##### 4.1.1 Análisis Térmicos (DTA) y (TGA)

Los análisis térmicos se realizaron sobre los soportes preparados aun sin calcinar, con la intención de observar el comportamiento que tendrían durante la calcinación y así poder verificar

que la temperatura utilizada durante la calcinación no provoque daños en la estructura de los materiales.

Los resultados del análisis DTA-TGA del soporte SBA-15 (“S”) se muestran en la figura 4.1, en la cual, dos zonas de pérdida de peso son identificadas, la primera comprendida entre temperatura ambiente y los 100 °C, atribuida a la desorción de agua superficial, la segunda etapa está comprendida entre 170 °C hasta los 250 °C y está relacionada con la descomposición del copolímero tribloque P-123, resultado consistente con la literatura <sup>[17, 27]</sup> y la transformación del hidróxido en óxido metálico, involucrando alguna posible etapa de eliminación de agua estructural. Se puede observar una pérdida total de peso del 53 % al elevar la temperatura hasta 600 °C.

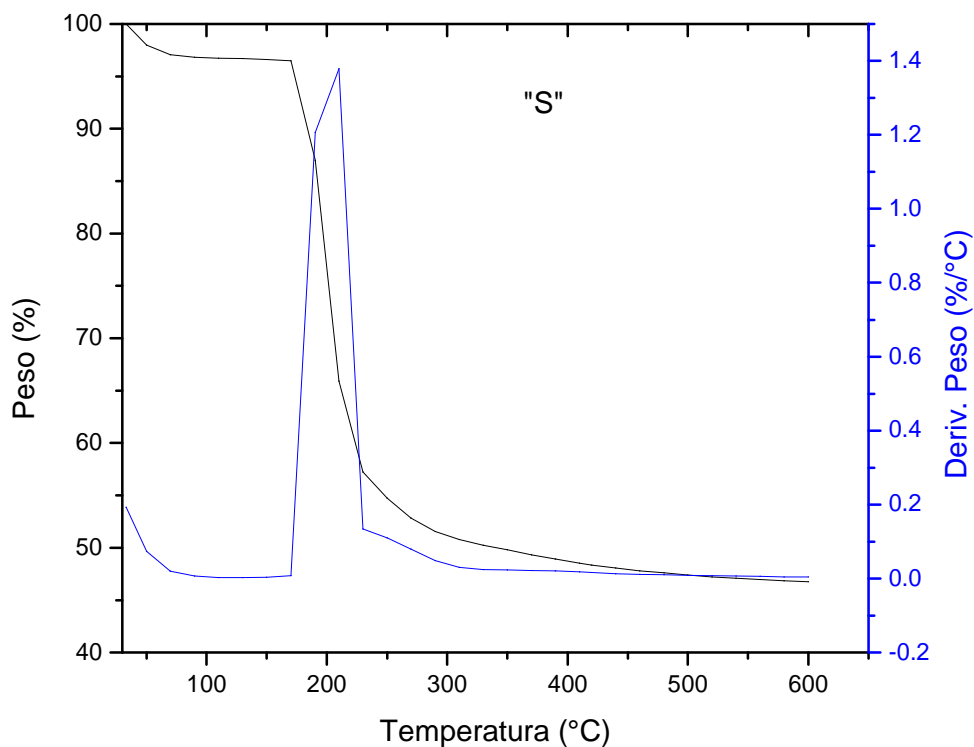


Figura 4.1 Termograma del soporte “S”.

En la figura 4.2 y 4.3 se muestran los termogramas del soporte ZS03 y ZS06 respectivamente. Ambos termogramas son muy análogos al del soporte “S”, la diferencia se encuentra en el inicio

de la segunda zona de pérdida de peso. Cuando se agrega una pequeña cantidad de Zr en la matriz del soporte, la temperatura de descomposición del copolímero utilizado se lleva a cabo a temperaturas un poco mayores, ya que existe una mayor interacción entre el copolímero y las especies de Zr, que las que existen entre el copolímero y las especies de Si.

Es por esto que en la figura 4.2 la segunda zona de pérdida de peso se observa entre 225 hasta 300 °C. Mientras que en la figura 4.3 la segunda zona de pérdida de peso abarca de 250 hasta 320 °C. Este resultado es congruente ya que el soporte ZS03 tiene menos Zr añadido que el soporte ZS06. La pérdida total de peso de ambos soportes es de 53 y 54 % respectivamente.

Los resultados obtenidos en este análisis muestran que la temperatura de calcinación usada para obtener el soporte (550 °C) es adecuada ya que permite la formación de la estructura del soporte y no provoca daños en ella, algo que es importante ya que si se dañara la estructura interna, no se obtendrían las propiedades esperadas para este tipo de materiales.

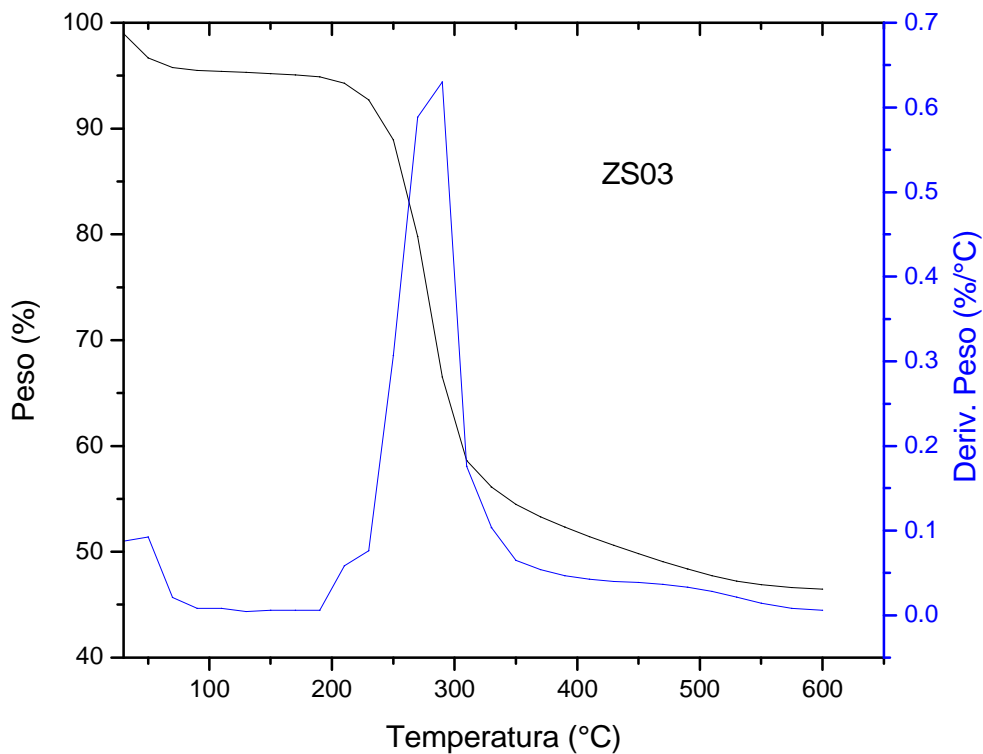


Figura 4.2 Termograma del soporte ZS03



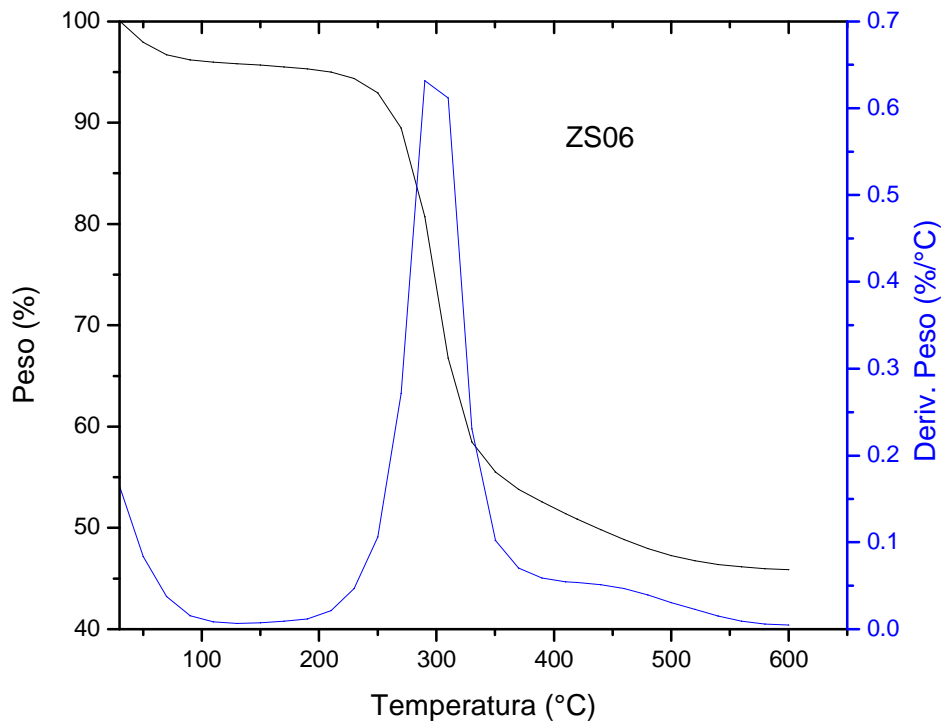


Figura 4.3 Termograma del soporte ZS06

#### 4.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La simetría y estructura de los poros del soporte fueron analizadas por Difracción de Rayos X a bajo ángulo, en la figura 4.4 se observa el difractograma del soporte “S” donde se aprecian tres picos característicos de la SBA-15 reportada por Zhao y col <sup>[17]</sup>. El primer pico en la escala de  $2\theta$  se encuentra en  $0.9^\circ$ , este pico representa el plano (1 0 0) que es característico de las estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría. El segundo pico se obtiene en  $1.58^\circ$  y es correspondiente al plano (1 1 0) e indica el ordenamiento de poros 2-D, y el tercer pico a  $1.85^\circ$  corresponde al plano (2 0 0) que muestra la periodicidad del ordenamiento de los poros. Estos tres picos son asociados a una simetría  $p6mm$  de una estructura hexagonal con poros ordenados.

En la figura 4.5 se muestra el difractograma del soporte “S” a ángulo amplio, (WAXS, por sus siglas en inglés Wide Angle X-Ray Scattering), en el cual se observa un pico amplio iniciando en  $15^\circ$  y terminando en  $35^\circ$  en la escala  $2\theta$ , esta señal corresponde a las paredes de sílice amorfo, característica de materiales mesoporosos <sup>[42]</sup>.

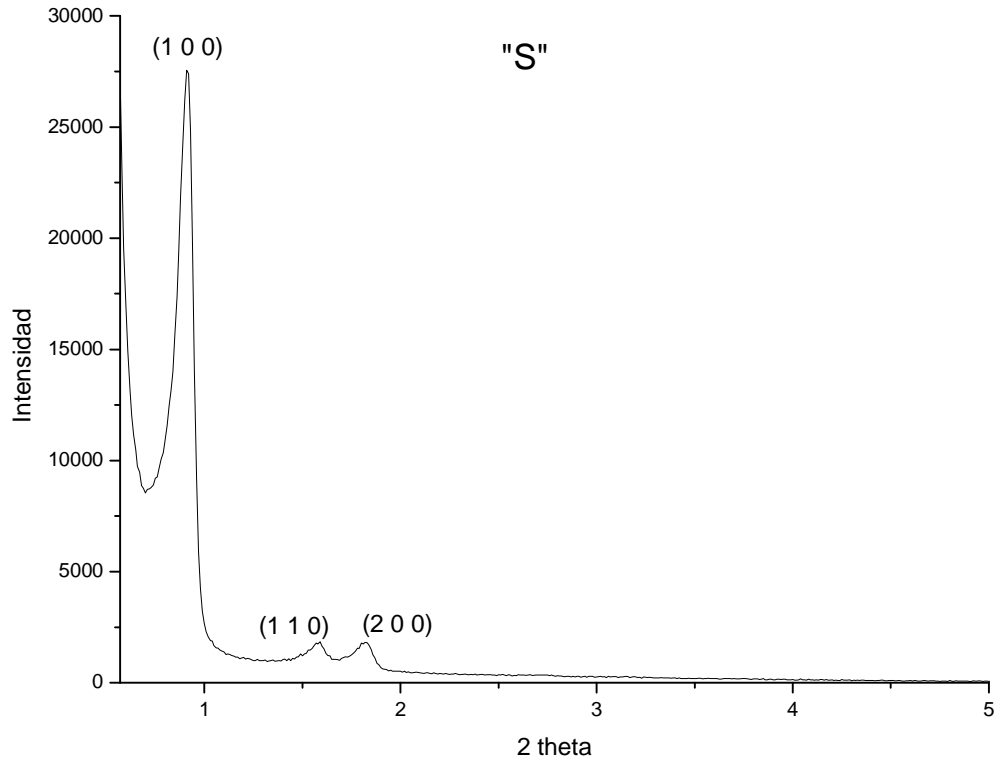


Figura 4.4 Difractograma a ángulo bajo del soporte “S”

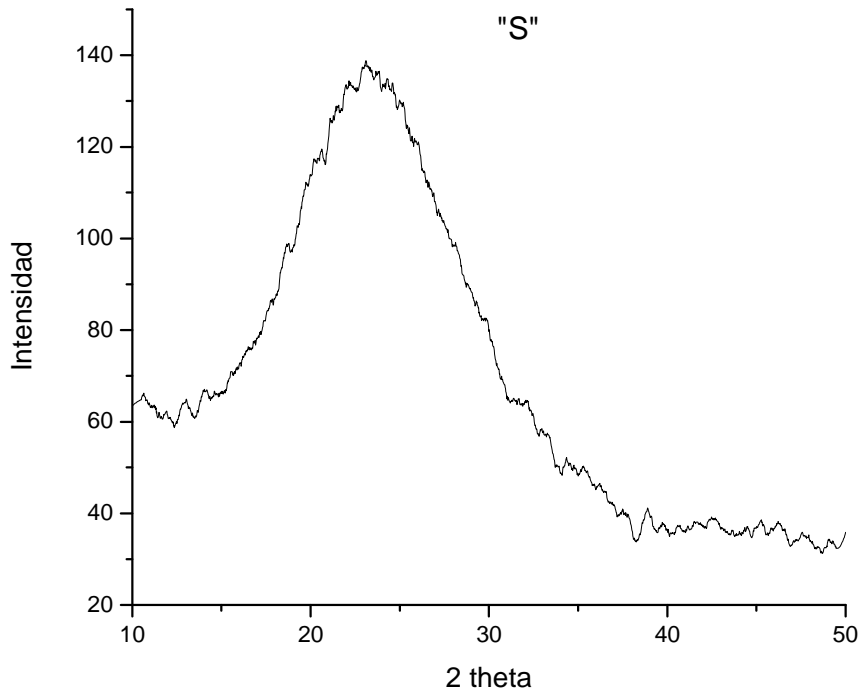


Figura 4.5 Difractograma a ángulo amplio del soporte “S”

El difractograma de ángulo bajo del soporte ZS03 se muestra en la figura 4.6, en la cual se observa, además de los tres picos característicos, un pico extra localizado en  $0.7^\circ$  en la escala  $2\theta$ , comparado con el material de referencia (SBA-15), lo cual se puede atribuir a la formación de tamaños de partícula pequeños presentes en el soporte. Los tres picos restantes encontrados en  $0.92^\circ$ ,  $1.6^\circ$  y  $1.82^\circ$  corresponden a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) respectivamente, y son característicos de este tipo de material <sup>[17]</sup>.

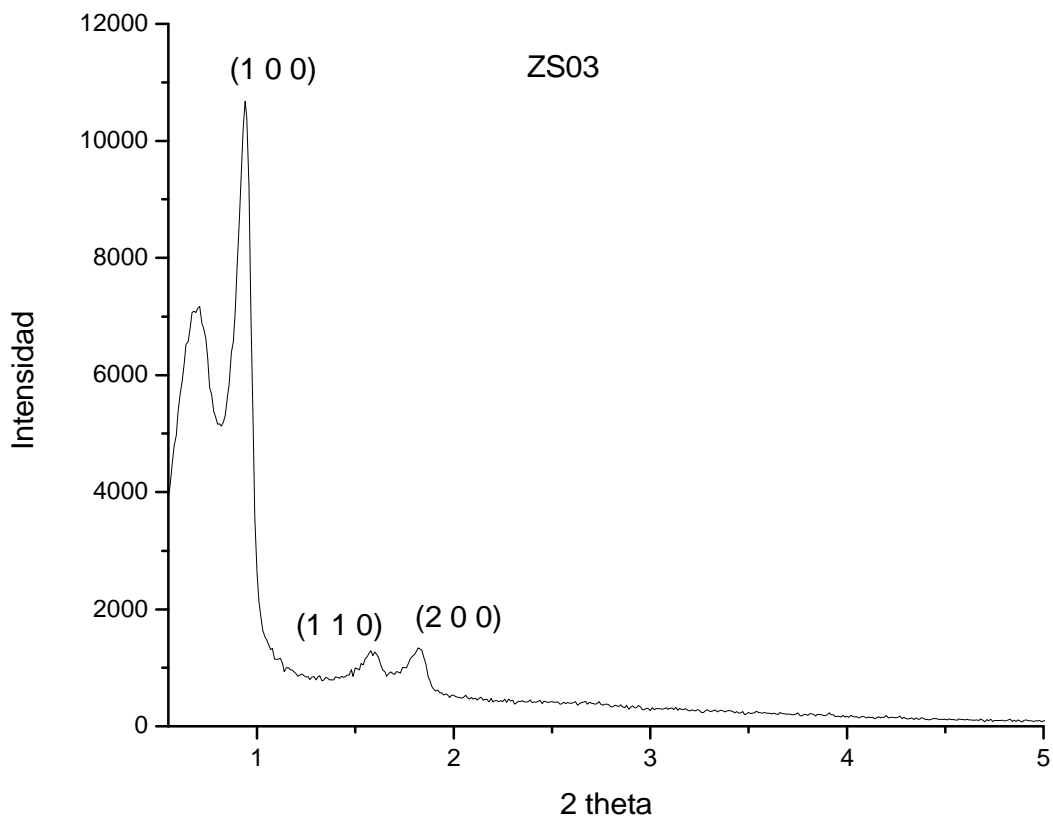


Figura 4.6 Difractograma a ángulo bajo del soporte ZS03

En la figura 4.7 se muestra el difractograma a ángulo amplio del soporte ZS03, en el cual también se aprecia un pico amplio iniciando en  $15^\circ$  y terminando en  $35^\circ$  en la escala  $2\theta$ , señal característica de sílice amorfo de materiales mesoporosos <sup>[42]</sup>. No se encontraron picos de óxidos de zirconio lo cual indica una buena dispersión del Zr añadido.

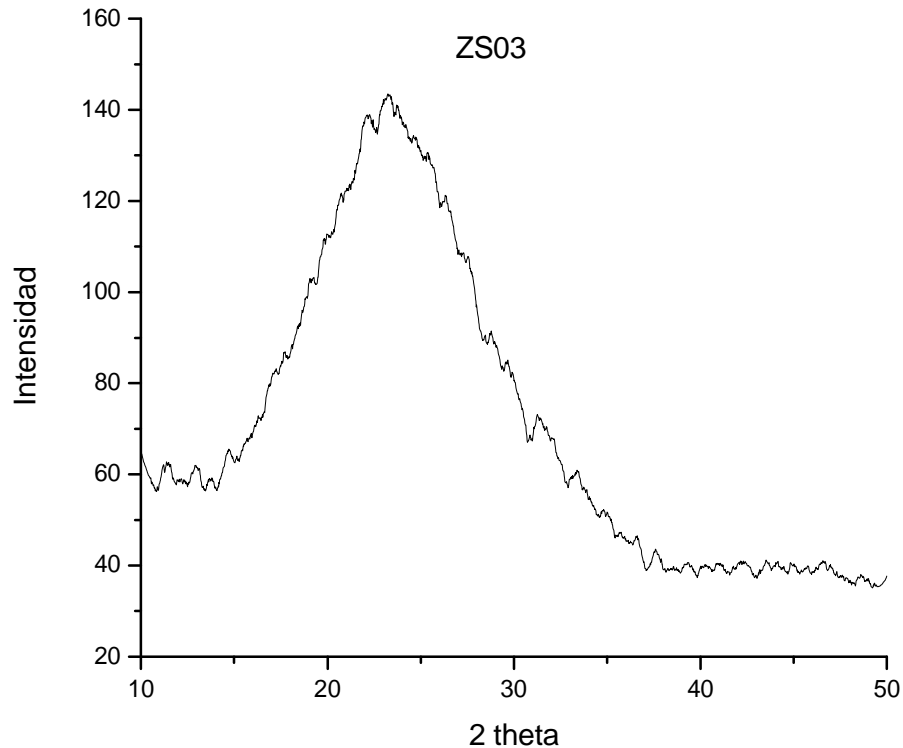


Figura 4.7 Diffractograma a ángulo amplio del soporte ZS03

En la figura 4.8 se muestra el diffractograma a ángulo bajo del soporte ZS06, en el cual se aprecian tres picos análogos a las presentadas por el soporte “S”, el primero encontrado en  $0.9^\circ$  en la escala  $2\theta$ , correspondiente al plano (1 0 0), el segundo pico a  $1.52^\circ$  correspondiente al plano (1 1 0) y el tercer pico a  $1.78^\circ$ , correspondiente al plano (2 0 0) [17].

También se muestra el diffractograma a ángulo amplio del soporte ZS06 (figura 4.9), en el cual al igual que en el soporte “S” y ZS03, se encuentra un pico característico de materiales mesoporosos de sílice, entre  $15$  y  $35^\circ$  en la escala  $2\theta$  [42]. No se identificaron picos atribuidos a óxidos de zirconio lo cual implica que el Zr añadido se encuentra correctamente dispersado.

Los resultados de este análisis nos indican que los tres soportes elaborados presentaron las señales características del arreglo estructural ordenado del SBA-15 y no hubo alguna afectación o modificación significativa debido a la adición del Zr en la matriz del SBA-15.

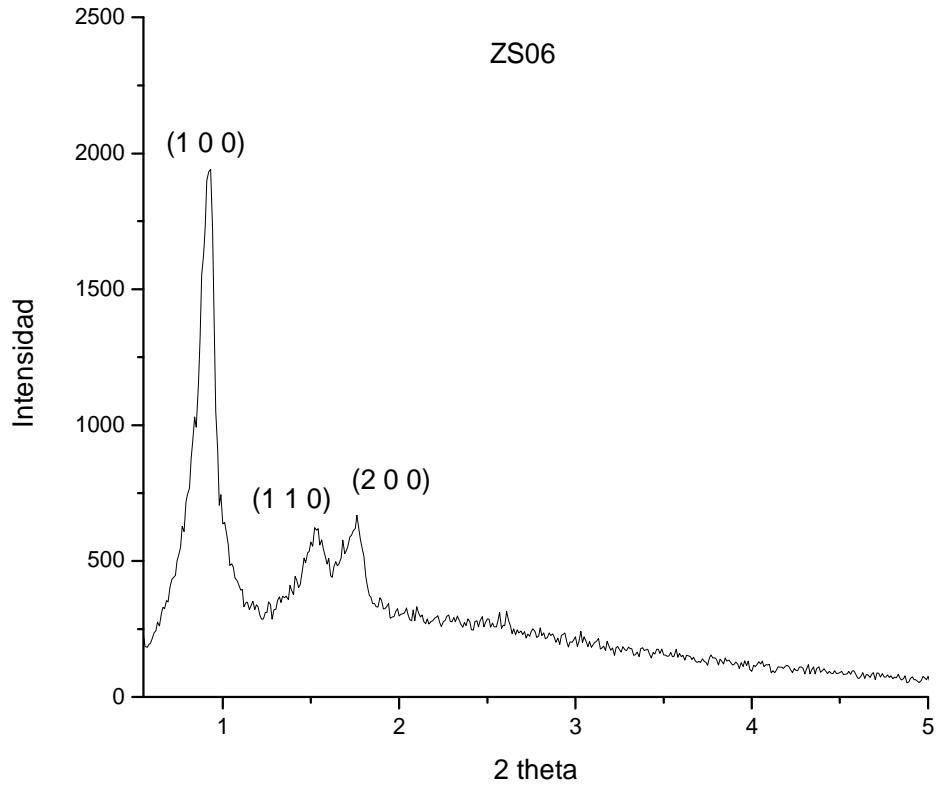


Figura 4.8 Difractograma a ángulo bajo del soporte ZS06

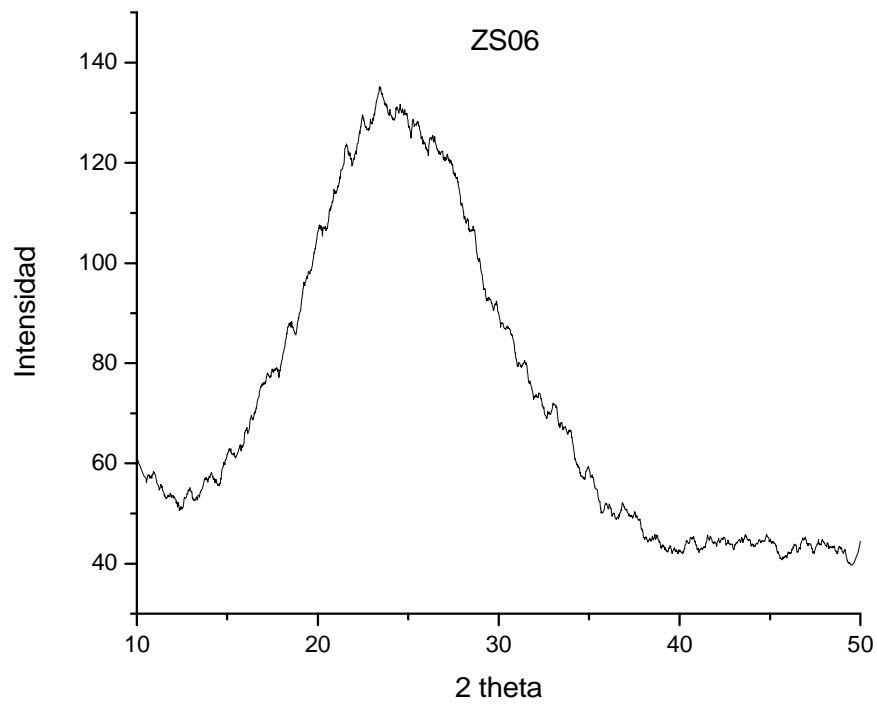


Figura 4.9 Difractograma a ángulo amplio del soporte ZS06

En la tabla 4.2 se muestran los datos de las distancias interplanares para los tres picos característicos obtenidos de cada uno de los soportes analizados. Se puede observar que los resultados obtenidos en los tres soportes son muy parecidos, con una ligera variación, por lo cual se considera que la cantidad de Zr añadido no modifica significativamente la cristalinidad del SBA-15.

Tabla 4.2 Distancias interplanares de las señales obtenidas en los difractogramas de los soportes.

Soporte	Plano	Distancia interplanar “d” (Å)
“S”	(1 0 0)	99
	(1 1 0)	57
	(2 0 0)	49
ZS03	(1 0 0)	97
	(1 1 0)	56
	(2 0 0)	49
ZS06	(1 0 0)	98
	(1 1 0)	58
	(2 0 0)	51

#### 4.1.3 Fisisorción de N<sub>2</sub>

Las propiedades texturales de los soportes fueron examinadas por fisisorción de N<sub>2</sub>. En la Figura 4.10 se observa la isoterma de adsorción del soporte “S”, el cual muestra una isoterma de adsorción del tipo IV, característica de materiales mesoporosos de sílice, con una histéresis del tipo H1, la cual indica que el soporte tiene poros de forma y tamaño uniforme <sup>[43]</sup>.

En la figura 4.11 se muestra la distribución del diámetro de poro del soporte S, en la cual se observa una distribución monomodal con un promedio de diámetro de poro de 70 Å, que a partir de la clasificación de la IUPAC, corresponde a un material mesoporoso ya que el diámetro obtenido está dentro del rango de 20 a 500 Å <sup>[44]</sup>.

Para los soportes ZS03 y ZS06 (figuras 4.12 y 4.14), las isotermas obtenidas son del tipo IV con una histéresis del tipo H1, al igual que el soporte "S".

La distribución del diámetro de poro del soporte ZS03 (figura 4.13) muestra un comportamiento bimodal ya que se logran apreciar dos picos en la figura, el primero a 70 Å y el segundo a 81 Å, los cuales permanecen dentro de la clasificación para materiales mesoporosos. Este resultado explicaría el porqué de la aparición de un pico extra en el difractograma a ángulo bajo de este soporte (figura 4.6)

La distribución del diámetro de poro del soporte ZS06 se muestra en la figura 4.15, donde se observa un comportamiento bimodal con dos picos, uno a 70 y el otro a 81 Å, valores correspondientes a materiales mesoporosos.

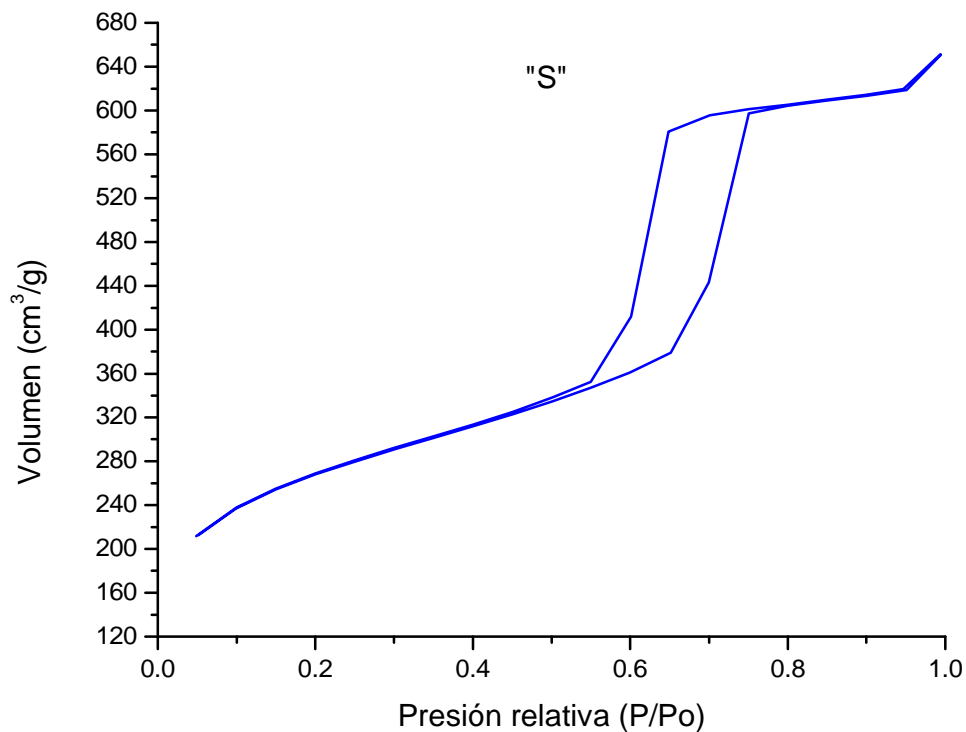


Figura 4.10 Isotherma de adsorción del soporte "S".

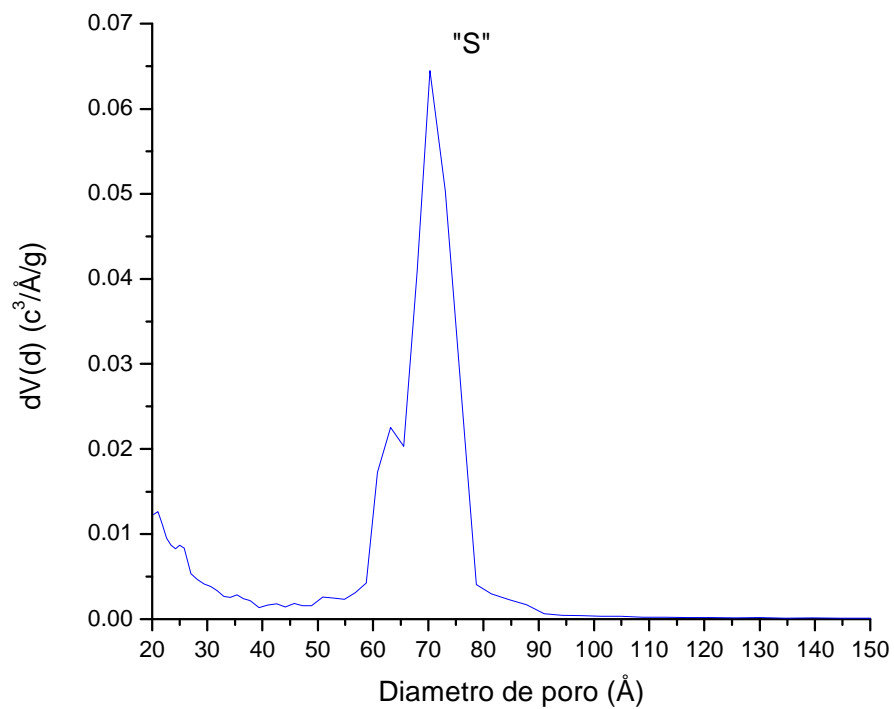


Figura 4.11 Distribución del diámetro de poro del soporte "S".

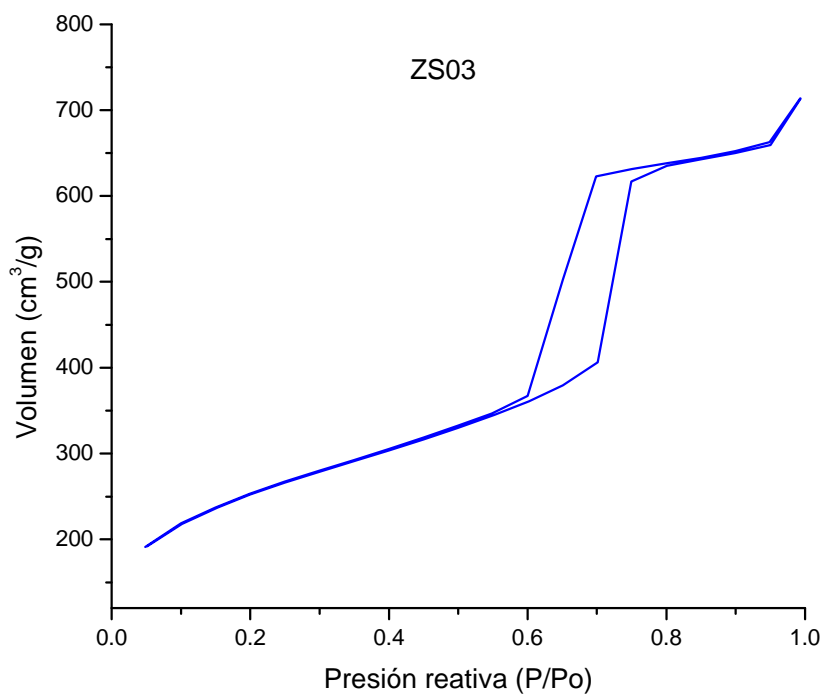


Figura 4.12 Isotherma de adsorción del soporte ZS03



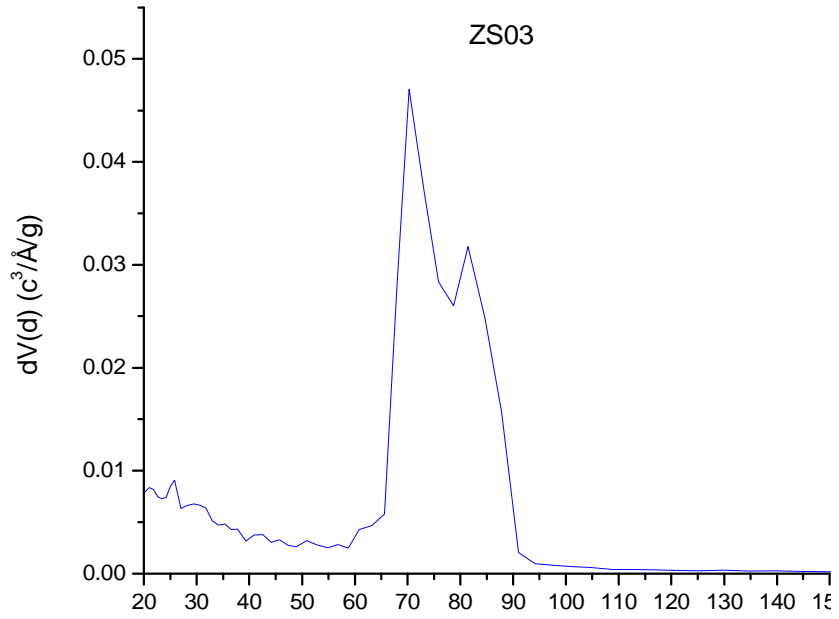


Figura 4.13 Distribución del diámetro de poro del soporte ZS03

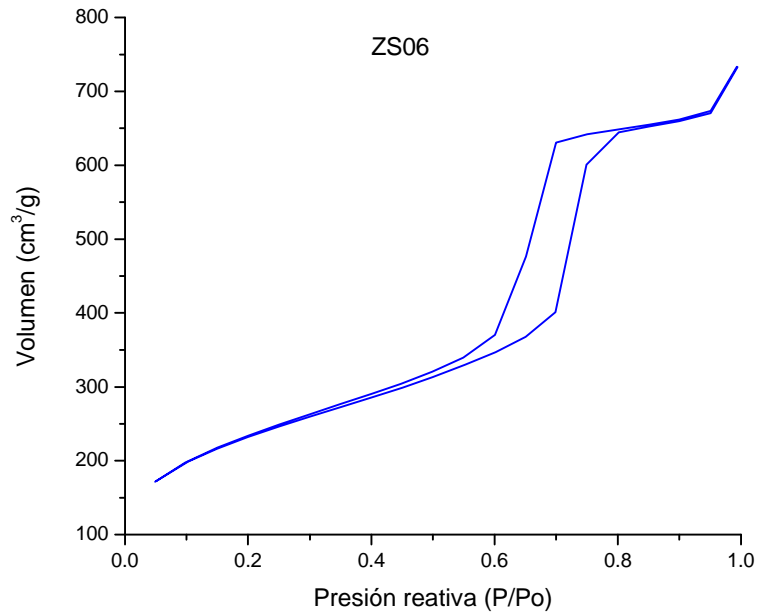


Figura 4.14 Isotherma de adsorción del soporte ZS06

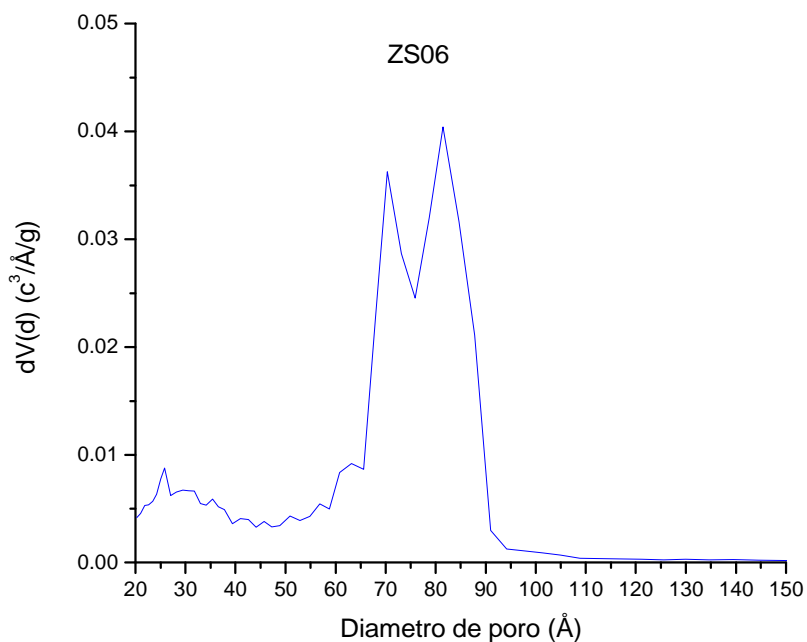


Figura 4.15 Distribución del diámetro de poro del soporte ZS06

En la tabla 4.3 se muestran las propiedades texturales de los soportes. Las altas áreas específicas de los tres soportes son congruentes a lo que se esperaba obtener por el método de preparación hidrotérmico a 35 °C [21]. Se logra apreciar que a una mayor relación de Zr/Si en el soporte, existe una disminución en el área específica y a su vez en el soporte con mayor volumen de poro muestra también el mayor diámetro de poro.

Tabla 4.3 Propiedades texturales de los soportes preparados

Soporte	As ( $\text{m}^2/\text{g cat}$ )	Vp ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Dp ( $\text{\AA}$ )
S	925	0.95	70
ZS03	888	1.03	70
ZS06	826	1.05	81

As = Área específica

Vp = Volumen de poro

Dp = Diámetro de poro

## Espesor de pared

El espesor de pared se calculó con las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6, mencionadas en la sección 3.5.2, el conocer este valor es importante para identificar la estructura interna de los poros del soporte. Para esto, se utilizó el diámetro de poro ( $D_p$ ) obtenido en el análisis de fisisorción de nitrógeno y la distancia interplanar  $d_{100}$  correspondiente al plano (1 0 0) del difractograma de rayos X, con esto se pudo calcular el parámetro de celda ( $a_0$ ) y el espesor de pared ( $\delta$ ).

En la tabla 4.4 se muestra un concentrado de los resultados de espesor de pared utilizando los datos mencionados. Tomando como referencia el espesor de pared del soporte “S”, se puede apreciar que el espesor de pared disminuye en los soportes modificados con Zr, el soporte ZS03 tiene un 4.5 % de pérdida en el espesor de pared y el material ZS06 presenta un 27 % de disminución, lo cual se atribuye a la adición de un alcohol en la síntesis de los soportes (el 1-propanol del precursor de Zr) ya que las moléculas de alcohol interaccionan con las moléculas del surfactante generando tamaños de poros más grandes y por ende un espesor de pared más pequeño [45].

Tabla 4.4 Espesor de pared

Soporte	$d_{100}$ (Å)	$D_p$ (Å)	$a_0$ (Å)	$\delta$ (Å)
“S”	99	70	114	44
ZS03	97	70	112	42
ZS06	98	81	113	32

### 4.1.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

El grado de hidratación del material es un factor importante al examinar la región vibracional de tensión OH del espectro por lo que los soportes fueron tratados térmicamente por 3 h a 100 °C para eliminar la humedad que pudiera haber adquirido antes de analizar en FTIR.

En el espectro obtenido del soporte SBA-15 (figura 4.16), se muestra la banda de absorción de grupos Si-OH ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes a las vibraciones moleculares de tensión. Aparece una pequeña banda a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye a las vibraciones de flexión de las tensiones espectrales OH del agua posiblemente fisisorbida <sup>[46]</sup>. Se observan dos bandas a  $956$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  que se ajustan a las características del óxido de silicio correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica de enlaces Si-O. Por último se observa la principal banda de absorción a  $1060\text{ cm}^{-1}$  que está asociada al modo de estiramiento Si-O-Si <sup>[46]</sup>. Estas últimas tres bandas indican la formación de una red de sílice condensada en el material.

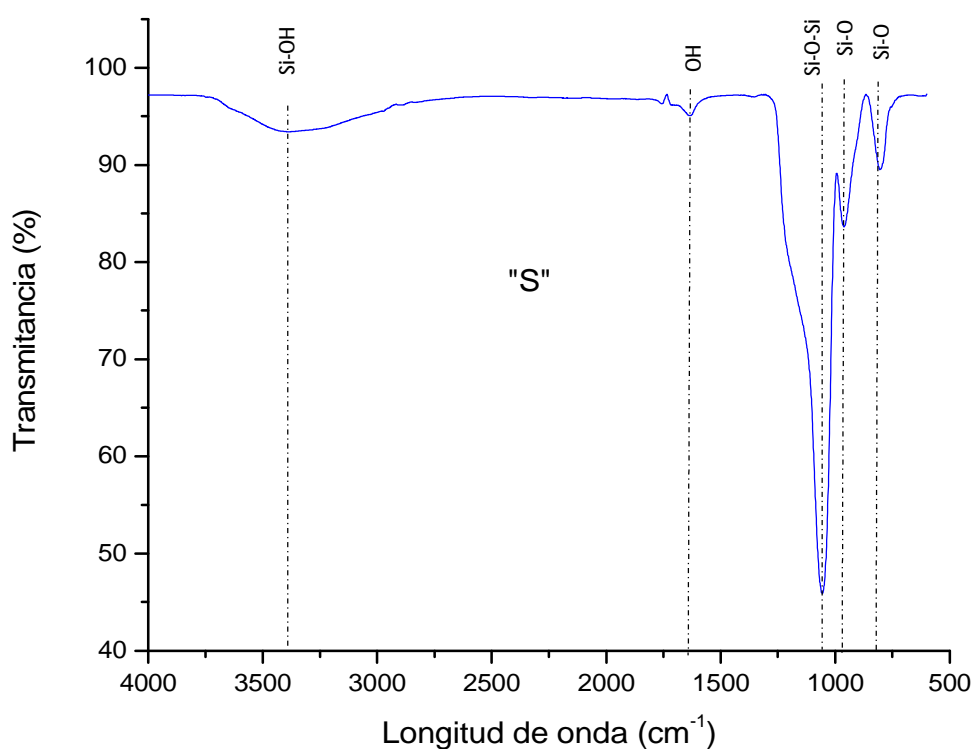


Figura 4.16 Espectro FTIR del soporte "S".

En la figura 4.17 se muestra el espectro obtenido del soporte ZS03. A  $3400\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de absorción correspondiente de grupos Si-OH. A  $1630\text{ cm}^{-1}$  aparece una pequeña banda atribuida a las vibraciones de flexión de las tensiones espectrales OH del agua posiblemente fisisorbida. La banda característica del enlace Si-O-Si aparece a  $1060\text{ cm}^{-1}$ , así mismo la banda característica del enlace Si-O-Zr aparece a  $970\text{ cm}^{-1}$  según lo reportado por Kongwudthiti y colaboradores <sup>[47]</sup>, la cercanía de ambas bandas provoca una convolución por lo cual la banda

principal que aparece en el espectro abarca ambas señales. Por último, aparece una banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica de enlaces Si-O [48].

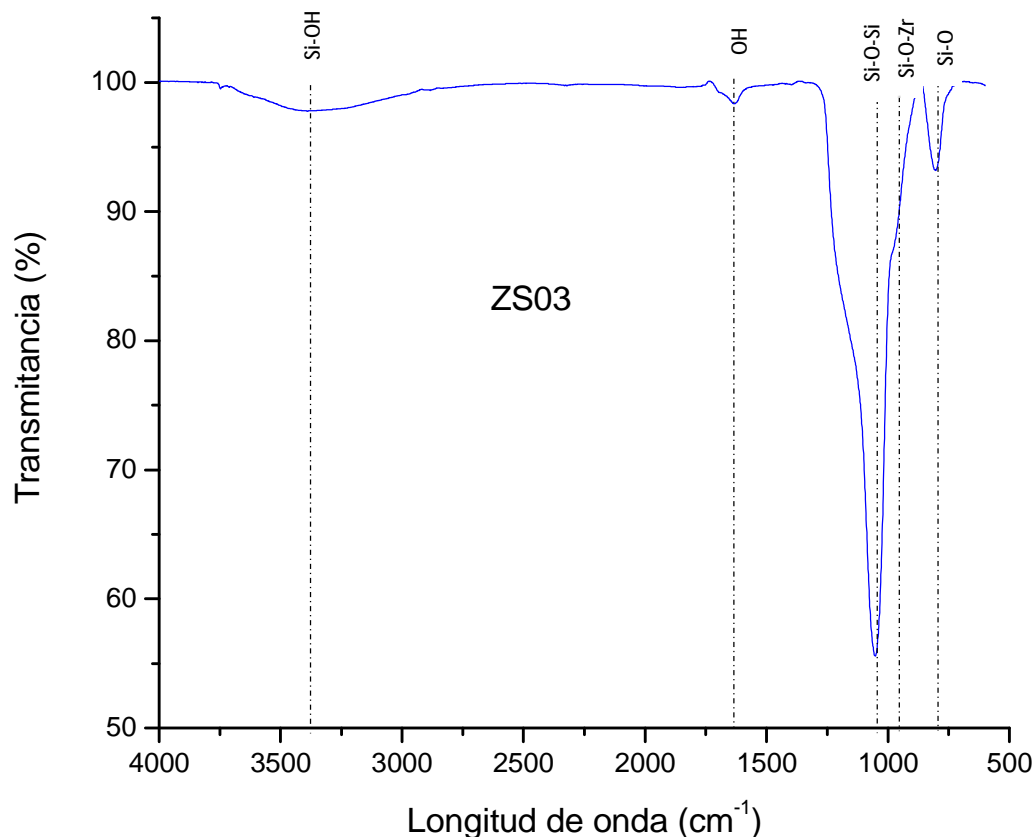


Figura 4.17 Espectro FTIR del soporte ZS03.

El espectro obtenido del soporte ZS06 se muestra en la figura 4.18. A  $3400\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de absorción correspondiente de grupos Si-OH. A  $1630\text{ cm}^{-1}$  aparece una pequeña banda atribuida a las vibraciones de flexión de las tensiones espectrales OH del agua posiblemente fisisorbida. Las bandas características del enlace Si-O-Si y del enlace Si-O-Zr se encuentran en  $1060\text{ cm}^{-1}$  y  $970\text{ cm}^{-1}$ , la cercanía de ambas bandas provoca una convolución por lo cual la banda principal que aparece en el espectro abarca ambas bandas. Por último, aparece una banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica de enlaces Si-O [48].

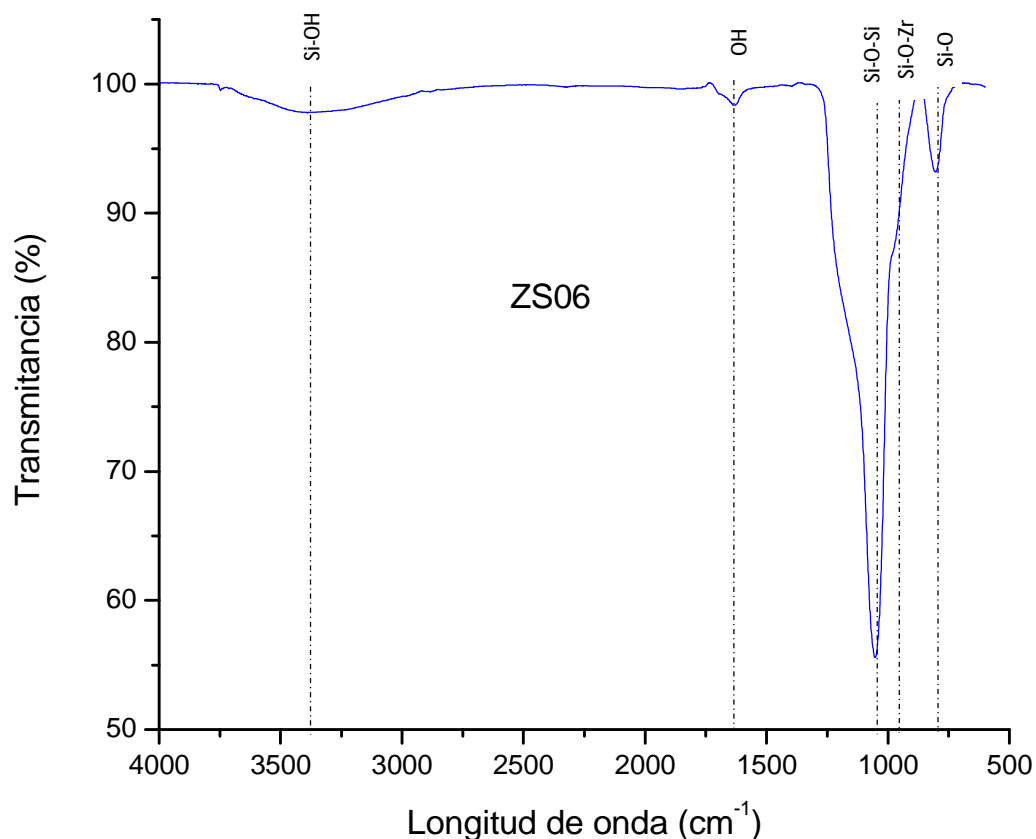


Figura 4.18 Espectro FTIR del soporte ZS06.

Los resultados obtenidos de los tres soportes (“S”, ZS03 y ZS06) indican la formación del SBA-15 ya que aparecen las señales características de los enlaces Si-O, Si-O-Si y Si-O-Zr, este último indicaría que el Zr se encuentra formado parte de la matriz del soporte.

#### 4.1.5 Espectroscopia IR de adsorción de piridina

En el espectro obtenido del soporte “S” (figura 4.19) se observan tres bandas, la primera a 1445  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los enlaces de la piridina coordinada en un sitio Lewis de carácter fuerte, que a partir de 300  $^{\circ}\text{C}$  desaparece. La segunda banda, a 1580  $\text{cm}^{-1}$  corresponde también a sitios ácidos de Lewis de carácter débil que aparece a temperatura ambiente y que al aumentar la temperatura a 200  $^{\circ}\text{C}$  desaparece. La tercera y última banda aparece a 1596  $\text{cm}^{-1}$  y es atribuida a un enlace tipo hidrogeno-piridina, la señal es intensa pero desaparece a 300  $^{\circ}\text{C}$ . En este soporte no se encontró indicio de sitios ácidos del tipo Brönsted lo cual es un resultado esperado ya que el SBA-15 tiene una baja acidez y solo presenta acidez del tipo Lewis<sup>[37]</sup>.

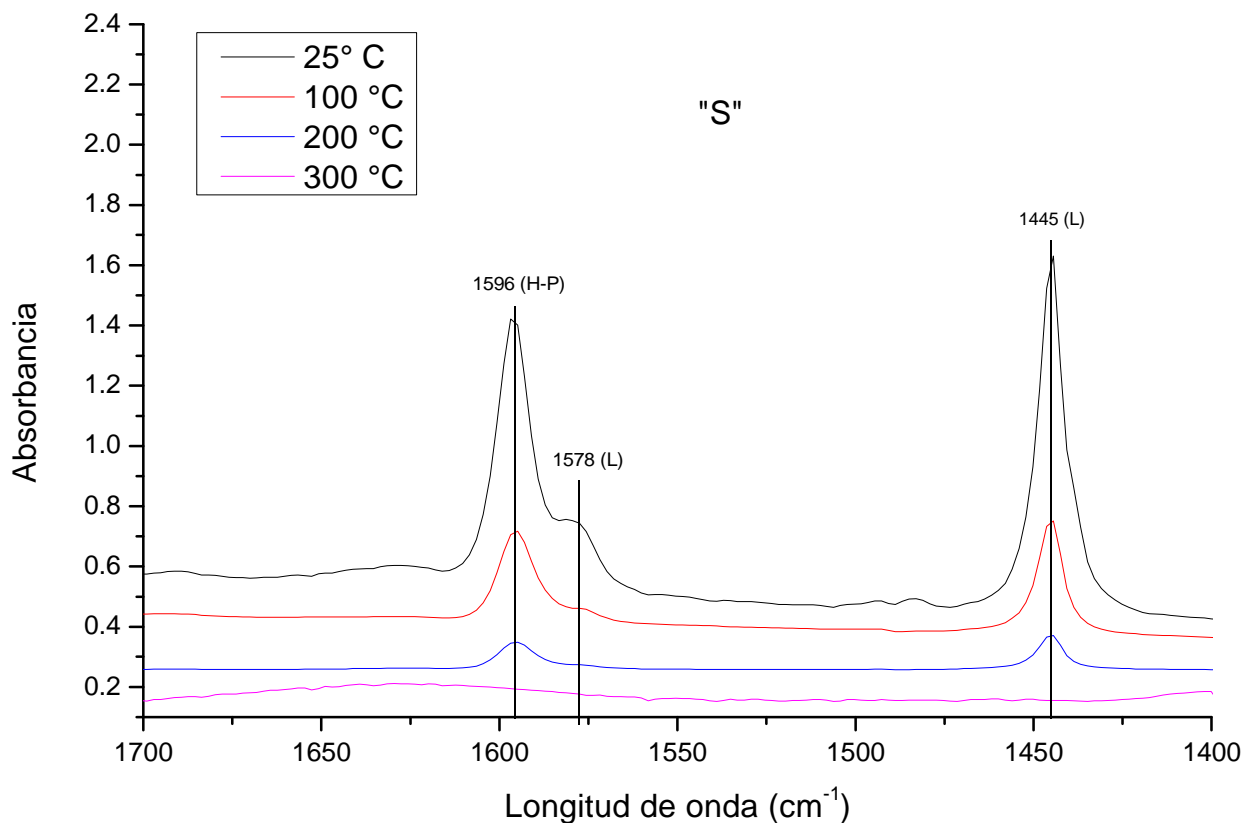


Figura 4.19 Espectro IR de desorción de piridina del soporte "S"

En la figura 4.20 se muestra el espectro del soporte ZS03, en el cual se pueden identificar siete bandas. La primera a  $1445\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a sitios ácidos tipo Lewis de intensidad alta, esta señal se mantiene hasta  $300\text{ °C}$ , comparada con la misma banda pero del soporte "S" que desaparece a  $200\text{ °C}$ , lo cual indica el efecto de la adición del zirconio en el soporte, lo cual provoca que se mantenga este tipo de sitios ácidos a mayores temperaturas. La segunda banda aparece a  $1490\text{ cm}^{-1}$ , la cual es atribuida a las vibraciones del anillo piridinico que involucra dos tipos de sitios ácidos, de Brönsted y Lewis, esta banda es característica de la acidez total del material <sup>[49]</sup>. A  $1543\text{ cm}^{-1}$  aparece la tercera banda, que pertenece a sitios ácidos tipo Brönsted de una intensidad débil, los cuales desaparecen a  $300\text{ °C}$ . La cuarta y quinta banda, ubicadas en  $1578$  y  $1596\text{ cm}^{-1}$ , son análogas a las obtenidas en el soporte "S" y corresponden a sitios tipo Lewis y a enlaces hidrogeno-piridina respectivamente. La sexta banda aparece en  $1610\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad media y correspondiente a sitios ácidos del tipo Lewis, la cual se mantiene hasta  $300\text{ °C}$ . La séptima banda

se encuentra en  $1638\text{ cm}^{-1}$  y es característica de sitios ácidos tipo Brönsted, con una señal débil la cual desaparece a  $300\text{ °C}$ .

Se puede observar en comparación con el espectro de la figura 4.19, el efecto que tiene en la acidez del soporte el añadir Zr, ya que aparecen sitios del tipo Brönsted y las señales de los sitios ácidos tipo Lewis prevalecen a temperaturas más altas comparadas a las del material de referencia.

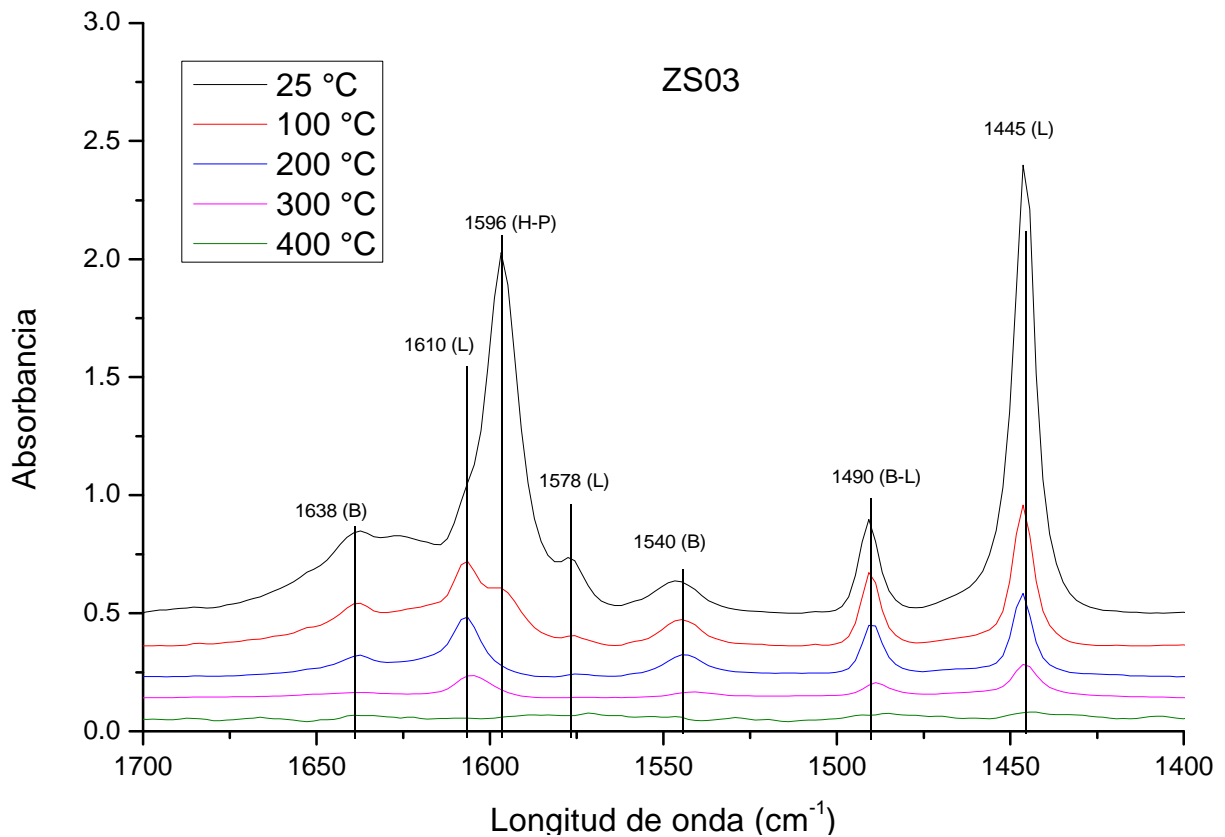


Figura 4.20 Espectro IR de desorción de piridina del soporte ZS03

En la figura 4.21 se muestra el espectro del soporte ZS06, el cual presenta nueve bandas identificables. La primera a  $1445\text{ cm}^{-1}$  corresponde a sitios del tipo Lewis, los cuales logran permanecer hasta  $400\text{ °C}$ . La segunda banda a  $1490\text{ cm}^{-1}$  es característica de sitios del tipo Brönsted-Lewis, y la señal se conserva hasta  $300\text{ °C}$ . La tercera banda a  $1543\text{ cm}^{-1}$  corresponde a sitios del tipo Brönsted, es una señal débil que desaparece a  $300\text{ °C}$ . La cuarta y quinta banda a  $1575$  y  $1582\text{ cm}^{-1}$  corresponden a sitios ácidos del tipo Lewis, las cuales se mantienen hasta  $400\text{ °C}$ . La sexta y séptima banda a  $1587$  y  $1592\text{ cm}^{-1}$ , son características del enlace hidrogeno-piridina y se mantiene hasta  $400\text{ °C}$ . La sexta banda aparece a los  $1612\text{ cm}^{-1}$  y es correspondiente a sitios



ácidos tipo Lewis, una señal débil pero que logra mantenerse hasta 400 °C. Por ultimo aparece una banda a 1638  $\text{cm}^{-1}$  la cual se atribuye a sitios ácidos del tipo Brönsted, siendo una señal débil que se mantiene hasta 200 °C.

De la misma manera que en el espectro de la figura 4.20, podemos observar el efecto de la adición de Zr al soporte, ya que el soporte ZS06 contiene más cantidad de Zr, lo cual provoca que las señales de los sitios ácidos prevalezcan hasta 400 °C mientras que en el soporte ZS03 solo se mantienen hasta 300 °C y en el soporte “S” se mantienen solo hasta 200 °C.

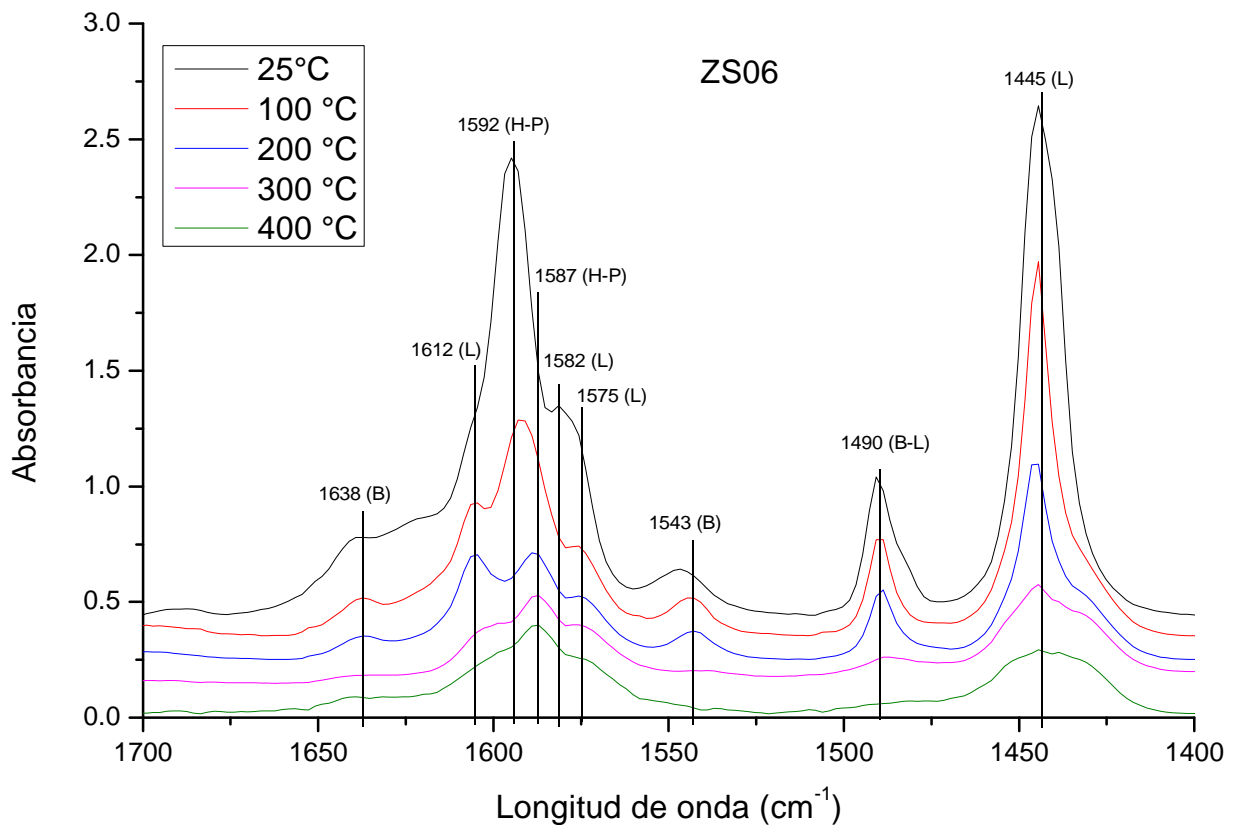


Figura 4.21 Espectro IR de desorción de piridina del soporte ZS06

En la tabla 4.5 se muestra el valor de la acidez de los soportes analizados. La adición de Zr en la matriz del SBA-15, contribuye a la acidez del material, logrando la aparición de sitios ácidos tipo Brönsted y una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis, así como la permanencia de estos a temperaturas más altas comparados con el soporte SBA-15. El soporte con mejor resultado es el modificado con 6 % de Zr (ZS06) ya que presentó la mayor acidez total, además, los sitios ácidos

logran permanecer arriba de 300 °C, siendo esta la temperatura a la que generalmente se lleva a cabo la hidrodesulfuración, por lo que durante el momento de la reacción el material seguiría manteniendo la acidez lo cual favorecería a la reacción.

Tabla 4.5 Resultados de acidez de los soportes preparados.

T (°C)	S			SZ03			ZS06		
	Acidez Lewis ( $\mu\text{mol}$ pyr/gr)	Acidez Brönsted ( $\mu\text{mol}$ pyr/gr)	Acidez Total ( $\mu\text{mol}$ pyr/gr)	Acidez Lewis ( $\mu\text{mol}$ pyr/gr)	Acidez Brönsted ( $\mu\text{mol}$ pyr/gr)	Acidez Total ( $\mu\text{mol}$ pyr/gr)	Acidez Lewis ( $\mu\text{mol}$ pyr/gr)	Acidez Brönsted ( $\mu\text{mol}$ pyr/gr)	Acidez Total ( $\mu\text{mol}$ pyr/gr)
50	131	0	131	1258	126	1384	1588	166	1754
100	40	0	40	379	97	476	1028	130	1158
200	10	0	10	220	80	300	583	92	675
300	0	0	0	103	0	103	304	25	329
400	0	0	0	0	0	0	219	0	219

#### 4.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis SEM se realizó para obtener información acerca de la morfología de los soportes sintetizados y así poder observar si existe alguna modificación en la morfología en los soportes en los que se adicionó Zr (ZS03 y ZS06).

En la figura 4.22 se muestran las micrografías correspondientes al soporte “S” (SBA-15), en la cual se aprecia la morfología característica de este material, una estructura ordenada con forma de cuerdas <sup>[21]</sup>.

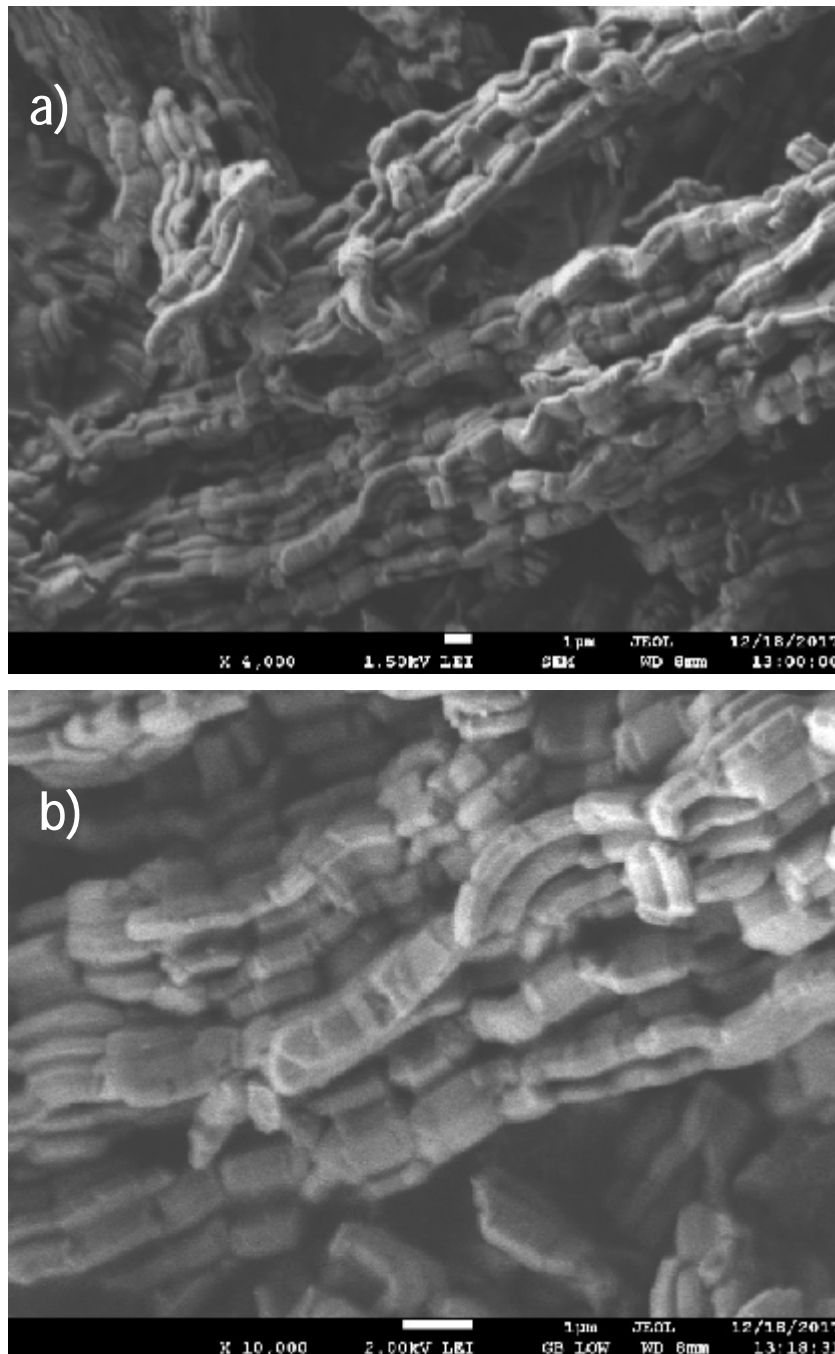


Figura 4.22 Micrografías SEM del soporte “S”, a) 4000 aumentos, b) 10000 aumentos.

Las micrografías del soporte ZS03 (relación Zr/Si = 0.03) se muestran en la figura 4.23. La morfología del soporte permanece prácticamente igual que la del soporte “S”, apreciándose un ligero aglomeramiento y una disminución en la longitud de las cuerdas que conforman el material.

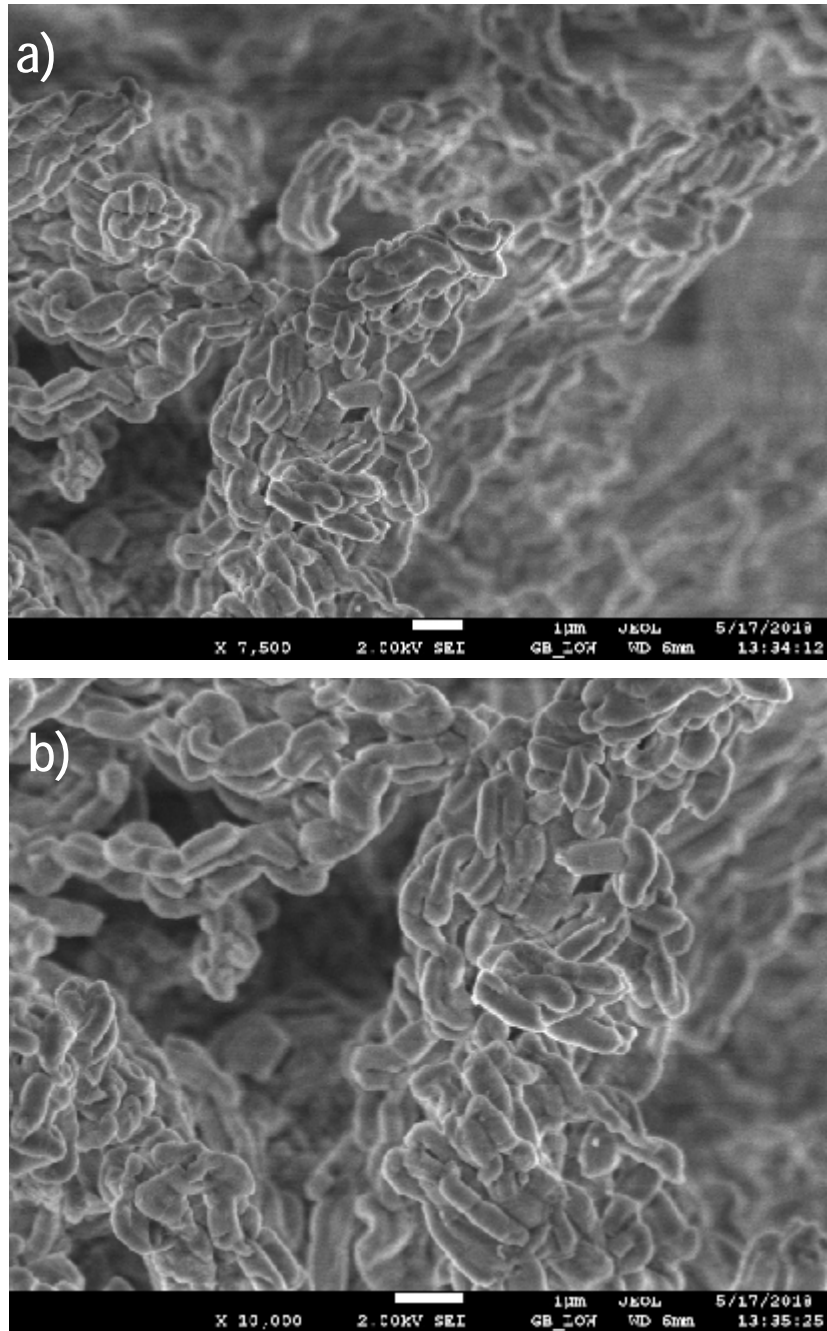


Figura 4.23 Micrografías SEM del soporte ZS03, a) 7500 aumentos, b) 10000 aumentos.

En la figura 4.24 se muestran las micrografías del soporte ZS06 (relación  $Zr/Si = 0.06$ ), en las que se observa un cambio más notorio en cuanto al acortamiento de las cuerdas en comparación con las figuras 4.22 y 4.23, se puede apreciar que las cuerdas son de menor longitud, inclusive algunas presentan una forma ovalada en lugar de cilíndrica. Este acortamiento en la longitud de las cuerdas o canales del material produce una mejora ya que cuando se trabaja con moléculas grandes,

el tener un canal de longitud mayor puede provocar un problema en la difusión molecular, pudiendo dar lugar al bloqueo de los poros, en cambio, al tener canales más cortos, las moléculas se difundirán con mayor facilidad evitando así problemas en los poros <sup>[50]</sup>.

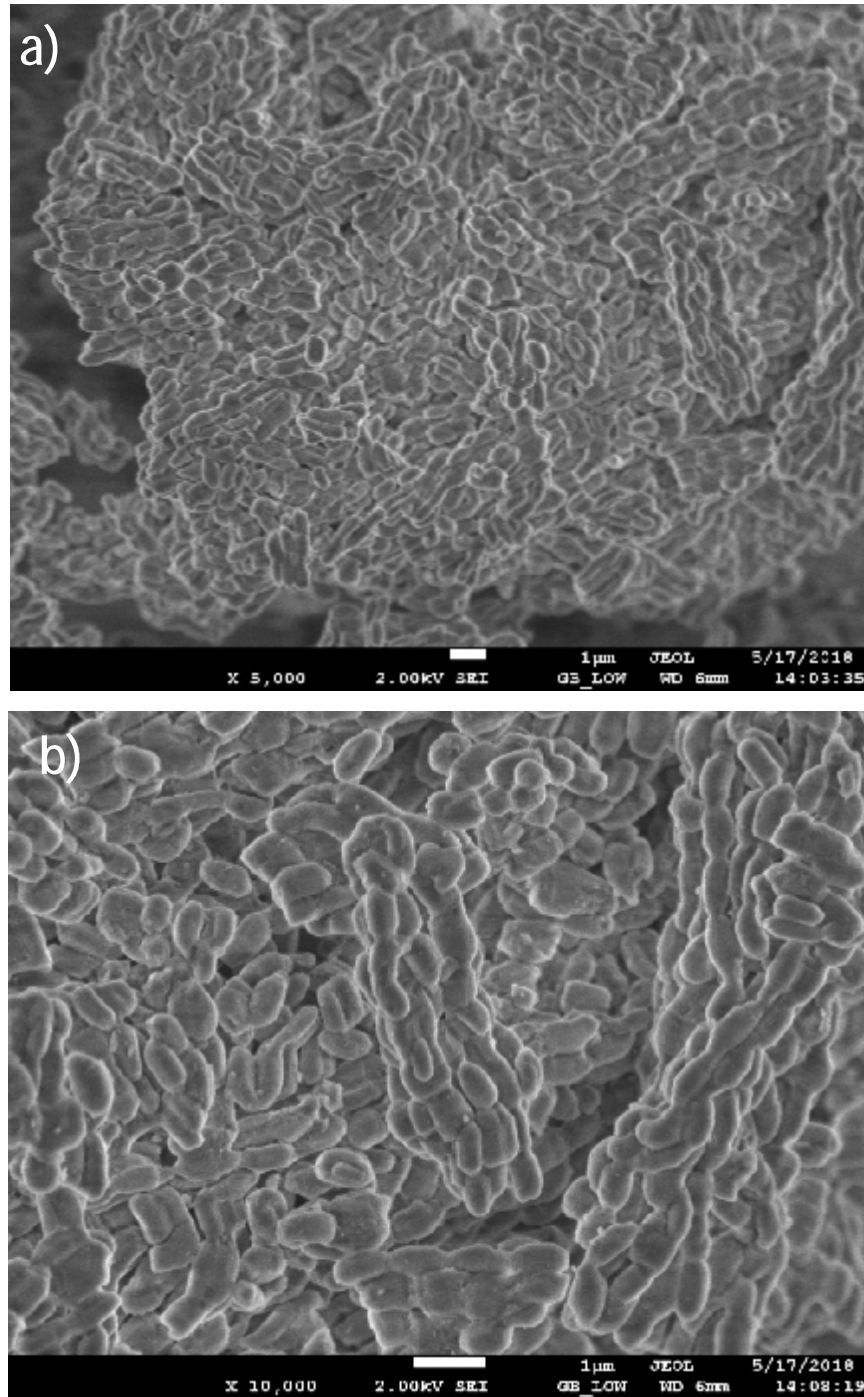


Figura 4.24 Micrografías SEM del soporte ZS06, a) 5000 aumentos, b) 10000 aumentos.

Simultáneamente al análisis SEM, se realizó un análisis EDS a los soportes para conocer su composición elemental.

El análisis EDS del soporte “S” (figura 4.25) se aprecia la presencia de Carbono, debido a que este elemento forma parte de la composición de la rejilla donde la muestra fue depositada. Se aprecian también las señales de Oxígeno y Silicio, obteniendo un 47.49 % y un 8.14 % atómico respectivamente. También se indica la presencia de diminutas cantidades de Zn y Cu, lo cual puede atribuirse a una posible contaminación de la rejilla en donde se colocó la muestra.

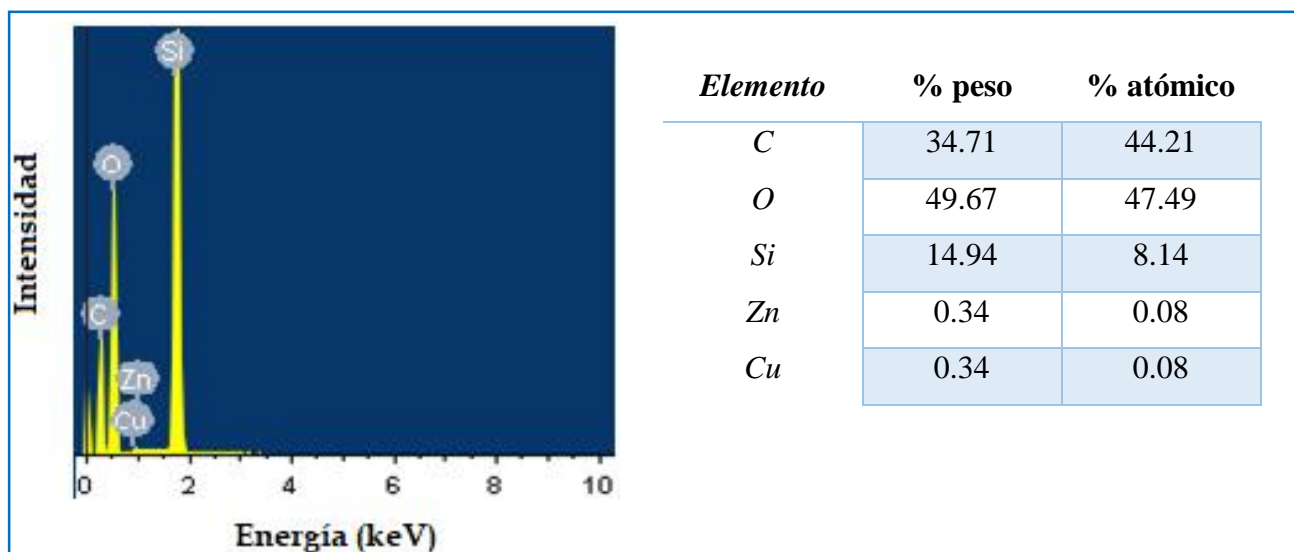


Figura 4.25 Análisis EDS del soporte “S”.

En la figura 4.26, se muestran los resultados de la composición elemental del soporte ZS03. Aparece la señal indicativa de la presencia de Carbono, atribuida al portamuestras. Se corrobora la presencia de Oxígeno, Silicio y Zirconio en el soporte, obteniendo 47.46 % atómico para el Oxígeno, 5.65 % atómico para el Silicio y 0.10 % atómico para el Zirconio.

Los resultados del análisis elemental del soporte ZS06 se muestran en la figura 4.27. Al igual que en los 3 soportes, aparece la señal de Carbono, atribuida a la presencia de este elemento en la rejilla donde se colocó la muestra para el análisis. También se aprecia la presencia de Oxígeno, Silicio y Zirconio, obteniendo un 49.67 % atómico para el Oxígeno, 6.71 % atómico para el Silicio y 0.25 % atómico para el Zirconio.

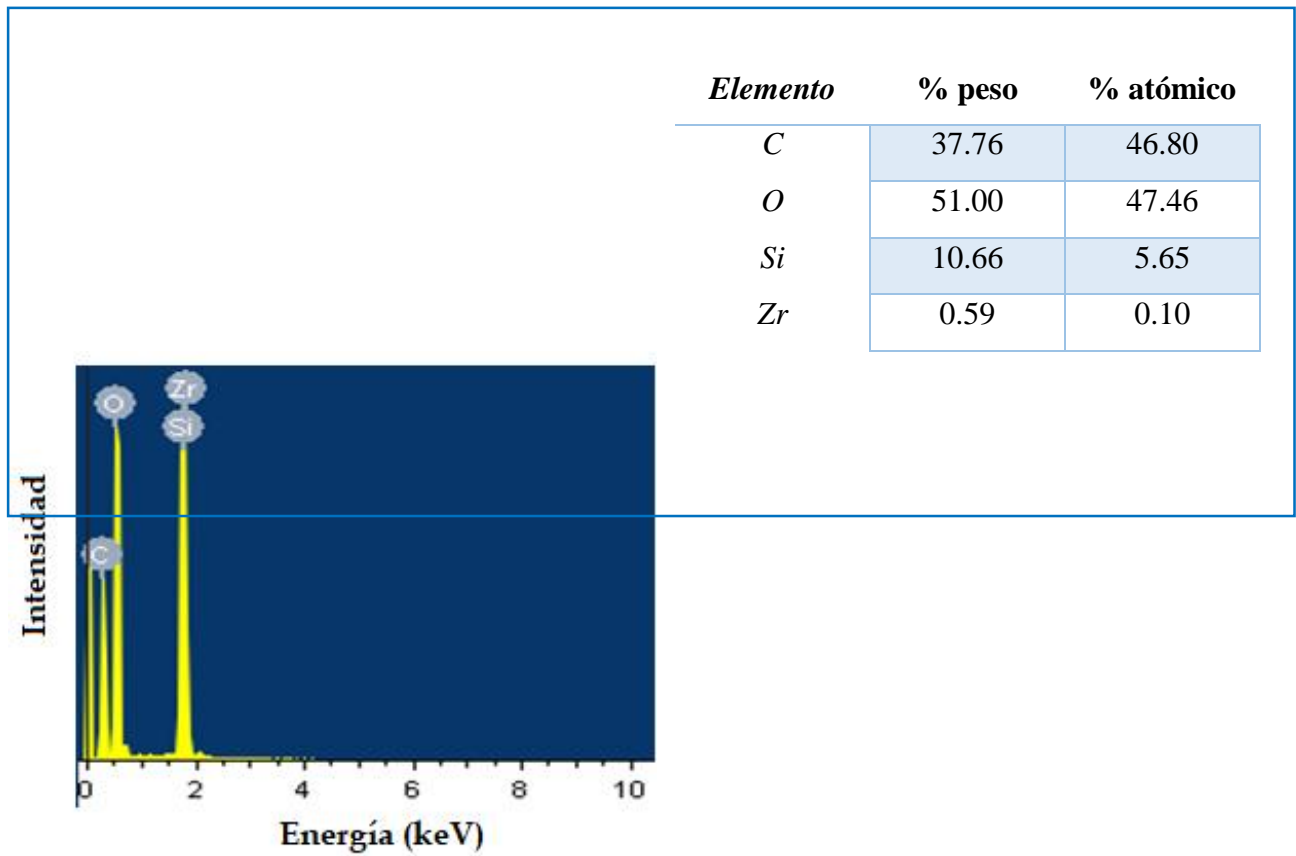


Figura 4.26 Análisis EDS del soporte ZS03.

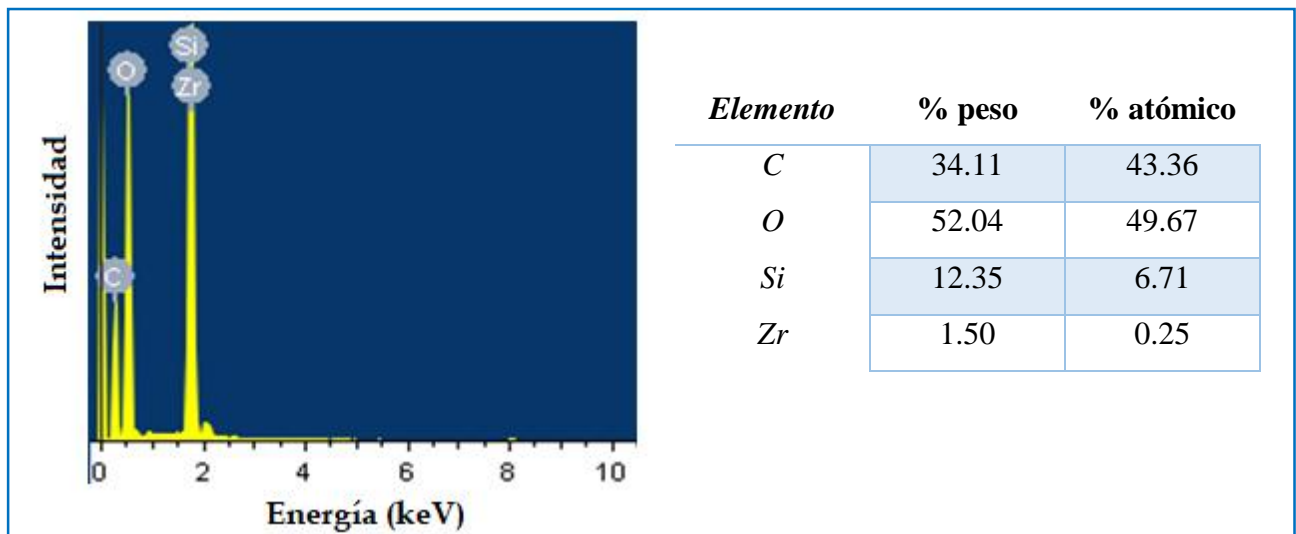


Figura 4.27 Análisis EDS del soporte ZS06.

Los resultados de los análisis elementales corroboran la presencia de los elementos que componen el SBA-15 (Silicio y Oxígeno), así como la existencia de Zirconio en aquellos soportes en los que se añadió durante la síntesis (ZS03 y ZS06).

## **4.2 Caracterización de catalizadores**

### **4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)**

Este análisis se realizó solo a los catalizadores en cuyo proceso se utilizó el agente quelante (EDTA), esto con la finalidad de obtener resultados representativos y no una gran cantidad de información repetitiva. En las figuras 4.22, 4.23 y 4.24 se muestran los difractogramas a ángulo bajo y ángulo amplio de los catalizadores NMES, NES y MES respectivamente. Los resultados de los tres catalizadores en el análisis a ángulo bajo muestran las 3 reflexiones características del SBA-15 asociados con la simetría de mesoporos hexagonal  $p6mm$  que son  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(1\ 1\ 0)$  y  $(2\ 0\ 0)$ . Así mismo, en cuanto a los resultados del análisis a ángulo amplio, los tres catalizadores presentan una banda alrededor de los  $20^\circ$ -  $30^\circ$  en la escala  $2\theta$ , señal característica de materiales mesoporosos de sílice. En el catalizador NES, se observan 2 pequeños picos, a  $37$  y  $43.5^\circ$ , indicativos de NiO con estructura cubica, en los catalizadores NMES y MES no se observaron reflexiones pertenecientes al óxido de níquel o molibdeno, resultando en la buena dispersión de las especies de óxidos metálicos depositados en el soporte <sup>[51]</sup>.



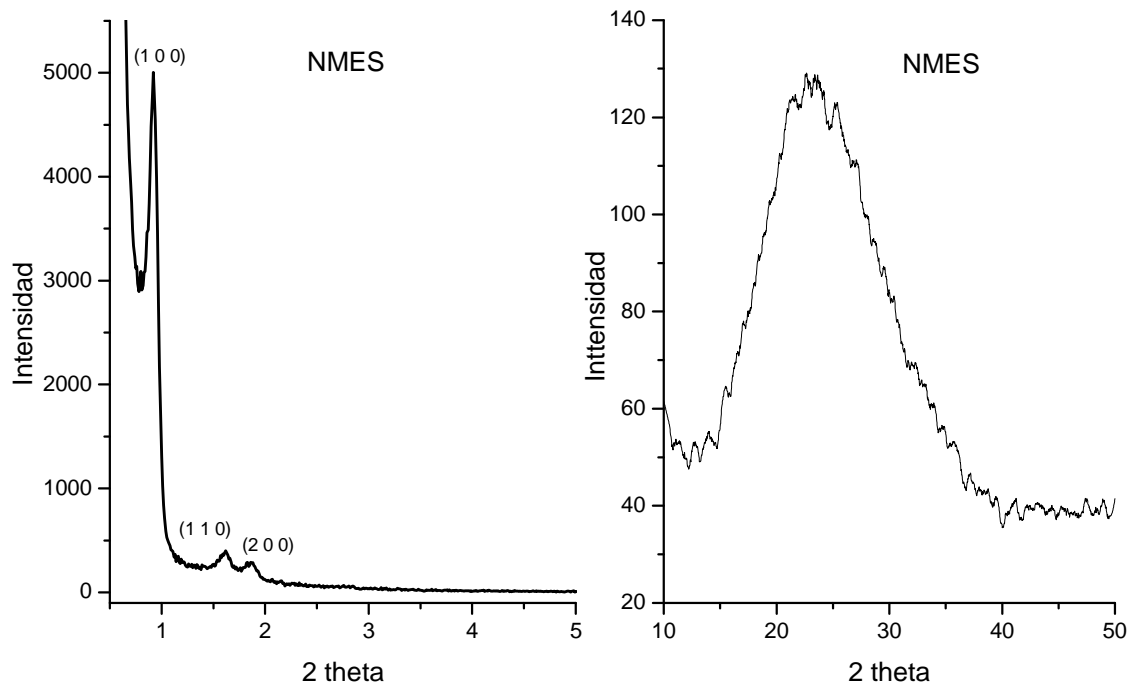


Figura 4.22 Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador NMES

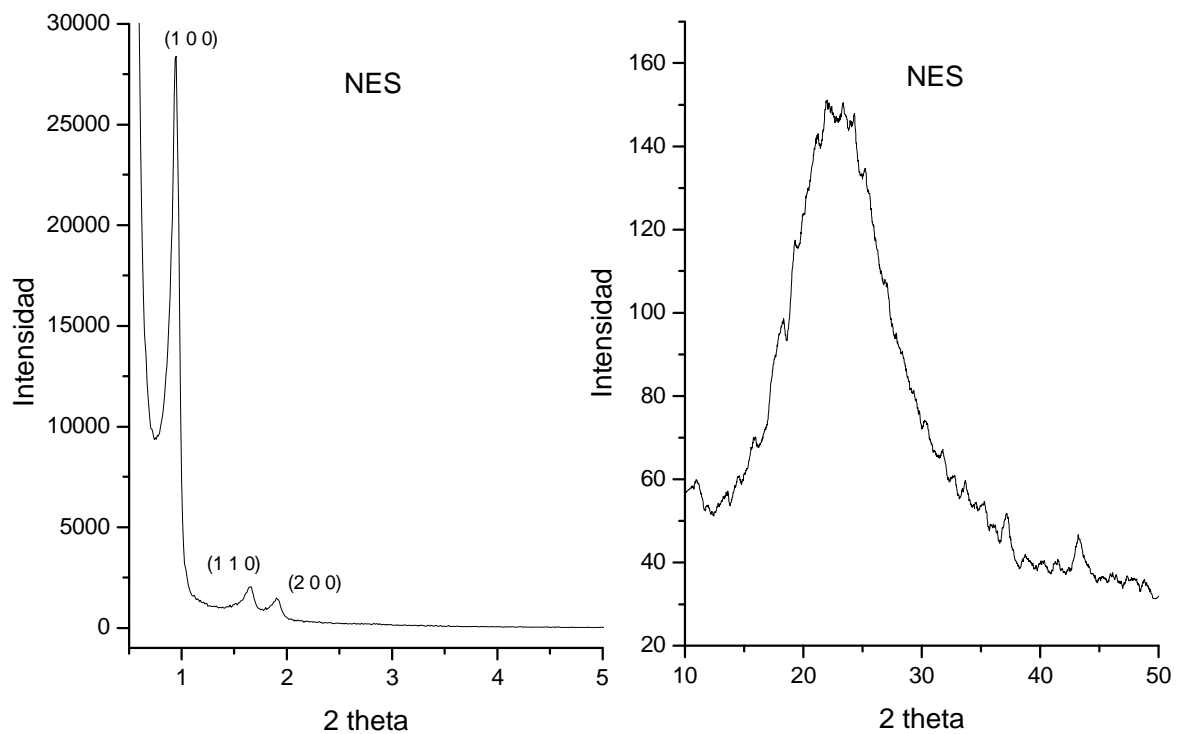


Figura 4.23 Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador NES

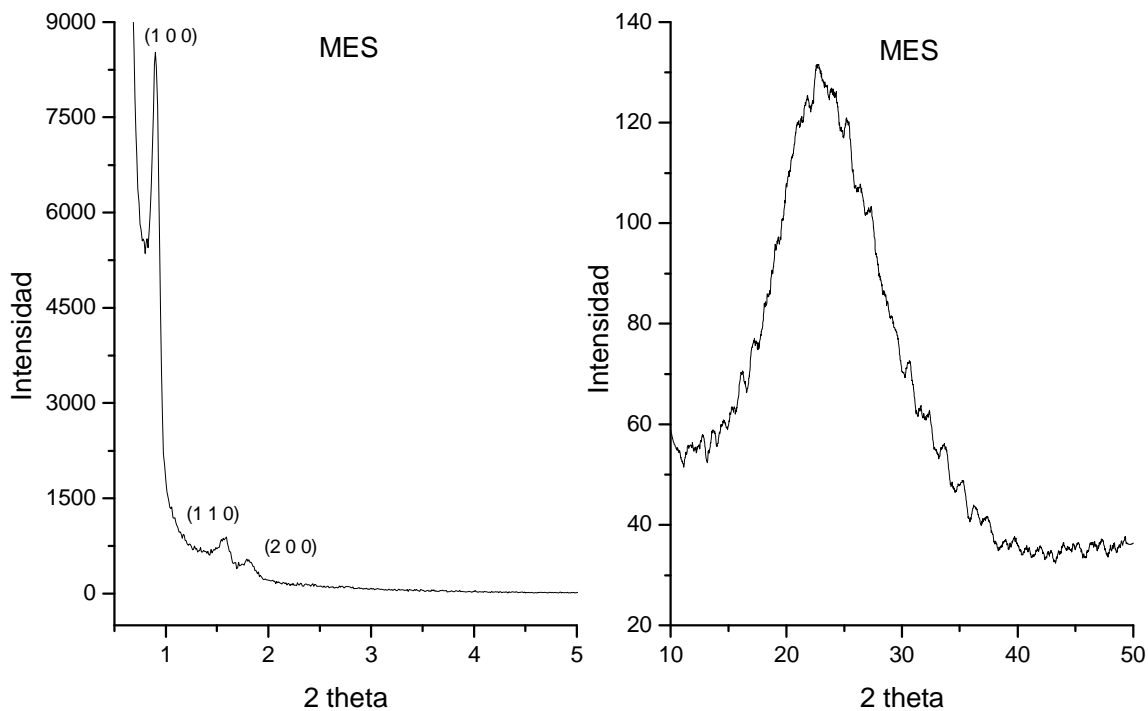


Figura 4.24 Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador MES

Los difractogramas a ángulo bajo y ángulo amplio de los catalizadores NMEZS03, NEZS03 y MEZS03 se muestran en las figuras 4.25, 4.26 y 4.27. Los resultados de los tres catalizadores en el análisis a ángulo bajo muestran las tres reflexiones características del SBA-15 asociados con la simetría de mesoporos hexagonal  $p6mm$  que son (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0). Los catalizadores NMEZS03 y NEZS03 presentan una banda adicional justo al inicio del difractograma, lo cual se puede atribuir a la afectación que ocasiona el tener la existencia de partículas de tamaño pequeño.

Por su parte, los resultados de los tres catalizadores (NMEZS03, NEZS03 y MEZS03) a ángulo amplio muestran la banda característica de materiales mesoporosos de sílice entre los 20 y 30 ° en la escala  $2\theta$ . No se observaron reflexiones pertenecientes al óxido de níquel o molibdeno.

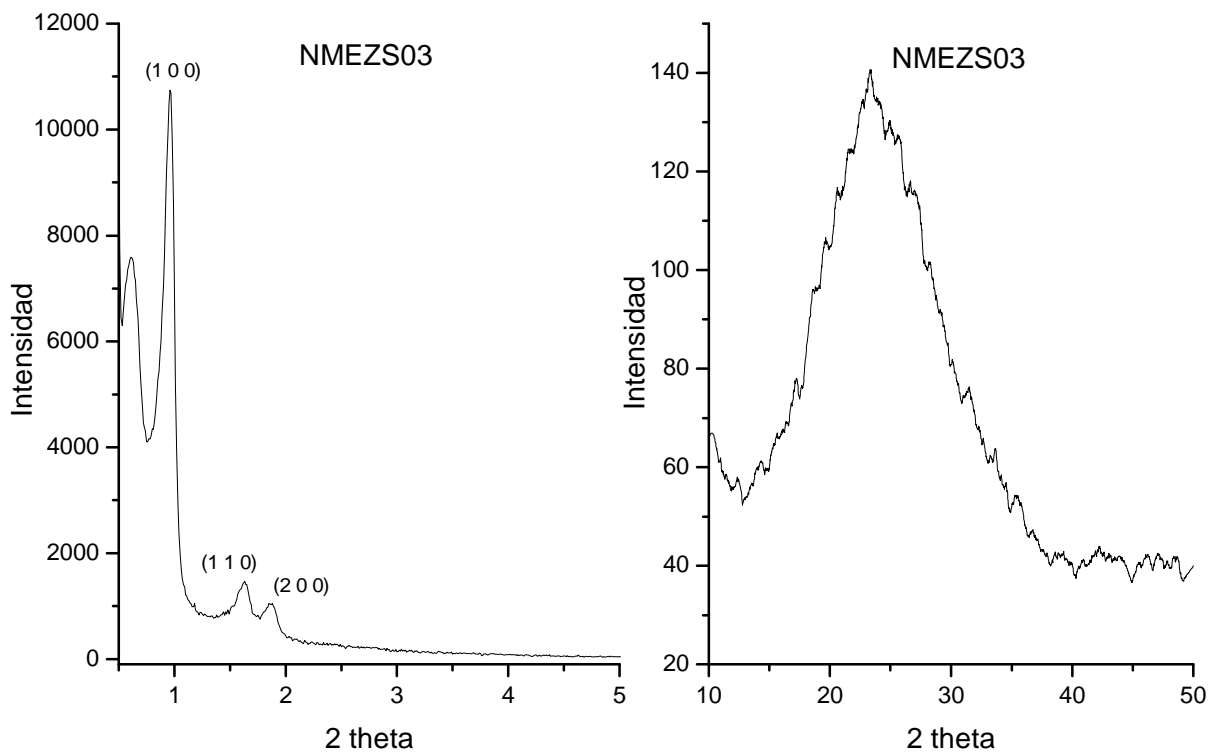


Figura 4.25 Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador NMEZS03

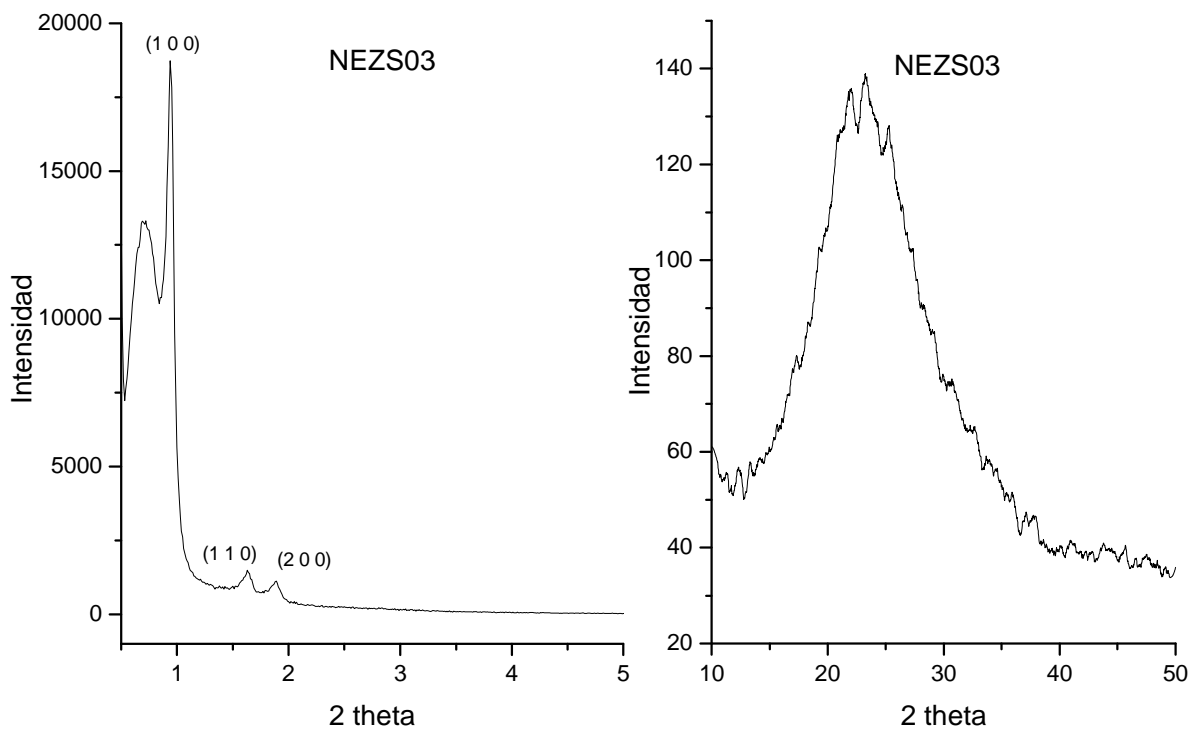


Figura 4.26 Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador NEZS03

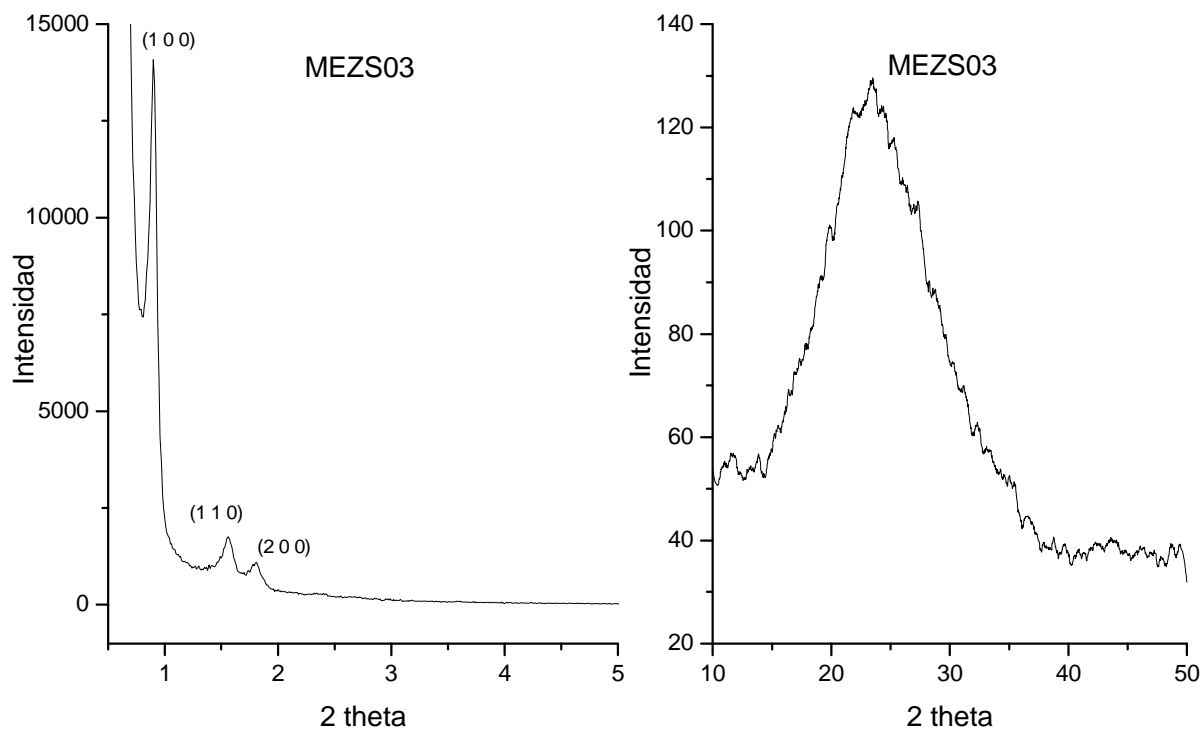


Figura 4.27 Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador MEZS03

Los difractogramas de los catalizadores NMEZS06, NEZS06 y MEZS06 se muestran en las figuras 4.28, 4.29 y 4.30 respectivamente. Los tres catalizadores en el análisis a ángulo bajo muestran las tres reflexiones características del SBA-15 asociados con la simetría de mesoporos hexagonal  $p6mm$  que son (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) pero el material MEZS06 muestra un pico adicional al inicio del difractograma, lo cual se atribuye a la formación de tamaños de partícula pequeños en el material.

En cuanto a los resultados del análisis a ángulo amplio, los tres 3 materiales (NMEZS06, NEZS06 y MEZS06) presentan el pico característica de materiales mesoporos de sílice alrededor de los  $20^\circ - 30^\circ$  en la escala  $2\theta$ . No se observaron reflexiones pertenecientes al óxido de níquel o molibdeno, indicativo de una buena dispersión de los metales en el soporte.

Los resultados de DRX de todos los catalizadores, muestran que aun después de la deposición de las especies de Ni y Mo, el ordenamiento del soporte no se ve afectado.

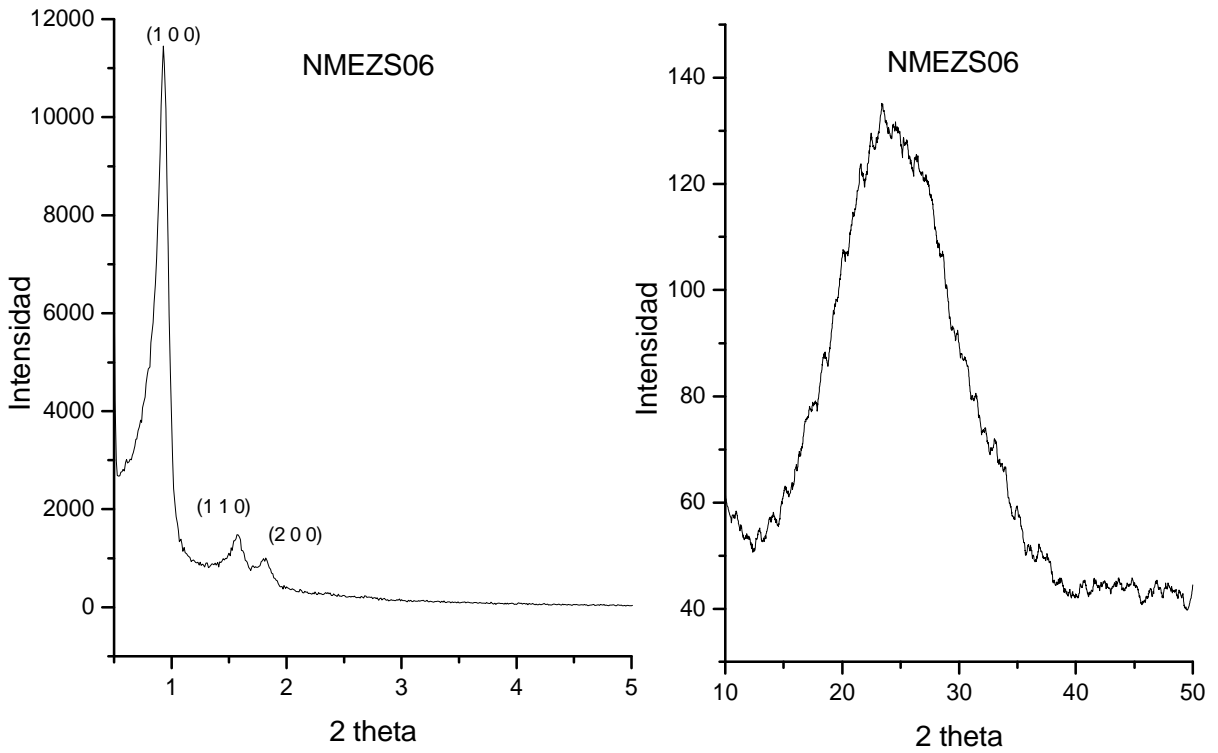


Figura 4.28 Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador NMEZS06

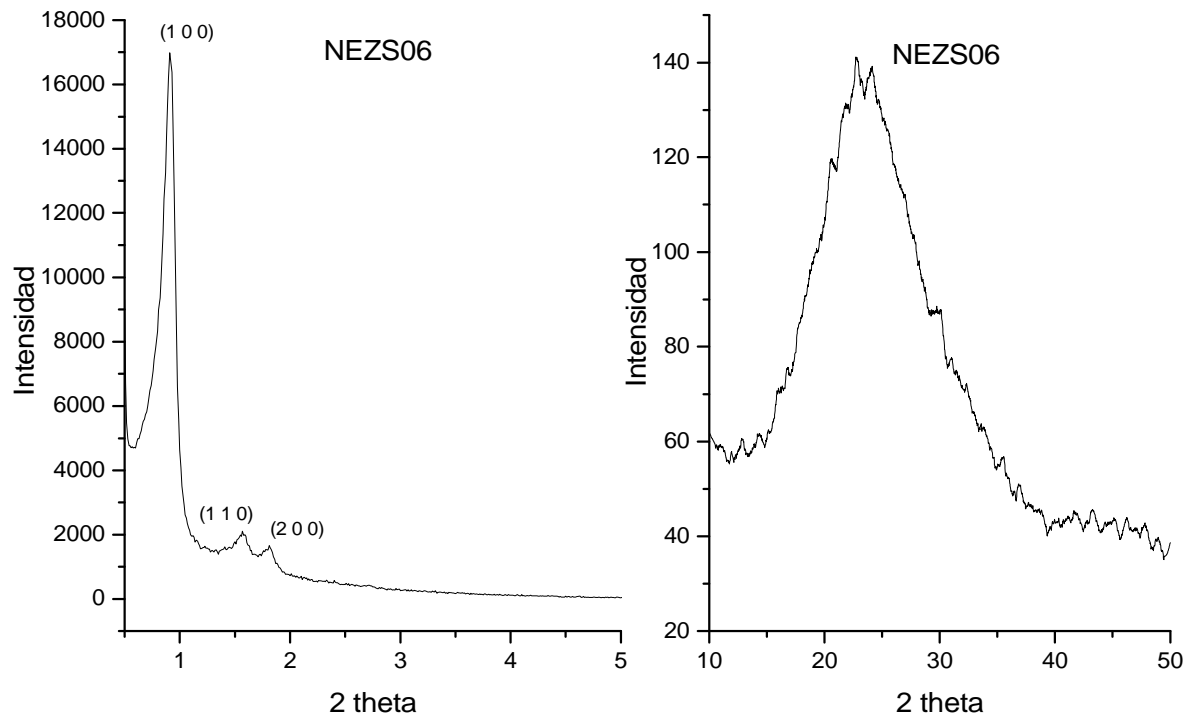


Figura 4.29 Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador NEZS06

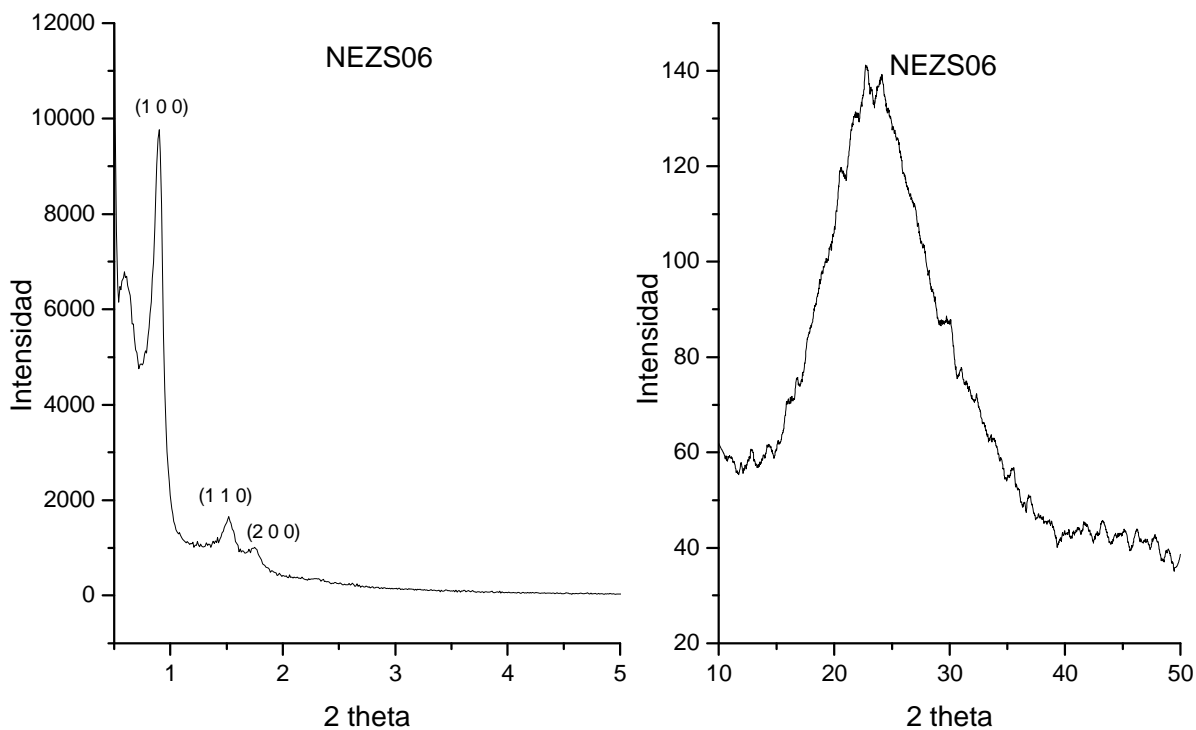


Figura 4.30 Difractograma a ángulo bajo y ángulo amplio del catalizador MEZS06

En la tabla 4.6 se muestran los datos de las distancias interplanares de los catalizadores analizados (NMES, NES, MES, NMEZS03, NEZS03, MEZS03, NMEZS06, NEZS06 y MEZS06), para los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0). Se observa que las distancias interplanares no varían demasiado entre catalizadores sin importar el soporte o la cantidad de metales impregnados.

Tabla 4.6 Distancias interplanares de los catalizadores

Catalizador	Distancia interplanar “d” (Å)		
	Plano (1 0 0)	Plano (1 1 0)	Plano (2 0 0)
NMES	98	55	48
NES	95	54	47
MES	101	57	49
NMEZS303	93	55	48
NEZS03	97	55	47
MEZS03	100	57	49
NMEZS06	97	56	49
NEZS06	99	57	49
MEZS06	101	59	51

## 4.2.2 Fisisorción de N<sub>2</sub>

En las figuras 4.31 y 4.32 se muestran las isotermas de los catalizadores soportados en SBA-15 puro, en la figura 4.31 aparecen los catalizadores preparados con EDTA (NMES, NES, MES) y en la figura 4.32 los preparados sin EDTA (NMS, NS, MS). Se puede observar que las isotermas obtenidas son del tipo IV, característico de materiales mesoporosos de sílice, con histéresis del tipo H1, la cual indica que los soportes tienen poros de forma y tamaño uniforme.

Las figura 4.33 y 4.34 corresponden a las distribuciones de diámetro de poro de la misma serie de catalizadores soportados en SBA-15 puro. Todos los catalizadores presentan diámetros de poro dentro de la clasificación de mesoporos. También se observa que los catalizadores impregnados con EDTA muestran un diámetro de poro ligeramente más pequeño comparado con aquellos en los que no se utilizó EDTA en su preparación, lo cual es otro beneficio de utilizar el agente quelante ya que a diámetros de poros más grandes, el espesor de pared disminuye lo cual podría comprometer la estructura interna del catalizador.

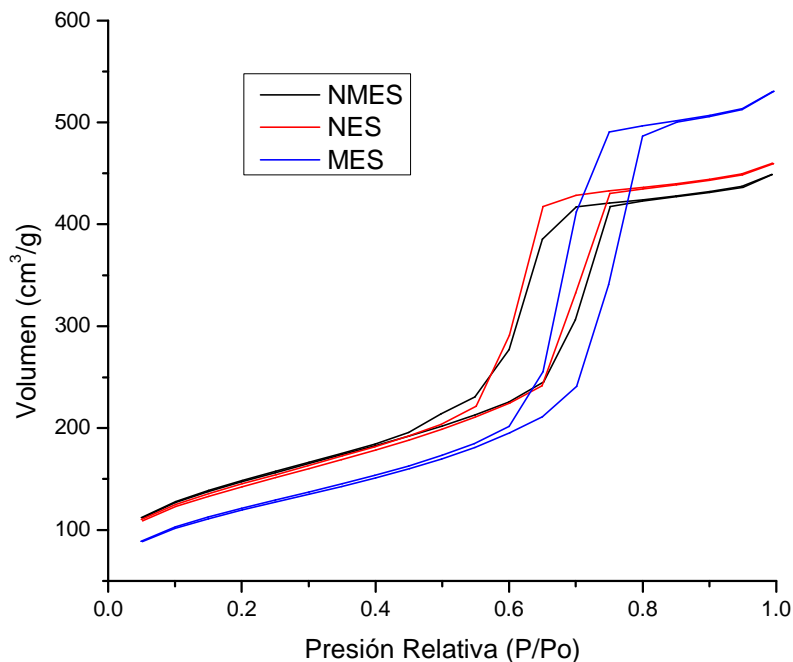


Figura 4.31 Isotermas de catalizadores NMES, NES y MES.

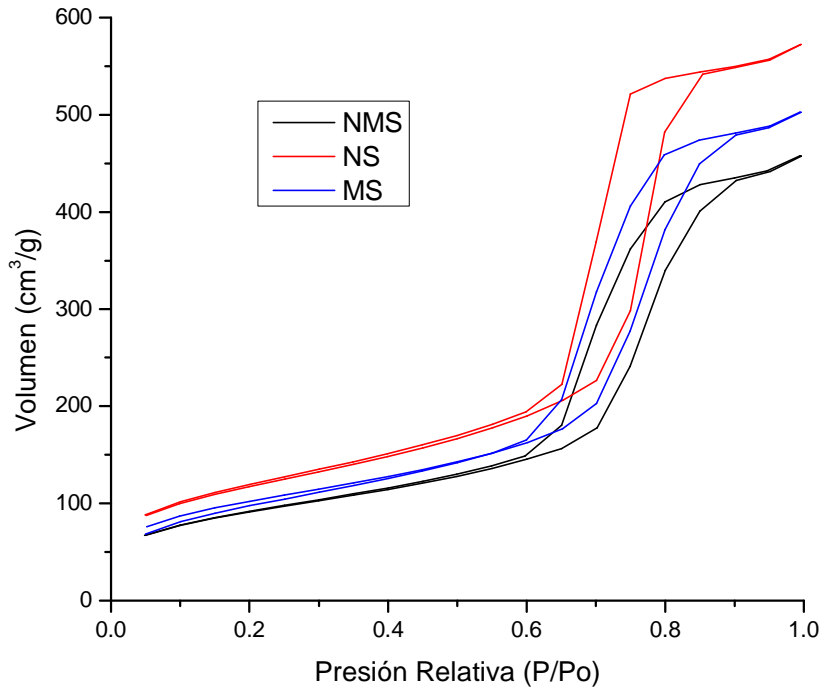


Figura 4.32 Isothermas de catalizadores NMS, NS y MS.

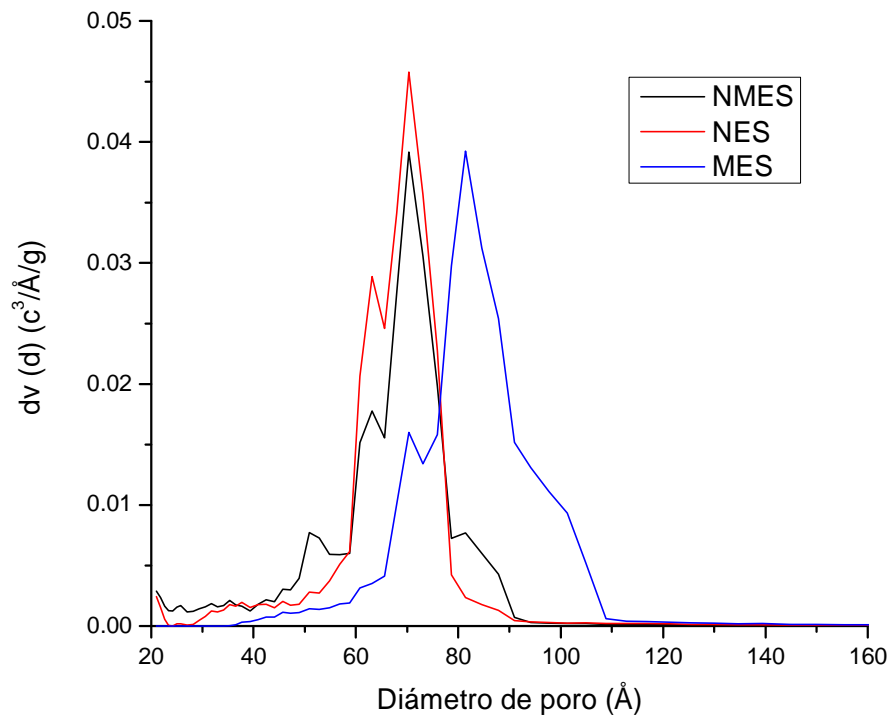


Figura 4.33 Distribución de diámetro de poro de catalizadores NMES, NES y MES.



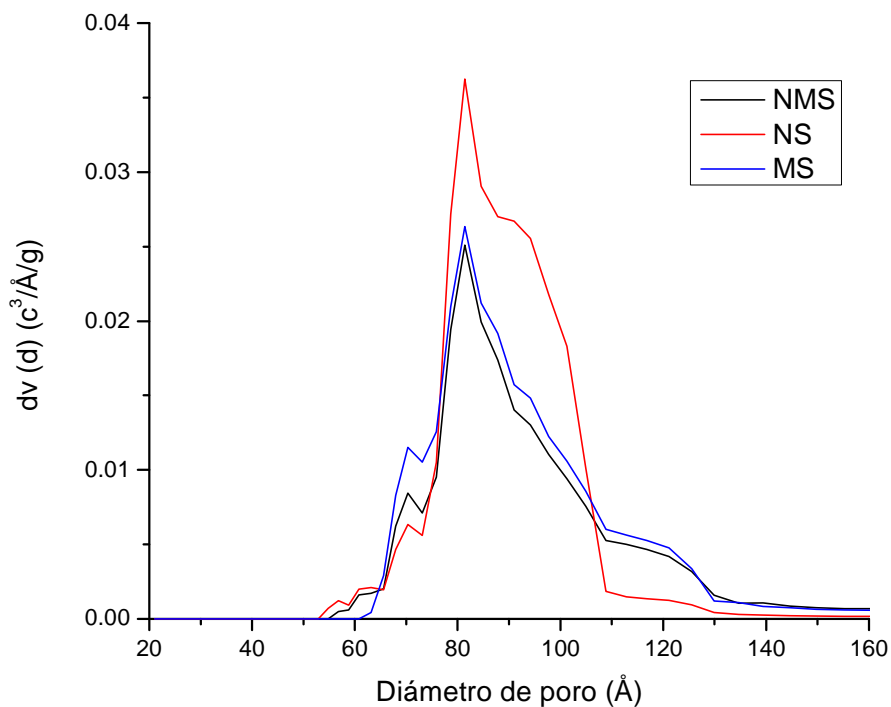


Figura 4.34 Distribución de diámetro de poro de catalizadores NMS, NS y MS.

En las figuras 4.35 y 4.36 se muestran las isotermas de la serie de catalizadores soportados en el material con relación  $Zr/Si=0.03$  (ZS03). La figura 4.35 muestra los catalizadores preparados con EDTA (NMEZS03, NEZS03 y MEZS03) y la figura 4.36 muestra aquellos preparados sin el agente quelante (NMZS03, NZS03 y MZS03). Las isotermas obtenidas (tipo IV con histéresis tipo H1) son características de materiales mesoporosos de sílice.

La distribución del diámetro de poros de la serie de catalizadores ZS03 se encuentra en las figuras 4.37 (NMEZS03, NEZS03 y MEZS03) y 4.38 (NMZS03, NZS03 y MZS03). Se aprecia que todos los catalizadores cuentan con mesoporos, resultado característico de estos materiales y se repite el mismo comportamiento mostrado en las figuras 4.33 y 4.43, en el que los catalizadores que usaron EDTA en su proceso de impregnación, muestran diámetros ligeramente menores que los que no lo utilizaron. También se logra apreciar una distribución con tendencia bimodal ya que además del pico principal en cada distribución, se observa un pico secundario con una intensidad menor pero apreciable con respecto a la señal principal.

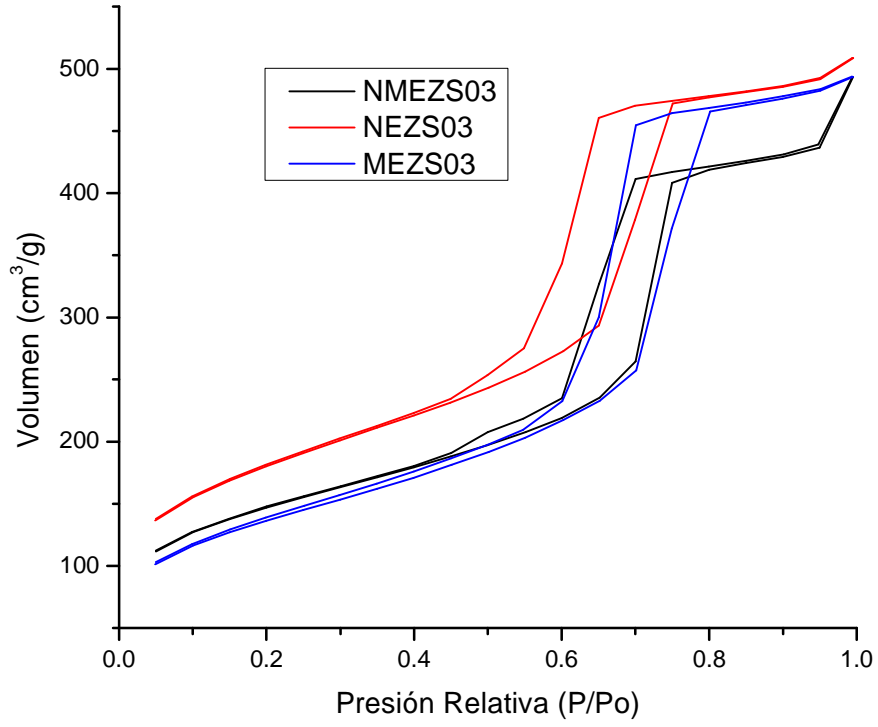


Figura 4.35 Isothermas de catalizadores NMEZS03, NEZS03 y MEZS03.

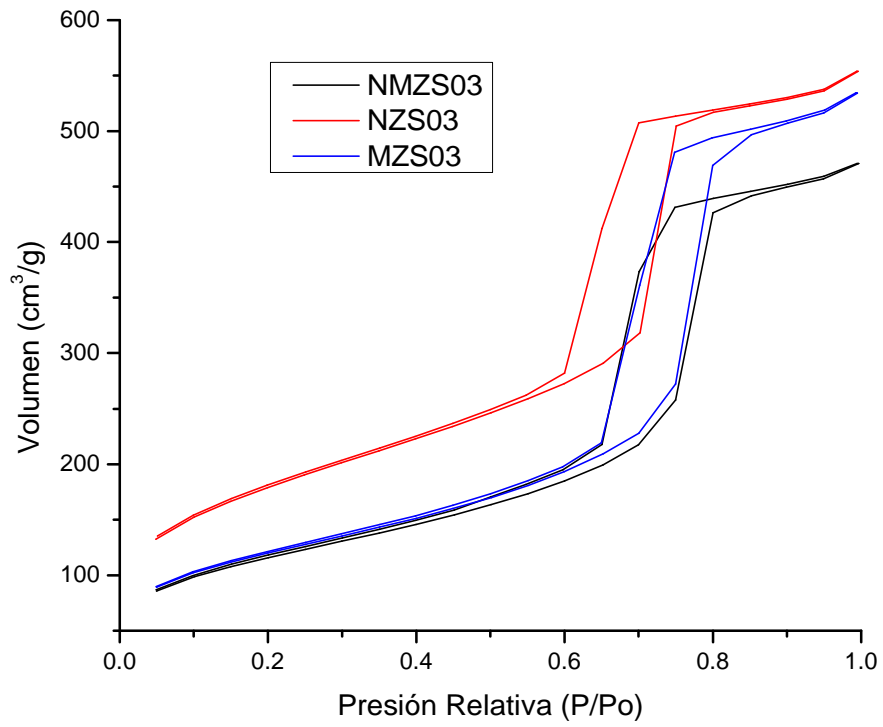


Figura 4.36 Isothermas de catalizadores NMZS03, NZS03 y MZS03.

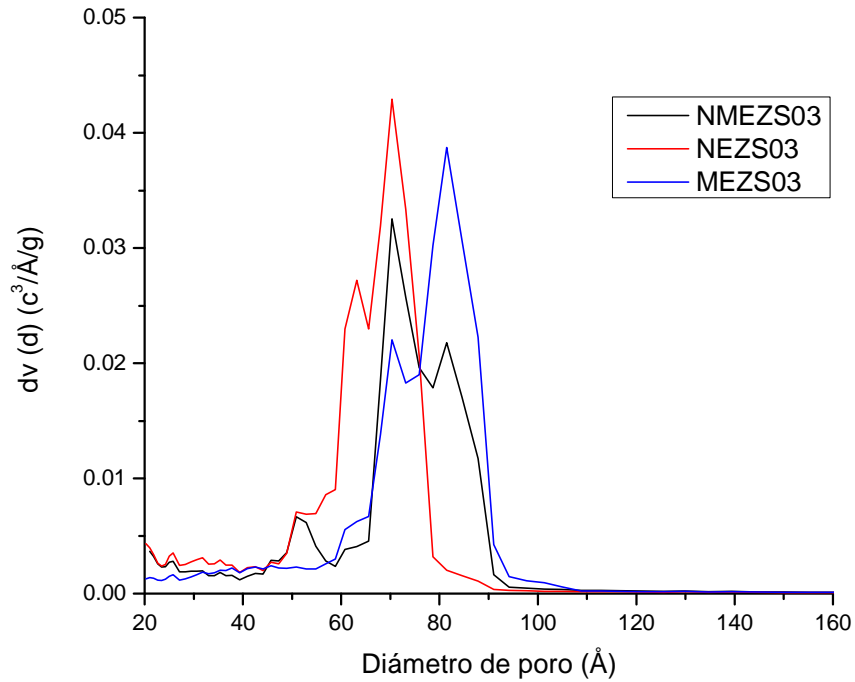


Figura 4.37 Distribución de diámetro de poro de catalizadores NMEZS03, NEZS03 y MEZS03.

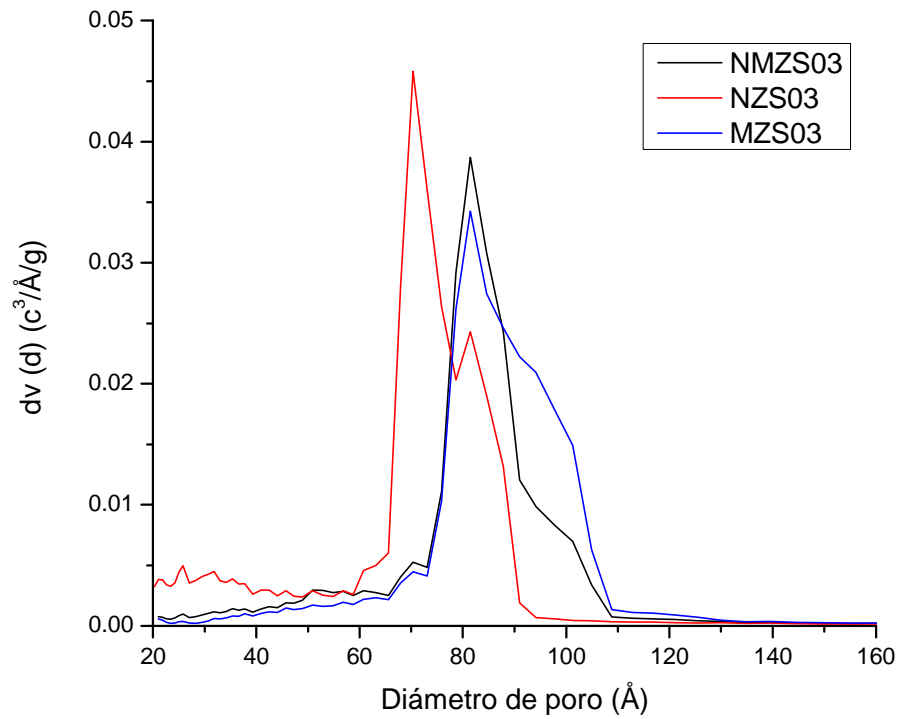


Figura 4.38 Distribución de diámetro de poro de catalizadores NMZS03, NZS03 y MZS03.

Las figuras 4.39 y 4.40 muestran las isotermas de la serie de catalizadores ZS06, en la figura 4.39 se muestran los catalizadores preparados utilizando agente quelante (NMEZS06, NEZS06 y MEZS06) y en la figura 4.40 se muestran aquellos que no utilizaron agente quelante en su preparación (NMZS06, NZS06 y MZS06). Las isotermas obtenidas presentan un comportamiento característico de materias de sílice mesoporosos con una isoterma topo IV e histéresis del tipo H1.

Las distribuciones del diámetro de poro de la serie de catalizadores ZS06 se muestra en las figuras 4.41 (NMEZS06, NEZS06 y MEZS06) y 4.42 (NMZS06, NZS06 y MZS06). Se aprecia que todos los catalizadores cuentan con mesoporos y sigue persistiendo un diámetro de poro mayor en los catalizadores que no utilizaron EDTA durante la impregnación comparados con aquellos que si lo utilizaron. En esta serie de catalizadores también se observa una distribución con tendencia bimodal ya que además del pico principal, se observa un segundo pico con una menor pero apreciable intensidad con respecto al pico principal.

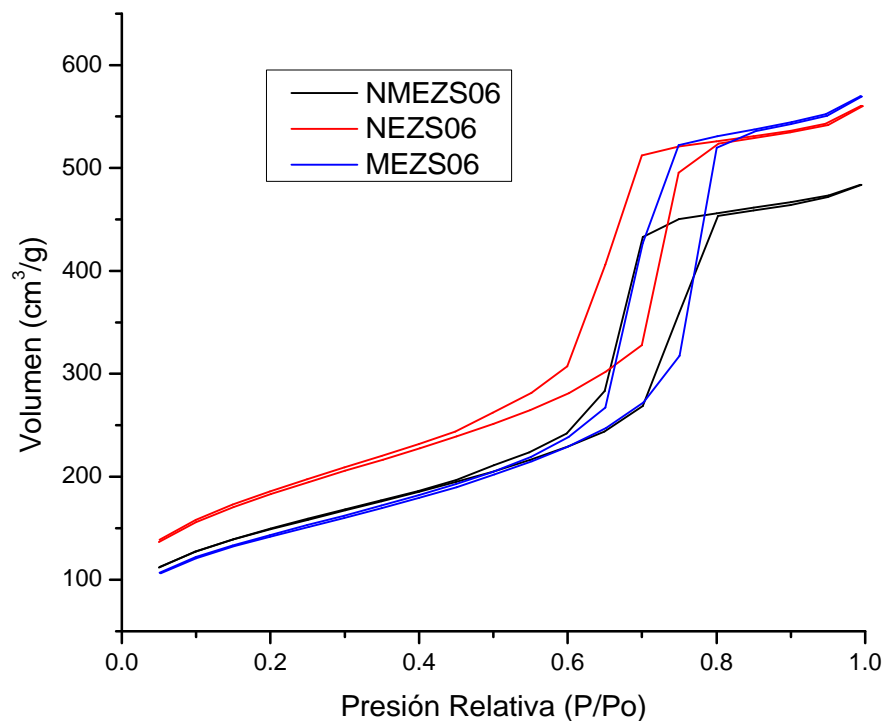


Figura 4.39 Isothermas de catalizadores NMEZS06, NEZS06 y MEZS06.

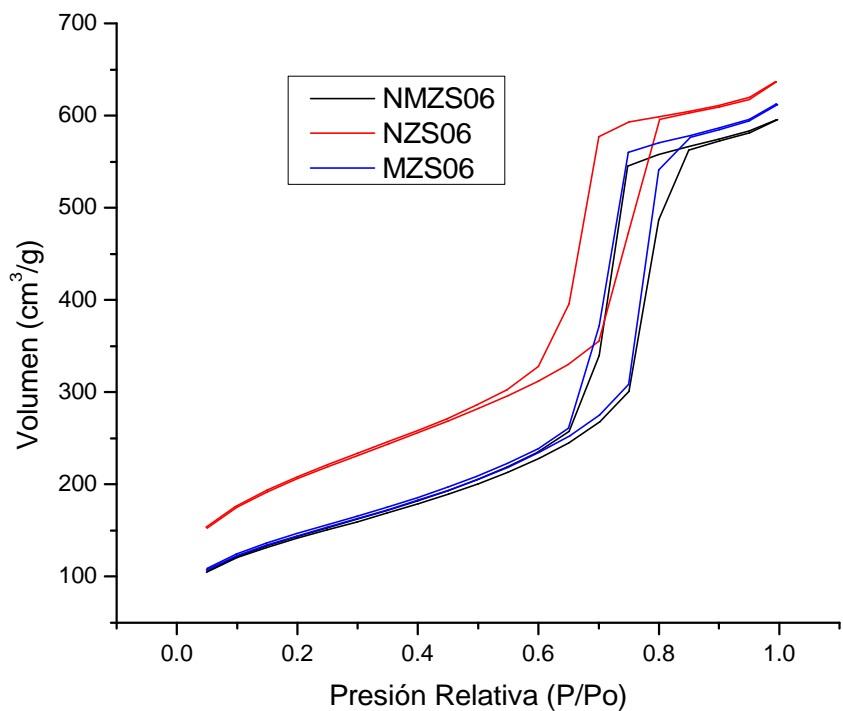


Figura 4.40 Isothermas de catalizadores NMZS06, NZS06 y MZS06.

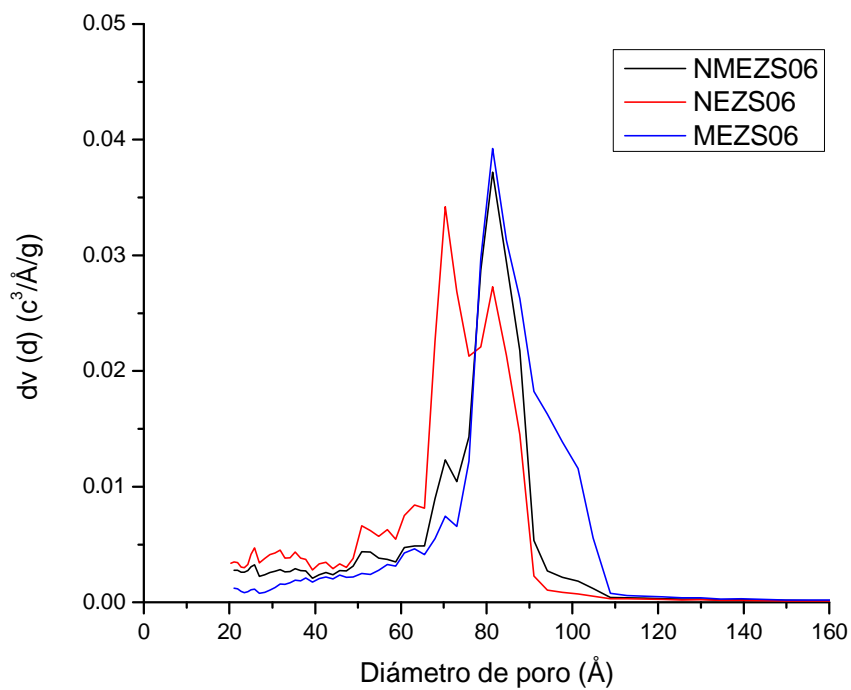


Figura 4.41 Distribución de diámetro de poro de catalizadores NMEZS06, NEZS06 y MEZS06.

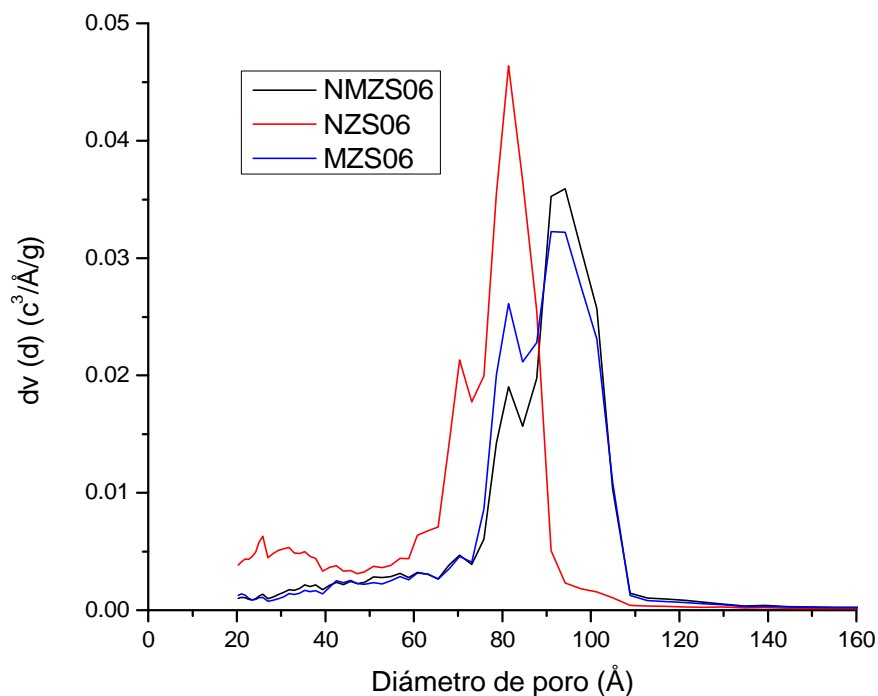


Figura 4.42 Distribución de diámetro de poro de catalizadores NMZS06, NZS06 y MZS06.

En la tabla 4.7 se muestran las propiedades texturales de todos los catalizadores, tanto monometálicos como bimetálicos. Se puede observar que los catalizadores preparados utilizando el agente quelante (EDTA) obtuvieron resultados más significativos de área específica que los mismos catalizadores preparados sin el agente quelante. Esto se atribuye a que el agente quelante contribuye a la dispersión de los metales al momento de la impregnación lo cual evita la formación de aglomerados.

Todos los catalizadores se encuentran dentro del rango de materiales mesoporosos según el tamaño del diámetro de poro obtenido.

Tabla 4.7 Propiedades texturales de los catalizadores

Muestra	As (m <sup>2</sup> )	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (Å)
NMES	522	0.664	70
NMS	320	0.681	81
NES	504	0.681	70
NS	412	0.853	81

MES	427	0.787	81
MS	357	0.748	81
NMEZS03	507	0.696	70
NMZS03	407	0.701	81
NEZS03	628	0.748	70
NZS03	624	0.817	70
MEZS03	477	0.735	81
MZS03	428	0.795	81
NMEZS06	529	0.718	81
NMZS06	498	0.890	90
NEZS06	735	0.826	70
NZS06	651	0.941	81
MEZS06	516	0.846	81
MZS06	499	0.911	90

As = Área específica

Vp = Volumen de poro

Dp = Diámetro de poro

En la tabla 4.8 se muestra el porcentaje de pérdida de área de los catalizadores debido a la impregnación de los metales, comparados con el área inicial del soporte sin metales. En promedio se obtiene un 8 % menos en la disminución del área al utilizar agente quelante en la preparación de los catalizadores. También puede apreciarse que los catalizadores con menores pérdidas de área son los de la serie del soporte ZS06 lo cual se podría atribuir a que el soporte ZS06 tiene la mayor cantidad de Zr, lo cual provoca un aumento en el diámetro de poro, lo que a su vez permite una mejor dispersión de los metales (Ni y Mo). Esta menor disminución del área específica provocará una mejor difusión y un aumento en la actividad en la reacción de HDS <sup>[52]</sup>.

Tabla 4.8 Relación de % de pérdida de área específica de los catalizadores

Muestra	Área específica (m <sup>2</sup> )	% de pérdida de As
S	925	--
NMES	522	43 %
NMS	320	65 %

NES	504	45 %
NS	412	55 %
MES	427	53 %
MS	357	61 %
ZS03	888	--
NMEZS03	507	42 %
NMZS03	407	54 %
NEZS03	628	29 %
NZS03	624	29 %
MEZS03	477	46 %
MZS03	428	51 %
ZS06	826	--
NMEZS06	529	35 %
NMZS06	498	39 %
NEZS06	735	11 %
NZS06	651	21 %
MEZS06	516	37 %
MZS06	499	39 %

As = Área específica

### Espesor de pared

El espesor de pared se calculó con las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6 mencionadas en la sección 3.3.4. Para esto, se utilizó el diámetro de poro ( $D_p$ ) obtenido en el análisis de fisisorción de nitrógeno y la distancia interplanar ( $d_{100}$ ) correspondiente al plano (1 0 0) del difractograma de rayos X, con esto se pudo calcular el parámetro de celda ( $a_0$ ) y el espesor de pared ( $\delta$ ).

En la tabla 4.9 se muestran un concentrado de los resultados de los espesores de pared obtenidos utilizando los datos mencionados. Los resultados obtenidos de los espesores de pared de los catalizadores comparados con los espesores de pared de los soportes muestran una disminución muy pequeña, lo cual indica que a pesar de la adición de las especies de Ni y Mo, las propiedades del soporte no se ven afectadas de manera significativa y se mantienen <sup>[53]</sup>.

Tabla 4.9 Espesores de pared de los catalizadores

Catalizador	$d_{100}$	$D_p$	$a_0$	$\delta$
-------------	-----------	-------	-------	----------



	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)
NMES	98	70	113	43
NES	95	70	109	39
MES	101	81	116	35
NMEZS03	93	70	107	37
NEZS03	97	70	112	42
MEZS03	100	81	115	34
NMEZS06	97	81	112	31
NEZS06	99	70	114	44
MEZS06	101	81	116	35

#### 4.2.3 Espectroscopia IR con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de los catalizadores preparados sobre el soporte “S” se muestran en la figura 4.43. Bandas características de vibraciones de tensión de grupos Si-OH ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) así como vibraciones de flexión de moléculas OH ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ). También se observan dos bandas a  $960\text{ cm}^{-1}$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  características del óxido de silicio correspondiente a la vibración de tensión de enlaces Si-O. Por último, se encuentra la señal característica al modo de estiramiento Si-O-Si a  $1060\text{ cm}^{-1}$ .

En la figura 4.44 se muestran los espectros de los catalizadores soportados en ZS03. En  $3400\text{ cm}^{-1}$  aparece una pequeña banda característica de vibraciones de tensión de grupos Si-OH. En  $1640\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda correspondiente a la vibración de flexión de moléculas OH. Así mismo, las bandas típicas de los estiramientos Si-O-Si y Si-O-Zr aparecen abajo de  $1300\text{ cm}^{-1}$  según lo reportado por Autthanit y col. <sup>[54]</sup>, a  $1060\text{ cm}^{-1}$  para Si-O-Si y a  $970\text{ cm}^{-1}$  para el enlace Si-O-Zr. Por último aparece una banda a  $800\text{ cm}^{-1}$ , banda característica del óxido de silicio correspondiente a la vibración de tensión de enlaces Si-O.

En la figura 4.45 se muestran los espectros de los catalizadores soportados en ZS06. En  $3400\text{ cm}^{-1}$  aparece una pequeña banda característica de vibraciones de tensión de grupos Si-OH. En  $1640\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda correspondiente a la vibración de flexión de moléculas OH. Así mismo, las bandas típicas de los estiramientos Si-O-Si y Si-O-Zr aparecen a  $1050\text{ cm}^{-1}$  para Si-O-Si y a  $975\text{ cm}^{-1}$  para el enlace Si-O-Zr. Por último aparece una banda a  $800\text{ cm}^{-1}$ , señal característica del óxido de silicio correspondiente a la vibración de tensión de enlaces Si-O <sup>[46]</sup>.

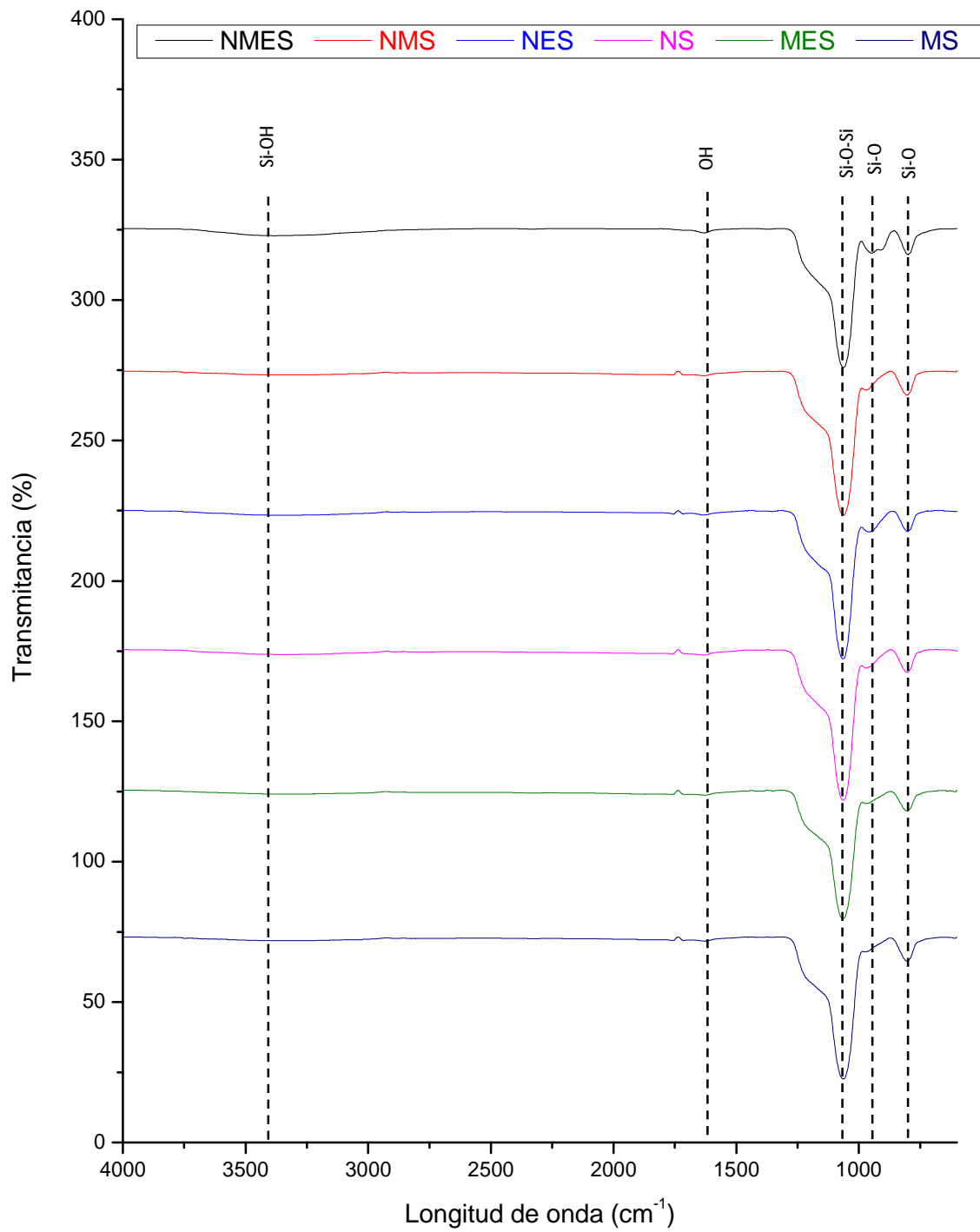


Figura 4.43 Espectro FTIR de los catalizadores soportados en "S".

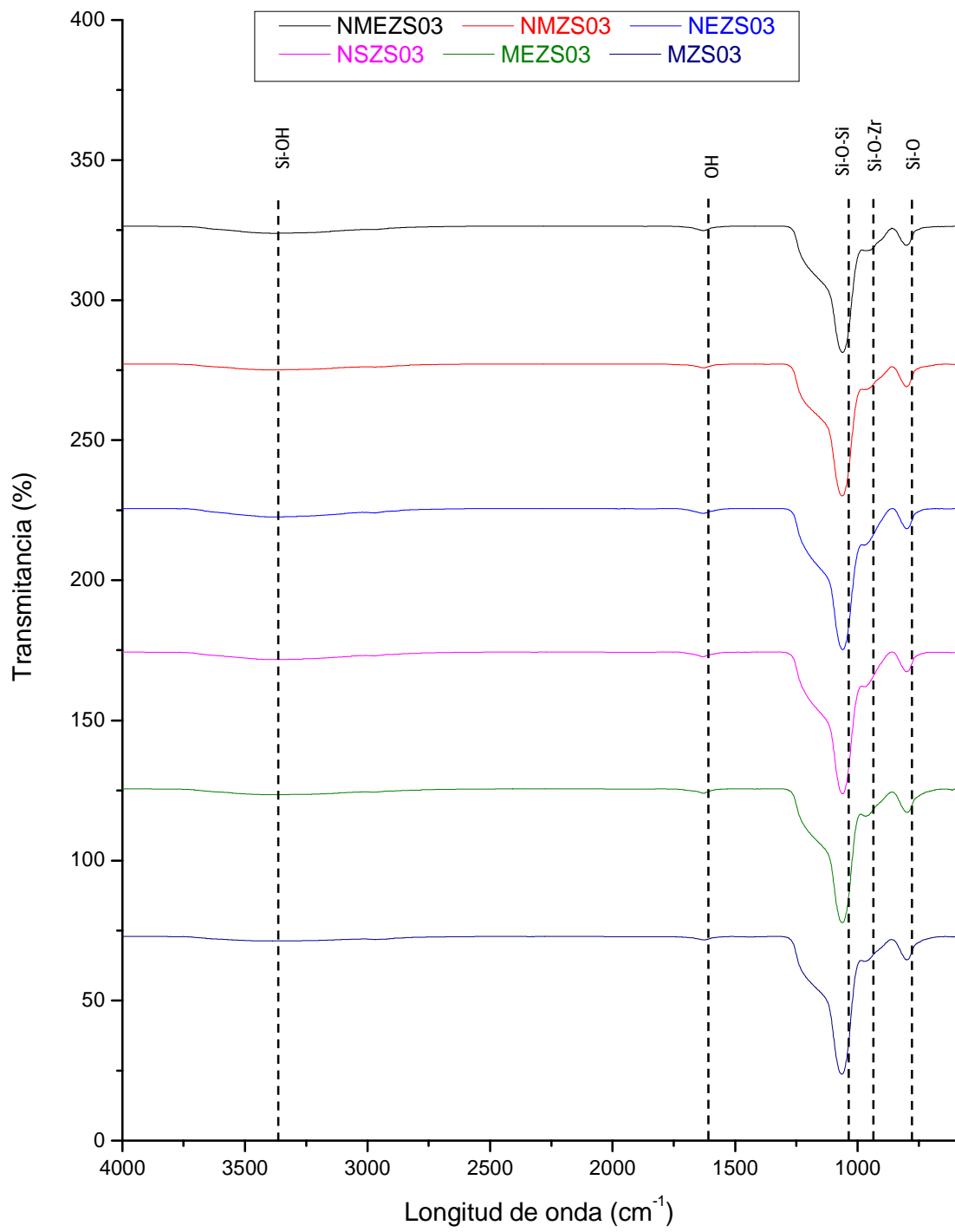


Figura 4.44 Espectro FTIR de los catalizadores soportados en ZS03.

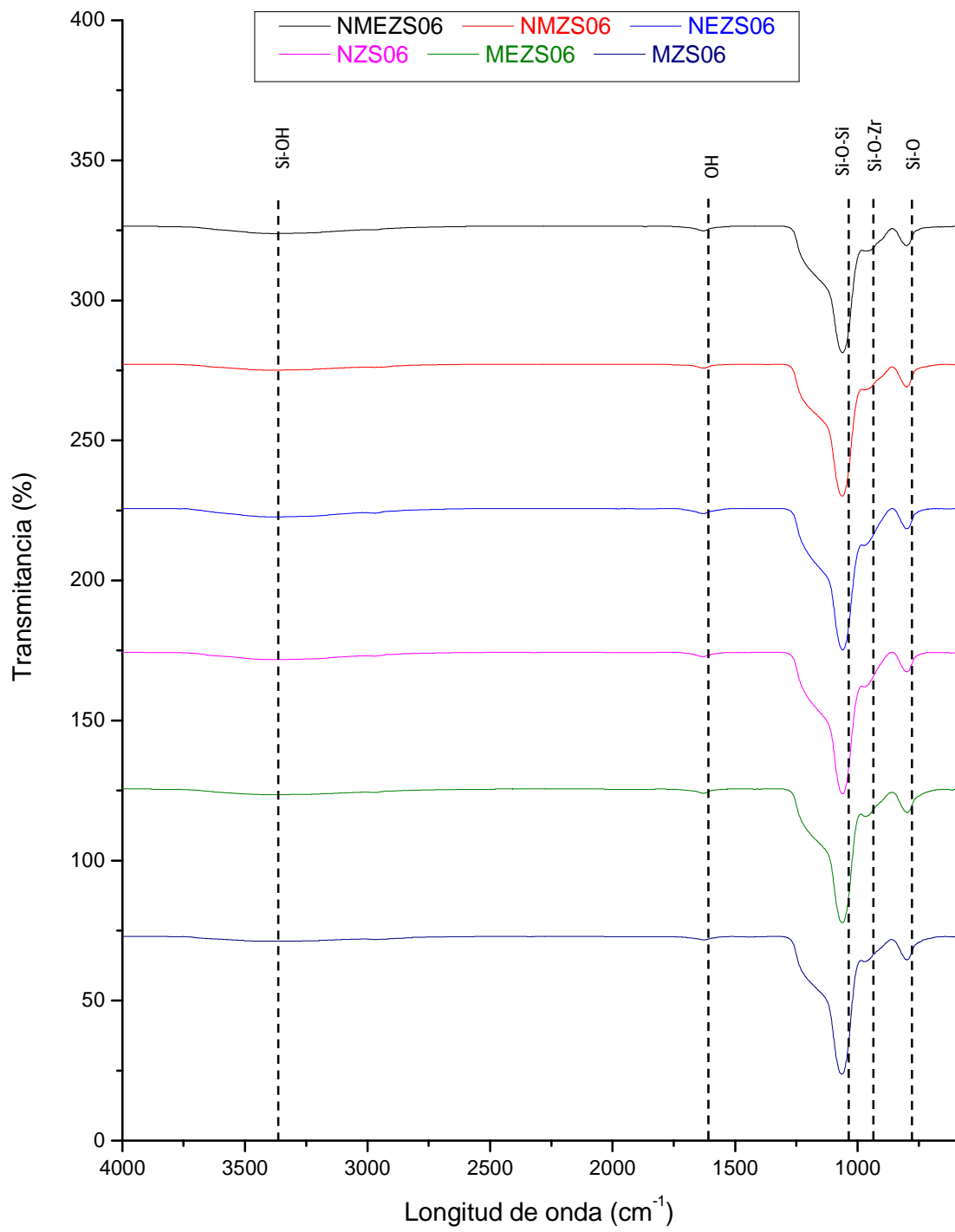


Figura 4.45 Espectro FTIR de los catalizadores soportados en ZS06.

#### 4.2.4 Absorción Atómica (AA)

La técnica de absorción atómica se utilizó para conocer la cantidad real de metal (Ni y/o Mo) que realmente se impregnó en los catalizadores (tabla 4.10). Como se puede apreciar, los resultados de las cantidades reales están por debajo de las cantidades teóricas, alrededor de un 10 – 20 %, aun así, lo cual pudo deberse a la manipulación de los metales durante la impregnación. También puede apreciarse que los catalizadores impregnados tanto con Ni como Mo donde se utilizó el agente quelante (EDTA), muestran un resultado ligeramente menor de lo esperado que aquellos que no utilizaron agente quelante, esto se puede deber al efecto del agente quelante o que no hubo una buena impregnación del metal sobre la superficie del soporte.

Tabla 4.10 Valores teóricos y reales del % en peso de los metales en los catalizadores.

Catalizador	% peso Ni		% peso Mo	
	Teórico	Real	Teórico	Real
NMES	2.3	1.7	8.0	6.9
NMS	2.3	1.8	8.0	7.7
NES	2.3	1.8	-----	-----
NS	2.3	2.1	-----	-----
MES	-----	-----	8.0	7.1
MS	-----	-----	8.0	7.8
NMEZS03	2.3	1.7	8.0	6.7
NMZS03	2.3	1.8	8.0	7.6
NEZS03	2.3	1.9	-----	-----
NZS03	2.3	2.1	-----	-----
MEZS03	-----	-----	8.0	7.2
MZS03	-----	-----	8.0	7.9
NMEZS06	2.3	1.6	8.0	6.3
NMZS06	2.3	1.9	8.0	7.5
NEZS06	2.3	1.9	-----	-----
NZS06	2.3	2.0	-----	-----
MEZS06	-----	-----	8.0	6.5
MZS06	-----	-----	8.0	6.9

En la tabla 4.11 se observa la relación molar real que tienen los catalizadores bimetálicos, los cuales están cercanos al valor teórico propuesto de 0.3. Los catalizadores soportados en ZS06 mostraron los resultados más cercanos al valor teórico. También se aprecia que los catalizadores que utilizaron el agente quelante durante su preparación obtuvieron resultados más significativos

comparados con los que no lo utilizaron, lo cual es una muestra de una contribución en los materiales gracias al uso del agente quelante. El tener valores tan cercanos a la relación molar teórica predice que la actividad catalítica de los catalizadores será adecuada para el proceso de hidrodesulfuración, por lo que se esperaría un buen desempeño de los materiales preparados <sup>[55]</sup>.

Tabla 4.11 Relaciones molares teóricas y reales de los catalizadores bimetálicos.

Catalizador	Relación molar	
	Teórica	Real
NMES	0.3	0.285
NMS	0.3	0.272
NMEZS03	0.3	0.288
NMZS03	0.3	0.275
NMEZS06	0.3	0.293
NMZS06	0.3	0.290

#### 4.2.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la figura 4.46 se muestran los espectros XPS de los elementos que componen el catalizador NMES. El espectro del Si muestra un pico a 107 eV correspondiente a Silicio oxidado ( $\text{Si}^{+4}$ ) del nivel Si 2p y el espectro del O<sub>2</sub> muestra un pico a 536 eV también correspondiente a O<sub>2</sub> oxidado ( $\text{O}^{-2}$ ) del nivel O 1s, ambos picos nos corroboran la presencia de SiO<sub>2</sub> en el catalizador NMES, según lo reportado por Bartolo y col. <sup>[56]</sup>. En cuanto al Ni, se observa la presencia del pico principal a 859 eV, correspondiente al nivel de energía Ni 2p<sub>3/2</sub>, la posición y forma de este pico corresponde con los valores de energía de enlace para el catión Ni<sup>+2</sup>, específicamente de la señal del Ni(OH)<sub>2</sub>. El pico obtenido a 865 eV es un pico satélite del pico a 859 eV. Aparece otro pico a 877 eV, característico del nivel de energía Ni 2p<sub>1/2</sub> (Ni(OH)<sub>2</sub>), y su respectivo pico satélite a 883 eV <sup>[57,58]</sup>. Por último, en el espectro de Mo, aparece un único pico a 236 eV, correspondiente a al nivel de energía Mo 3d<sub>3/2</sub>, y específicamente a Mo (VI), lo cual nos indica la presencia de MoO<sub>3</sub> en la superficie del catalizador NMES <sup>[59]</sup>.

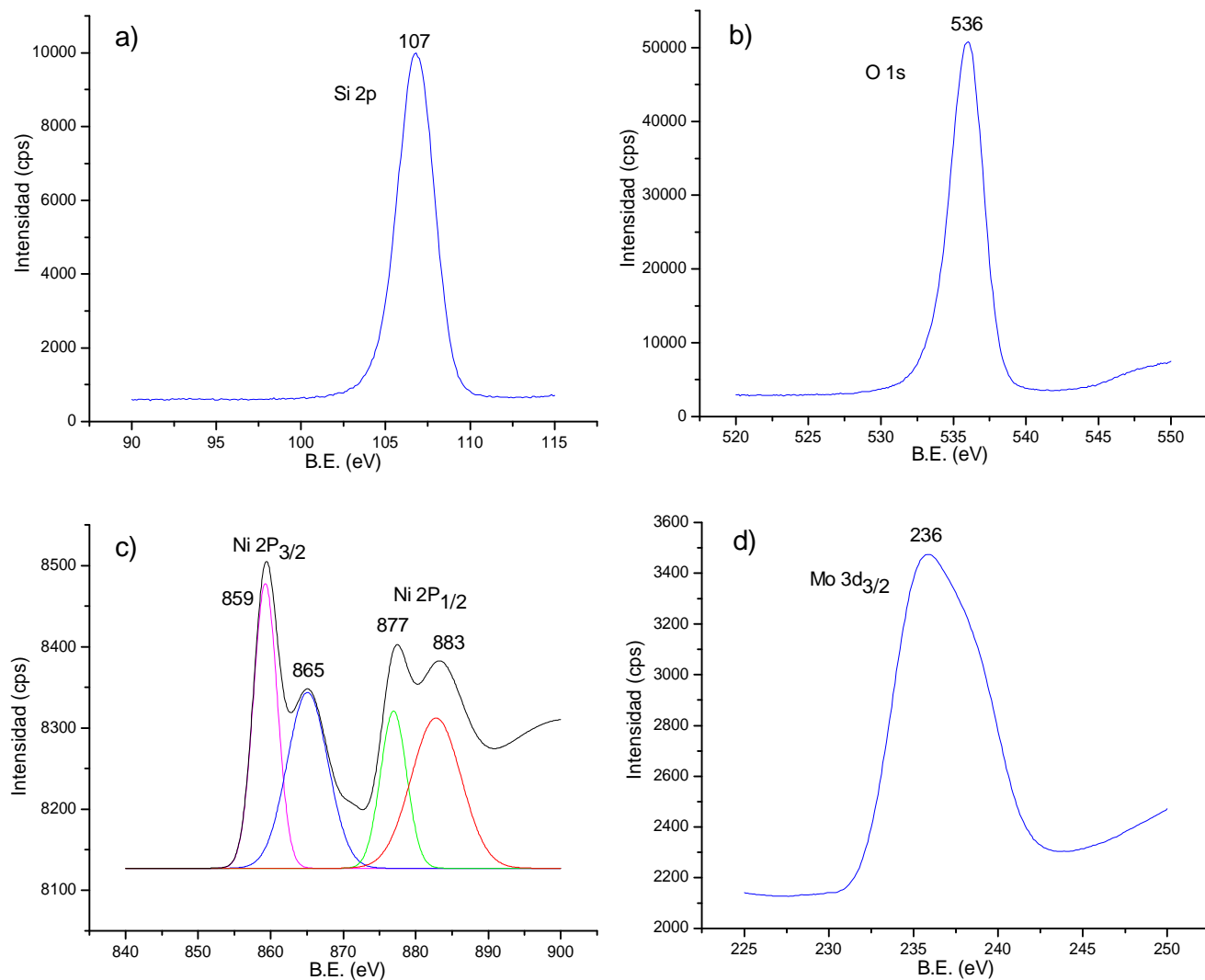


Figura 4.46 Espectros XPS del catalizador NMES. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Níquel y d) Espectro del Molibdeno.

En la figura 4.47 se encuentran los espectros XPS de los elementos que componen el catalizador NES. En el espectro del Si, aparece un pico a 107 eV característico del  $\text{Si}^{+4}$ . En el espectro del Oxígeno aparece el pico de  $\text{O}^{-2}$  a 536 eV, estos dos picos nos indican la presencia del  $\text{SiO}_2$  en el catalizador NES. Por su parte, en el espectro del Ni, aparece el pico principal a 859 eV característico del nivel de energía  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  correspondiente al  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , teniendo un línea espectral satélite a 865 eV. En 877 eV aparece el pico característico del nivel de energía  $\text{Ni } 2p_{1/2}$  ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ), y su respectiva línea espectral satélite a 884 eV.



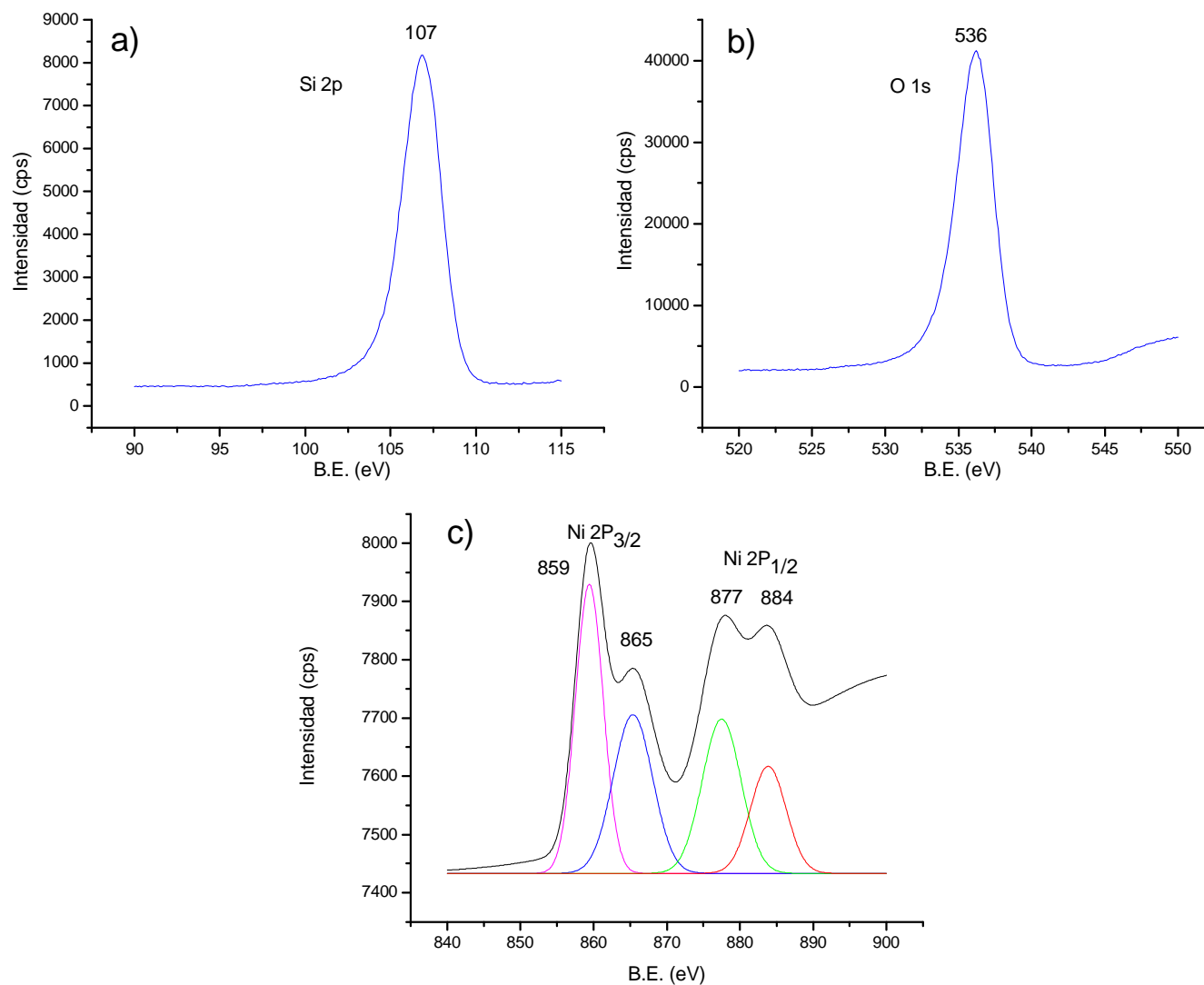


Figura 4.47 Espectros XPS del catalizador NES. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno y c) Espectro del Níquel.

Los espectros XPS del catalizador MES se encuentran en la figura 4.48. Al igual que en los catalizadores NMES y NES, en el espectro del Si aparece un pico a 107 eV y en el espectro de O<sub>2</sub> aparece un pico a 536 eV, estos picos son característicos de la presencia de SiO<sub>2</sub>. En el espectro del Mo, aparece un pico a 236 eV, característico del nivel de energía Mo 3d<sub>3/2</sub>, siendo esta una señal típica del MoO<sub>3</sub>.

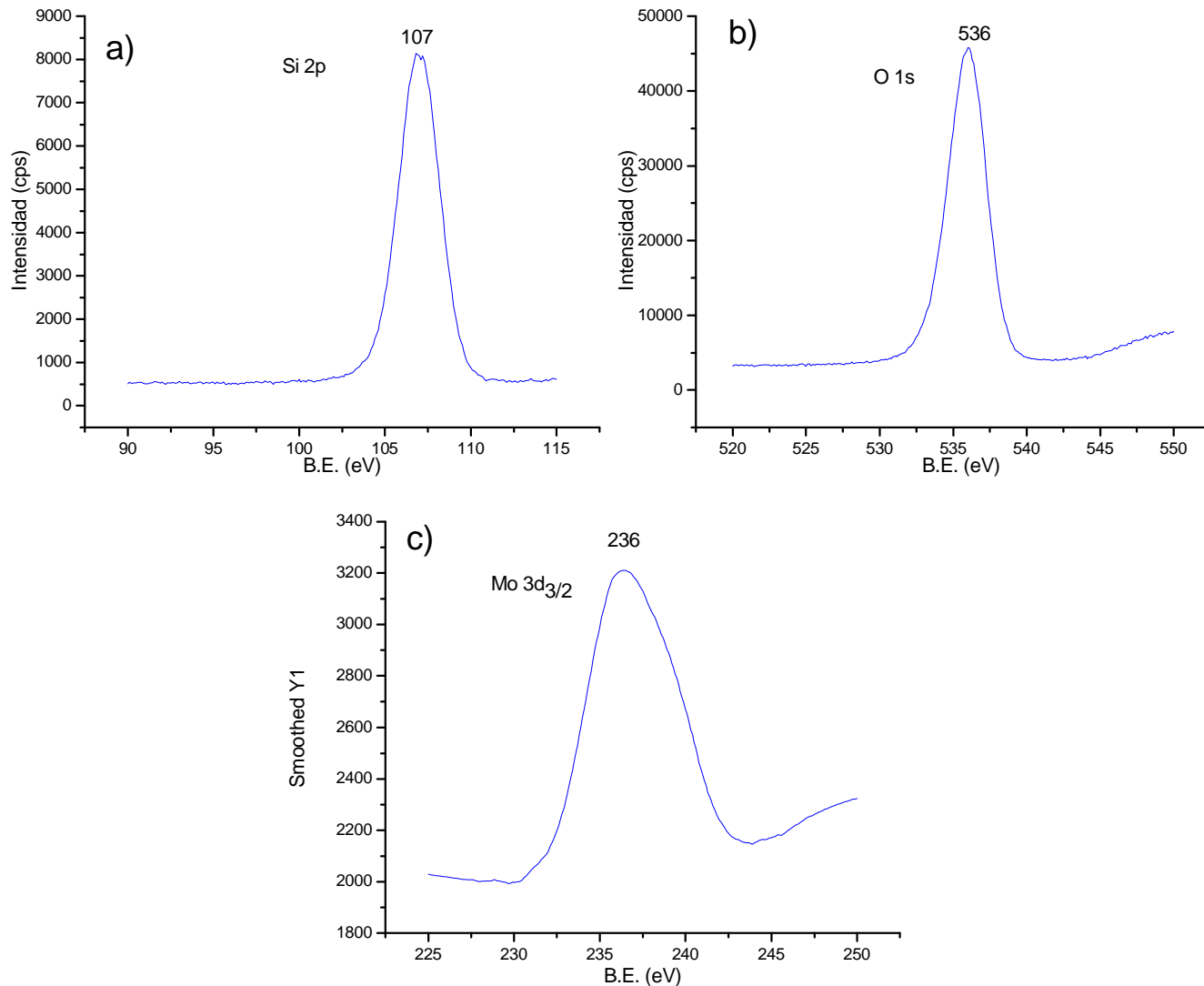


Figura 4.48 Espectros XPS del catalizador MES. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno y c) Espectro del Molibdeno.

En la figura 4.49 se muestran los espectros de los componentes del catalizador NMEZS03. En el espectro del Si aparece el pico característico de  $\text{Si}^{+4}$  a 110 eV. En el espectro del Oxígeno, el pico característico de  $\text{O}^{-2}$  se encuentra a 539 eV, estos 2 picos indican la presencia de  $\text{SiO}_2$ . Por su parte en el espectro del Zr aparecen dos picos, ambos característicos del nivel de energía  $\text{Zr } 3d_{5/2}$ , el primero a 178 eV correspondiente a la señal del  $\text{Zr}(0)$ , es decir del Zr en su forma metálica. El segundo pico a 189 eV es característico del  $\text{ZrO}_2$  [60], lo cual es un indicador más de que contamos con este óxido en nuestra superficie. El espectro del Ni nos muestra 4 picos, el principal a 862 eV corresponde al catión  $\text{Ni}^{+2}$ , nivel de energía  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  correspondiente al  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , el pico 868 eV es

una línea espectral satélite del pico de 862 eV. A 880 eV se encuentra el tercer pico importante del Ni, siendo característico del nivel de energía Ni 2p<sub>1/2</sub> y también correspondiente al Ni(OH)<sub>2</sub>, el pico a 886 eV solo es una línea espectral satélite del pico a 880 eV. Por último en el espectro del Mo, encontramos el pico característico del nivel de energía Mo 3d<sub>3/2</sub> a 239 eV, el cual es atribuido al Mo<sup>+6</sup>.

Los espectros XPS de los componentes del catalizador NEZS03 se muestran en la figura 4.50. El espectro de Si muestra un pico a 110 eV, característico de SiO<sub>2</sub>. En el espectro del Oxígeno aparece un pico a 539 eV, correspondiente al O<sup>-2</sup>, resultado congruente con el del Si. El espectro de Zr muestra dos picos, el primero a 178 eV correspondiente al Zr metálico y el segundo pico a 190 eV, atribuido al ZrO<sub>2</sub>. Por su parte el espectro de Ni muestra el pico característico a 862 eV para el catión Ni<sup>+2</sup>, del nivel de energía Ni 2p<sub>3/2</sub> y el segundo pico característico a 881 eV del nivel de energía Ni 2p<sub>1/2</sub>, ambos correspondientes al Ni(OH)<sub>2</sub>. Los picos a 869 y 887 eV son líneas espectrales satélites de los picos a 862 y 881 eV respectivamente.

En la figura 4.51 se muestran los espectros XPS del catalizador MEZS03. En el espectro del Si aparece el pico característico de Si<sup>+4</sup> a 108 eV. En el espectro del Oxígeno, el pico característico de O<sup>-2</sup> se encuentra a 537 eV, estos dos picos indican la presencia de SiO<sub>2</sub>. Por su parte en el espectro del Zr aparecen dos picos, ambos característicos del nivel de energía Zr 3d<sub>5/2</sub>, el primer pico a 180 eV corresponde a la señal del Zr metálico, el segundo pico a 188 eV es característico del ZrO<sub>2</sub>. Por último en el espectro del Mo, encontramos el pico característico del nivel de energía Mo 3d<sub>3/2</sub> a 237 eV, el cual es atribuido al MoO<sub>3</sub>.

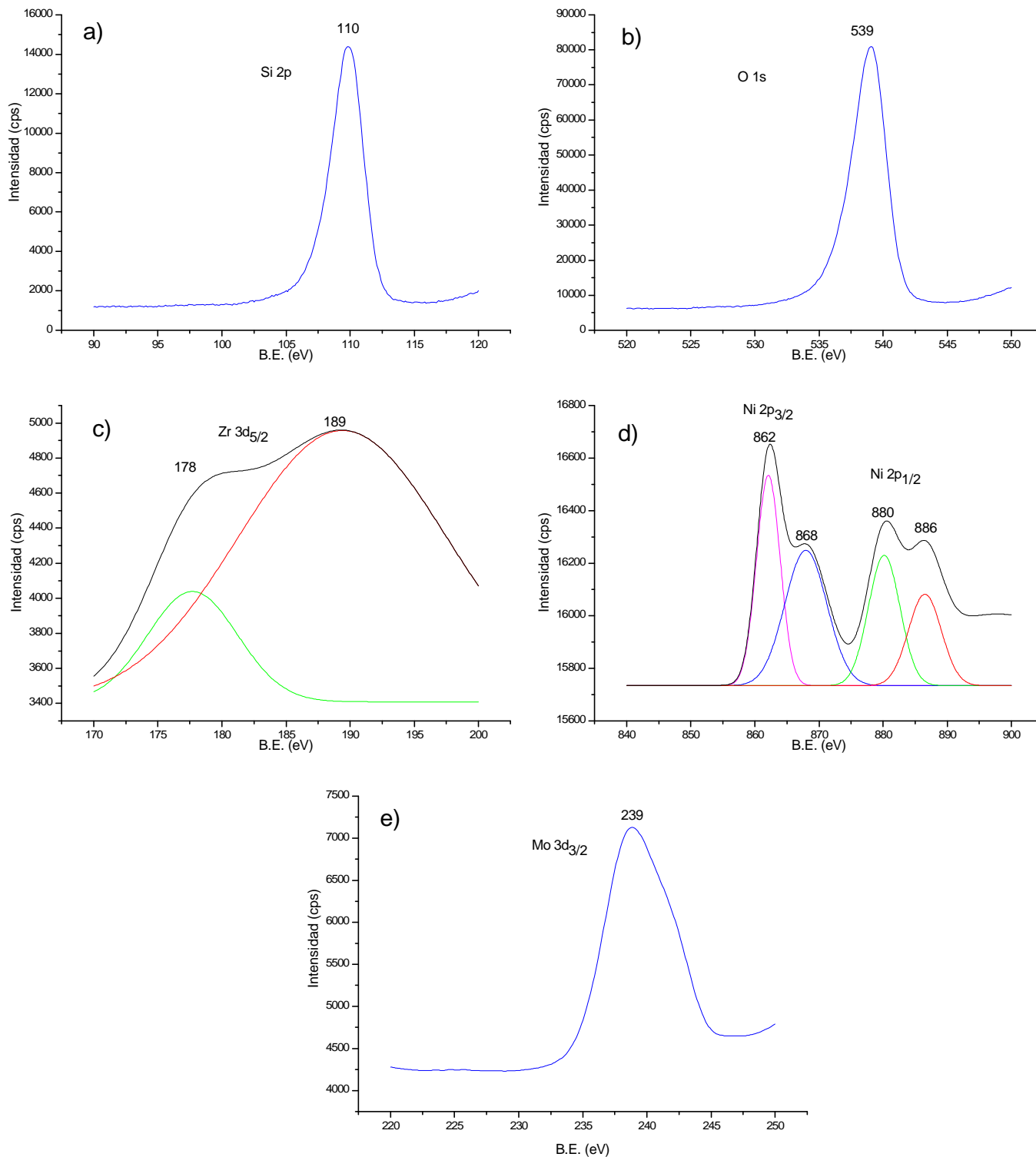


Figura 4.49 Espectros XPS del catalizador NMEZS03. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Zirconio, d) Espectro del Níquel y e) Espectro del Molibdeno.

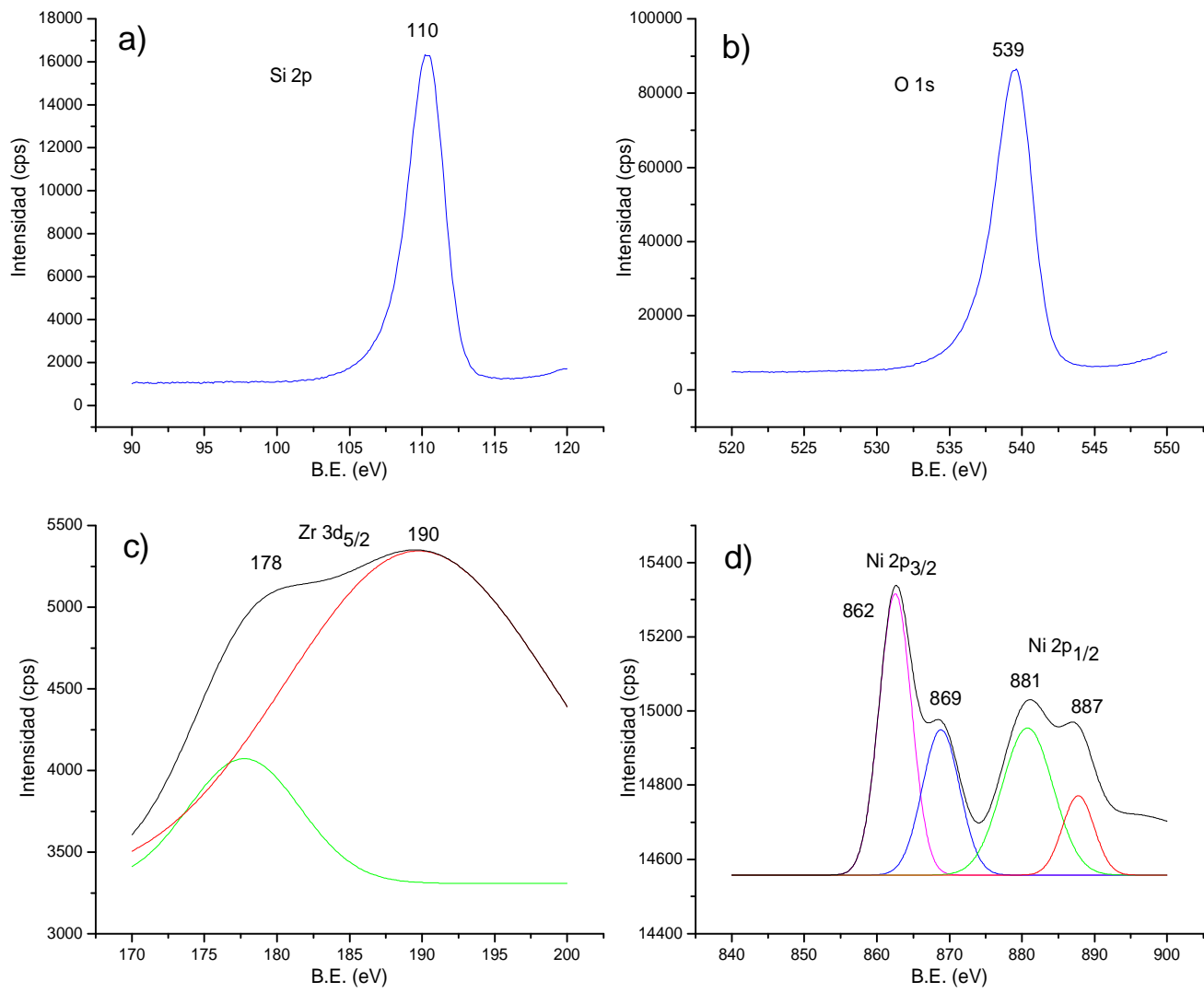


Figura 4.50 Espectros XPS del catalizador NEZS03. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Zirconio y d) Espectro del Níquel.

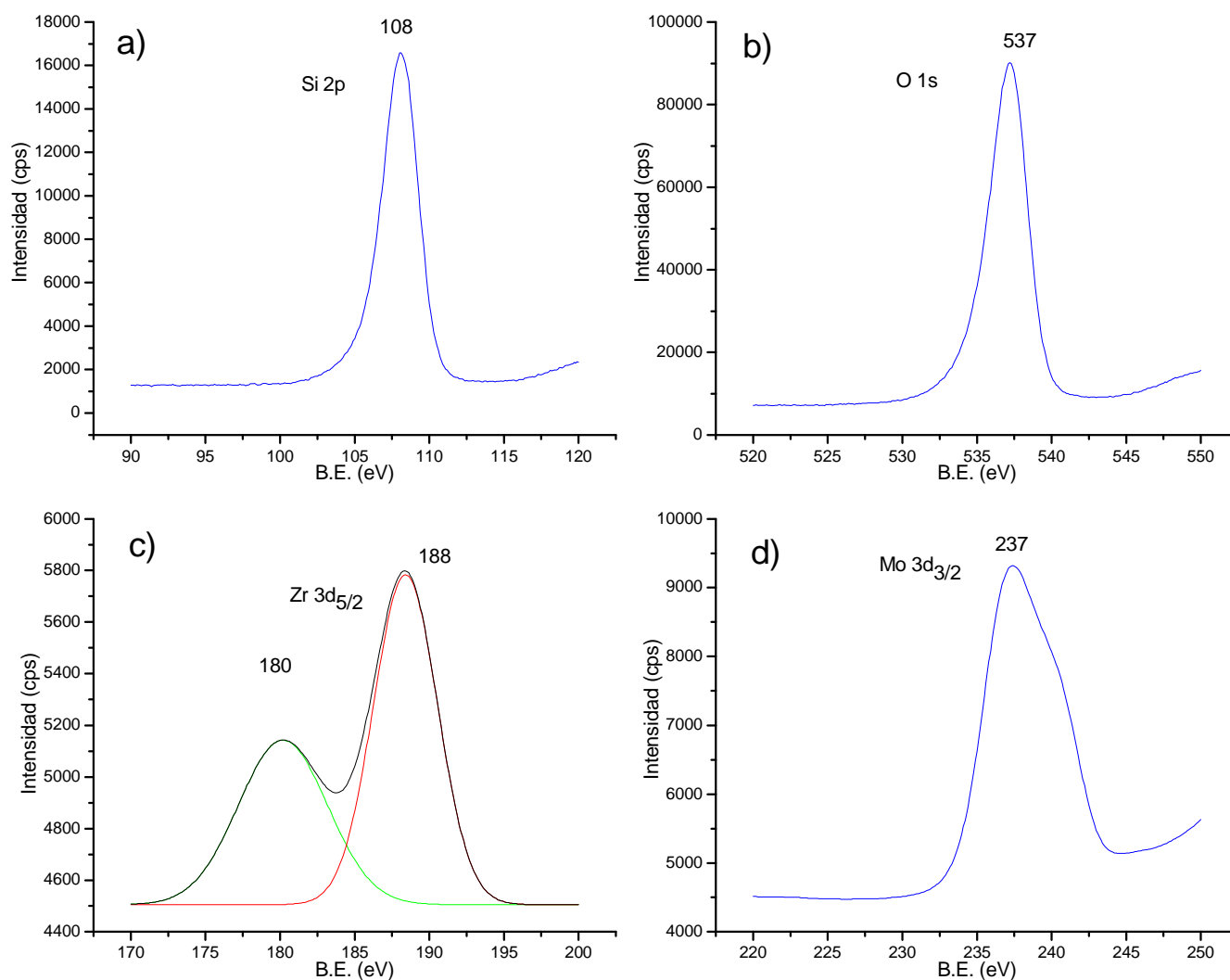


Figura 4.51 Espectros XPS del catalizador MEZS03. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Zirconio y d) Espectro del Molibdeno.

En la figura 4.52 se muestran los espectros XPS del catalizador NMEZS06. En el espectro del Si aparece el pico característico de  $\text{Si}^{+4}$  a 107 eV y a su vez, en el espectro del oxígeno, el pico característico de  $\text{O}^{-2}$  se encuentra a 536 eV, estos 2 picos indican la presencia de  $\text{SiO}_2$ . Por su parte en el espectro del Zr aparecen dos picos, ambos característicos del nivel de energía Zr  $3d_{5/2}$ , el primero pico a 179 eV corresponde a la señal del Zr en su forma metálica. El segundo pico a 187 eV es característico del  $\text{ZrO}_2$ . El espectro del Ni nos muestra cuatro picos, el principal a 860 eV corresponde al catión  $\text{Ni}^{+2}$ , nivel de energía Ni  $2p_{3/2}$  correspondiente al  $\text{Ni(OH)}_2$ , el pico a 866 es una línea espectral satélite del pico a 860 eV. A 878 eV se encuentra el tercer pico del Ni, siendo característico del nivel de energía Ni  $2p_{1/2}$  y también correspondiente al  $\text{Ni(OH)}_2$ , el cuarto pico a 884 eV solo es una línea espectral satélite del pico a 878 eV. Por último en el espectro del Mo, encontramos el pico característico del nivel de energía Mo  $3d_{3/2}$  a 236 eV, correspondiente al  $\text{Mo}^{+6}$ .

Los espectros XPS del catalizador NEZS06 se encuentran en la figura 4.53. El espectro del Si muestra un pico a 107 eV, característico del  $\text{SiO}_2$ . El espectro del Oxígeno muestra un pico a 537 eV, característico del  $\text{O}^{-2}$ , lo cual corrobora la existencia de  $\text{SiO}_2$ . En el espectro de Zr aparecen dos picos, el primero ubicado en 180 eV, el cual corresponde al nivel de energía Zr  $3d_{5/2}$  para el Zr metálico, mientras que el segundo pico a 188 eV corresponde al mismo nivel de energía pero para la identificación del  $\text{ZrO}_2$ . Por su parte el espectro de Ni muestra el pico característico a 860 eV para el catión  $\text{Ni}^{+2}$ , del nivel de energía Ni  $2p_{3/2}$ , así como el pico a 878 eV del nivel de energía Ni  $2p_{1/2}$ , ambas correspondientes al  $\text{Ni(OH)}_2$ . Las señales a 866 y 885 eV son líneas espectrales satélites de los picos a 860 y 878 respectivamente.

En la figura 4.54 se presentan los espectros XPS de los componentes del catalizador MEZS06. En el espectro del Si aparece un pico a 108 eV característico del Si oxidado, mientras que en el espectro del Oxígeno aparece un pico a 537 eV, indicativo de la existencia de Oxígeno oxidado, por lo que ambos picos indican la existencia de  $\text{SiO}_2$ . En el espectro de Zr, aparece un pico a 180 eV, característica del Zr metálico, también aparece un pico a 188 eV pero este se atribuye a la existencia de  $\text{ZrO}_2$ . Por último en el espectro del Mo, el pico encontrado a 237 eV es característico de  $\text{Mo}^{+6}$ .

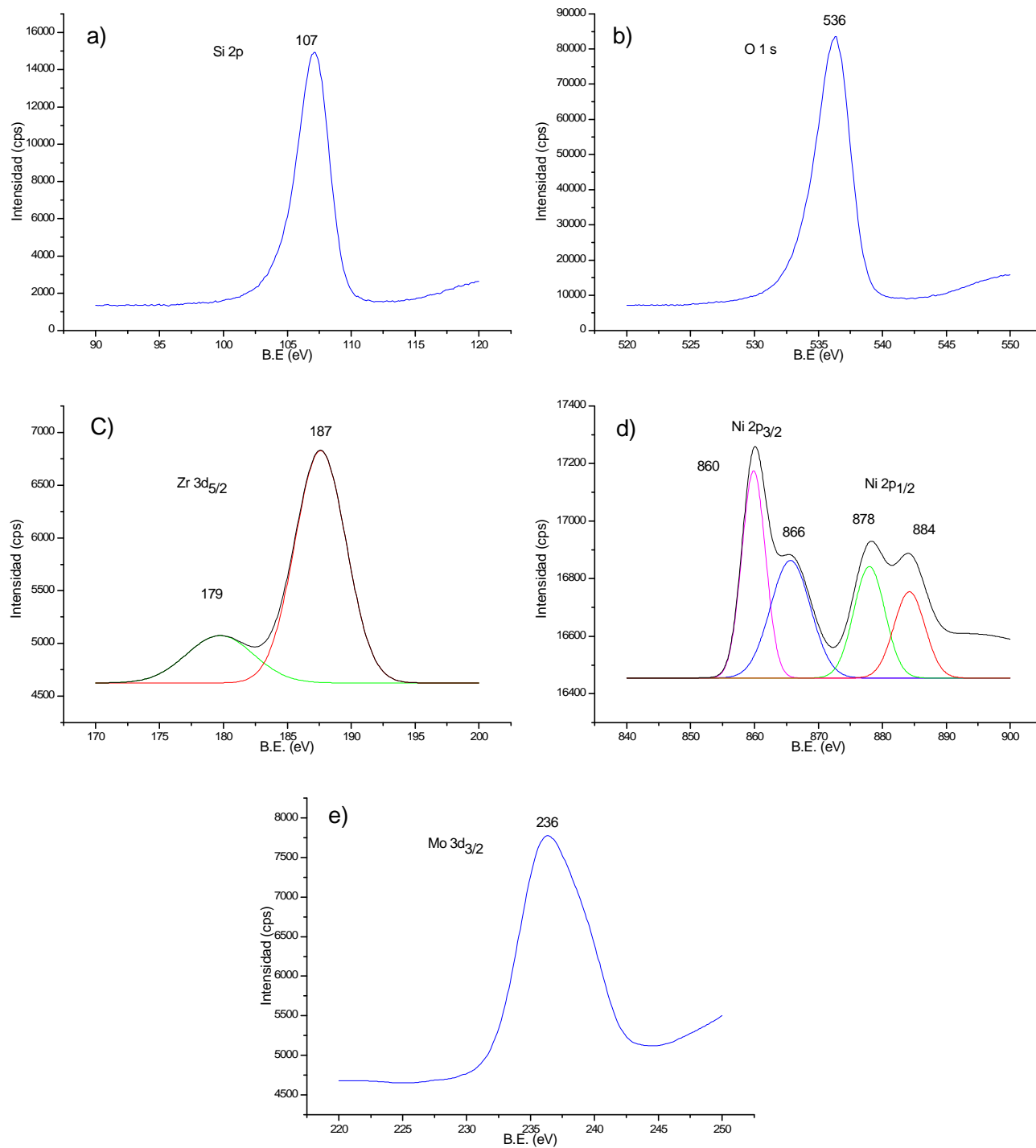


Figura 4.52 Espectros XPS del catalizador NMEZS06. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Zirconio, d) Espectro del Níquel y e) Espectro del Molibdeno.



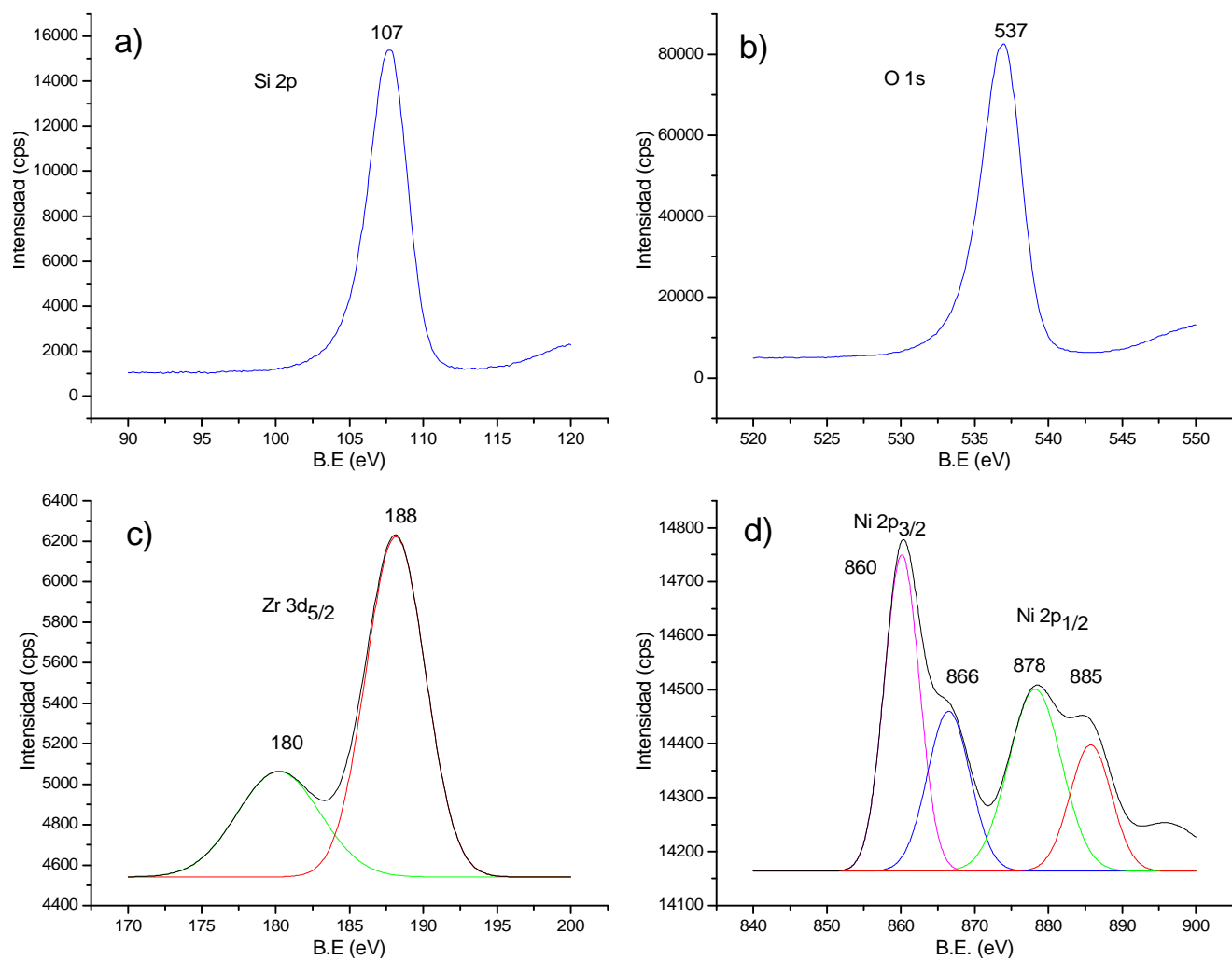


Figura 4.53 Espectros XPS del catalizador NEZS06. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Zirconio y d) Espectro del Níquel.

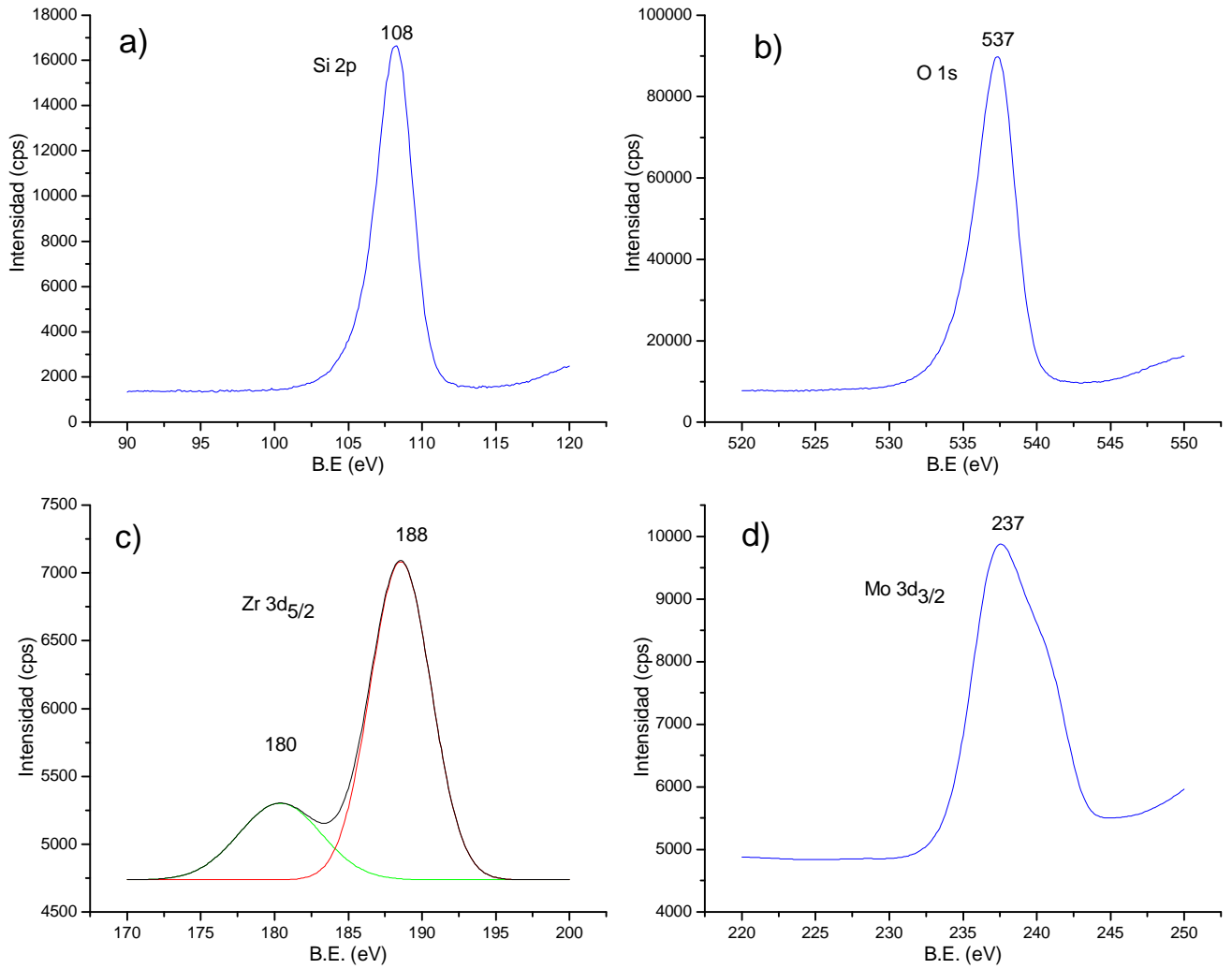


Figura 4.54 Espectros XPS del catalizador MEZS06. a) Espectro de Silicio, b) Espectro del Oxígeno, c) Espectro del Zirconio y d) Espectro del Molibdeno.

## CONCLUSIONES

La síntesis de soportes SBA-15 modificados con 3% y 6% mol de Zr ( $Zr/Si = 0.03$  y  $Zr/Si = 0.06$ ) fue llevada de manera exitosa, así como la impregnación de los metales Ni y/o Mo en los soportes a pH 7 y la utilización del agente quelante (EDTA).

Los análisis térmicos (DTA y TGA) muestran que la temperatura de calcinación utilizada en los materiales ( $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) es adecuada ya que no se genera un daño por pérdida de peso en la estructura de los materiales. La adición de Zr genera una mayor estabilidad térmica en los materiales en comparación con el material de referencia SBA-15 puro.

En los análisis de difracción de rayos X a ángulo bajo, todos los materiales presentaron las tres señales características del SBA-15, planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), los cuales son característicos de una simetría  $p6mm$  de una estructura hexagonal con poros ordenados.

Los difractogramas a ángulo amplio de todos los materiales mostraron una señal alrededor de  $25\text{ }^{\circ}$  en la escala  $2\theta$ , resultado característico de materiales mesoporosos de sílice.

El espesor de pared disminuye en los soportes modificados con Zr debido a la presencia de 1-propanol en el precursor de Zr, lo cual al interactuar con el surfactante en la síntesis de los soportes, generó un mayor diámetro de poro y por ende un espesor de pared menor.

Las isothermas de adsorción de todos los materiales son del tipo IV, características de materiales mesoporosos, con una histéresis tipo H1, lo cual es representativo de poros de forma y tamaño uniforme.

La adición de Zr provoca una pérdida de área específica en los soportes ( $S > ZS03 > ZS06$ ).

La adición del EDTA a los catalizadores contribuye a disminuir la pérdida del área específica en estos, debido a que el EDTA genera una dispersión significativa de los metales impregnados y evita aglomeraciones. Otra contribución es un diámetro de poro ligeramente menor, lo cual es bueno ya que un diámetro de poro muy grande provocaría un espesor de pared muy pequeño lo

cual puede provocar sinterización en el material. La relación  $Zr/Si = 0.06$  presentó la mejor contribución en las propiedades texturales.

Los análisis FTIR de todos los materiales mostraron la existencia de enlaces Si-O y Si-O-Si, corroborando así la formación del SBA-15.

Los materiales en los que se añadió Zr, presentaron la señal típica del enlace Si-O-Zr, lo cual indica que el Zr se encuentra formando parte de la matriz del soporte.

La adición de Zr en la matriz del SBA-15 genera un aumento en la cantidad de sitios ácidos, (Brönsted y Lewis), en comparación con el material de referencia "S" en el que solo aparecen sitios ácidos del tipo Lewis, que desaparecen después de los 200 °C. La adición y el aumento del Zr en el SBA-15 contribuyen con la acidez a temperaturas más elevadas (300 °C) inclusive en el material ZS06 los sitios ácidos se mantienen a 400 °C. El aumento de Zr da una acidez más significativa siendo favorable para llevar a cabo la reacción de hidrodesulfuración.

Las micrografías SEM realizadas a los soportes corroboran la morfología típica del SBA-15, una estructura de cuerdas claras y uniformes. La adición de Zr en los soportes provoca un acortamiento en la longitud de las cuerdas del SBA-15, lo cual resulta benéfico al permitir una mejor difusión molecular durante una reacción en donde se utilicen moléculas de gran tamaño.

El análisis elemental EDS corrobora la presencia de Silicio y Oxígeno en el soporte SBA-15. En los soportes modificados con Zr (ZS03 y ZS06), aparecen los tres elementos esperados, Silicio, Oxígeno y Zirconio.

Existe una diferencia del 10 - 20 % menos, entre el contenido real y el contenido teórico de metales impregnados (Ni y Mo) lo cual se atribuye a una pérdida durante la manipulación de las sales precursoras de los metales.

Los catalizadores bimetálicos que utilizaron EDTA presentaron resultados más significativos en la relación molar en comparación con los que no utilizaron EDTA.

Los catalizadores bimetálicos soportados en ZS06 obtuvieron una relación molar real de 0.29, muy cercana a la teórica de 0.3

Los resultados de los espectros XPS de los componentes de los catalizadores muestran la presencia de  $\text{Si}^{+4}$  y  $\text{O}^{-2}$ , lo cual indica la presencia de  $\text{SiO}_2$ . Por su parte en cuanto al Zr, existen señales de Zr metálico y de  $\text{ZrO}_2$ . Los resultados del Ni indican la existencia de  $\text{Ni}^{+2}$ , en específico la presencia de  $\text{Ni(OH)}_2$  y en cuanto al Mo existe la presencia de  $\text{Mo}^{+6}$ , específicamente para el  $\text{MoO}_3$ .

Los catalizadores de la serie ZS06 (relación  $\text{Zr/Si} = 0.06$ ) presentan los resultados más significativos en las técnica realizadas, por lo que su desempeño en la reacción de HDS es prometedor.

## **Referencias bibliográficas**

1. Russell R. Chianelli, Gilles Berhault, Brenda Torres, “*Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application*”, *Catalysis Today* 147 (2009) 275–286.
2. Aida L. Barbosa, Andrés F. Vega, Eduardo de Rio Amador, “*Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles*”, *Avances en Ciencias e Ingeniería* 5(3) (2014), 37-60.
3. Oliver Y. Gutiérrez, Diego Valencia , Gustavo A. Fuentes , Tatiana Klimova, “*Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO<sub>2</sub> species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization*”, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 140–153
4. Karol Szczodrowski, Benedicte Prelot, Sebastien Lantenois, Jerzy Zajac, Marc Lindheimer, Deborah Jones, Anne Julbe, Arie van der Lee, “*Effect of synthesis conditions on the pore structure and degree of heteroatom insertion in Zr-doped SBA-15 silica-based materials prepared by classical or microwave-assisted hydrothermal treatment*”, *Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008) 111–118
5. Tatiana Klimova, Oliver Gutiérrez, Lilia Lizama, Juan Amezcua, “*Advantages of ZrO<sub>2</sub>- and TiO<sub>2</sub>-SBA-15 mesostructured supports for hydrodesulfurization catalysts over pure TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SBA-15*”, *Microporous and Mesoporous Materials*. 133 (2010) 91–99.
6. Escobar, J., Barrera, M.C., de los Reyes, J.A., Toledo, J.A., Santes, V., y Colín, J.A., “*Effect of chelating ligands on Ni–Mo impregnation over wide-pore ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>*”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 287 (2008) 33-40.
7. Peña, L., Valencia, D. y Klimova, T., “*CoMo/SBA-15 catalysts prepared with EDTA and citric acid and their performance in hydrodesulfurization of dibenzothiophene*”, *Applied Catalysis B: Environmental*. 147 (2014) 879-887.
8. Fabian Morteo Flores, Tesis “*Síntesis y Caracterización de Catalizadores NiMoW soportados en SBA-15 utilizando un agente quelante para procesos de HDS del DBT*”, México, 2015.
9. Ramírez-Corredores, M.M. y Abhijeet, P.B., “*Conventional refining processes*”, *Studies in Surface Science and Catalysis* 164 (2007) 9-63.
10. Petróleos mexicanos: PEMEX. Petróleo. Recuperado el 30 de noviembre de 2016, de <http://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo.aspx>
11. Wauquier, J.P., “*El refinado del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*”, ed. E. Díaz-de-Santos 2004.
12. M.L. Vrinat, “*The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review*”, *Applied Catalysis*, 6 (1983) 137-156
13. Silva-Rodrigo, R., Hernández-López, F., Martínez-Juarez, K., Castillo-Mares, A., Melo Banda, J.A., Olivás-Sarabia, A., Ancheyta, J., y Rana, M.S., “*Synthesis, characterization*

- and catalytic properties of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41 catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization*", Catalysis Today. 130 (2008) 309-319.
14. Gary J.H., Handwerk G.; *Petroleum Refining Technology and Economics, Fourth Edition*, ISBN: 0-8247-0482-7 (2001) 177-178.
  15. Mičić, R., Marinković-Nedućin, R., Schay, Z., Nagy, I., Kiurski, J., y Kiss, E., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 91 (2007) 85-92.
  16. Taguchi, A. y Schüth, F., "*Ordered mesoporous materials in catalysis*", *Microporous and Mesoporous Materials*. 77 (2005) 1-45.
  17. Zhao, D., Peidong, Y., Qisheng, H., Bradley F, C. y Galen D, S., "*Topological construction of mesoporous materials*", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 3 (1998) 111-121.
  18. Orozco Cardona G. L., Pérez Ávila A. D., "*Síntesis y Caracterización de ZrO<sub>2</sub>*". Recuperado en línea el 18 de mayo de 2016, de <https://quimiart.files.wordpress.com/2013/06/sc3adntesis-y-caracterizacic3b3n-de-c3b3xido-de-circonio.pdf>
  19. Valencia, D. y Klimova, T., "*Kinetic study of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in hydrodesulfurization of dibenzothiophene*", *Catalysis Communications*. 21 (2012) 77-81.
  20. Ryczkowski, J., "*Spectroscopic evidences of EDTA interaction with inorganic supports during the preparation of supported metal catalysts*", *Vibrational Spectroscopy*. 43 (2007) 203-209.
  21. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B.F., Strucky G.D; "*Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*", *Science* 279 (1998) 548-552.
  22. Chandra, K., Mohanty, S., "*Effect of hetero atom on dispersion of NiMo phase on M-SBA-15 (M = Zr, Ti, Ti-Zr)*", *Catalysis Today*, Volumen 207 (2013) 133-144.
  23. Diego A. García Ramos, Tesis "*Influencia del Al en la Matriz SBA-15 en Catalizadores NiW/ALSBA-15 para ser aplicados en Procesos de Hidrodesulfuración: Uso del EDTA como aditivo*", México. 2016.
  24. Viera da Silva, N., Leite, N., "*NiMoS HDS catalysts – The effect of the Ti and Zr incorporation into the silica support and of the catalyst preparation methodology on the orientation and activity of the formed MoS<sub>2</sub> slabs*", *Applied Catalysis A: General*, 528, (2016) 74-85.
  25. Zhao, Z., Guo, Y., "*The supported sulphated La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> on SBA-15 as a promising mesoporous solid superacid catalyst for alkenylation of p-xylene with phenylacetylene*", *Catalysis Communications*, Volume 93, (2017) 53-56.

26. Zeleňak, V., Magura, J., Zeleňakova, A., Smolkova, R., “*Carbon dioxide and methane adsorption over metal modified mesoporous SBA-15 silica*”, *Pure Appl. Chem.*, 89(4), (2017) 493–500.
27. Shih-Yuan Chen, Ling-Yun Jang, Soofin Cheng, “*Synthesis of Zr-Incorporated SBA-15 Mesoporous Materials in a Self-generated Acidic Environment*”, *Chemistry of Materials*, 21, (2004), 4174–4180.
28. Shelu Garg, Kapil Sono, T. Ajeeth Prabhu, K.S. Rama Rao, G. Murali Dhar, “*Effect of ordered mesoporous Zr SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts 2. Variation of molybdenum and promoter loadings*”, *Catalysis Today* 261 (2016) 128–136.
29. Oliver Y. Gutiérrez, Fernando Pérez, Gustavo A. Fuentes, Xim Bokhimi, Tatiana Klimova, “*Deep HDS over NiMo/Zr-SBA-15 catalysts with varying MoO<sub>3</sub> loading*”, *Catalysis Today* 130 (2008) 292–301.
30. Ellen Rodríguez, Ernesto Villegas, “*Caracterización de polímeros aplicando el método Termogravimétrico*”, *Métodos y Materiales*, Volumen 2, (2012), 25-32.
31. Clausen B., Topsøe, H. y Frahm, R., “*Application of combined X-Ray diffraction and absorption techniques for in situ catalyst characterization, in advances in catalysis*”, W.O.H.B.G. D.D. Eley and K. Helmut, Editors. 1998, Academic Press. 315-344.
32. Ulrike Cieslaab, Ferdi Schüth, “*Ordered mesoporous materials*”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, (1999), 131-149
33. Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodríguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 2015; 87(9-10): 1051–1069.
34. Janusz Ryczkowski, “*IR spectroscopy in catalysis*”, *Catalysis Today* 68 (2001) 263–381
35. Aline Auroux, “*Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*”, *Springer Series in Materials Science*, Volume 154, 2013.
36. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, “*Handbook of heterogeneous catalysis*”. Wiley-VCH. Vol 2, 1997.
37. Vesna K. “*Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en hidrogenación de Crotonaldehído*”, *Universidad de Catambria, Brasil.* 1 (2005) 1-233.
38. Kucharczyk B., Włodzimierz Tylus. *Catalysis Letters*, 115, (2007), 3-4.
39. Qing Zhand, Yingying Zhan, Xingyi Lin, Qi Zheng, *Catalysis Letters*, 115, (2007), 3-4.
40. Morral F, J. y Molera P, “*Metalurgia General*”, 1992, España.



41. Moulijn J., Kapteijn F., Mul G. “*Heterogeneous catalyst for chemical engineers*”, DelftChemTech Section R&CE, Holland (2005).
42. S. Cheng, S.-Y. Chen, J.-F. Lee, “*Pinacol-type Rearrangement Catalyst: Zr-SBA-15*” *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 196-205.
43. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, “*Surface area and pore texture of catalysts*”, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219
44. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W. y Moscou, L., “*Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*”, *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
45. Peña, J., Cardona, E., Ríos, L., “*Síntesis de óxidos de silicio de altas área superficial y porosidad empleando el método sol-gel en presencia de glicerol y monoestearato de glicerilo como estructurantes*”, *DYNA*, 75 (2008) 207-216.
46. Luna J.A., García G., Díaz T., Carrillo J., Vázquez D.E., Juárez H., Rosend E., Coyopol A.; “*FTIR, AFM and PL properties of thin SiO<sub>x</sub> films deposited by HFCVD*”; *Materials Science and Engineering: B*, 174, 1-3 (2010) 88-92.
47. Kongwudthiti S., Praserttham P., Tanakulrungsank W., Inoue M “*The influence of Si-O-Zr bonds on the crystal-growth inhibition of zirconia prepared by the glycothermal method*”, *J. Mater. Process. Technol.*, 136, 1-3 (2003), 186-189.
48. Wang, X., Wang, P., Dong, Z., Dong, Z., Ma, Z., Jiang, J., Li, R., y Ma, J., “*Highly Sensitive Fluorescence Probe Based on Functional SBA-15 for Selective Detection of Hg<sup>2+</sup>*” *Nanoscale Research Letters*. 5 (2010) 1468-1473.
49. Kiyoyuki S., Noriaki K., Hirosuya W., Tetuya S., Hideshi H., *Catalysis Letters* 54 (1998) 153-158.
50. Gezer, G. Thesis, “*Surface functionalization of SBA-15 particles for celecoxib delivery*” *School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University Chemistry Department*, (2013).
51. Mendoza, J.A., Vera, O., Escobar, L., Solís, D. y Klimova, T., “*Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite–alumina composites*”, *Fuel*, 110 (2013) 268-277.
52. Bhangé P., Bhangé D. S., Pradhan S., Ramaswamy V.; *Direct synthesis of well - ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity*; *Applied Catalysis A: General* 400 (2011) 176-184.
53. López, M., Nava, R., Peza, C., Millán, B., Huirache, R., Skewesa, P., Rivera, E., “*Characterization and catalytic performance of Co-Mo-W sulfide catalysts supported on SBA-15 and SBA-16 mechanically mixed*”, *Catalysis Today*, 271, (2016), 114 – 126.

54. Autthanit, C., Jongsomjit, B., “*Differences in characteristics of Zr/SBA-15 and bimetallic Zr-La/ SBA-15 prepared by sol–gel and hydrothermal methods*”, Journal of Porous Materials, 24, (2017) 1383 – 1394.
55. Zuo, D., Li, D., Nie, H., Shi, Y., Lacroix, M., y Vrinat, M., “*Acid-base properties of NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfided catalysts: relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions*”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 211 (2004) 179-189.
56. Bartolo P., Rangel, R., “*Análisis de superficies y actividad catalítica de catalizadores de Ni, Co, Ru/WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>*”, Revista Mexicana de Ingeniería Química, 5 (2014), 143-146.
57. Biesinger, M., Payne, B., Lau, L., Gersonb, A., Smart, R., “*X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickelmetal, oxide and hydroxide systems*”, Surf. Interface Anal, 49, (2009), 324–332.
58. María del Rosario Galindo González, Tesis “*Síntesis y caracterización de ferrita de níquel y su aplicación como material de electrodo*”, Madrid, España, 2013.
59. Baltrusaitis, J., Mendoza-Sanchez, B., Fernandez, V., Veenstra, R., Dukstiene, N., Roberts, A., Fairley, N., “*Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model*”, Appl. Surf. Sci. 326 (2015) 151-161.
60. Sotiropoulou, D., Ladas, S., “*An XPS and XAES study of the Ni/ZrO<sub>2</sub> interface*”, Surface Science 408 (1998) 182–189.

## ANEXO A

### Cálculos de impregnación

Los cálculos para la impregnación de los catalizadores con las sales de Nitrato de níquel [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O], y Molibdato de amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>] son los siguientes:

#### Pesos moleculares

$$\begin{array}{ll} \text{Ni} = 58.69 \text{ g/mol} & \text{Mo} = 95.94 \text{ g/mol} \\ \text{NiO} = 74.69 \text{ g/mol} & \text{MoO}_3 = 143.93 \text{ g/mol} \\ \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290.79 \text{ g/mol} & [(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4] = 196.01 \text{ g/mol} \end{array}$$

#### Impregnación de NiO al 3 %

$$NiO = \frac{g_{NiO}}{g_{NiO} + g_{soporte}} \quad (Ec. A1)$$

$$0.03 = \frac{g_{NiO}}{g_{NiO} + g_{soporte}} \quad (Ec. A2)$$

$$g_{Ni} = g_{NiO} \left( \frac{PM_{Ni}}{PM_{NiO}} \right) \quad (Ec. A3)$$

$$g_{[Ni(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]} = g_{Ni} \left( \frac{PM_{[Ni(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}}{PM_{Ni}} \right) \quad (Ec. A4)$$

### Impregnación de MoO<sub>3</sub> al 12 %

$$MoO_3 = \frac{g_{MoO_3}}{g_{MoO_3} + g_{soporte}} \quad (Ec. A5)$$

$$0.12 = \frac{g_{MoO_3}}{g_{MoO_3} + g_{soporte}} \quad (Ec. A6)$$

$$g_{Mo} = g_{MoO_3} \left( \frac{PM_{Mo}}{PM_{MoO_3}} \right) \quad (Ec. A7)$$

$$g_{[(NH_4)_2MoO_4]} = g_{Mo} \left( \frac{PM_{[(NH_4)_2MoO_4]}}{PM_{Mo}} \right) \quad (Ec. A8)$$

### Impregnación catalizadores bimetálicos relación atómica 0.3

$$0.3 = \frac{Promotor}{Promotor + metal} \quad (Ec. A9)$$

$$0.3 = \frac{n Ni}{n Ni + n Mo} \quad (Ec. A10)$$

$$n Ni = \frac{(0.3)(n Mo)}{(1 - 0.3)} \quad (Ec. A11)$$

$$n Mo = \frac{g Mo}{PM_{Mo}} \quad (Ec. A12)$$

## ANEXO B

### Fisisorción de Nitrógeno

La adsorción de nitrógeno a temperatura de ebullición (-196 °C) representa la técnica más ampliamente utilizada para determinar el área específica y caracterizar su textura porosa. El punto de partida es la determinación de la isoterma de adsorción, que es el volumen de nitrógeno adsorbido en contra de su presión relativa.

#### Teoría BET

Esta teoría es una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción, basada en un modelo propuesto por Brunauer, Emmet y Teller. Las hipótesis fundamentales de la teoría BET son:

Existe un equilibrio de condensación- evaporación de multicapas moleculares en la superficie en todo intervalo de presión relativa. La adsorción sobre las moléculas mismas, es decir, de la segunda capa en adelante, hace intervenir los mismos parámetros para la licuefacción del gas.

Descrito de otra manera supone que la adsorción es física de muchas capas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas, son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores. Basándose en estas condiciones se obtiene, a través de una derivación cinética o estadística, la ecuación para la isoterma de BET, la cual se presenta en la ecuación B1:

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_o} \right) \quad (\text{Ec. B1})$$

Donde:

$V_a$  = Es el volumen del gas adsorbido a la P en condiciones STP

$V_m$  = Es el volumen a STP que se necesita de gas para cubrir la superficie con una monocapa completa

C = Es una constante que depende de la temperatura

$P_o$  = Presión de saturación del adsorbato

#### Isotermas de adsorción

Las isothermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos. Esta, es uno de los puntos de partida del método BET. En condiciones de equilibrio termodinámico habrá un de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido. El número de moléculas se puede convertir a un volumen adsorbido  $V_a$  a condiciones normales de temperatura y presión mediante la ley de gases ideales, mostrada en la ecuación B2:

$$PV_a = nRT \dots\dots (Ec. B2)$$

Donde T y P corresponden a la temperatura ambiente y la presión atmosférica a nivel del mar, respectivamente. Manteniendo fija la temperatura es posible variar la presión del equilibrio P y para cada valor específico de la presión se tendrá un nuevo valor de  $V_a$ .

Existen diversas formas de presentar una isoterma de adsorción, una de las más comunes consiste en graficar  $V_a$  contra  $P/P_o$  que se conoce como presión relativa del gas, donde:

P = Presión de equilibrio

$P_o$  = Presión de saturación del gas

$V_a$  = Volumen adsorbido a condiciones normales de temperatura y presión

Las isothermas de adsorción generalmente siguen una de las seis formas conocidas, las primeras cinco fueron clasificadas por Brunauer, Deming y Teller, la sexta es una adición reciente. La figura B1 muestra los distintos tipos de isothermas que se pueden obtener dependiendo la naturaleza del gas utilizado y del substrato sólido.

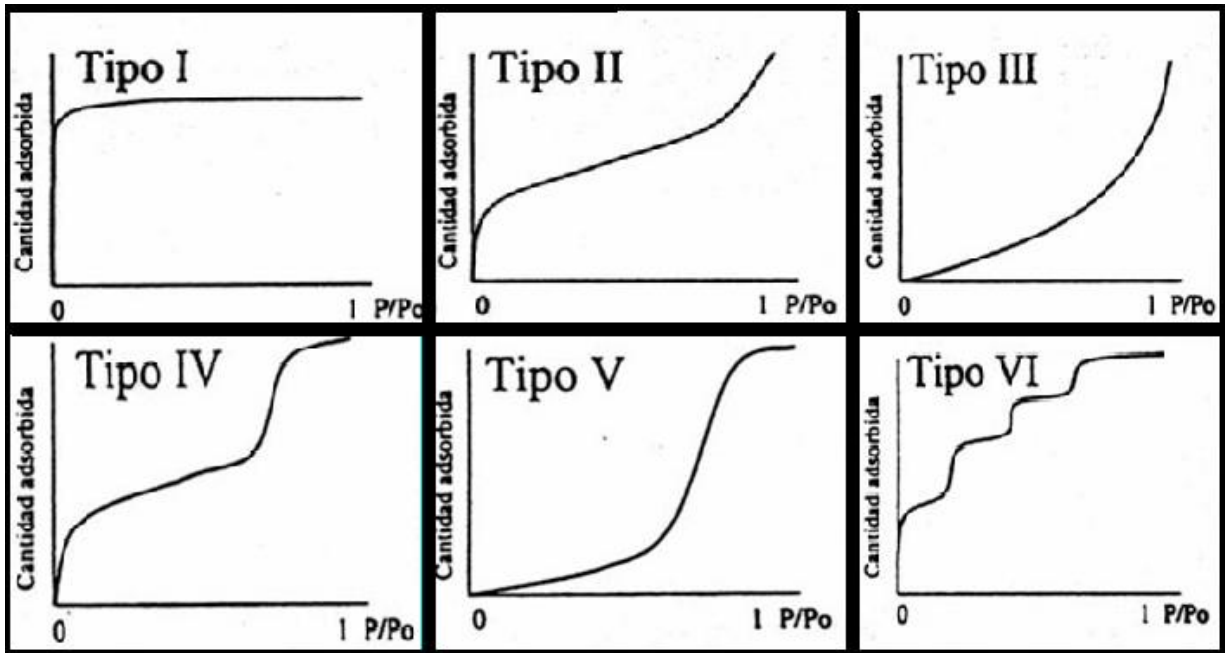


Figura B1. Tipos de Isotermas de adsorción.

- **Isoterma tipo I.** Es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudohorizontal en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.
- **Isoterma tipo II.** Es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos.
- **Isoterma tipo III.** Es característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil en sólidos porosos, por lo que no se forma el codo de las isotermas tipo II ni se puede definir el punto B. Es un tipo muy poco frecuente.

- **Isoterma tipo IV.** Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en sólidos mesoporos. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros.
- **Isoterma tipo V.** La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido en este caso es mesoporoso. Son poco comunes y las de más difícil interpretación.
- **Isoterma tipo VI.** Es poco frecuente, sólidos ultramicroporosos. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no tan porosa muy uniforme. Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes.

## **Histéresis**

La desorción del adsorbato se alcanzó después de la saturación, siendo lo opuesto a la adsorción, pero la forma de evaporación de los mesoporos, usualmente toma lugar a presiones más bajas que la condensación del capilar dando una histéresis. Esto es debido a la forma de poro. El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular, regida matemáticamente por la ecuación de Kelvin

## **Tipos de Histéresis**

La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. Se han definido cuatro tipos de ciclos de histéresis (figura B2).



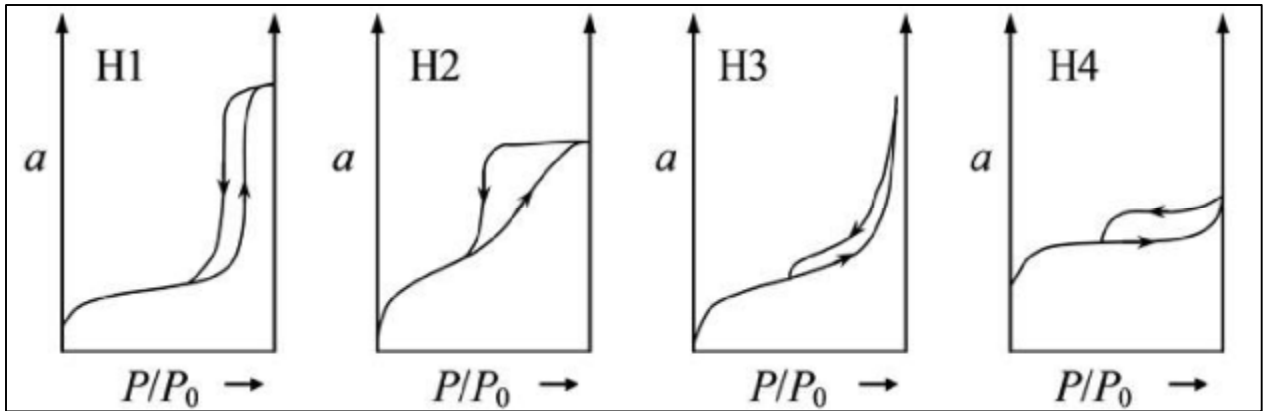


Figura B2. Tipos de ciclos de histéresis.

- **Tipo H1.** Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente vertical y paralela. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme.
- **Tipo H2.** Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida como el gel de silicio. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1.
- **Tipo H3.** Este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija
- **Tipo H4.** Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación.

## TRABAJOS DERIVADOS DE ESTE TEMA DE TESIS



Tipo: Exposición de Cartel

“Efecto del método de síntesis de catalizadores NiMo/ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 para su uso en procesos de hidrodesulfuración”

9° Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria A.C.

5 al 7 de abril de 2017



Tipo: Colaboración

“Efecto del Zr en las Propiedades Físicoquímicas del soporte SBA-15”

10° Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria A.C.

7 al 9 de marzo de 2018



Tipo: Ponencia

“Efecto del método de síntesis de catalizadores NiMo/ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 para su uso en procesos de hidrodesulfuración”

10° Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria A.C.

7 al 9 de marzo de 2018