

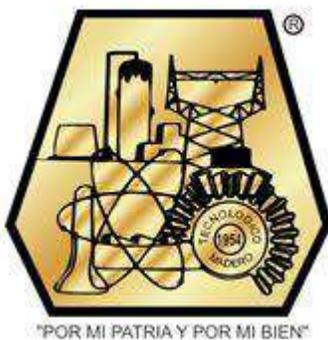


EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES



TESIS

**ESTUDIO DE CATALIZADORES NiMoW/Zr-SBA-15 PARA SER APLICADOS A
HIDRODESULFURACIÓN**

Que para obtener el Grado de:
Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta:
M.C. Diego Alejandro García Ramos
D09070109

Director de Tesis:
Dra. Rebeca Silva Rodrigo

Co-director de Tesis:
Dr. Alfredo Guevara Lara

Cd. Madero, Tamaulipas.

Mayo 2021

Cd. Madero, Tam. 20 de abril de 2021

OFICIO No. : U.009/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

M.C. DIEGO ALEJANDRO GARCÍA RAMOS
No. DE CONTROL D09070109
P R E S E N T E

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

"ESTUDIO DE CATALIZADORES NiMoW/Zr-SBA-15 PARA SER APLICADOS A HIDRODESULFURACIÓN"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SECRETARIO:	DR. ALFREDO GUEVARA LARA
VOCAL 1:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
VOCAL 2:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
VOCAL 3:	DR. BENJAMIN PORTALES MARTÍNEZ
SUPLENTE:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
DIRECTOR DE TESIS:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. ALFREDO GUEVARA LARA

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"



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'mdcoa'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos,
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110
e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



DEDICATORIA

Dios es fiel y no permitirá que ustedes sean puestos a prueba más allá de sus propias fuerzas; al contrario, junto con la prueba les proporcionará también la manera de superarla con éxito. 1 Corintios 10:13.

Gracias querido padre porque eres excepcional, de ti he aprendido a ser firme, determinado y a lograr todas mis metas trabajando honestamente. No conozco a nadie más justo en todos los aspectos que tú; sé cuánto amabas a tu padre y espero poder ser al menos, la mitad de lo buen hijo que tú fuiste y de la misma forma que mi abuelo estaba orgulloso de ti, lo llegues a estar de mí.

Tú me diste fuerza para concluir esta etapa de la vida e iniciar otra nueva. Me mostraste fielmente tu camino todas las veces que me extravié de él, concediéndome sabiduría siempre que la necesité. Gracias porque además de ser mi padre y amigo eres mi maestro, con paciencia me has mostrado que Tú eres Dios de paz, amor, justicia, misericordia y por supuesto de ciencia.

Gracias porque todo lo que he aprendido durante estos cuatro años, me confirma claramente que solo Tú eres capaz de crear algo tan minuciosamente perfecto como el universo, y porque aun siendo este infinito jamás te has olvidado de mí. Sino que me rodeaste de gente que me ama grandemente y que son mis pilares cada vez que flaqueo.

Por último, queridos profesores, extendiendo este sincero agradecimiento hacia ustedes, Dra. Rebeca Silva Rodrigo, Dr. Alfredo Guevara Lara, Dr. Benjamín Portales Martínez y Dra. Acela López Benítez. Como alumno les digo que existen muy pocos docentes como ustedes, y por este motivo resulta difícil o imposible olvidarlos; estoy muy agradecido porque mi camino se cruzó con personas tan cálidas y profesionales como ustedes, dispuestos a compartir tantos años de trabajo y experiencias conmigo. Por favor no pierdan esa pasión que los caracteriza de los demás, pues un buen profesionalista siempre es el resultado de un excelente maestro, y ustedes son mucho más que eso.

AGRADECIMIENTOS

Al Proyecto de Investigación “Desarrollo de Materiales Catalíticos con Aplicación en Procesos de Hidrodesulfuración” con número de convenio TecNM 6685.18-P de la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado con número de CVU: 592802.

A la Dra. Rebeca Silva Rodrigo y el Dr. Alfredo Guevara Lara, quienes me han brindado su paciencia y dedicación en el seguimiento del proyecto.

A la Dra. Acela López Benítez por el análisis de Espectroscopia de Reflectancia Difusa en la Región Ultravioleta-Visible (DRS UV-Vis) y Espectroscopia Raman.

A la Dra. Amelia Olivas Sarabia junto con el Tec. Francisco Ruíz Medina y el M.C. David Alejandro Domínguez Vargas por los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS), respectivamente.

Al Dr. Benjamín Portales Martínez por el análisis de Difracción de Rayos X (XRD).

A los Dr. Juan Navarrete Bolaños y Dr. Héctor del Río Moreno por los análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de Piridina Adsorbida (FTIR-Pyr) y Absorción Atómica (AA), correspondientemente.

A los Dr. José Luis Rivera Armenta y Dr. David Macías Ferrer por los análisis de Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), equitativamente. Por último, al M.C. Hugo Velasco Ocejo por el análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

ÍNDICE GENERAL

INDICE DE TABLAS.....	X
INDICE DE FIGURAS.....	XII
NOMENCLATURA.....	XV
RESUMEN.....	XVIII
ABSTRACT.....	XX
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Planteamiento del problema.....	2
1.2. Justificación.....	3
1.3. Hipótesis.....	4
1.4. Objetivo general.....	4
1.5. Objetivos específicos.....	4
CAPITULO 2 ESTADO DEL ARTE.....	6
2.1 Hidrotratamiento (HDT).....	13
2.2 Hidrodesulfuración (HDS).....	15
2.3 Rutas del proceso de Hidrodesulfuración.....	16
2.4 Reacción de HDS.....	17
2.4.1 Sulfuración.....	17
2.4.1.1.1 Modelo Co (Ni)-Mo-S.....	18
2.5 Catalizadores usados en la HDS.....	21
2.6 ZrO ₂	22
2.7 SBA-15.....	23

2.8 Interacción del soporte con las fases NiMoW.....	24
2.9 Aditivos quelantes.....	25
CAPITULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
3.1 Síntesis del soporte circonia (Z) mediante el método sol-gel.....	28
3.2 Síntesis del soporte SBA-15 (S) mediante el método sol-gel.....	29
3.3 Síntesis del soporte Zr-SBA-15 (ZS) mediante el método sol-gel.....	30
3.4 Impregnación de las fases NiMoW a los soportes usando EDTA.....	31
3.5 Técnicas de caracterización.....	32
3.5.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	33
3.5.2 Fisisorción de Nitrógeno (BET).....	33
3.5.3 Parámetro de Espesor de Pared (δ).....	34
3.5.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	34
3.5.5 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	35
3.5.6 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de Piridina Adsorbida (FTIR-Pyr).....	35
3.5.7 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	36
3.5.8 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	36
3.5.9 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	37
3.5.10 Absorción Atómica (AA).....	37
3.5.11 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).....	37
3.5.12 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en la Región Ultravioleta – Visible (DRS).....	38
3.5.13 Espectroscopia Raman.....	38
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40

4.1 Caracterización de soportes.....	40
4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	40
4.1.2 Fisisorción de Nitrógeno (BET).....	42
4.1.3 Parámetro de Espesor de Pared (δ).....	45
4.1.4 Análisis Termogravimétrico – Termogravimetría Derivativa (TGA-DTG).....	46
4.1.5 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)....	49
4.1.6 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de Piridina Adsorbida (FTIR-Pyr).....	52
4.1.7 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	63
4.1.8 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	68
4.1.9 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	73
4.2 Caracterización de los catalizadores.....	81
4.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	81
4.2.2 Fisisorción de Nitrógeno (BET).....	83
4.2.3 Parámetro de Espesor de Pared (δ).....	92
4.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	94
4.2.5 Absorción Atómica (AA).....	103
4.2.6 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).....	106
4.2.7 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en la Región Ultravioleta-Visible (DRS UV-Vis).....	111
4.2.8 Espectroscopia Raman.....	130
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES.....	146
BIBLIOGRAFÍA.....	148

ANEXOS.....	158
Anexo A. Cálculos de Impregnación.....	158
Anexo B. Fisisorción de Nitrógeno.....	161
Anexo C. Parámetro de Espesor de Pared (δ).....	169

ÍNDICE DE TABLAS

N° Tabla	Descripción	Página
3.1	Descripción de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09.	28
4.1	Propiedades Texturales de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09.	45
4.2	Espesor de Pared de los soportes S, ZS06, ZS07 y ZS09 por el modelo de Ciesla.	46
4.3	Espesor de Pared de los soportes S, ZS06, ZS07 y ZS09 por el modelo de Fenenolov.	46
4.4	Análisis EDS del soporte S.	68
4.5	Análisis EDS del soporte ZS06.	69
4.6	Análisis EDS del soporte ZS07.	70
4.7	Análisis EDS del soporte ZS09.	71
4.8	Relación molar Zr/Si.	73
4.9	Propiedades Texturales de los catalizadores NiMoWE soportados en S, ZS06, ZS07 y ZS09.	91
4.10	Parámetro de Espesor de Pared (δ) mediante el modelo de Ciesla.	93
4.11	Parámetro de Espesor de Pared (δ) mediante el modelo de Fenenolov.	93
4.12	Composición elemental en porcentaje peso teórico (%T) y real (%R) de Ni, Mo y W presentes en los catalizadores soportados en ZS06, ZS07 y ZS09.	105
4.13	Relación atómica teórica (T) y real (R) de los catalizadores por medio de Absorción Atómica.	105
A.1	Pesos Moleculares (PM).	158

A.2	Fórmulas para la impregnación del catalizador NiMo a una relación atómica teórica $Ni / (Ni+Mo) = 0.3$.	159
A.3	Fórmulas para la impregnación del catalizador NiW a una relación atómica teórica $Ni / (Ni+W) = 0.3$.	159
A.4	Fórmulas para la impregnación del catalizador NiMoW a una relación atómica teórica $Ni / (Ni+Mo+W) = 0.3$.	160
A.5	Fórmula para la adición del EDTA respecto del Ni a $pH = 7$ empleando una relación molar teórica $Ni: EDTA = 1:1$.	161

ÍNDICE DE FIGURAS

N° Figura	Descripción	Página
2.1	Tipos de reacciones de HDT.	13
2.2	Unidad de hidrotratamiento típico.	14
2.3	Grado de remoción de azufre en hidrocarburos.	15
2.4	Reacción de HDS del DBT.	17
2.5	Representación esquemática del modelo Co (Ni)-Mo-S a) Tipo I y b) Tipo II.	19
2.6	Sitios de Reacción HDS de Co (Ni)-Mo-S Tipo I y Tipo II.	20
2.7	Representación esquemática del modelo “Edge-Brim” (Borde-orilla) propuesto para la HDS.	20
2.8	Localización de los Sitios Co-Mo-S y los sitios Brim en catalizadores.	21
2.9	Material mesoporoso SBA-15.	23
3.1	Metodología empleada para soportes y catalizadores.	27
3.2	Esquema de la preparación del soporte Z.	29
3.3	Esquema de la preparación del soporte SBA-15.	30
3.4	Esquema de la preparación del soporte Zr-SBA-15 (ZS).	31
3.5	Esquema de la impregnación de fases NiMoW.	32
4.1	Difractograma de los soportes S, ZS06, ZS07 y ZS09 en ángulo bajo $0.7^\circ < 2\theta < 5^\circ$ (A) y amplio $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ (B).	42
4.2	Isotermas de Adsorción – Desorción de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09 (A). Distribución de Diámetro de Poro (B).	44

4.3	Termograma TGA (A) y DTG (B) de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09.	49
4.4	Espectros FTIR de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09 en estado seco (A) y de los soportes ZS06, ZS07 y ZS09 en estado calcinado (B).	52
4.5	Espectros FTIR-Pyr de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09. Histograma de Acidez tipo Lewis, Brönsted-Lowry y Acidez Total.	63
4.6	Imágenes SEM de los soportes S (A), ZS06 (B), ZS07 (C) y ZS09 (D) con una resolución de 1 μm .	67
4.7	Imágenes TEM de los soportes (A, B) S, (C, D) ZS06, (E, F) ZS07 y (G, H) ZS09 con una resolución de 50 nm.	81
4.8	Difractograma de los catalizadores NiMoWE soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en escala $0.7^\circ < 2\theta < 5^\circ$.	82
4.9	Isotermas de Adsorción – Desorción de los catalizadores NiMo y NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 (A, C, E, G). Distribución de Diámetro de Poro (B, D, F, H).	91
4.10	Espectros FTIR de los catalizadores NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en estado seco (D) y calcinado (C).	103
4.11	Espectros XPS de la región de níquel en catalizadores en estado óxido: NiMo/ZS06 (A), NiMoE/ZS06 (B), NiMo/ZS09 (C), NiMoE/ZS09 (D), NiW/ZS09 (E), NiWE/ZS07 (F), NiMoW/ZS07 (G) y NiMoWE/ZS07 (H).	108
4.12	Espectros XPS de la región de molibdeno en catalizadores en estado óxido: NiMo/ZS06 (A), NiMoE/ZS06 (B), NiMo/ZS09 (C), NiMoE/ZS09 (D), NiMoW/ZS07 (E) y NiMoWE/ZS07 (F).	109
4.13	Espectros XPS de la región de wolframio en catalizadores en estado óxido: NiW/ZS09 (A), NiWE/ZS07 (B), NiMoW/ZS07 (C) y NiMoWE/ZS07 (D).	110

4.14	Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores bimetálicos NiMo soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en estado seco (-D) y calcinado (-C).	118
4.15	Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores bimetálicos NiW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en estado seco (-D) y calcinado (-C).	124
4.16	Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en estado seco (-D) y calcinado (-C).	130
4.17	Espectros Raman de los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y trimetálicos NiMoW soportados en ZS06 (A), ZS07 (B) y ZS09 (C) en estado: seco (-D).	139
4.18	Espectros Raman de los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y trimetálicos NiMoW soportados en ZS06 (D), ZS07 (E) y ZS09 (F) en estado: calcinado (-C).	145
B.1	Los cuatro tipos de isothermas de adsorción usualmente encontrados en la adsorción de nitrógeno.	161
B.2	Las cuatro formas de histéresis de las isothermas de adsorción usualmente encontradas en la adsorción de nitrógeno.	163

NOMENCLATURA

Abreviatura	Descripción
°C	Grados Celsius
Å	Unidad de longitud angstrom
nm	Unidad de longitud nanómetro
δ	Parámetro de Espesor de Pared
ZrO ₂	Circonia
2 θ	Escala 2 theta
Zr	Circonio
Zr-SBA-15	Soporte SBA-15 funcionalizado con circonio
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barret-Joyner-Halenda
EDTA	Ácido Etilendiaminotetraacético
FCC	Craqueo catalítico fluidizado
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HDT	Hidrotratamiento
M41S	Material mesoporoso serie 41
N ₂	Nitrógeno
NH ₄ OH	Hidróxido de Amonio
NH ₄ OH/H ₂ O	Mezcla Amoniacal

O ₂	Oxigeno
pH	Potencial de Hidrógeno
Pluronic P-123	Copolímero de Tribloque de la Corporación BASF
Rpm	Revoluciones por minuto
SBA-15	Soporte mesoporoso Santa Bárbara Amorfa
SiO ₂	Dióxido de Silicio
Ti	Titanio
TEOS	Tetraetilortosilicato
Td	Simetría Tetraédrica
Oh	Simetría Octaédrica
W	Tungsteno
WO ₃	Óxido de Tungsteno VI
Mo	Molibdeno
MoO ₃	Óxido de Molibdeno VI
λ	Longitud de onda
Dis	Distorsionado
-C	Estado Calcinado
-D	Estado Seco
(hkl)	Índices de Miller
%P.T.	Porcentaje Peso Teórico

%P.R.	Porcentaje Peso Real
%At. T.	Porcentaje Atómico Teórico
%At. R.	Porcentaje Atómico Real
A _e	Área Externa
A _s	Área específica
A _{Me}	Área Mesoporosa
A _{Mi}	Área Microporosa
V _p	Volumen de Poro
V _{Me}	Volumen Mesoporoso
V _{Mi}	Volumen Microporoso
D _{ps}	Diámetro de Poro Promedio
d(100)	Distancia Interplanar de la reflexión 100

RESUMEN

Una serie de catalizadores de NiMoW/Zr-SBA-15 se prepararon utilizando el método sol-gel mediante la inserción de circonio (Zr) vía directa (in-situ) variando la relación molar teórica Zr/Si= 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.07 y 0.09. Para promover la simetría octaédrica de estos materiales, la impregnación de la solución de Ni/(Ni+Mo+W) =0.3 se llevó a cabo a pH neutro a través del método de impregnación por humedad incipiente consecutivo de las sales de nitrato de níquel hexahidratado, heptamolibdato de amonio y metatungstato de amonio empleando ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente quelante en relación molar teórica Ni: EDTA=1:1.

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD) a ángulo bajo y amplio, Fisisorción de Nitrógeno (BET), Parámetro de Espesor de Pared (δ), Análisis Termogravimétrico – Termogravimetría Derivativa (TGA-DTG), Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de Piridina Adsorbida (FTIR-Pyr), Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS), Espectroscopia de Reflectancia Difusa en la región Ultravioleta - Visible (DRS UV-Vis) y Espectroscopia Raman.

El soporte ZS09 permite inferir que sea inadecuado para llevar a cabo Procesos de HDS debido a su incongruencia en las propiedades estructurales, texturales y morfología.

El incremento en la relación molar teórica Zr/Si es proporcional al incremento en la distancia interplanar e inversamente proporcional a la disminución de las propiedades texturales. Las isotermas de adsorción de tipo IV junto a una histéresis de tipo H1 se ilustraron para todos los catalizadores NiMoW con y sin agente quelante. El efecto de la adición de EDTA a pH neutro en catalizadores NiMo/ZS06, NiMo/ZS07 y NiMoW/ZS07 se mostró significativo en vista del aumento de alrededor 27% en el valor del área específica respecto a los catalizadores NiMo/ZS06, NiMo/ZS07 y NiMoW/ZS07 sin aditivo aunado a la reducibilidad de las especies de níquel y molibdeno.

En el soporte ZS06 se mostró una considerable acidez de tipo Lewis (617 $\mu\text{mol pyr/g}$) con respecto al SBA-15 (1 $\mu\text{mol pyr/g}$) hasta 400 °C, por el cual, la relación molar teórica Zr/Si= 0.06, por tanto, se contempla de relevancia ya que la acidez de Lewis en soportes de HDS mejora considerablemente la acidez superficial de los catalizadores. Asimismo, un mayor contenido de circonio aumenta el número de sitios protónicos de los catalizadores, lo que, a su vez, mejora el comportamiento de sitios ácidos tipo Brønsted de su superficie e induce la formación de más sitios de superficie ácidos.

Los catalizadores bimetálicos y trimetálicos fueron caracterizados en cada etapa de preparación (secado y calcinación). Los resultados mostraron que la adición de EDTA influye en la naturaleza de las especies formadas de Ni, Mo y W.

La relación atómica teórica $\text{Ni} / (\text{Ni} + \text{Mo} + \text{W}) = 0.3$ se cumplió para todos los catalizadores excepto en los catalizadores NiMoW/ZS09 vinculado al reacomodo mayoritario de las especies de NiMoW dentro de los mesoporos relativo a la disminución insignificante del área y volumen microporoso.

En el caso de los catalizadores bimetálico NiW y trimetálico NiMoW soportados sobre ZS07, el EDTA resulta en una buena dispersión de las especies de Ni^{2+} y W con simetría octaédrica y en consecuencia una mejor deposición de las especies $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ en el estado óxido. Finalmente, la influencia de EDTA a pH neutro promueve a una baja interacción entre Ni^{2+} -soporte, por ende, se sugiere que presente una considerable dispersión de fase activa sobre el soporte y alcance una significativa actividad catalítica enfocado a Procesos de HDS. Sin embargo, la formación de las especies de MoO_3 y WO_3 se mostró en los catalizadores trimetálicos NiMoW.

ABSTRACT

A series of NiMoW/Zr-SBA-15 catalysts were prepared using the sol-gel method by inserting zirconium (Zr) directly (in-situ) by varying the Zr/Si = 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.07 and 0.09 theoretical molar ratio. For promote the octahedral symmetry of these materials, the impregnation of Ni / (Ni + Mo + W) = 0.3 solution was carried out at neutral pH through the consecutive incipient impregnation method using salts of nickel nitrate hexahydrate, ammonium heptamolybdate and ammonium metatungstate with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as a chelating agent in Ni: EDTA = 1: 1 theoretical molar ratio.

The characterization of materials was carried out using the following techniques: X-ray Diffraction (XRD) at low and wide angle, Nitrogen Physisorption (BET), Wall Thickness Parameter (δ), Thermogravimetric Analysis - Derivative Thermogravimetry (TGA-DTG), Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), Adsorbed Pyridine Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-Pyr), Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Atomic Absorption (AA), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS UV- Vis) and Raman spectroscopy.

ZS09 support allows to infer that it is inadequate to carry out HDS Processes due to its inconsistency in the structural, textural, and morphological properties.

The increase in the Zr/Si theoretical molar ratio is proportional to the increase in interplanar distance and inversely proportional to the decrease in textural properties. Type IV adsorption isotherms together with an H1 hysteresis were illustrated for all NiMoW catalysts with and without chelating agent. The effect of the addition of EDTA at neutral pH in NiMo/ZS06, NiMo/ZS07 and NiMoW/ZS07 catalysts was significant in view of increase about 27% in the value of the specific area with respect to NiMo/ZS06, NiMo/ZS07, and NiMoW/ZS07 catalysts without additive combined with the reducibility of nickel and molybdenum species.

On the ZS06 support, considerable Lewis acidity (617 $\mu\text{mol pyr/g}$) was shown with respect to the SBA-15 (1 $\mu\text{mol pyr/g}$) up to 400 ° C, whereby the Zr/Si = 0.06 theoretical molar ratio, therefore, it is considered important since Lewis acidity in HDS supports considerably improves the surface acidity of the catalysts. Also, a higher zirconium content increases the number of proton sites on the catalysts, which, in turn, improves the behavior of acidic Brønsted sites on their surface and induces the formation of more acidic surface sites.

Bimetallic and trimetallic catalysts were characterized at each step of preparation (drying and calcination). Results showed that the addition of EDTA influences the nature of the Ni, Mo and W species formed.

The Ni / (Ni + Mo + W) = 0.3 theoretical atomic ratio was met for all catalysts except for the NiMoW / ZS09 catalysts linked to the majority rearrangement of NiMoW species within the mesopores relative to the insignificant decrease in area and volume microporous.

In the case of bimetallic NiW and trimetallic NiMoW catalysts supported on ZS07, the EDTA results in a well-dispersed Ni^{2+} and W species with octahedral symmetry and consequently a better deposition of the $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ species at the oxide state. Finally, the influence of EDTA at neutral pH promotes a lower interaction between Ni and support, therefore, it is suggested that it present a considerable dispersion of the active phase on the support and reach a significant catalytic activity oriented towards HDS processes. However, the formation of MoO_3 and WO_3 species is showed in trimetallic NiMoW catalysts.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Las industrias petroleras se enfrentan a enormes desafíos debido al aumento de regulaciones ambientales cada vez más estrictas, las moléculas de azufre y nitrógeno se deben eliminar para cumplir con estas especificaciones.

Una opción de mejorar la actividad de los catalizadores de HDS consiste en el uso de nuevos soportes mesoporosos que reemplacen la tradicional gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Desde 1998, se ha estudiado la SBA-15 (S), que es una plantilla de sílice con disposición hexagonal, facilidad de síntesis, mayor tamaño de poro, paredes de mesoporos más gruesas y estabilidad hidrotérmica superior en comparación con los soportes MCM-41 [1]. Según fuentes bibliográficas [2-7] la adición de heteroátomos de Zr, Al o Ti al soporte de SBA-15 puede mejorar las propiedades ácidas, térmicas y de textura [2-6]. La HDS es la tecnología más eficaz para producir combustible con un contenido ultrabajo de azufre (<10 ppm) y resolver el problema de remoción de moléculas refractarias, como el Dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6 Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [8,9].

Topsøe y col. [10,11] explicaron que la actividad de los catalizadores MoS_2 o WS_2 promovidos por Ni depende de la formación de las denominadas fases activas “NiMoS” o NiWS”. Sin embargo, el níquel puede interactuar fuertemente con el soporte y formar fases inactivas como el aluminato de níquel.

Además, se ha reportado que la acidez de Lewis instruida por la presencia de heteroátomos de Zr insertada sobre el soporte de SBA-15 vía in situ (directo) en relaciones por debajo de $\text{Zr/Si}=0.1$ constituye un factor importante para la funcionalización de los soportes SBA-15 sin afectar sus propiedades estructurales, texturales y morfológicas [12,20,28,30,36]. Por tanto, en este trabajo se realizó la inserción directa de Zr sobre la matriz SBA-15 empleando una variación en la relación molar teórica Zr/Si desde 0.02 hasta 0.09 puesto que no han sido publicadas para este tipo de aplicación.

Otra alternativa para mejorar la actividad de los catalizadores de Hidrodesulfuración es el uso de agentes quelantes [24,26,29,37,41,43]. La formación de estos quelantes permite que el promotor de Ni interactúe con átomos de Mo o W y evita las interacciones de soporte y Ni [19] favoreciendo con ello en la dispersión de especies de Ni, Mo y W sobre los soportes ZS e incrementando la conversión de grandes moléculas azufradas o nitrogenadas.

El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) ha sido poco estudiado en la literatura como agente quelante de catalizadores de HDS en condiciones ácidas o básicas [17,18,31,33,16,40], pero no a pH neutro, razón por la cual el presente trabajo. Asimismo, en trabajos previos se ha comprobado el uso de la relación molar teórica Ni: EDTA = 1:1 propicia hasta tres veces la conversión del DBT [13-17].

Para estudiar el efecto soporte, en este trabajo se sintetizaron catalizadores bimetálicos (NiMo o NiW) y trimetálicos (NiMoW) soportados sobre soporte Zr-SBA-15 utilizando EDTA como agente quelante a pH neutro [5,7,22,27,38,42]. La relación atómica teórica fue de Ni / (Ni+Mo+W) = 0.3 [34,35,39]. El porcentaje en peso teórico de NiO, MoO₃ y WO₃ fue 3%, 12% y 20%, respectivamente [21,23].

Las especies de óxidos de Ni, Mo y W depositadas se caracterizaron después de las etapas de secado y calcinación.

1.1 Planteamiento del problema

Las industrias petroleras enfrentan enormes desafíos debido al aumento de regulaciones ambientales más estrictas, las moléculas de azufre y nitrógeno deben eliminarse para cumplir con estas especificaciones. Para alcanzar una Hidrodesulfuración (HDS) más profunda de los combustibles (<10 ppm) y disminuir la contaminación por motores diésel, es necesario resolver el problema de eliminación de moléculas refractarias, como el dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Por lo que se necesitan nuevas tecnologías en el desarrollo de catalizadores para poder reducir la mayor cantidad de azufre en los combustibles y establecer una legislación más severa en los límites permisibles del país.

1.2 Justificación

La alta demanda de combustibles libres de contaminantes es cada vez más estricta en materia de protección al medio ambiente, lo cual hace que los procesos de refinación sean más costosos.

El empleo de catalizadores enriquece la remoción de contaminantes, dependiendo de su aplicación en particular, ya sea a través del uso de soportes o variando la fase activa. El interés en ellos es debido a sus propiedades estructurales, morfológicas, texturales, etc. Entre algunos soportes que han atraído la atención se encuentran los tamices mesoporosos de sílice bien ordenados como la SBA-15, la cual puede ser funcionalizada por la incorporación de diferentes heteroátomos (Zr, Ti, Al) para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas y ácidas, por este motivo es presentado como un material prometedor para ser usado en la preparación de catalizadores de Hidrodesulfuración (HDS).

Los sulfuros metálicos para su uso en HDS se encuentran constituidos por elementos químicos del grupo 6 (Mo, W) promovidos por metales de los grupos 9 (Co) y 10 (Ni). Además, se ha rectificado por medio de fuentes bibliográficas, que la adición de agentes quelantes (Ácido 1,2-Ciclohexilendinitrilotetraacético, Ácido Cítrico, Ácido Etilendiaminotetraacético, etc.) durante la impregnación de sales metálicas tiende a incrementar la dispersión de los metales. Así pues, con la implementación de catalizadores soportados en Zr-SBA-15 y con las fases activas Ni, Mo, W utilizando EDTA como agente quelante, se contribuye a determinar sus propiedades fisicoquímicas que resulten sobresalientes en Procesos de Hidrodesulfuración.

Por consiguiente, en el presente trabajo se utilizará el ácido etildiaminotetraacético (EDTA) como agente quelante puesto que se dispone de publicaciones que aseguran que el EDTA incrementa la actividad catalítica hasta el doble o triple de su valor original empleando una relación molar del promotor respecto del aditivo igual a uno.

Conjuntamente, como innovación del proyecto se pretende estudiar el efecto del EDTA a pH neutro para la modificación de la naturaleza de las especies oxidadas formadas de Ni, Mo

y W debido a que no se han reportado estas condiciones durante la impregnación de las fases activas sobre el soporte, además de analizar por medio de cual relación molar se generan las mejores propiedades que resulten en un catalizador de alta eficiencia.

1.3 Hipótesis

La adición de EDTA a pH neutro en catalizadores bimetálicos (NiMo, NiW) y trimetálicos (NiMoW) modifica la naturaleza de las especies oxidadas formadas de Ni, Mo y W incrementando la dispersión de las fases sobre los soportes ZS, y de esta manera se disminuye de manera relevante la interacción promotor-soporte, aumentando la interacción metal-promotor y promotor-aditivo.

1.4 Objetivo general

Obtener catalizadores bimetálicos (NiMo, NiW) y trimetálicos (NiMoW) soportados en Zr-SBA-15 empleando EDTA como agente quelante a pH neutro para contribuir en la dispersión de especies metálicas depositadas en los soportes ZS e incrementar las propiedades fisicoquímicas que sean óptimas para ser aplicados a Hidrodesulfuración.

1.5 Objetivos específicos

- Preparar los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15 empleando el método sol-gel para comparar la efectividad del método de inserción de circonio en la matriz mesoporosa hexagonal.
- Sintetizar el soporte Zr-SBA-15 variando la relación molar teórica Zr/Si desde 0.02 hasta 0.09 utilizando el método sol-gel para determinar sus propiedades fisicoquímicas (propiedades texturales, estructurales, ácidas, morfología, etc.).
- Impregnar las sales metálicas de nitrato de níquel hexahidratado, heptamolibdato de amonio tetrahidratado y metatungstato de amonio hidratado sobre los soportes Zr-SBA-15 empleando una relación atómica teórica de $Ni / (Ni+Mo+W) = 0.3$, asimismo, se empleará EDTA como agente quelante a pH neutro en relación molar

teórica Ni: EDTA = 1:1 con el fin de estudiar la influencia en la naturaleza de las especies oxidadas formadas Ni, Mo y W en las etapas de secado y calcinado.

- Determinar las propiedades estructurales, texturales y morfológicas de los materiales sintetizados.
- Determinar la influencia de la relación molar Zr/Si en las propiedades texturales.
- Determinar la influencia de la cantidad de EDTA en la dispersión de las fases activas sobre los soportes ZS.

CAPÍTULO 2

ESTADO DEL ARTE

La Hidrodesulfuración (HDS) es la tecnología más efectiva para producir combustibles con ultra-bajo contenido de azufre (<10 ppm). No obstante, el desarrollo de catalizadores de HDS más eficientes capaces de remover grandes moléculas refractarias tales como el Dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-DimetilDibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son necesarios. El mejoramiento de un catalizador de Hidrotratamiento (HDT) depende de su aplicación en particular, ya sea por medio del empleo de soportes catalíticos o variando la fase activa. El interés en ellos es debido a sus propiedades fisicoquímicas. Últimamente se ha reportado que la adición de agentes quelantes a catalizadores de Hidrodesulfuración produce una dispersión significativa de las fases activas NiMoW y, por ende, se incrementa la actividad catalítica en Procesos de HDS.

Zhao y col. (1998) indicaron que el uso de copolímeros de tribloque, tal es el caso del Pluronic P-123, producen estructuras de sílice mesoporosas con arreglo hexagonal ($p6mm$), tamaño de poro uniforme (47-300 Å), volumen de poro ($< 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$) y paredes de poro (31-64 Å) [1].

Van Dillen y col. (2003) mencionaron que la aglomeración de especies metálicas NiMo soportadas en sílice puede ser prevenida por el acomplejamiento de los iones metálicos con distintos agentes quelantes multidentados: ácido nitriloacético (NTA), ácido cítrico (CA), etilendiamina (en) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) a un pH específico [19].

Chen y col. (2004) revelaron que el uso del SBA-15 funcionalizada con zirconio (Zr) conduce a soportes catalíticos con propiedades texturales, ácidas y estructurales significativas y a una apropiada interacción de óxidos metálicos depositados dentro de las paredes de la matriz, lo que puede ser útil para la preparación de catalizadores aplicados a reacciones de hidrotratamiento (HDT) [20].

Gutiérrez y col. (2006) comprobaron que el porcentaje adecuado de la sal metálica correspondiente al heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ oscila alrededor del 12% en peso en relación atómica $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3.$, otorgando los mejores resultados por la ruta de Hidrodesulfuración directa en reacciones de HDS del 4,6-DMDBT [21].

Rayo y col. (2008) publicaron que el uso de precursores metálicos bajo condiciones ácidas favorece la preservación de la estructura porosa del SBA-15 [22].

Zhang y col. (2009) citaron que el porcentaje conveniente del metatungstato de amonio hidratado $[(\text{NH}_4)_6 \text{H}_2 \text{W}_{12} \text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ se encuentra por debajo del 20% en peso, concediendo altas conversiones del Dibenzotiofeno (DBT) por medio de la ruta de hidrogenación (HYD) [23].

Szczodrowski y col. (2009) expresaron que la densidad superficial de los sitios ácidos de la matriz SBA-15 aumenta notablemente con el carácter electrófilo de los heteroátomos de superficie y con la distorsión tetraédrica de los oxígenos en solución acuosa cuando se dopa con Zr de forma directa alrededor de pH 4-7 [2].

Klimova y col. (2013) anunciaron que los catalizadores NiMo/SBA-15 preparados con ácido cítrico a pH=1 y 9 mostraron alta actividad en comparación de no usar el agente quelante., los cuales permitieron mejorar la dispersión de especies octaédricas del Ni^{2+} , las cuales son más fáciles de reducir y sulfurar [24].

Kaminski y col. (2014) mencionaron que la presencia de especies de Zr es responsable de la aparición de sitios ácidos tipo Brønsted, los cuales permiten que se conserven los sitios ácidos tipo Lewis a alta temperatura durante la etapa de oxidación del SBA-15 [3].

Badoga y col. (2014) demostraron que el aumento de acidez superficial tipo Lewis aunado a la existencia de EDTA permiten incrementar la dispersión metálica, aumentar las temperaturas de sulfuración de níquel, y finalmente, disminuir la interacción metálica respecto del soporte [25].

Sabbaghi y col. (2015) indicaron que el método de inserción directo (in – situ) a diferencia de la post síntesis (ex – situ) y mecánico (in - ex - situ) aumenta considerablemente la actividad de los catalizadores debido al incremento de sitios ácidos tipo Brönsted, los cuales permiten originar sitios ácidos tipo Lewis que mejoran considerablemente la acidez superficial de los catalizadores [4].

Mendoza y col. (2015) explicaron que los catalizadores NiMoW/SBA-15- γ -Al₂O₃ con y sin la adición de ácido cítrico a pH=1 y 9 indicaron que no existe un cambio apreciable en cuanto a las características de las especies Mo y W respecto del pH empleado. Mientras que el uso del ácido cítrico fue al menos dos veces más activo en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT [26].

Morteo y col. (2015) demostraron que la evaluación catalítica mostró que los catalizadores NiMo/SBA-15 con EDTA y CA aumentaron hasta tres veces la conversión del DBT hacia BP y CHB en comparación de los catalizadores sin agente quelante., observaron que se obtienen mejores resultados utilizando la relación molar Ni: EDTA=1:1 a diferencia de emplear la relación molar Ni: CA=1:2 [17].

García y col. (2016) hicieron referencia a que los análisis de DRS UV-Vis y Raman ilustraron bandas mejor definidas atribuidas a especies de Ni²⁺ y W en coordinación octaédrica catalizadores bimetálicos NiW utilizando EDTA como agente quelante a pH neutro [18].

Garg y col. (2016) exhibieron que la relación molar (Zr/Si=0.05) origina grupos hidroxilo capaces de fijar en nano conjuntos de MoS₂ después de la sulfuración, por lo que distribuye de manera aleatoria las especies de Molibdeno en la superficie del soporte aumentando con ello la HDS e HYD [5].

Wei y col. (2016) mostraron que la inserción del Zr en el SBA-15 por el método in situ generó propiedades texturales y ácidas significativas, esto debido a la distribución homogénea del Zr en las paredes de la matriz SBA-15, lo que conllevó a elevar las propiedades catalíticas a diferencia de la incorporación ex – situ [6].

Hernández y col. (2016) reportaron que en los resultados del análisis de Espectroscopia Raman y Espectroscopia de Reflectancia Difusa en la Región Ultravioleta-Visible se obtuvieron bandas mejor definidas relativas a especies de Ni^{2+} en coordinación octaédrica ($\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$) y tetraédrica ($\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}$) en comparación de $\text{pH}=9$ donde se ilustraron bandas no definidas y poco intensas referentes de Ni^{2+} en coordinación octaédrica distorsionada [27].

Ogura y col. (2016) aconsejaron que los análisis TEM, SEM, y DRX de las relaciones molares $\text{Zr/Si}>0.098$ condujeron a una aglomeración progresiva de Zr en las entradas de los poros, lo que resulta en la obstrucción parcial o completa de algunos mesoporos [28].

Da Silva y col. (2016) encaminaron a que los estudios de HRTEM y Raman con el uso de ácido cítrico (CA) como agente quelante en relación molar ($\text{Ni:CA}=1:1$) ocasiona la formación de multicapas de MoS_2 tipo II sobre el soporte, lo cual se atribuyó a la fuerte interacción entre el Ni y Mo dentro de la sílice., obteniendo con ello catalizadores más activos para la HDS del tiofeno [29].

Thunyaratchatanon y col. (2017) demostraron que las propiedades estructurales de los soportes Zr-SBA-15 ($\text{Zr/Si}=0.01-0.11$) mostraron cambios despreciables, por el contrario, las propiedades texturales indicaron un aumento apreciable del área y volumen microporoso hasta la relación molar ($\text{Zr/Si}=0.03$) debido a un acomodamiento homogéneo de las especies de Zr en la matriz de SBA-15 [30].

Vargas y col. (2017) citaron que la importancia del método de impregnación por humedad incipiente del complejo $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ en relación molar $\text{Ni:EDTA}=1:1$ a $\text{pH}=9$ permitió una alta velocidad de reacción de HYD puesto que se encontró que las partículas de Ni reducidas están relacionadas con la aparición de especies de Ni^{2+} [31].

Cruz y col. (2017) refirieron que la incorporación de Zr en el SBA-15 en relación molar ($\text{Zr/Si}=0.03$) genera sitios ácidos Brønsted-Lewis con absorbancia débil a moderada sin comprometer la resistencia al colapso de los poros a temperaturas de 663 K [32].

Ortega y col. (2017) alertaron que el uso del EDTA en catalizadores Ni/SBA-15 ocasiona la formación del complejo Ni (II)-EDTA lo que resultó en una distribución más homogénea y una mejor dispersión del óxido de níquel en catalizadores calcinados y reducidos, los cuales resultaron altamente activos en la HYD de naftaleno a decalina [33].

Vázquez y col. (2018) señalaron que el catalizador NiMoW/HMS-Ti (Si/Ti=20) mostró alta conversión (84-100%) vía hidrogenación (HYD) del Dibenzotiofeno (DBT) en comparación de los catalizadores comerciales NiMo/ γ - Al₂O₃ y NiW/ γ - Al₂O₃ (59, 69%) debido a que durante la etapa de oxidación los iones Mo (W⁶⁺) presentaron coordinación octaédrica [34].

Ramírez y col. (2018) demostraron que la adición del EDTA en los catalizadores NiMo/SA mejoró la ruta de HYD a diferencia de la vía de Desulfuración Directa (DDS) atribuido a la formación de especies de molibdeno octaédrico Mo_{Oh}⁶⁺ y disminuye la presencia de especies de molibdeno tetraédrico Mo_{Td}⁶⁺, las cuales son más difíciles de reducir y sulfurar. Además, el uso de EDTA mejora la velocidad de HDS del 4,6-DMDBT hasta 3.2 veces [16].

Gómez y col. (2018) mencionaron que el catalizador NiMoW/SBA-15-Ti (Si/Ti=40) indicó una menor actividad catalítica de HDS del DBT por efecto de la distribución de diámetro de poro de mesoporos de acceso restringido e histéresis tipo H₂ limitando la difusión de reactantes/productos en la estructura porosa interna. El catalizador NiMoW/SBA-15-Ti (Si/Ti=60) mostró una significativa actividad catalítica consecuencia de un bajo apilamiento y alta dispersión de fases Mo(W)S₂ [35].

Santos y col. (2018) señalaron que el aumento de la proporción de Zr (Zr/Si=0.1-0.2) empeora las propiedades texturales de las mesoestructuras hasta el punto de ruptura del arreglo hexagonal del SBA-15 a pesar de que aumenta la acidez superficial de tipo Lewis [7].

Valles y col. (2019) indicaron que los soportes Zr-SBA-15 (Si/Zr=20) fueron sintetizados mediante el método sol-gel utilizando como fuente de circonio: solución de propóxido de circonio IV (in-situ) y cloruro de zirconilo octahidratado (ex-situ) obteniendo

mejores propiedades estructurales, texturales y de morfología empleando el alcóxido metálico. La inserción de circonio vía in-situ ocasionó la formación de especies Zr^{4+} tetraédricas lo que exhibió gran influencia en las propiedades texturales y en la dispersión del iridio sobre el soporte, además de la reducibilidad de acuerdo con los resultados de XPS [36].

Kazakov y col. (2019) publicaron que los catalizadores CoMoS/MWCNT y CoMoS/ Al_2O_3 -citr con ácido cítrico permiten que los metales activos se sulfuran más fácilmente y se produzca la fase CoMoS en mayor medida debido a la naturaleza del soporte de carbono, que proporciona una interacción más débil entre el soporte y el metal [37].

Sheibani y col. [2019] indicaron que la dispersión de metales en los soportes se debe al pH ácido debido a la capacidad reductora de los sitios activos resultando en una actividad relevante a diferencia de los catalizadores en medio básico [38].

Mendoza y col. [2019] reportaron que los catalizadores trimetálicos promovidos con Ni mostraron una mayor actividad para la HDS de las moléculas DBT y 4,6-DMDBT que las contrapartes promovidas conjuntamente. Esto se atribuyó a la mayor capacidad de hidrogenación de los catalizadores promovidos por Ni, lo que les permite promover la ruta HYD [39].

Villagrán y col. (2020) reportaron que los sistemas preparados usando EDTA y NTA mostraron tamaños de partículas de NiO y CeO_2 más pequeños y los valores más altos de Ce^{+3}/Ce^{+4} . El uso de precursores complejos es una estrategia interesante para obtener propiedades mejoradas para catalizadores de reformado de Ni [40].

Wang y col. (2020) mencionaron que la adición de tiourea como agente quelante tuvo una gran contribución a la morfología de la fase activa MoS_2 , es decir, aumentó el número de sitios Co-Mo-S activos. Se redujo la fuerza de unión de Mo-S cerca de los sitios de borde, se aumentó la propiedad reductora del átomo de S y se generaron más grupos S-H y sitios de insaturación de coordinación, por lo que los sitios de ácido tipo Brønsted aumentaron enormemente para que la reacción de HDS sea más probable por la ruta de DDS [41].

Abubakar y col. (2020) señalaron que los resultados de las pruebas de caracterización y actividad catalítica indican que los agentes quelantes fueron más efectivos en la dispersión de las fases activas y se observó que la eficiencia de HDS era la más alta cuando se usaba EDTA [42].

Okutan y col. (2020) establecieron que la relación molar teórica Al/Si superior a 0.11 no se conserva la estructura mesoporosa, así como su distribución uniforme del tamaño de poro en el catalizador 5Ni10Al-B [43].

En conclusión, estos artículos de investigación se utilizaron como referencia base para el presente trabajo. Por tanto, en este estudio se sintetizaron soportes Zr-SBA-15 mediante inserción in-situ de Zr a la matriz SBA-15 debido a que el Zr genera sitios ácidos tipo Lewis y Brönsted, los cuales son importantes para incrementar la acidez superficial. Por otra parte, se utilizó una relación molar teórica Zr/Si desde 0.02 hasta 0.09 debido a que no han sido reportadas para este tipo de aplicación. Además, los catalizadores NiMoW soportados sobre Zr-SBA-15 se impregnaron usando el método de humedad incipiente simultáneo con las sales metálicas de nitrato de níquel, heptamolibdato de amonio y metatungstato de amonio en una relación atómica teórica de $Ni / (Ni+Mo+W) = 0.3$. El porcentaje en peso teórico de NiO, MoO₃ y WO₃ fue 3%, 12% y 20%, respectivamente. La relación molar teórica de Ni: EDTA fue de 1:1. Estas condiciones fueron dadas con el fin de mejorar las propiedades fisicoquímicas del soporte SBA-15, sin deshabilitar sus demás propiedades como texturales, estructurales, ácidas, morfológicas, entre otras. Asimismo, modificar la naturaleza de las especies Ni, Mo y W por medio un agente quelante, en este caso, se usó EDTA a pH neutro con el fin de disminuir la interacción promotor – soporte, incrementar la interacción metal – aditivo, y, por último, aumentar la actividad catalítica de reacciones de HDS. Finalmente, se espera una dispersión óptima de las fases activas, y que se proporcione un catalizador adecuado para ser enfocado a la Hidrodesulfuración de una molécula modelo tal puede ser el DBT o el 4,6-DMDBT.

2.1 Hidrotratamiento (HDT)

El Hidrotratamiento consiste principalmente de la Hidrodesulfuración, Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrodesmetalización (HDM), Hidrodesoxigenación (HDO), e Hidrogenación (HYD), de fracciones de hidrocarburos. Una de las características principales del hidrotratamiento es que, en esencia no se cambia la distribución del tamaño molecular. El proceso de Hidrodesintegración sí cambia la distribución de las moléculas de los hidrocarburos. Debido a que se asigna como objetivo principal del hidrotratamiento la desulfuración de fracciones de petróleo, se les da en general a las plantas que realizan esta función, el nombre de Hidrodesulfurados o plantas de proceso de hidrodesulfuración como se muestra en la Figura 2.1.

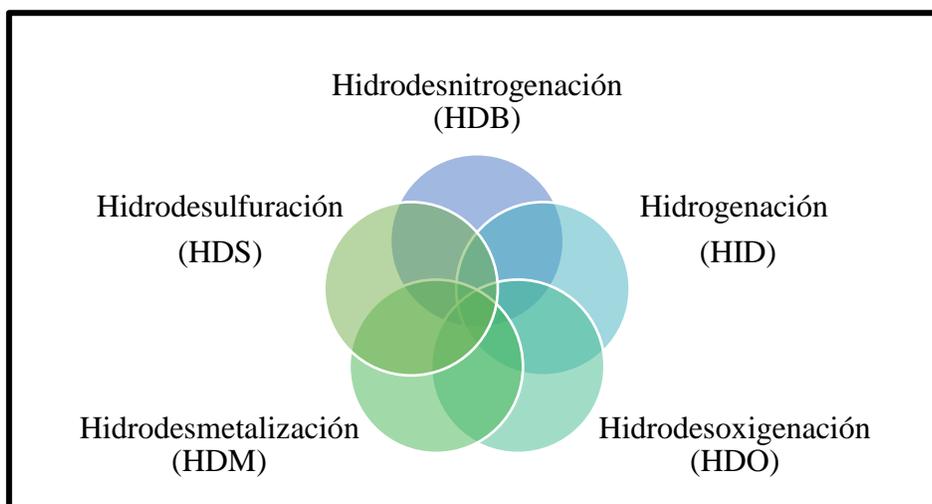


Figura 2.1. Tipos de reacciones de HDT.

Los términos Hidrotratamiento, Hidroprocesamiento, Hidrocraqueo, e Hidrodesulfuración se utilizan libremente en la industria debido a que, en el hidrodesulfuración y procesos de hidrocraqueo, el craqueo y las operaciones de desulfuración ocurren simultáneamente y es relativo en cuanto a quien predomina [44].

El Hidrotratamiento se refiere a una operación relativamente leve cuyo principal objetivo es saturar olefinas y reducir el contenido de azufre y de nitrógeno (y no cambiar el intervalo de ebullición) de la alimentación. El Hidrotratamiento e Hidrocraqueo fijan los dos extremos del espectro y los procesos con una cantidad sustancial de azufre y la eliminación de nitrógeno y un cambio significativo en la gama de los productos en comparación con la alimentación de

ebullición se denomina Hidroprocesamiento. El Hidrotratamiento es un proceso para estabilizar catalíticamente productos derivados del petróleo y remover elementos objetables de productos o materias primas haciéndolos reaccionar con hidrógeno. Los elementos objetables eliminados por Hidrotratamiento incluyen azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y metales traza. El hidrotratamiento se aplica a una amplia gama de materias primas, a partir de nafta para crudo reducido. Cuando se emplea el proceso específicamente para la eliminación de azufre se le suele llamar hidrodesulfuración o HDS. Para alcanzar los objetivos medioambientales puede ser necesario hidrogenar anillos aromáticos para reducir el contenido aromático mediante la conversión de compuestos aromáticos en parafinas. La Figura 2.2 ilustra una unidad de Hidrotratamiento típico.

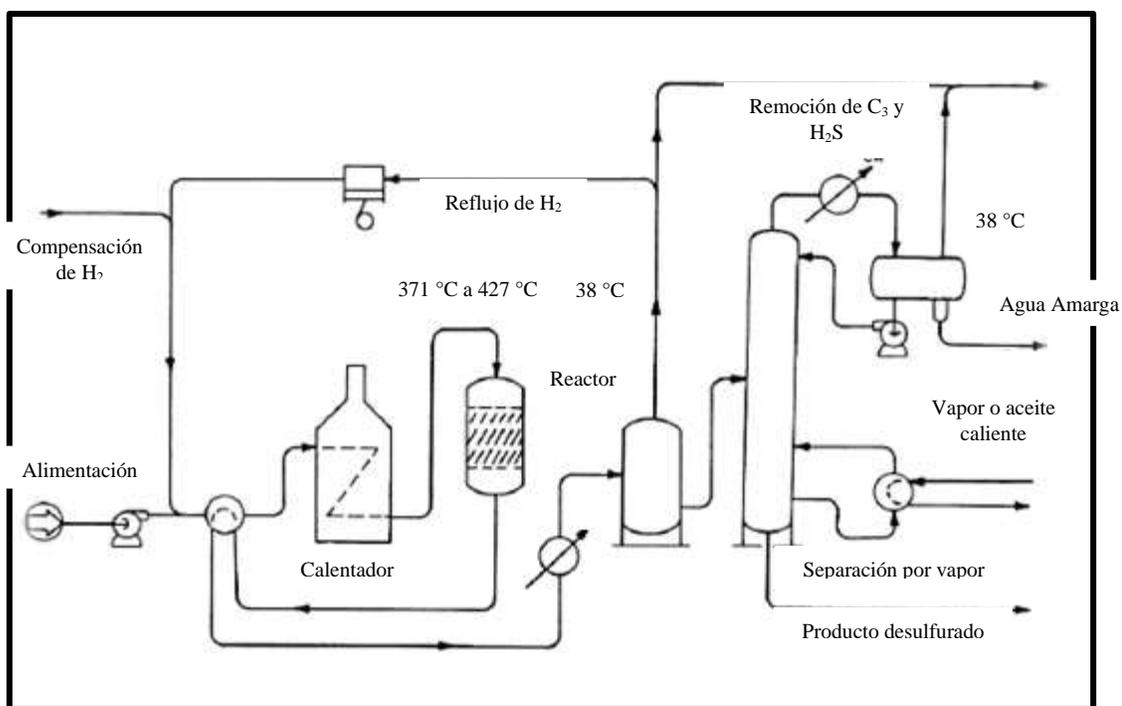


Figura 2.2. Unidad de hidrotratamiento típico.

La alimentación de aceite se mezcla con gas rico en hidrógeno, ya sea antes o después de que se precalienta a la temperatura de entrada del reactor adecuado. La mayoría de las reacciones de hidrotratamiento se llevan a cabo por debajo de 800 °F (427 °C) para minimizar el agrietamiento, y la alimentación generalmente se calientan a entre 500 °F y 800 °F (260 °C – 427 °C). La alimentación de aceite combinado con el gas rico en hidrógeno entra en la parte superior del reactor de lecho fijo. En presencia del catalizador de óxido metálico, el hidrógeno

reacciona con el aceite para producir sulfuro de hidrógeno, amoníaco, hidrocarburos saturados, y metales libres. Los metales permanecen en la superficie del catalizador y los demás productos salen del reactor con la corriente de aceite-hidrógeno. El efluente del reactor se enfría antes de separar el aceite del gas rico en hidrógeno. El gas puede ser tratado para separar sulfuro de hidrógeno y se recicla al reactor [45].

2.2 Hidrodesulfuración (HDS)

La HDS es una reacción catalítica de gran importancia en la industria petrolera. El consumo mundial de productos derivados del petróleo es cada vez mayor y las reservas de crudos livianos exentos de azufre son cada vez menores. Es tal el volumen de crudo procesado que se podría considerar a la HDS como una de las reacciones químicas industriales de mayor importancia en el mundo actual [46]. El grado de dificultad para remover el azufre del hidrocarburo viene expresado a continuación de arriba hacia abajo, como se muestra en la Figura 2.3.

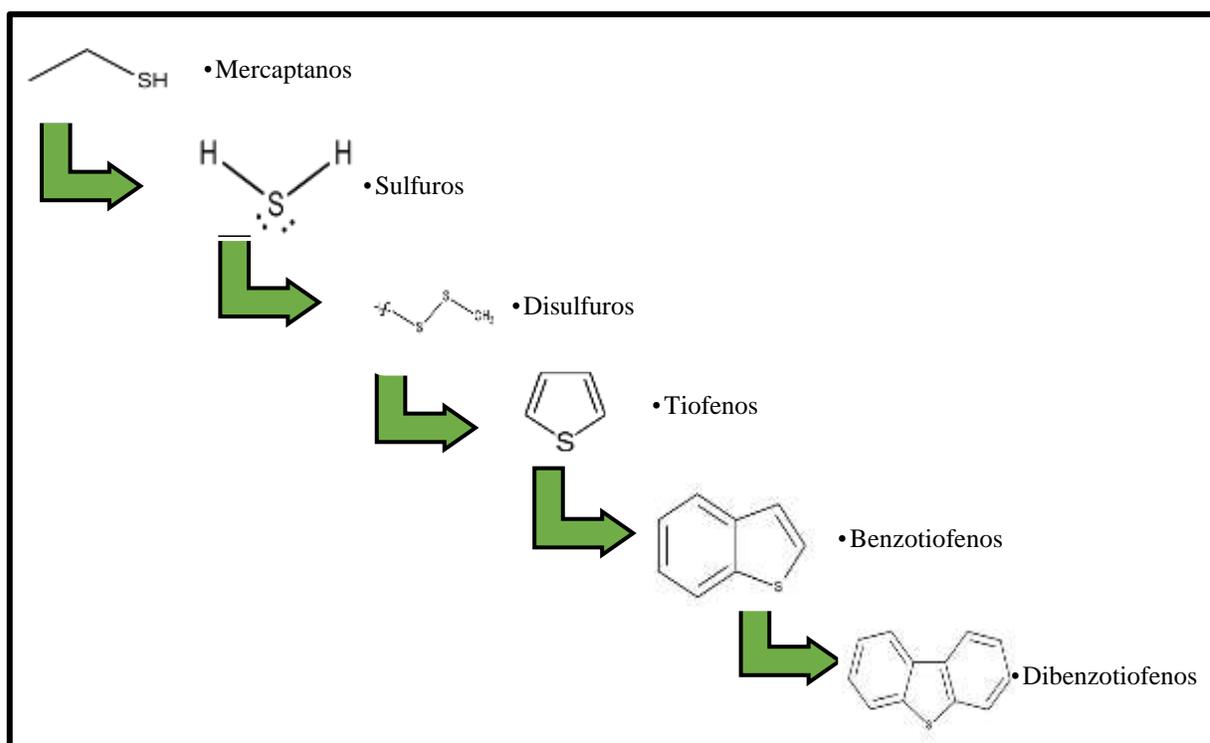


Figura 2.3. Grado de remoción de azufre en hidrocarburos.

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. Es importante señalar que el ácido sulfhídrico (H_2S) debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador [45,46].

2.3 Rutas del Proceso de Hidrodesulfuración

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 hidrógeno. Para tener una idea del proceso de HDS, experimentalmente se ha llevado a cabo con compuestos modelo que son representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, el tiofeno (T), Benzotiofeno (BT), Dibenzotiofeno (DBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). La reacción de HDS del DBT implica dos vías alternativas, como se muestra en la Figura 2.4.

- **Hidrodesulfuración Directa (HDS):** La HDS consiste en la escisión del enlace C-S sin escisión del anillo aromático para producir Bifenilo (BP) como producto principal y como producto secundario el Ciclohexilbenceno (CHB) el cual, posteriormente se hidrogena para producir Biciclohexilbenceno (BCH).
- **Hidrogenación:** El mecanismo se presenta con la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del Dibenzotiofeno (DBT) manteniendo el heteroátomo unido a otro anillo aromático, para obtener un producto denominado 1, 2, 3, 4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), el cual es desulfurado para dar a la formación al producto Ciclohexilbenceno (CHB), y posteriormente de una hidrogenación se produce el Biciclohexilbenceno (BCH), producto que va a tener lugar cuando los dos mecanismos de reacción de HDS del DBT están en el equilibrio pseudo-estable.

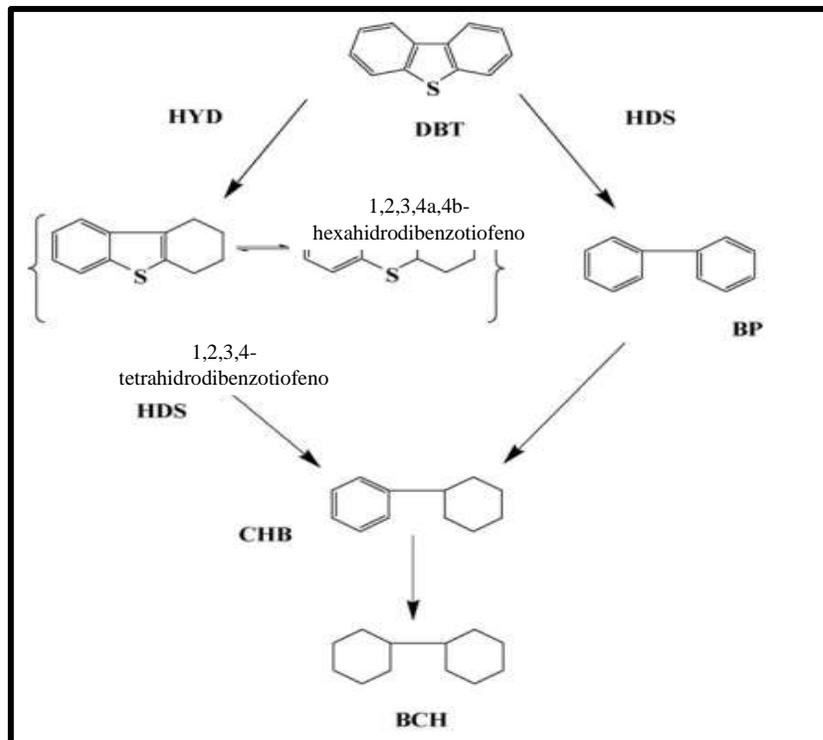


Figura 2.4. Reacción de HDS del DBT.

2.4 Reacción de HDS

En el proceso de Hidrodesulfuración (HDS) existen varios pasos para llegar a la reacción del DBT que a continuación se describen.

2.4.1 Sulfuración

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) juntamente con MoO_3 y WO_3 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_2S 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_2), 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_2 y algún compuesto de azufre, ya sea H_2S , CS_2 o aquellos que existan en la carga a hidrotatar.
- **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_2 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 MoO_3 y WO_3 en MoS_2 y 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 MoS_2 y WS_2 los catalizadores mantienen su habilidad de facilitar numerosas reacciones de diferentes mecanismos [48].

2.4.1.1 Modelo Co (Ni)-Mo-S

El modelo Co (Ni)-Mo-S propuesto por Topsøe y col. es ampliamente usado para entender y controlar las propiedades catalíticas de los catalizadores de hidrotatamiento. Topsøe menciona que la actividad de catalizadores con base en sulfuros de Co (Ni)-Mo soportados en $\gamma-Al_2O_3$ puede asociarse, al menos, a dos estructuras llamadas: “Co (Ni)-Mo-S Tipo I” y “Co (Ni)-Mo-S Tipo II”, en ambas estructuras el Co o Ni se encuentra probablemente en las esquinas de los cúmulos de MoS_2 [10,49].

- La estructura “Co (Ni)-Mo-S Tipo I” está formada por cúmulos de láminas simples de MoS_2 unidas al soporte por su plano basal, con el que tiene una fuerte interacción.

- La estructura “Co (Ni)-Mo-S Tipo II” está formada por cúmulos de multi-láminas de MoS₂, y está unida al soporte por el plano basal inferior. Esto permite a la estructura Co (Ni)-Mo-S Tipo II una menor interacción con el soporte, por lo que es más activa que la Co-Mo-S Tipo I [12]. (Figura 2.5).



Figura 2.5. Representación esquemática del modelo Co (Ni)-Mo-S a) Tipo I y b) Tipo II.

La estructura Tipo II puede ocurrir, por ejemplo, por la carga de apilamiento en la cual las láminas delanteras serán tipo II y las láminas del fondo serán Tipo I, por lo que este tipo de estructuras está conformado por multiláminas que permite una menor interacción entre el catalizador y el soporte. Además, el máximo de sitios activos depende de la orientación de las estructuras de cúmulos de MoS₂ debido a que la morfología y orientación de las estructuras de MoS₂ son controladas desde la síntesis de los precursores óxidos. A finales de 1970, Topsøe y colaboradores descubrieron que la actividad catalítica de los catalizadores de HDS está correlacionados con la concentración de estructuras de Co (Ni)-Mo-S, las cuales están dispersas sobre el soporte del catalizador. La estructura Co (Ni)-Mo-S es el corazón del catalizador, debido a que aquí toma lugar la extracción y la hidrogenación.

La localización y las características de los sitios de extracción sobre las láminas Co (Ni)-Mo-S son bien descritas y entendibles, pero recientemente, esto no ha sido el caso para los sitios de hidrogenación, debido a su importancia (Figura 2.6).



Figura 2.6. Sitios de Reacción HDS de Co (Ni)-Mo-S Tipo I y Tipo II.

Topsøe e investigadores propusieron un nuevo modelo de sitios catalíticos. Este modelo propone que las partículas de MoS₂ y WS₂ de tamaño nanométrico tienen dos tipos de sitios catalíticos llamados Sitios Edge (borde) y Brim (orilla) como se representa en la Figura 2.7.

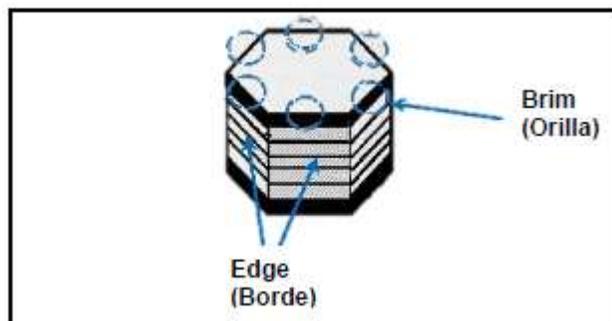


Figura 2.7. Representación esquemática del modelo “Edge-Brim” (Borde-orilla) propuesto para la HDS.

Recientemente, los investigadores han revelado una nueva función de hidrogenación mostrando que un nuevo tipo de sitios Brim metálicos localizados encima de las láminas de MoS₂ (o WS₂) cerca de los bordes juega un papel importante (Figura 2.8). La importancia de las rutas directa e hidrogenación depende fuertemente de la composición de alimentación.

La actividad de hidrogenación de los sitios Brim es elevado y la frecuencia de estos sitios se incrementa por el apilamiento de láminas de MoS₂ (o WS₂), aunque el apilamiento puede ser una ventaja para la aparición de estructuras Tipo II. El apilamiento reduce el número sitios Brim (debido a que los sitios Brim están solo disponibles en la parte superior de la superficie del

apilamiento). La atadura del MoS_2 es optimizado dando más sitios directos de desulfuración Tipo II [51].

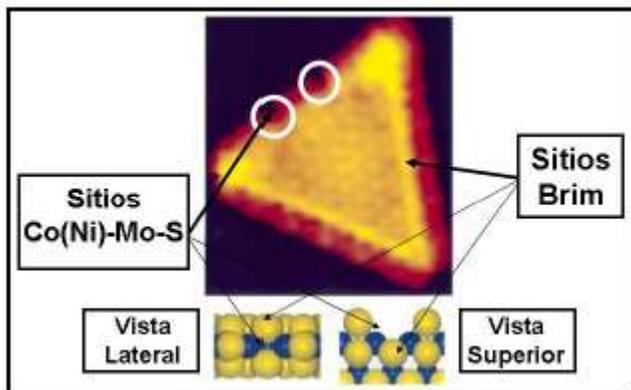


Figura 2.8. Localización de los Sitios Co-Mo-S y los sitios Brim en catalizadores.

2.5 Catalizadores usados en la HDS

Los catalizadores desarrollados para hidrotratamiento incluyen cobalto y molibdeno en óxidos de alúmina, óxido de níquel, tiomolibdato de níquel, tungsteno y sulfuros de níquel y óxidos de vanadio. Los óxidos de cobalto y molibdeno sobre catalizadores de alúmina son en la mayoría de uso general hoy en día debido a que han demostrado ser altamente selectivos, fácil de regenerar, y resistente a los venenos. Ellos deben ser activados mediante la conversión de los metales de hidrogenación a partir del óxido en la forma de sulfuro. Sin embargo, la eliminación de nitrógeno es una consideración importante, los catalizadores formados por compuestos de níquel-cobalto-molibdeno (Ni-Co-Mo) y níquel-molibdeno (Ni-Mo) soportados en alúmina (Al_2O_3) son más eficientes. El nitrógeno es generalmente más difícil de eliminar que el azufre de corrientes de hidrocarburos, y cualquier tratamiento que reduce la concentración de exceso de nitrógeno a un nivel satisfactorio por lo general será eliminar eficazmente el exceso de azufre.

Los catalizadores que contienen níquel generalmente requieren la activación por presulfuración con disulfuro de carbono, mercaptanos, o sulfuro de dimetilo antes de llevarlos a la temperatura de reacción; sin embargo, algunas refinerías activan estos catalizadores de cobalto-molibdeno (CoMo) mediante la inyección de la sustancia química de sulfuración en la alimentación de aceite durante el arranque. La reacción de sulfuración es altamente exotérmica

y se debe tener cuidado para evitar temperaturas excesivas durante la activación [52,53]. 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. En pocas palabras, si la reducción de azufre es el objetivo principal, que un catalizador de cobalto-molibdeno (CoMo) reducirá el azufre una cantidad dada en condiciones de funcionamiento menos severas con un consumo de hidrógeno más baja que el catalizador de níquel-molibdeno (NiMo). Si se desea la reducción de nitrógeno o de saturación anillo aromático, el catalizador de níquel-tungsteno (NiW) es el catalizador preferido. La capacidad de ajustar el tamaño de los poros alrededor de un diámetro particular tiene un gran impacto en la actividad de hidrotratamiento, tanto al inicio de la gestión (SOR) y como el catalizador envejece. Las reacciones que tienen lugar en el hidrotratamiento de aceites de gas (200 °C – 566 °C) requieren generalmente un tamaño de poro mínimo para superar las restricciones más difusionales. Los poros que son más grandes de lo necesario se prestan poco para mejorar las características de difusión y, como los diámetros de poros del catalizador aumentan el área específica disminuye (a volumen de poro constante). La actividad generalmente disminuye con la superficie y la pérdida de volumen de poros se produce en los poros de diámetro más pequeño primero. La mayor retención de la actividad se mantiene si el volumen de poros se concentra en un rango muy estrecho de los diámetros de poro. El consumo del catalizador varía de 0.003 a 0.02 kg/m³ de alimentación dependiendo de la severidad de la operación y el contenido de la gravedad y metales de la alimentación [54-56].

2.6 ZrO₂

La circonia (ZrO₂), es un material que tiene aplicaciones en campos muy diversos dependiendo enormemente según la fase cristalina que esté presente. Asimismo, se puede correlacionar la actividad catalítica con la fase cristalina en la que se encuentra el sistema, siendo la fase tetragonal la que presenta mayor actividad catalítica. En este sentido, una forma de

generar nuevos centros ácidos en un óxido es por medio de mejorar sus propiedades texturales, además, incrementar su acidez por medio de la incorporación de iones sulfato (SO_4^-) en la superficie del ZrO_2 o disperso en una matriz de sílice (SiO_2) [57].

2.7 SBA-15

El material SBA-15 (“Santa Bárbara Amorfa”) mostrado en la Figura 2.9, está constituido por una estructura de sílice mesoporosa con un ordenamiento hexagonal definido, con tamaños de poro uniformes. El tensoactivo empleado para dirigir la organización de las especies de silicio durante su proceso de polimerización es el Pluronic P123 (surfactante de tipo no iónico). Es un copolímero tribloque basado en óxido de etileno y óxido de propileno cuya fórmula es $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, se sintetiza en medio ácido para dar lugar a mesofases hexagonales planas (grupo espacial $p6mm$) altamente ordenadas. Puede ser preparado sin dificultad a bajas temperaturas ($35\text{ }^\circ\text{C}$ a $80\text{ }^\circ\text{C}$) con un amplio intervalo de tamaños de poro y espesores de pared uniformes. Para eliminar el copolímero (Pluronic 123) de la estructura se calcina el material a $550\text{ }^\circ\text{C}$. Entre algunas de las características de este soporte son:

- Área específica entre 800 a $1500\text{ m}^2/\text{g}$ mayor que el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ convencional.
- Presentan tamaños de poro de 30 nm en dos dimensiones.
- Tienen un grosor de pared de 3 a 7 nm .
- El diámetro de poro de $(6\text{-}10\text{ nm})$.

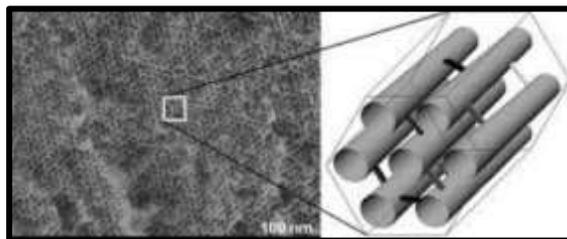


Figura 2.9. Material mesoporoso SBA-15.

2.8 Interacción del soporte con las fases NiMoW

En catalizadores de HDS, las fases activas (sulfuros mixtos de Mo o W y Co o Ni) en fases Co-Mo (W)-S o Ni-Mo (W)-S se depositan sobre el soporte. El soporte provee alta área específica para maximizar la dispersión de la fase activa, así como para proporcionar mayor estabilidad mecánica al catalizador.

La interacción metal-soporte resulta en algunos casos ventajosa dado que permite obtener dispersiones altas de las fases activas, así como una estabilidad elevada de estas fases durante la operación. Sin embargo, esta interacción puede resultar demasiado fuerte, y como resultado puede modificar las características de las fases activas, por reacciones en estado sólido entre el metal y la alúmina, formándose especies catalíticas menos activas. Por lo que el incidir en la naturaleza del soporte aparece como una vía importante para el desarrollo de nuevos catalizadores con funciones mejoradas.

Uno de los inconvenientes para el uso de los catalizadores a base de W soportado en alúmina en los procesos de HDS convencionales es el hecho de que sus precursores de óxido que son más difíciles de convertir a las especies de sulfuro de los activos que sus análogos basados en Mo. Este comportamiento es una consecuencia de dos factores principales:

1. El fuerte enlace de W-O en óxidos de tungsteno, que son difíciles de romper y formar los sulfuros correspondientes a temperaturas inferiores a 400 °C.
2. La fuerte interacción de los óxidos de tungsteno con el soporte de alúmina a través de enlaces W-O-Al, lo que hace de estas especies sean aún más difíciles de convertir al estado sulfuro.

Una serie de diferentes soportes (TiO₂, carbono, etc.) han sido propuestos como alternativas prometedoras frente a la fuerte interacción de la alúmina para catalizadores con NiW. En trabajos recientes se ha comprobado que el soporte SBA-15 para catalizadores con NiW resulta en la formación de especies de WO_x susceptibles a ser reducidas a temperaturas

más bajas que los presentes en sus análogos soportado en alúmina, lo que causó una mayor actividad en HDS de 4,6-DMDBT.

Con el fin de mejorar la interacción de los materiales mesoporosos puramente silíceos con especies de sulfuro de NiMo se ha probado que el material de MCM-41 modificado con aluminio (Al) como soporte para catalizadores de HDS muestra una actividad catalítica comparable a los catalizadores convencionales.

Por lo tanto, los soportes de Al-SBA-15, Ti-SBA-15, y Zr-SBA-15 han mostrado mejorar la actividad catalítica de los catalizadores basados en NiMo(W) mediante el aumento de la dispersión de las especies de óxido, que conduce a las fases de sulfuro activos dispersados y homogéneos [58].

2.9 Aditivos quelantes

Generalmente los aditivos en los catalizadores de HDT pretenden aumentar la dispersión de la fase activa, disminuir la interacción promotor-soporte, incrementar la interacción metal-promotor y finalmente aumentar la fase altamente activa. Los aditivos clásicos en los catalizadores de hidrotreatmento son de tres tipos: moléculas carbonosas sulfuradas, agentes quelantes y aditivos catiónicos o aniónicos. En el presente estudio se utilizó el ácido etildiaminotetraacético (EDTA) como aditivo [59,60].

Los aditivos o agentes quelantes se tratan de moléculas polidentadas, lo que significa que el ion puede ser retenido por más de un sitio. El resto de los grupos polares hacen que el complejo sea soluble en agua, por lo que se establecen enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas de agua y al complejo formado se denomina quelato. Las actividades en Hidrogenación, Hidrodesnitrogenación e Hidrodesulfuración son de dos a cinco veces superiores que un catalizador típico comercial. 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. El efecto de los agentes quelantes se observa principalmente en catalizadores promovidos como NiMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃ y no se observan modificaciones importantes sobre catalizadores tipo Mo/Al₂O₃ o W/Al₂O₃. En general, estos aditivos forman complejos con el promotor que limitan la interacción del cobalto o níquel con el molibdeno y los iones Al³⁺ de la alúmina. Esto retarda la sulfuración del níquel o cobalto, lo cual permite al promotor acomodarse en las láminas de MoS₂ que se encuentran bien ordenadas favoreciendo la formación de una fase mixta CoMoS, NiMoS o NiWS mejor promovida. Los aditivos quelantes tienen poco efecto sobre el molibdeno, excepto a altas concentraciones [13,15,61,62].

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá los procedimientos empleados para sintetizar los soportes y catalizadores, así como las técnicas de caracterización, Figura 3.1. En la tabla 3.1 se describen los soportes S y ZS.

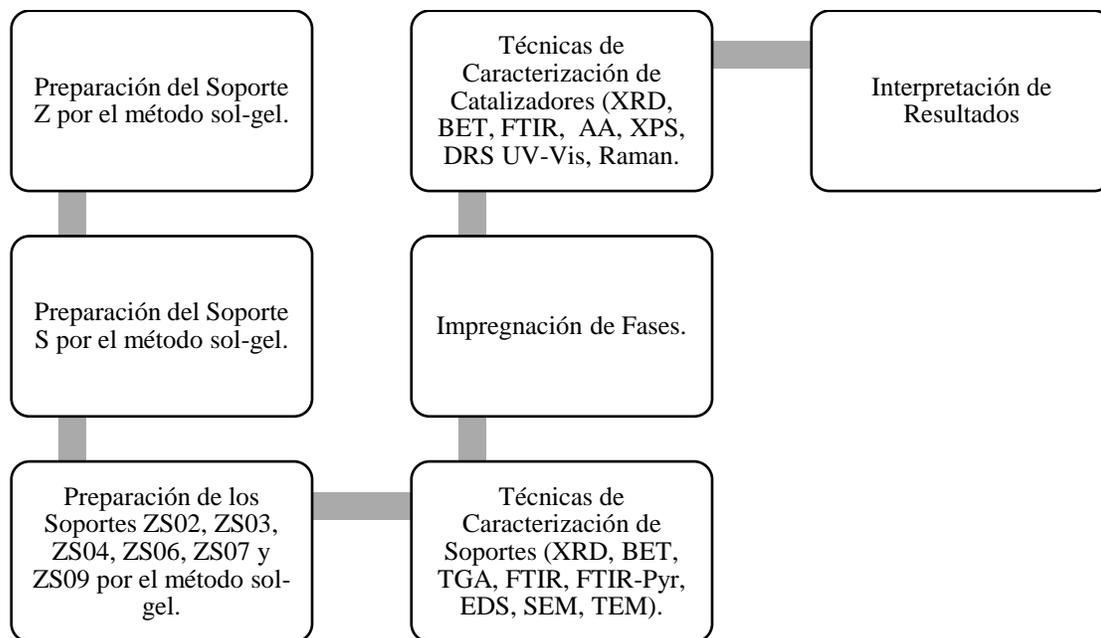


Figura 3.1 Metodología empleada para soportes y catalizadores.

Tabla 3.1 Descripción de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09.

Clave:	Descripción:
Z	ZrO ₂
S	SBA-15
ZS02	Zr-SBA-15 (Zr/Si= 0.02)
ZS03	Zr-SBA-15 (Zr/Si= 0.03)
ZS04	Zr-SBA-15 (Zr/Si= 0.04)
ZS06	Zr-SBA-15 (Zr/Si= 0.06)
ZS07	Zr-SBA-15 (Zr/Si= 0.07)
ZS09	Zr-SBA-15 (Zr/Si= 0.09)

3.1 Síntesis del soporte Circonia (Z) mediante el método sol-gel

En la Figura 3.2 se exhibe la metodología de preparación del soporte Circonia (Z). La síntesis fue realizada según Hernández y col. [63]. Los reactivos que se emplearon fueron los siguientes:

- Solución de Propóxido de Circonio IV (ZrC₁₂H₂₈O₄, 70%, Sigma-Aldrich, 23519-77-9).
- Etanol (C₂H₅O, ≥99.5%, Sigma-Aldrich, 71-23-8).
- Agua Desionizada (H₂O, 99.999%, Fermont, PQ05073).



Figura 3.2 Esquema de la preparación del soporte Z.

3.2 Síntesis del soporte SBA-15 (S) mediante el método sol-gel

En la Figura 3.3 se muestra la metodología de preparación del soporte SBA-15 (S). La síntesis fue realizada según Zhao y col. [1]. Los reactivos que se solicitaron fueron los siguientes:

- Surfactante Pluronic (P-123, 99.999%, Sigma-Aldrich, 9003-11-6).
- Ácido Clorhídrico (HCl, 38%, Sigma-Aldrich, 7647-01-0).
- Agua Desionizada (H₂O, 99.999%, Fermont, PQ05073).
- Tetraetilortosilicato (C₈H₂₀O₄Si, 99.999%, Sigma-Aldrich, 78-10-4).



Figura 3.3 Esquema de la preparación del soporte SBA-15.

3.3 Síntesis del soporte Zr-SBA-15 (ZS) mediante el método sol-gel

En la Figura 3.4 se presenta la metodología de preparación del soporte Zr-SBA-15 (ZS). La relación molar teórica Zr/Si fue desde 0.02 hasta 0.09. La síntesis fue desarrollada según Chen y col. [20]. Los reactivos que se necesitaron fueron los siguientes:

- Surfactante Pluronic (P-123, 99.999%, Sigma-Aldrich, 9003-11-6).
- Ácido Clorhídrico (HCl, 38%, Sigma-Aldrich, 7647-01-0).
- Agua Desionizada (H₂O, 99.999%, Fermont, PQ05073).
- Tetraetilortosilicato (C₈H₂₀O₄Si, 99.999%, Sigma-Aldrich, 78-10-4).
- Solución de Propóxido de Zirconio IV (ZrC₁₂H₂₈O₄, 70%, Sigma-Aldrich, 23519-77-9).



Figura 3.4 Esquema de la preparación del soporte Zr-SBA-15 (ZS).

3.4 Impregnación de las fases NiMoW a los soportes usando EDTA

En la Figura 3.5 se presenta la metodología de impregnación de fases. La síntesis fue realizada según Zuo y col. [64] y Guevara y col. [65], Mogica y col. [66]. Los reactivos que se requirieron fueron los siguientes:

- Nitrato de Níquel Hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.99%, Sigma-Aldrich, 13478-00-7).
- Heptamolibdato de Amonio Tetrahidratado ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 99.99%, Sigma-Aldrich, 12054-85-2).
- Metatungstato de Amonio Hidratado ($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O$, 99.99%, Sigma-Aldrich, 12333-11-8).
- Hidróxido de Amonio (NH_4OH , 30%, Sigma-Aldrich, 1336-21-6).
- Agua Desionizada (H_2O , 99.999%, Fermont, PQ05073).
- Ácido Etilendiaminotetraacético ($C_{10}H_{16}N_2O_8$, 99.99%, Sigma-Aldrich, 60-00-4).

Impregnación de Fases Activas.

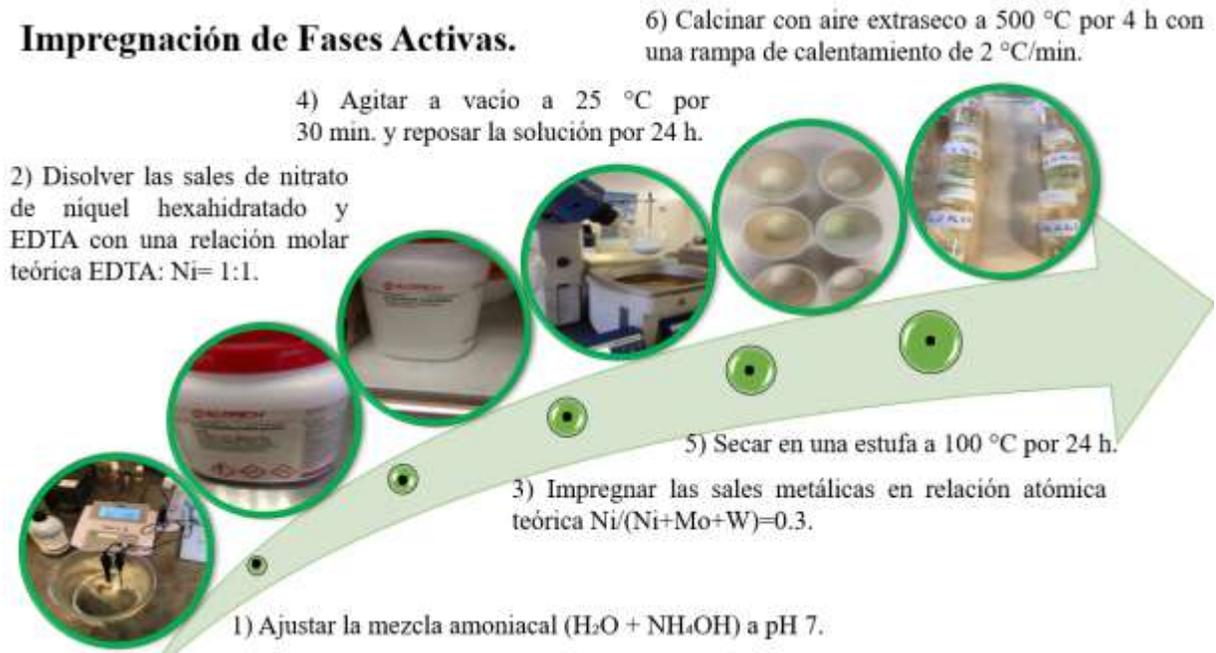


Figura 3.5 Esquema de la impregnación de fases NiMoW.

Las ecuaciones para realizar los cálculos de impregnación de las fases NiMoW empleando EDTA a pH neutro se presentan en el anexo A.

3.5 Técnicas de Caracterización

En esta sección se presentan los resultados de las técnicas de caracterización de Difracción de Rayos X a ángulo bajo y amplio, Fisisorción de Nitrógeno, Parámetro de Espesor de Pared, Análisis Termogravimétrico – Termogravimetría Derivativa, Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier, Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de Piridina Adsorbida, Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y Microscopia Electrónica de Transmisión realizados a los distintos soportes para determinar su estructura, propiedades texturales, grupos funcionales, acidez superficial, composición elemental y morfología.

3.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X (XRD) es una técnica de caracterización que permite conocer la estructura cristalina del material, la existencia de especies químicas presentes en el catalizador, y una estimación del tamaño promedio de cristales. Cada especie cristalina tiene los espacios constantes entre sus planos de reflexión, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificar de manera inequívoca un material con un cierto grado cristalino. Este análisis es capaz de proporcionar un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. En particular, la Difracción de Rayos X (XRD) de polvo es un método analítico que entrega información cualitativa sobre compuestos presentes en una muestra sólida. Además, la técnica de caracterización de XRD se utiliza en la identificación de formas alotrópicas y en el polimorfismo.

Los planos característicos del SBA-15 se encontraron mediante la técnica de caracterización por difracción de Rayos X utilizando un difractómetro de la marca Philips modelo X'pert Pro a 45 KV y 30 mA y en el rango angular 2θ en modo barrido. El análisis a ángulo bajo se hizo con el fin de conocer la influencia de la adición de circonio dentro de la matriz mesoporosa en un rango de $0.7^\circ < 2\theta < 5^\circ$ con un paso de 0.0064° y un tiempo de recuento por paso de 0.1 s. Por otro lado, el análisis de difracción de Rayos X a ángulo amplio se realizó para observar la presencia de los metales depositados en los soportes ZS en el rango $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, con un paso de 0.05° y un tiempo de recuento por paso de 100 s [47, 67, 68].

3.5.2 Fisisorción de Nitrógeno (BET)

La Fisisorción de Nitrógeno es ideal para caracterizar propiedades texturales (área específica, diámetro de poro, volumen de poro y distribución de diámetro de poro). Consiste en la acumulación de moléculas de Nitrógeno en la superficie del catalizador, colocando la muestra a una temperatura de 77 K, para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas de adsorbato. Se obtienen las isotermas de adsorción y desorción durante el experimento, y a partir de ellas se calcula el área específica, el diámetro y volumen de poro. La muestra debe ser sometida a un pretratamiento térmico de desgasificación a 300 °C previo al análisis utilizando

helio (He) y nitrógeno (N₂) esto con el fin de remover la humedad que pudiera interferir en los resultados, mientras que el óxido metálico se mantiene en su estado de más alta oxidación al exponer la superficie a oxígeno puro.

En particular, las propiedades texturales de los soportes se llevaron a cabo por Fisisorción de Nitrógeno mediante el uso del método Brunauer-Emmett-Teller (BET) para evaluar el área y volumen mesoporoso, mientras que el cálculo del área y volumen microporoso fue determinado a partir de la ecuación DeBoer utilizando el método gráfico V-t, mientras que el área externa es la diferencia entre el área específica y el área microporosa. Además, se utilizó el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para definir la distribución de diámetro de poro (ver anexo B).

Las propiedades de textura se determinaron mediante Fisisorción de Nitrógeno a -196 °C utilizando un equipo de adsorción física de nitrógeno de la marca Quantachrome, modelo Autosorb-iQ. Antes de las mediciones de la fisisorción de nitrógeno (N₂), las muestras se desorbieron utilizando vacío convencional ($P = 10^{-3}$ Torr) durante 6 h a 300 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y una relación N₂/He = 0.2. El área específica se calculó de acuerdo con la ecuación de BET, mientras que el volumen y el diámetro de los poros promedio se determinaron a partir de la isoterma de desorción utilizando el método BJH [69].

3.5.3 Parámetro de Espesor de Pared (δ)

El parámetro de espesor de pared es un factor relevante dentro de las propiedades texturales puesto que corrobora el desplazamiento en orden creciente de las reflexiones características de un material debido a la inserción de uno o más heteroátomos (ver anexo C).

3.5.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico permite identificar varias etapas de pérdida de peso (%) producidas por el incremento de temperatura durante el análisis térmico.

El análisis se realizó en un analizador de la marca TA Instruments modelo SDT Q600 con módulo DSC-TGA. Las muestras se analizaron en flujo de aire (10 ml/min) con una rampa de calentamiento de 10 ° C/min desde la temperatura ambiente (30 °C) a 600 °C.

3.5.5 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los soportes fueron analizados a través de la técnica de caracterización de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para conocer si la humedad fue desalojada de la estructura inorgánica durante las etapas de secado (acuoso) y calcinación (oxidación) de los materiales e identificar las especies adsorbidas de acuerdo con sus respectivos grupos funcionales.

La determinación de los grupos funcionales por espectroscopia infrarroja (transmitancia convencional) se usó con un espectrómetro de la marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100. Para esta técnica, los comprimidos se prepararon utilizando la relación (2: 100 mg) soporte: KBr bajo una fuerza <5 kgf/cm². Todos los espectros se realizaron en el rango de 4000-400 cm⁻¹, utilizando 16 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹ [70].

3.5.6 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de Piridina Adsorbida (FTIR-Pyr)

La técnica de caracterización de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de Piridina Adsorbida permite conocer la abundancia y fuerza de los sitios ácidos presentes en soportes. Esta técnica permitirá reconocer la distribución de sitios ácidos tipo Brönsted y Lewis.

Los tipos de sitios ácidos (Brönsted y/o Lewis) se determinaron mediante FTIR-Pyr utilizando un espectrómetro marca Nicolet modelo 170 SX con medición de Transformada de Fourier mediante adsorción de piridina. Para el análisis se utilizó una oblea con un peso de entre 0.02 g - 0.03 g y el rango de estudio fue utilizando un rango en el número de onda entre 1700 - 1400 cm⁻¹, región en la que se encuentran las vibraciones del anillo de piridina. La adsorción se

llevó a cabo en una celda de infrarrojos (IR) a temperatura ambiente. La piridina se desorbió al vacío, desde temperatura ambiente (TA) hasta 50, 100, 200, 300 y 400 °C [71].

3.5.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido se utilizó para determinar la morfología de los materiales ZS, determinar la distribución de tamaño de partícula, y finalmente, estimar el tamaño de partícula promedio (μm) por medio del software Image J.

La morfología, tamaño de partícula y composición (topografía característica) se obtuvieron mediante un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL modelo JSM-7600F con Detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) de Oxford Instruments. Para el análisis, se dispersó una pequeña cantidad de muestra en polvo en etanol anhidro seguido de un tratamiento con ultrasonidos durante 30 min. A continuación, se depositaron unas gotas de la solución preparada sobre una rejilla de cobre revestida con una película de carbón Lacey con malla 300 seguida de un proceso de secado a temperatura ambiente. El análisis SEM se llevó a cabo operando un voltaje de aceleración de 2 kilovoltios (kV) en modo de haz suave (GB-LOW) y 10,000 aumentos (10,000 x) [72].

3.5.8 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

La técnica de caracterización de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) se llevó a cabo para puntualizar la composición elemental de los soportes S, ZS06, ZS07 y ZS09 tomando en cuenta diferentes zonas de los materiales a fin de constatar una media que avale los resultados.

Los resultados del análisis EDS se obtuvieron de manera conjunta al análisis SEM empleando el mismo Microscopio Electrónico de Barrido JEOL modelo JSM-7600F con Detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) de Oxford Instruments [73].

3.5.9 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopia Electrónica de Transmisión se utilizó para determinar la morfología de los materiales ZS, determinar qué materiales mostraron efectos de sinterización y, por último, estimar la distribución de diámetro de poro de los soportes S, ZS06, ZS07 y ZS09.

Las imágenes TEM se obtuvieron a través de un Microscopio Electrónico de Transmisión de la marca JEOL modelo JEM-2010. El análisis se hizo utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV y ultra vacío ($P = 10^{-9}$ Torr) con incrementos hasta 200.000 x [74].

3.5.10 Absorción Atómica (AA)

La absorción atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente el contenido de Ni, Mo y W en los catalizadores. 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.

El equipo que se utilizó para el análisis fue un espectrofotómetro marca GBC Instruments modelo SavantAA AAS. Se tomó una muestra de los catalizadores, las muestras fueron digeridas con HCl hasta su disolución completa. Se realizó la curva de calibración del cobre con estándares de 5, 10 y 15 ppm y se prepararon los estándares correspondientes para el Ni, W y Mo para la determinación del porcentaje real de metales presentes en los catalizadores calcinados [17].

3.5.11 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

XPS es una técnica muy sensible y de utilidad que permite determinar una gran cantidad de información acerca de la naturaleza de superficie de un material, sin embargo, para este estudio se limita en conocer la composición elemental, configuración electrónica, estado de oxidación y tipo de enlace de los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y trimetálicos NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en la región de interés para cada especie.

Los estudios XPS se llevaron a cabo en un espectrómetro SPECS PHI 595 utilizando radiación Al K α (1486.6 eV). Las energías de unión se referenciaron al nivel C 1s de carbono contaminante a 285 eV [18, 75]. La deconvolución de los espectros XPS se llevó a cabo a partir de un fondo tipo Shirley utilizando los programas Multipak Spectrum ESCA y Origin Pro-2018.

3.5.12 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en la Región Ultravioleta-Visible (DRS)

Esta técnica permitirá conocer las especies de níquel, molibdeno y wolframio referentes a su número de onda característico para definir a qué coordinación metálica corresponden.

Los espectros UV-vis DRS se adquirieron en un equipo Perkin Elmer Lambda 35 usando un Spectralon SRS-99-010 (99% de reflectancia) como material de referencia. Los datos se muestran mediante la función Kubelka-Munk (F (R $_{\infty}$)):

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})/2R_{\infty}$$

En el que R $_{\infty}$ es la reflectancia a una profundidad infinita. Los espectros UV-vis DRS se obtuvieron a longitudes de onda que van desde 200 a 1100 nm con una resolución de 1 nm [75, 76].

3.5.13 Espectroscopia Raman

La técnica de caracterización de Espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Esta técnica permitirá conocer las familias de óxidos metálicos de las especies de níquel, molibdeno y tungsteno atribuidas a una coordinación metálica característica.

Los espectros Raman se obtuvieron en un espectrómetro BWTEK i-Raman Plus combinado con un microscopio (100, 50 y 20 x), una fuente de excitación láser de 532 nm y un detector HQE-CCD. Se obtuvo un promedio de 10-50 exploraciones para cada muestra. La intensidad del láser se limitó a 50 mW para evitar daños en las muestras. Los espectros se midieron en el rango de 1500 - 100 cm^{-1} con una resolución de 3 cm^{-1} [77-79].

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización realizadas a los distintos soportes y a sus respectivos catalizadores.

4.1 Caracterización de soportes

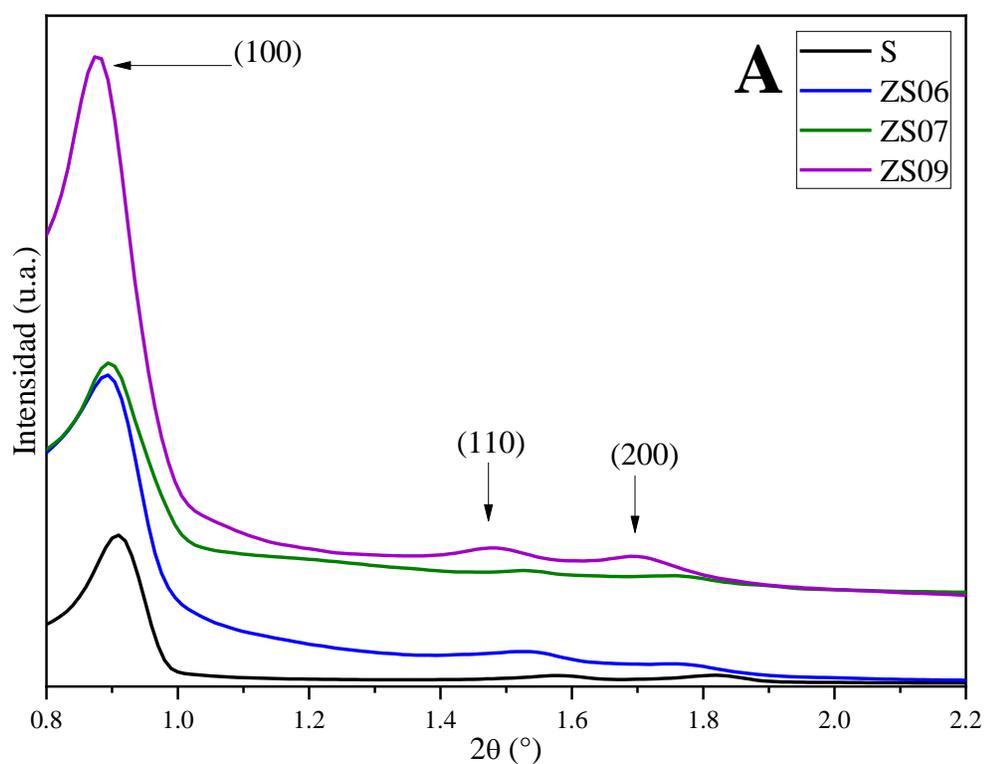
4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Las reflexiones características asociadas a la simetría hexagonal bidimensional ($p6mm$) del material S se determinaron por Difracción de Rayos X (XRD) a ángulo bajo $0.7^\circ < 2\theta < 5^\circ$, en escala 2θ . Por otra parte, la delimitación de las fases cristalinas atribuidas a la circonia incorporada dentro de la matriz mesoporosa amorfa se realizó mediante Difracción de Rayos X (XRD) a ángulo amplio $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, en escala 2θ .

En la Figura 4.1A se indican los resultados de XRD a ángulo bajo, donde se observan tres picos bien definidos asociados a las reflexiones características de la SBA-15. El primer pico (100) señala que se trata de mesoestructuras amorfas con arreglo hexagonal. El segundo pico (110) se asocia al ordenamiento de poros bidimensionales y finalmente, el tercer pico (200) indica la periodicidad del ordenamiento de los poros [1].

En la Figura 4.1B se ilustran los resultados de XRD a ángulo amplio, donde se presentan los planos (210) y (300) localizados a 57° y 65° , en escala 2θ , correspondientes a sílice mesoporosa amorfa [80] junto con el plano cristalino (100) situado a 43° , en escala 2θ , el cual, se puede deber a posibles trazas del copolímero de tribloque (Pluronic P-123), contaminación durante el análisis o el ambiente expuesto [81]. De igual manera, el difractograma mostró picos de difracción ligados a los planos cristalinos (112), (211) y (022) ubicados a 50° , 60° y 42° , en escala 2θ , relacionados con los planos cristalinos de la circonia (ZrO_2) con fase tetragonal y monoclinica, respectivamente [63].

En conclusión, los resultados de XRD a ángulo bajo de los materiales ZS permitieron conocer un desplazamiento de las reflexiones características del SBA-15 en orden decreciente a la escala 2θ proporcional al incremento de la relación molar teórica Zr/Si [82], esto por efecto de la inserción de circonio. Por último, los resultados de XRD a ángulo amplio confirmaron la pérdida de las fases tetragonal y monoclínica de la circonia para la relación molar teórica Zr/Si=0.09. Por otro lado, se detectaron durante el análisis lo que aparenta tratarse de trazas de Pluronic P-123 relacionadas relativo al incremento de la relación molar teórica Zr/Si.



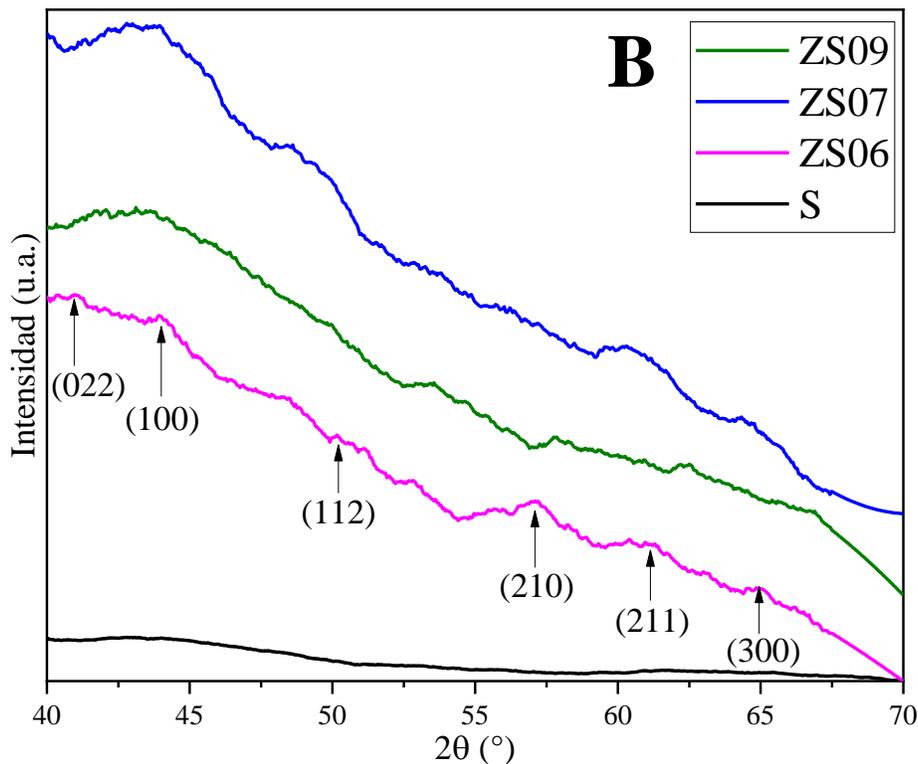
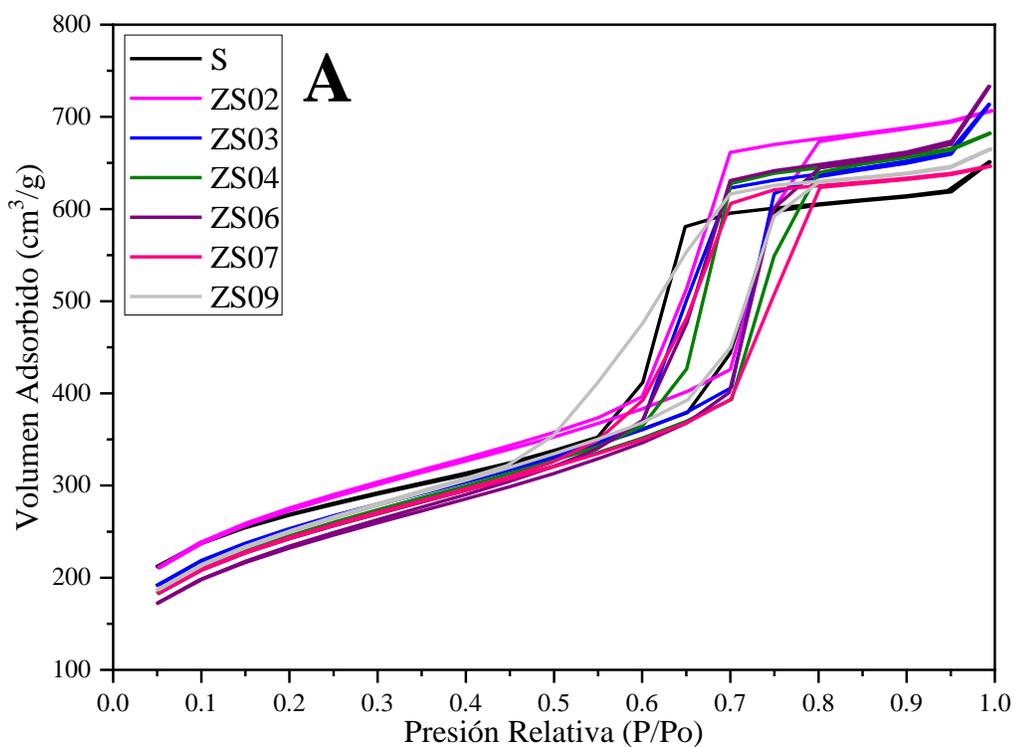


Figura 4.1. Difractograma de los soportes S, ZS06, ZS07 y ZS09 en ángulo bajo $0.7^\circ < 2\theta < 5^\circ$ (A) y amplio $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ (B).

4.1.2 Fisisorción de Nitrógeno (BET)

Los resultados de Fisisorción de Nitrógeno indicaron que las isothermas de adsorción son del tipo IV con un paso de condensación empinado que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de sílice y con una histéresis tipo H1 que representa que el soporte tiene poros de forma y tamaño uniforme con excepción del material ZS09, el cual presentó una histéresis tipo H3, que se relaciona con sólidos que presentan agregados de partículas en forma de placas paralelas, lo que da lugar a poros en forma de rendijas (ver Figura 4.2A), además que la distribución de diámetro de poro fue de carácter monomodal o bien de libre acceso (ver Figura 4.2B) asociado al método de inserción in situ [28, 83]. Por otra parte, se observa una disminución en la intensidad de la distribución de diámetro de poro a medida que aumenta la

relación molar (Zr/Si) como resultado de la aglomeración de especies de ZrO_2 en el cuello de los mesoporos. De este modo, el soporte ZS09 exhibe un fenómeno de desorción estimulada por percolación o cavitación, reflejando una distribución de diámetro de poro con tendencia de bimodal característico de materiales con histéresis tipo H3 [28, 83].



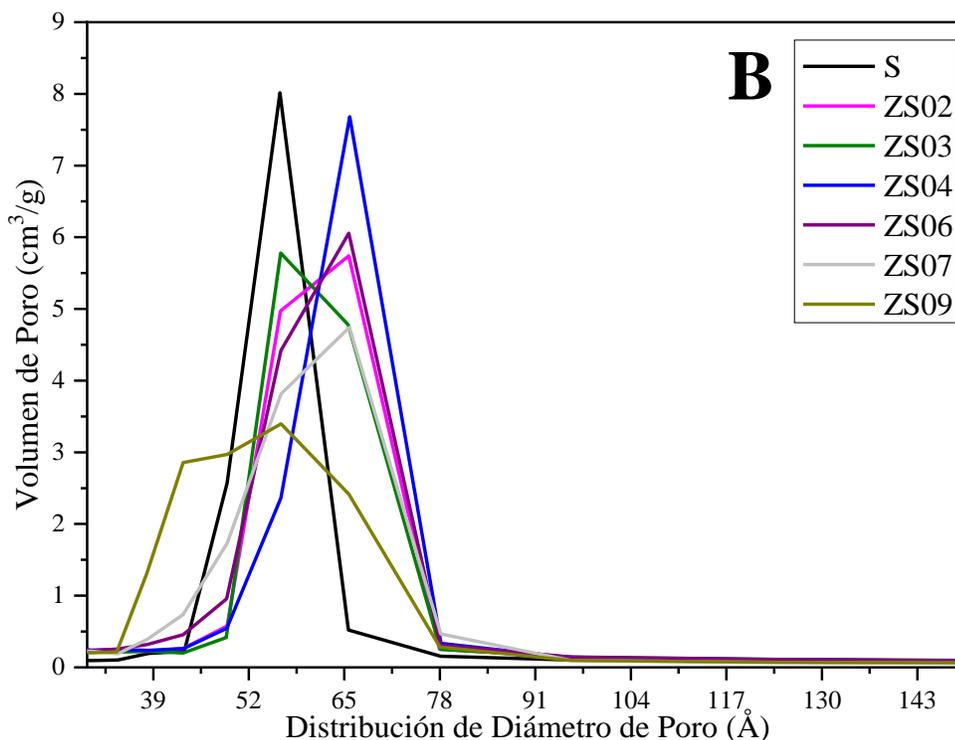


Figura 4.2. Isotermas de Adsorción – Desorción de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09 (A). Distribución de Diámetro de Poro (B).

En la Tabla 4.1 se presentan las propiedades texturales de los soportes S y ZS02 al ZS09, el soporte con área específica (A_s) significativa fue el SBA-15 con $925 \text{ m}^2/\text{g}$ y en cuanto a los soportes ZS mostraron una pérdida despreciable del 3.9 % al 4.3 % por efecto del método de síntesis y del aumento en la relación molar (Zr/Si) con excepción del soporte ZS02, el cual mostró un incremento no relevante en el área específica del 3.6 %. En cuanto al volumen de poro (V_p) y volumen microporoso (V_{Mi}) de los soportes ZS02, ZS04, ZS06 y ZS07 se observa una disminución en sus valores, también se hace notar que sufre un aumento en los valores del diámetro de poro promedio (D_{ps}) como consecuencia de la inserción de Zr en las paredes de los micro y mesoporos del SBA-15. Así también, en el caso de los soportes ZS03 y ZS09 no sufren cambio alguno en el diámetro de poro promedio (D_{ps}) relativo a que el circonio se encuentra

anclado dentro de los microporos como se contempla en la reducción del área microporosa (AMi).

En resumen, los materiales ZS hasta la relación molar teórica Zr/Si=0.07 son destacados para lo que se aporta a otros materiales ya que tienen ventajas tales como propiedades texturales significativas (área y volumen microporoso), distribución de diámetro de poro monomodal (sin problemas de difusión aparentes).

Tabla 4.1. Propiedades Texturales de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09.

Soporte	A_S (m ² /g)	A_{Me} (m ² /g)	A_{Mi} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)	V_{Me} (cm ³ /g)	V_{Mi} (cm ³ /g)	D_{PS} (Å)
S	925	720	205	1.01	0.91	0.10	56
ZS02	957	831	126	1.10	1.04	0.06	66
ZS03	889	796	93	1.11	1.07	0.04	56
ZS04	837	757	80	1.06	1.02	0.04	66
ZS06	826	787	39	1.14	1.13	0.01	66
ZS07	839	760	79	1.03	0.99	0.04	66
ZS09	885	831	54	1.03	1.01	0.02	56

A_{Me} : Área Mesoporosa (cm²/g), A_{Mi} : Área Microporosa (cm²/g), V_P : Volumen de Poro (cm³/g), V_{Me} : Volumen Mesoporoso (cm³/g), V_{Mi} : Volumen Microporoso (cm³/g), D_p : Diámetro de poro promedio (Å), A_e : Área Externa (Diferencia entre Área Mesoporosa y Microporosa, cm²/g).

4.1.3 Parámetro de Espesor de Pared (δ)

Los resultados del cálculo de este parámetro [84, 85] demostraron que el soporte S presentó un espesor de pared (δ) de 56 Å en comparación de los materiales ZS06 y ZS07 con valores de 48 Å y ZS09 (61 Å), equitativamente, por tanto, se sugiere la inserción de heteroátomos de Zr en la matriz mesoporosa amorfa (ver Tablas 4.2, 4.3).

El objetivo del cálculo del parámetro de pared permitió deducir el anclaje de la circonia depositada en el interior de los mesoporos de la SBA-15 (ver anexo C) por medio del incremento de la distancia interplanar de la reflexión $d(100)$ respecto a los resultados de XRD. Además, se demostró que el espesor de pared (δ) es proporcional al aumento de la relación molar teórica Zr/Si dentro de los mesoporos de la SBA-15 e inversamente proporcional a la disminución de las propiedades texturales conforme a los resultados de Fisisorción de Nitrógeno.

Tabla 4.2. Espesor de Pared de los soportes S, ZS06, ZS07 y ZS09 por el modelo de Ciesla.

Soporte	2θ (°)	$d_{(100)}$ (Å)	a_o (Å)	D_{PS} (Å)	δ (Å)
S	0.91	97.00	112.01	56	56.01
ZS06	0.89	99.18	114.52	66	48.52
ZS07	0.89	99.18	114.52	66	48.52
ZS09	0.87	101.46	117.16	56	61.16

Tabla 4.3. Espesor de Pared de los soportes S, ZS06, ZS07 y ZS09 por el modelo de Fenenolov.

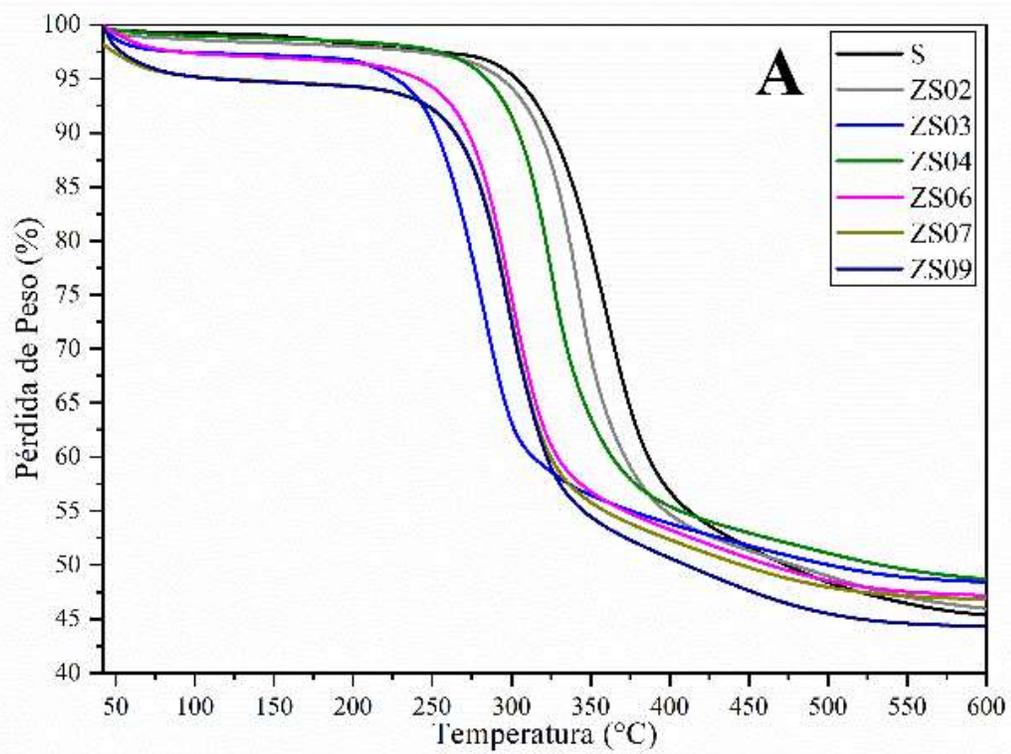
Soporte	a_o (Å)	d_{Me} (Å)	ϵ_{Me}	V_{Me} (cm ³ /g)	ρ (g/cm ³)	h_w (Å)
S	112.01	56	0.91	55.21	112.01	55.21
ZS06	114.52	66	1.13	48.76	114.52	48.76
ZS07	114.52	66	1.13	48.76	114.52	48.76
ZS09	117.16	56	1.01	60.38	117.16	60.38

4.1.4 Análisis Termogravimétrico – Termogravimetría Derivativa (TGA-DTG)

En la Figura 4.3 A se observan los resultados TGA de los materiales S y ZS en estado seco (sin calcinar). Se identificaron varias etapas de pérdida de peso (%) producidas por el incremento de temperatura durante el análisis térmico. Todos los materiales presentaron los mismos cambios de pendiente hasta 200 °C. Siendo el primer cambio de pendiente atribuido a

la etapa de pérdida de peso (<2.5%) en el intervalo de 30 – 50 °C relacionada con la evacuación de agua superficial de la mesoestructura amorfa [86]. Asimismo, se apreció una segunda etapa de pérdida de peso (<3.5%) correspondiente a la pendiente localizada entre 50 – 120 °C, la cual según está asociada al proceso endotérmico de agua fisisorbida [87]. Estos fueron confirmados por medio de su primera derivada (DTG) observándose picos simétricos y asimétricos (ver Figura 4.3 B). El primer pico asimétrico localizado en el intervalo de 120 – 200 °C se encuentra ligado a la pérdida de agua y solvente (1%) contenida en los mesoporos de la matriz SBA-15 [63], en seguida, se apreció otro pico asimétrico en el intervalo de 200 – 226 °C (<1%) relacionado con el comienzo de la descomposición de la plantilla polimérica (Pluronic P-123). También, se mostró un pico simétrico en orden creciente al peso derivativo (%/°C) para todos los soportes producto de la descomposición de la plantilla polimérica. A continuación, se aprecian las variaciones con respecto a la etapa de pérdida de peso del Pluronic P-123 entre 300 – 500 °C (<15%) aunado al proceso de deshidroxilación (proceso exotérmico) del grupo funcional silanol (Si-OH) en la matriz mesoporosa. El desplazamiento de las etapas de pérdida de peso por debajo de los 327 °C se debe a una interacción más débil entre el grupo funcional carbonilo (C=O) operando bajo atmósfera oxidativa (aire extraseco) [88]. Por el contrario, para el resto de las relaciones molares Zr/Si se exhibió una lenta descomposición del Pluronic P-123 hasta la temperatura de 422 °C a causa de que el grupo funcional carbonilo se encuentre suficientemente protonado con la superficie de sílice (SiO₂) [20]. Por último, se observaron cambios no significativos entre 550 – 600 °C lo que descarta la permanencia de restos de P-123 en la superficie de los soportes ZS. Este hecho supone una parcial contaminación de las muestras durante el análisis de XRD.

En definitiva, los resultados del análisis de TGA-DTG permiten inferir que los soportes S y ZS no presentaron trazas de P-123. Cabe destacar que, por la disponibilidad del equipo TGA, la velocidad térmica de oxidación de los materiales S y ZS se modificó de 2 °C/min hasta 10 °C/min provocando que conforme se incrementa la relación molar teórica Zr/Si, el surfactante se comienza a descomponer a menor temperatura que el soporte S, a excepción del material ZS03, que se puede aludir a cambios en su morfología por efecto de la rampa térmica de análisis.



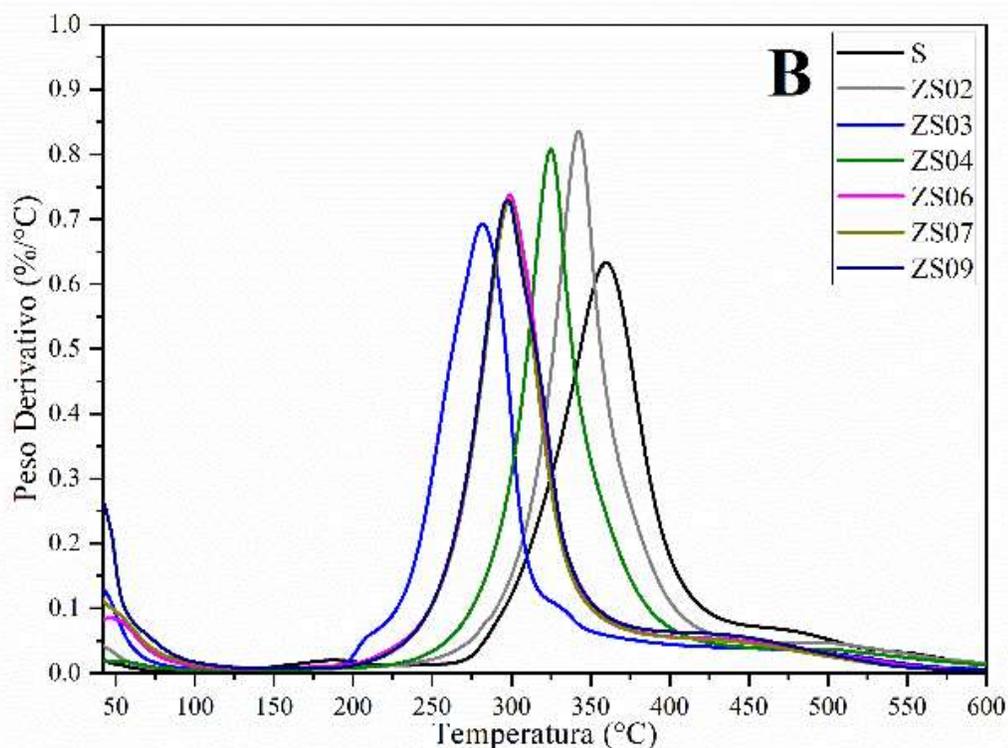


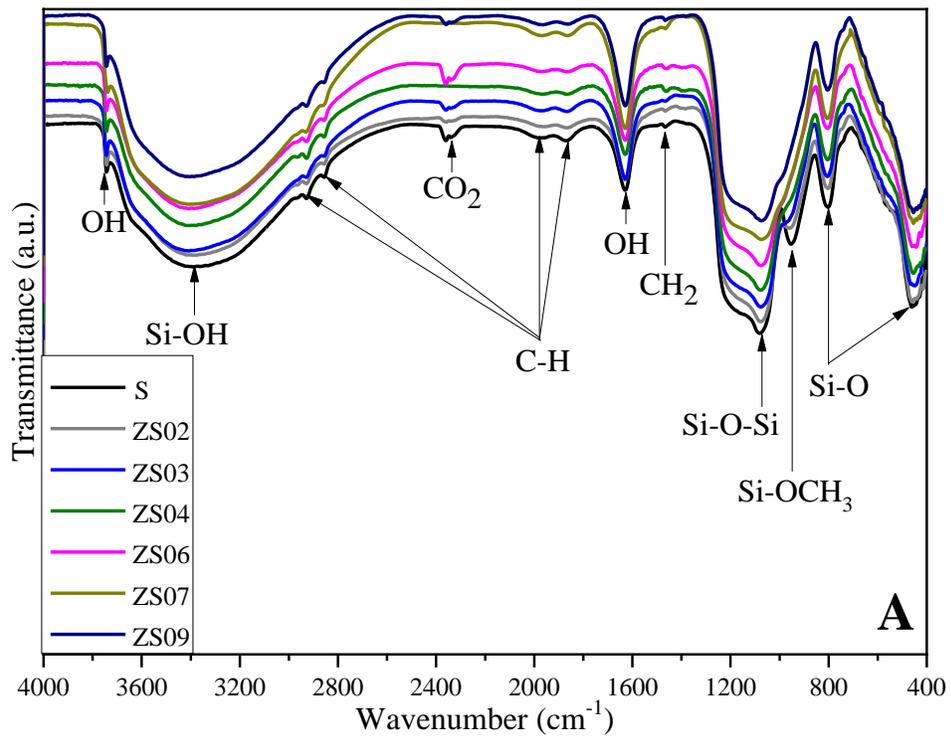
Figura 4.3. Termograma TGA (A) y DTG (B) de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09.

4.1.5 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 4.4 A exhibe el espectro FTIR de los soportes S y ZS02 al ZS09 después de la etapa de secado, donde se observaron dos bandas simétricas a 3742 y 1630 cm^{-1} correspondientes al grupo hidroxilo con enlace O-H, la primera banda de absorción se encuentra asociada al estiramiento por parte de la humedad presente en las muestras a causa de la temperatura de secado ($3500 - 3784\text{ cm}^{-1}$) mientras que la segunda banda de absorción se refiere a la flexión de agua fisisorbida ($1600 - 1630\text{ cm}^{-1}$). Por otra parte, se encontró una fuerte banda relacionada al estiramiento por parte del grupo silanol ($3230 - 3550\text{ cm}^{-1}$) con enlace Si-OH localizada a 3392 cm^{-1} debido a agua intermolecular [89], así como su flexión a 953 cm^{-1}

asociada al grupo polisiloxano ($900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) con enlace Si-O-CH₃, no obstante, la inserción de circonio provoca una disminución de esta banda conforme se incrementa la relación molar teórica Zr/Si, por tanto, este fenómeno puede ser atribuido a la reacción química entre un grupo hidroxilo (Si-OH) y un éster (Si-O-CH₃) [130]. Finalmente, se apreció una fuerte banda delimitada a 1082 cm^{-1} asociada al grupo siloxano ($1040 - 1130 \text{ cm}^{-1}$) con enlace Si-O-Si y otras dos bandas a 802 y 463 cm^{-1} correspondiendo a siloxano terminal ($750 - 850 \text{ cm}^{-1}$) y ($455 - 465 \text{ cm}^{-1}$) con enlace Si-O [90]. Asimismo, se ilustraron dos bandas débiles simétricas de la plantilla polimérica Pluronic P-123 ($2850 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ y $1650 - 2000 \text{ cm}^{-1}$) ubicadas a 2927 y 2856 cm^{-1} relacionadas al grupo alquilo con enlace C-H junto a dos sobretonos situados a 1978 y 1870 cm^{-1} . Además, se presentó una banda a 1460 cm^{-1} debido al grupo alquilo enlace CH₂ ($1440-1480 \text{ cm}^{-1}$). Por último, se ilustran dos bandas débiles asentadas a 2360 y 2341 cm^{-1} pertenecientes a anhídrido carbónico (CO₂) como contaminante del medio ambiente ($2300 - 2400 \text{ cm}^{-1}$) [91]. Por otro lado, se ilustran los espectros FTIR de los soportes S y ZS06 al ZS09 después de la etapa de calcinación, donde presentaron las bandas a 3392 y 1630 cm^{-1} vinculadas a los grupos silanol e hidroxilo ($3230 - 3550 \text{ cm}^{-1}$ y $1600 - 1630 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente. También, en los soportes S, ZS06 y ZS09 se encontró una banda negativa que se puede retribuir a un error instrumental del espectrofotómetro o a la prevalencia del grupo funcional carbonilo (C=O) entre $1700 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ derivado de trazas del copolímero de tribloque P-123. Finalmente, se indicaron las bandas características de la SBA-15 localizadas a 1082 , 953 , 802 y 463 cm^{-1} , Figura 4.4 B.

Por FTIR se comprobó que el soporte ZS07 en estado calcinado no presentó los grupos funcionales alquilo y carbonilo asociados a trazas del copolímero de tribloque Pluronic P-123 como se ilustraron en el análisis de TGA-DTG debido a la naturaleza del método de inserción y la relación molar teórica utilizada. Por otro lado, se confirmó que la adición de circonio disminuye la densidad de grupos polisiloxano [89, 90] proporcional al incremento de la relación molar teórica Zr/Si e incrementando la densidad de grupos silanol hasta la relación molar teórica Zr/Si=0.07, esto es de importancia ya que los grupos hidroxilos enlazados a especies metálicas superficiales incrementan la electronegatividad del metal, resultando en enlaces M-O fuertes, O-H débiles e incrementando la acidez Brönsted, por lo cual es deseable en HDT para remover impurezas de S y N y convertir aromáticos en compuestos nafténicos.



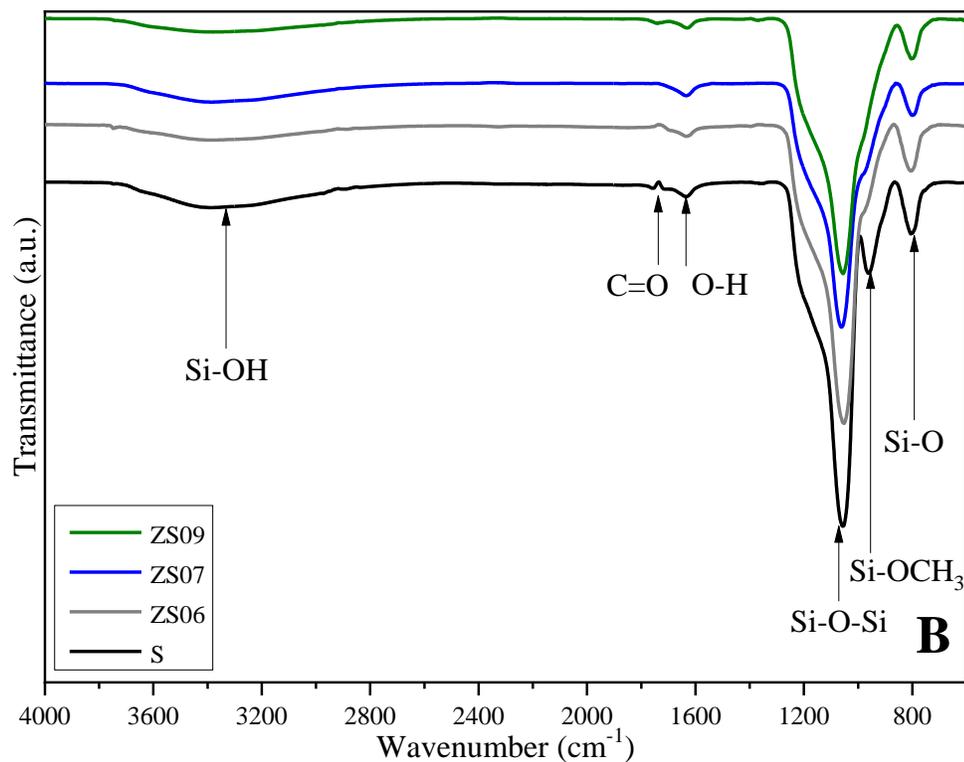


Figura 4.4. Espectros FTIR de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09 en estado seco (A) y de los soportes ZS06, ZS07 y ZS09 en estado calcinado (B).

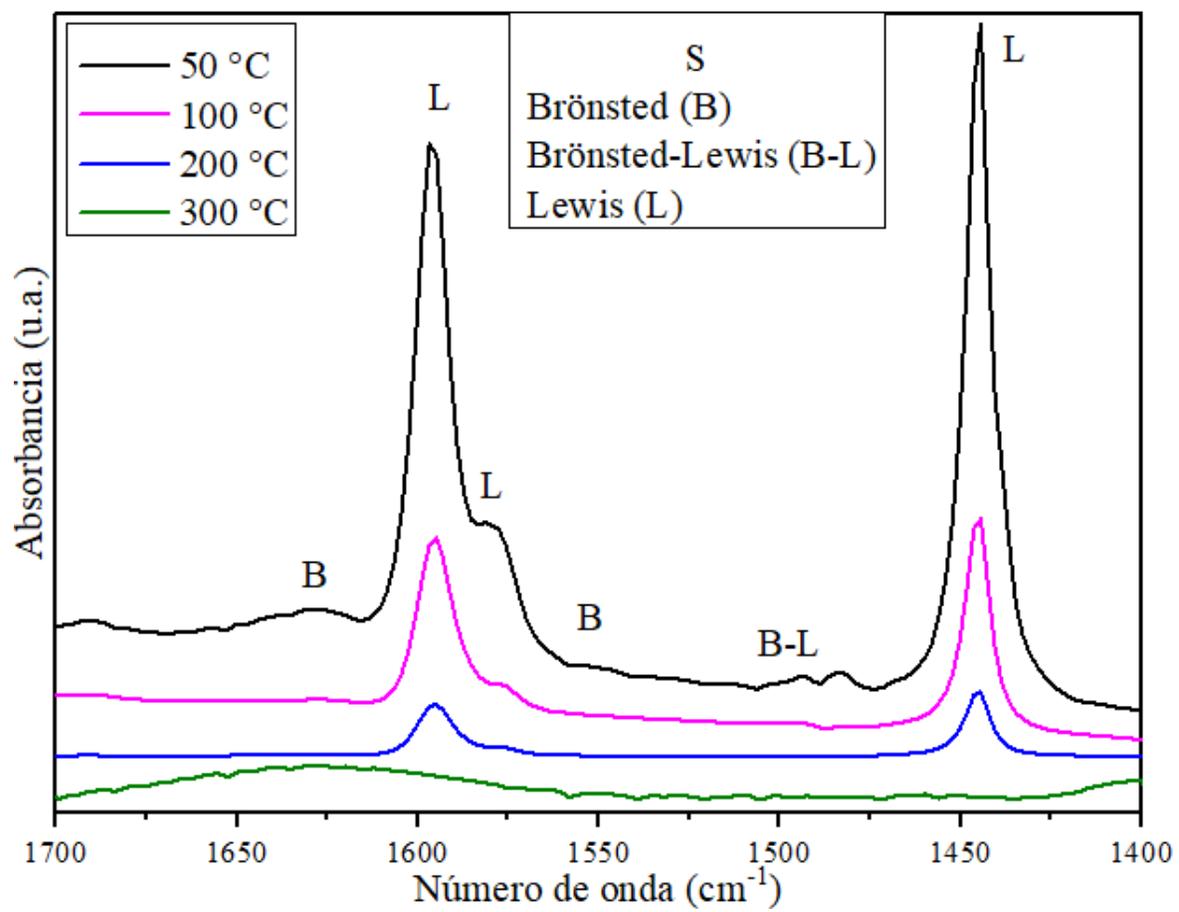
4.1.6 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de Piridina Adsorbida (FTIR-Pyr)

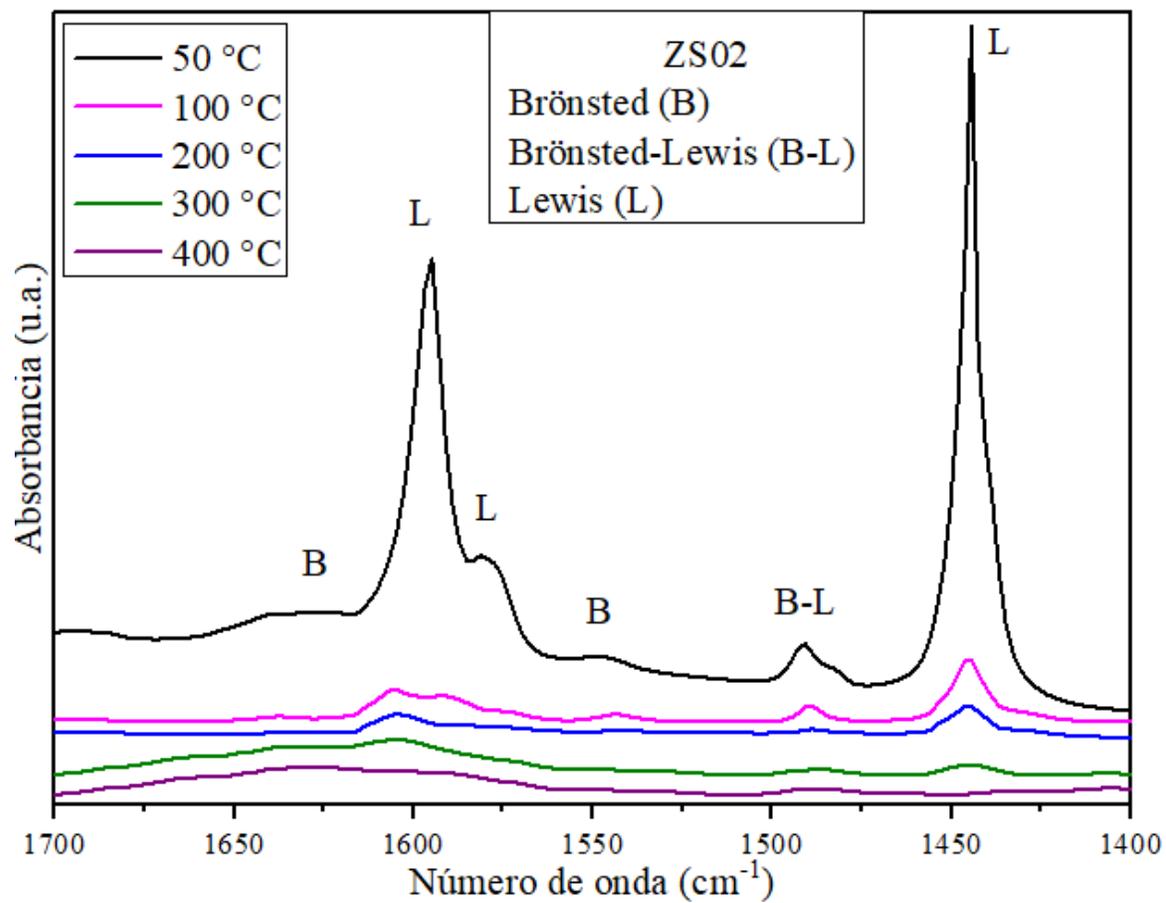
Los espectros FTIR de piridina adsorbida fueron analizados en la región asignada a las vibraciones del anillo aromático de la piridina, la cual es, en el rango de 1700 a 1400 cm^{-1} . El soporte S fue analizado desde temperatura ambiente hasta 300 $^{\circ}\text{C}$, por otro lado, los soportes ZS fueron analizados desde 50 $^{\circ}\text{C}$ hasta 400 $^{\circ}\text{C}$ empleando un intervalo entre 50 $^{\circ}\text{C}$ y 100 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

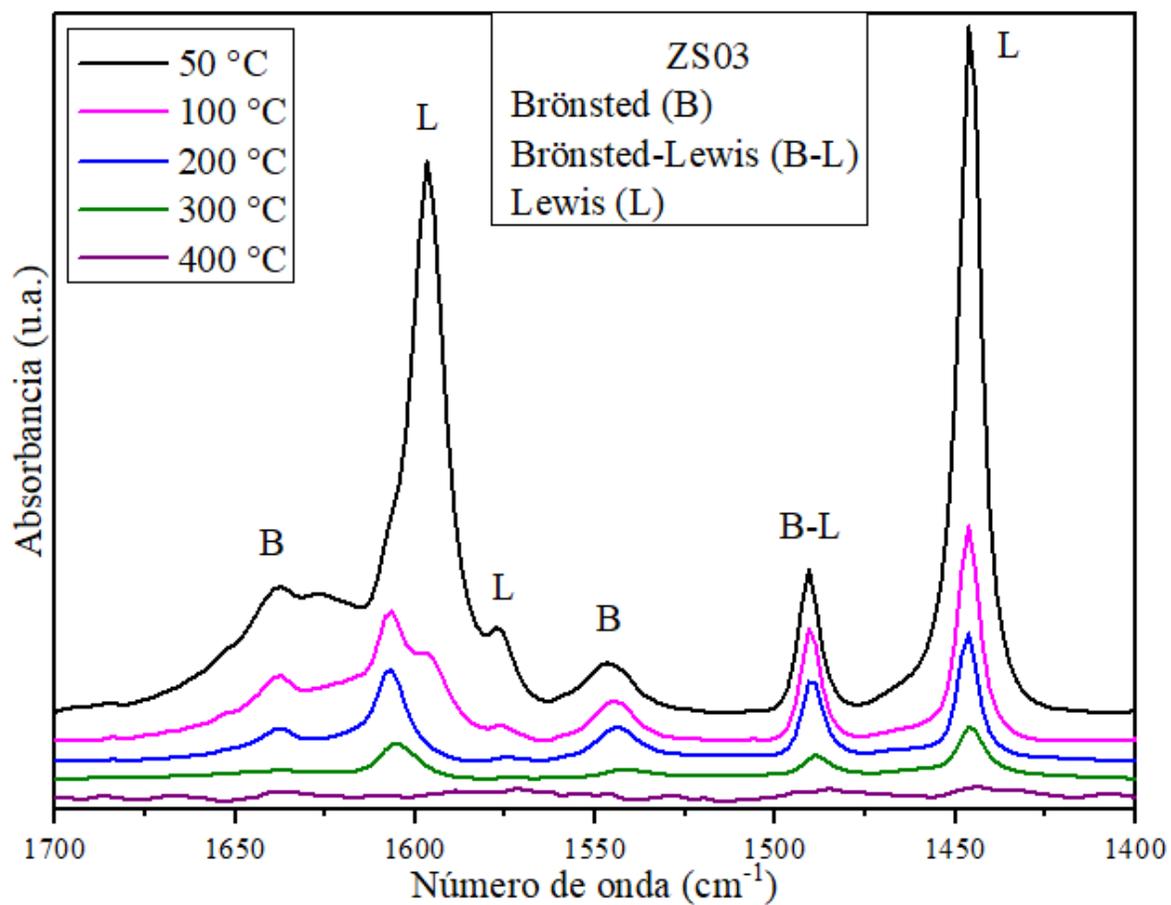
La Figura 4.5 exhibe los espectros FTIR-Pyr de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09, los cuales indican bandas de absorción fuertes a débiles conforme se incrementa

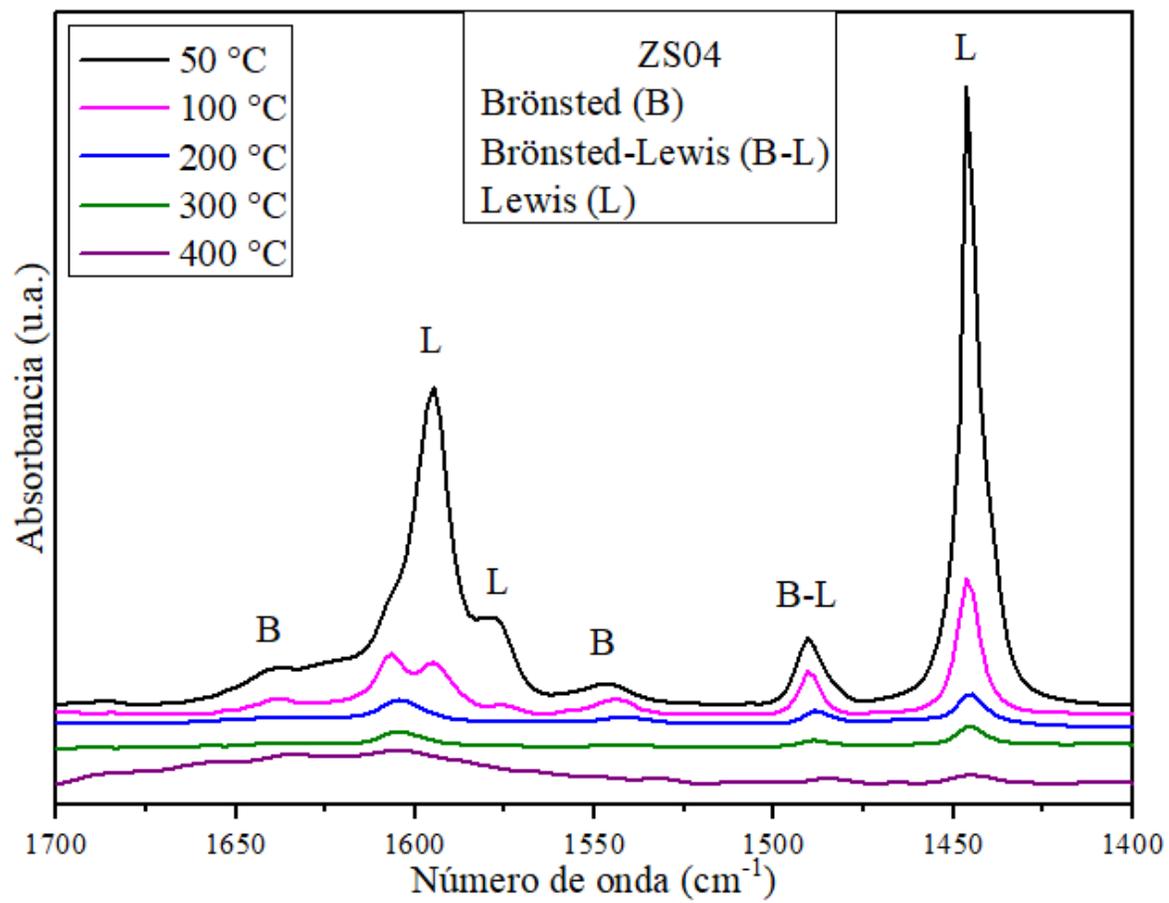
la temperatura de análisis, lográndose apreciar bandas localizadas en torno a 1628 cm^{-1} ($1640 - 1620\text{ cm}^{-1}$) y a 1580 cm^{-1} ($1580 - 1500\text{ cm}^{-1}$) asociadas al estiramiento del enlace O-H de los sitios ácidos tipo Brönsted-Lowry (B). También, se mostraron bandas de absorción variable a escasas situadas en 1483 cm^{-1} ($1490 - 1450\text{ cm}^{-1}$) relacionadas al estiramiento del enlace C-C debido a la combinación de sitios ácidos tipo Brönsted-Lewis (B-L) [92, 93]. Finalmente, se presentaron algunas bandas de absorción fuertes a moderadas ubicadas alrededor de 1444 cm^{-1} ($1503 - 1444\text{ cm}^{-1}$) y 1595 cm^{-1} ($1600 - 1580\text{ cm}^{-1}$) a atribuidas al estiramiento del enlace O-H de los sitios ácidos tipo Lewis (L) [15].

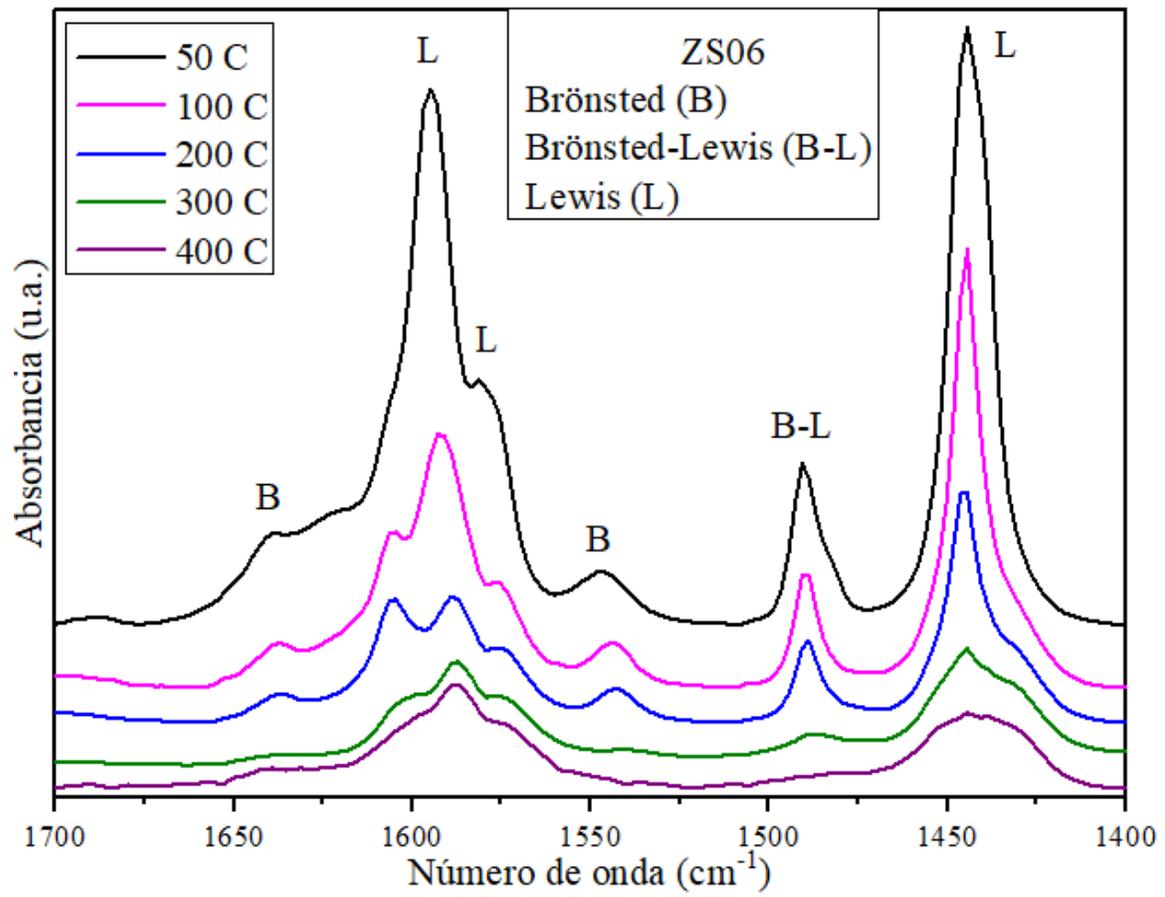
Por Espectroscopia de Infrarrojo de Piridina Adsorbida se mostraron con relevancia los resultados de la muestra correspondiente al soporte ZS06, los cuales exhibieron un carácter moderado notable en la acidez Lewis ($617\text{ }\mu\text{mol pyr/g}$) hasta $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ producto del comportamiento de los sitios ácidos tipo Brönsted superficiales. La acidez de tipo Brönsted es de relevancia puesto que ocasiona orbitales vacantes en la estructura molecular del circonio aumentando la acidez Lewis superficial e induciendo la formación de más sitios ácidos superficiales [94].

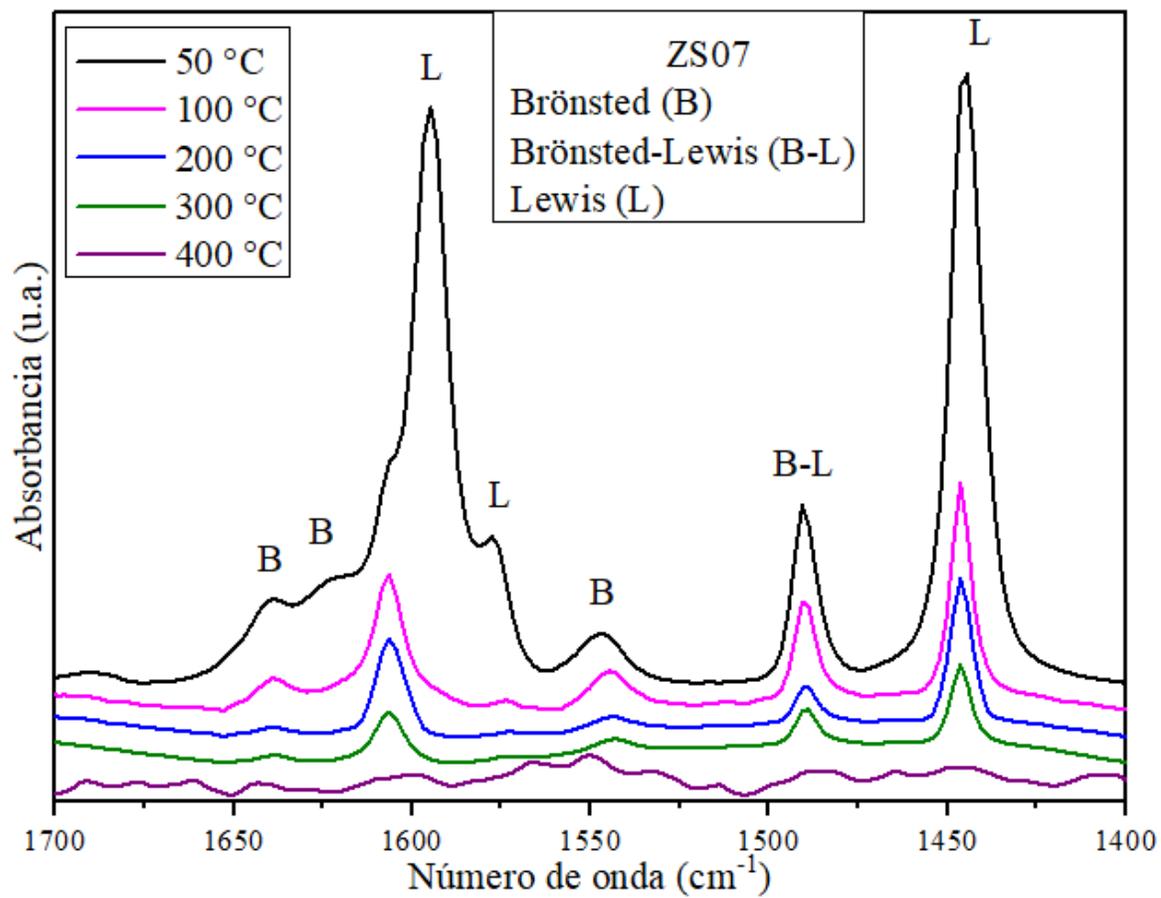


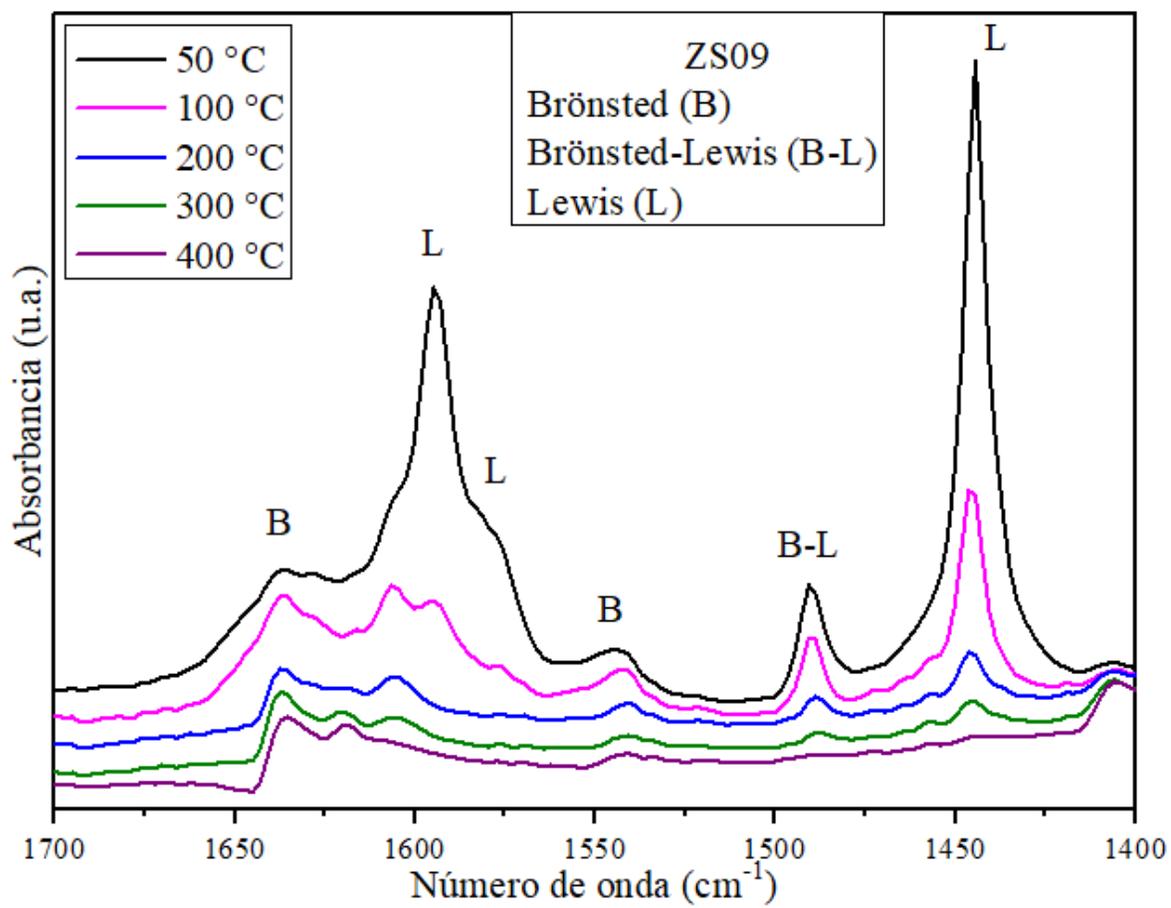


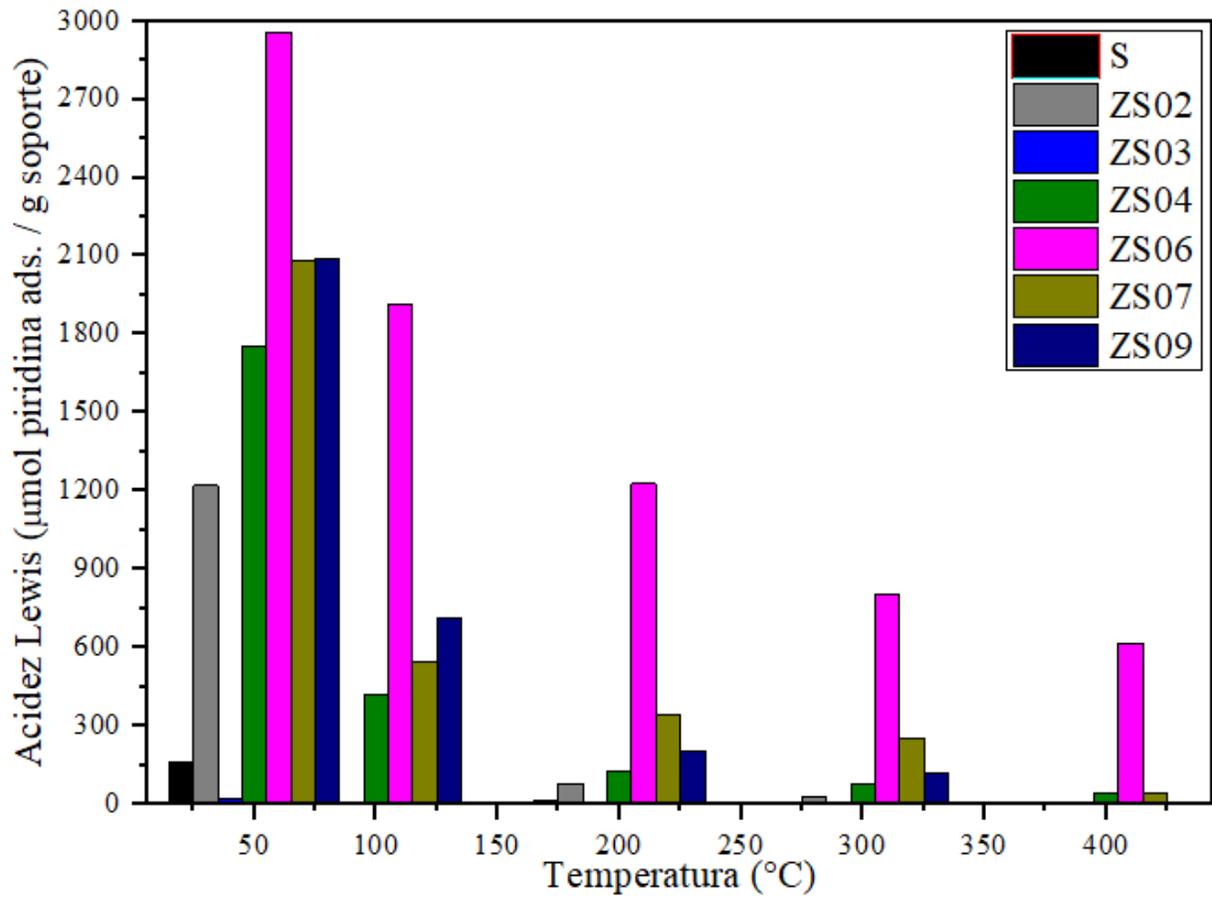


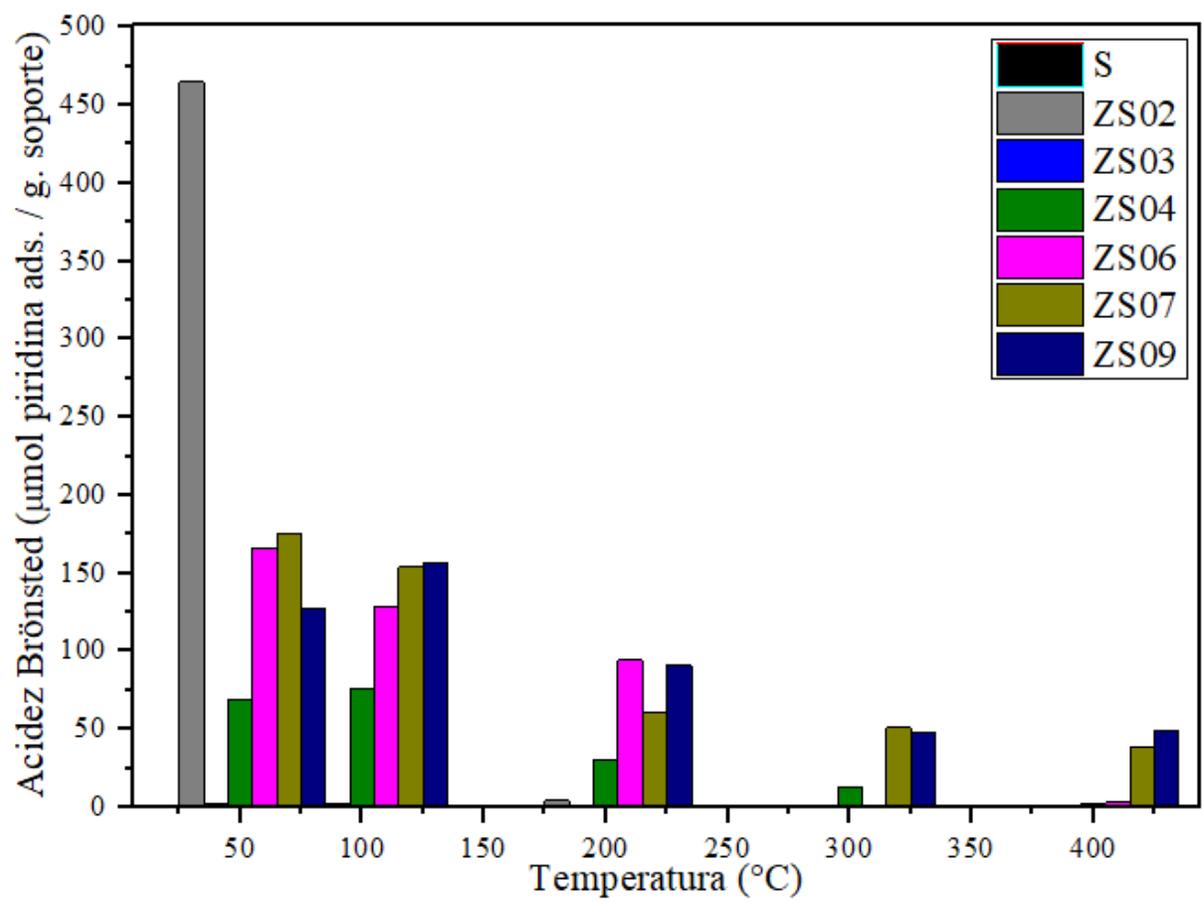












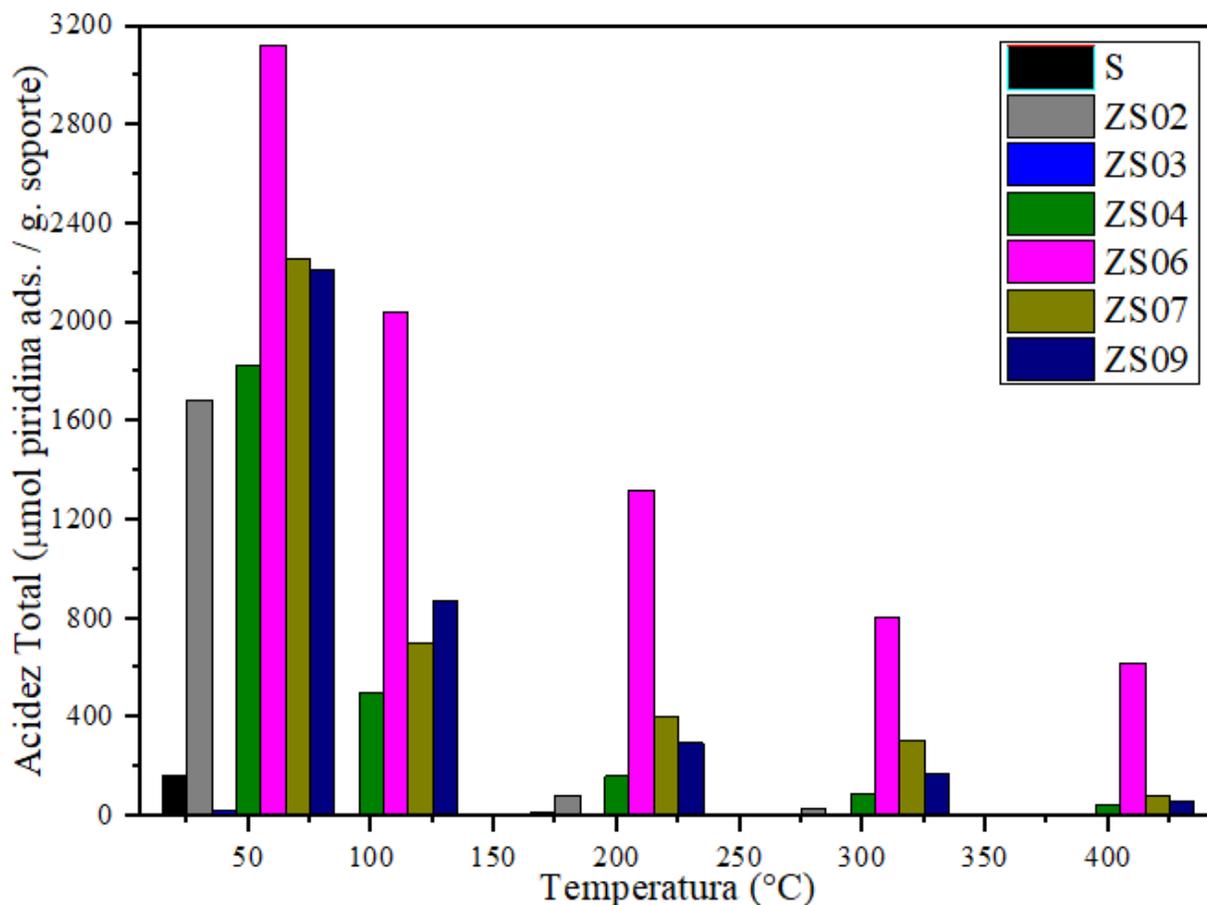
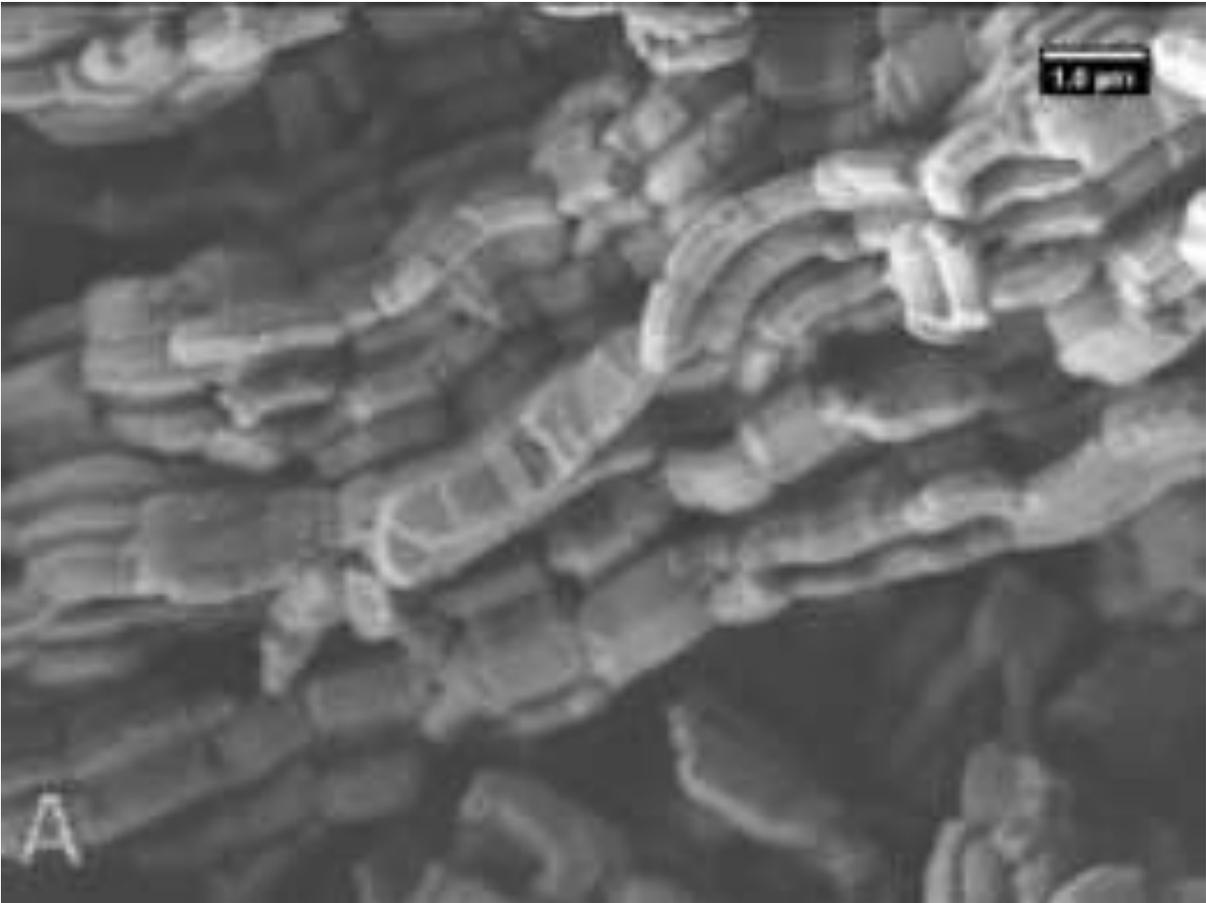


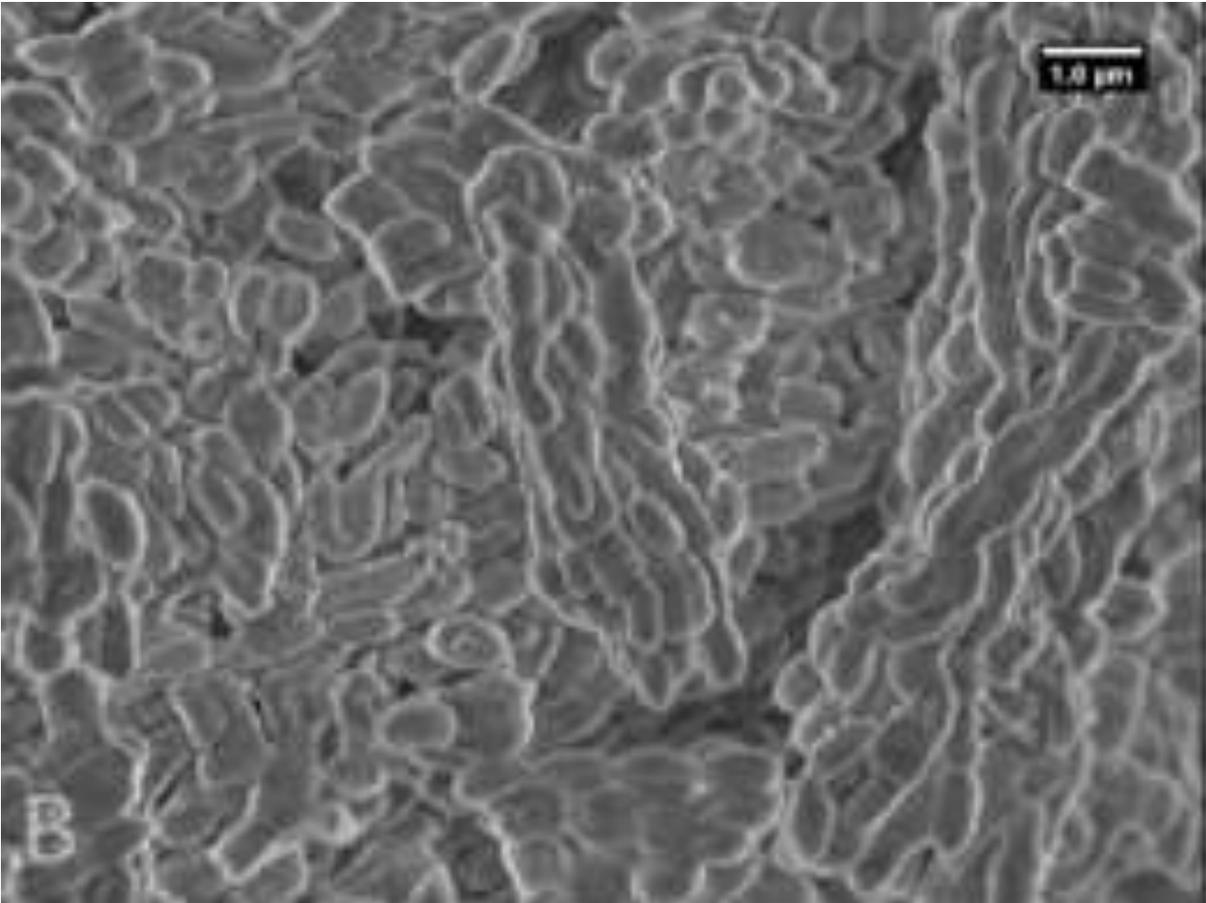
Fig. 4.5. Espectros FTIR-Pyr de los soportes S, ZS02, ZS03, ZS04, ZS06, ZS07 y ZS09.

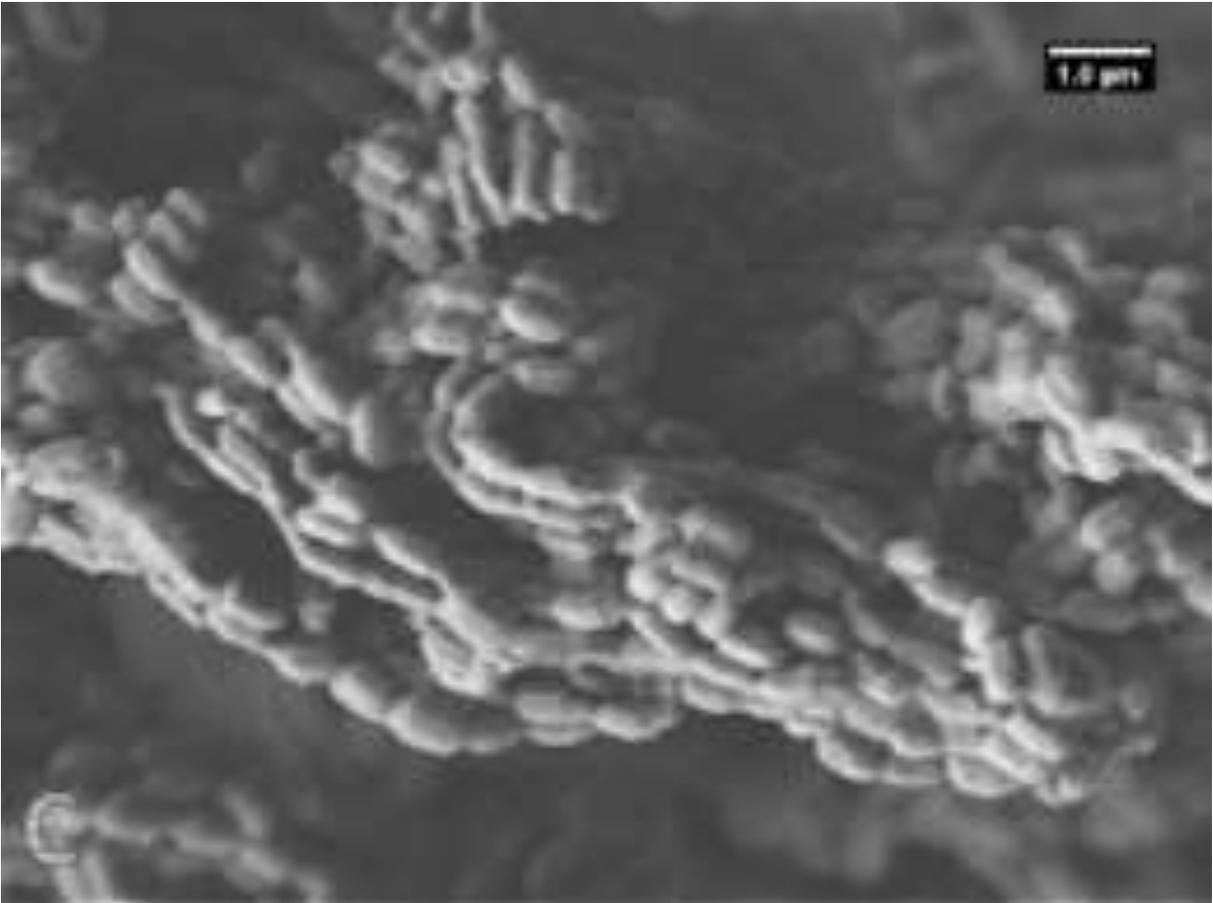
Histograma de Acidez tipo Lewis, Brönsted-Lowry y Acidez Total.

4.1.7 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 4.6 muestra la morfología de los soportes S, ZS06, ZS07 y ZS09. El soporte S presentó una morfología similar a las cadenas fibrosas [1, 28], mientras que su distribución se encuentra en el rango de 0.5 - 3.5 μm , teniendo un valor estimado del tamaño de partícula promedio de 1.12 μm . La relación molar $\text{Zr/Si}=0.06$ provocó una morfología fibrosa alargada como resultado de que la adición de Zr a la matriz SBA-15 tenía una distribución en el intervalo de 0.5 a 1.5 μm y un tamaño medio de partícula de 0.74 μm . A medida que aumenta la relación molar teórica de Zr/Si , hay una alteración en la morfología ventricular a globular, disminuyendo así el tamaño medio de partícula de 0.72 a 0.767 μm para los soportes ZS07 y ZS09, respectivamente.







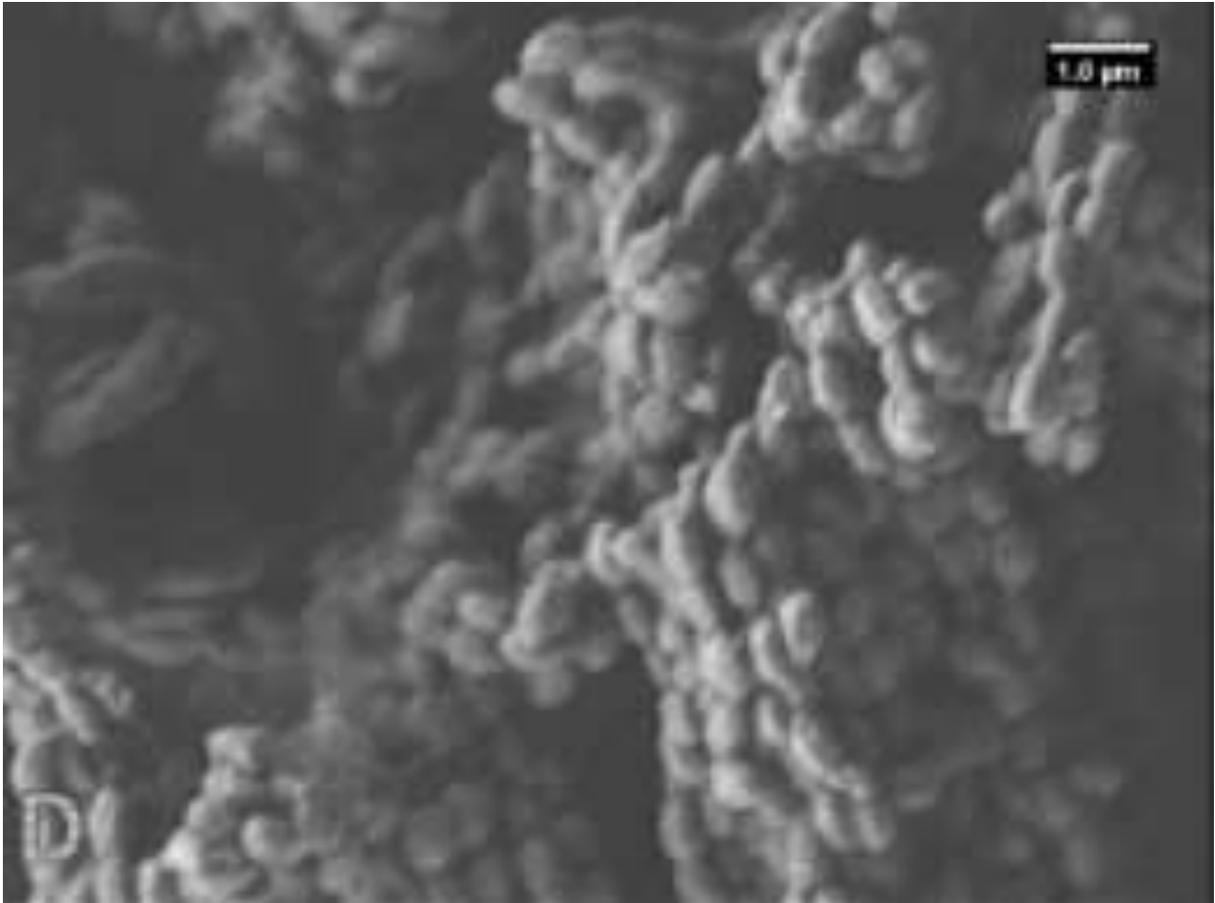


Figura 4.6. Imágenes SEM de los soportes S (A), ZS06 (B), ZS07 (C) y ZS09 (D) con una resolución de 1 μm .

4.1.8 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

En resumen, por medio del análisis de EDS se corroboraron las especies elementales de Silicio (Si), Circonio (Zr) y Oxígeno (O) de modo que son características de los soportes S y ZS (ver Tablas 4.4 - 4.7). Además, el soporte ZS06 mostró homogeneidad en varias áreas de la muestra (ver Tabla 4.8).

Tabla 4.4 Análisis EDS del soporte S.

S				
Elemento	% P. T.	% At. T.	% P. R.	% At. R.
Corrida				
Si	33.96	22.66	36.30	24.51
O	66.04	77.34	63.70	75.49
Total	100	100	100	100
Corrida				
Si	33.96	22.66	36.84	24.94
O	66.04	77.34	63.16	75.06
Total	100	100	100	100
Corrida				
Si	33.96	22.66	36.30	24.51
O	66.04	77.34	63.70	75.49
Total	100	100	100	100

Tabla 4.5 Análisis EDS del soporte ZS06.

ZS06				
Elemento	% P. T.	% At. T.	% P. R.	% At. R.
Análisis EDS				
Si	33.96	24.48	30.84	21.38
O	58.32	73.80	63.60	77.43
Zr	7.72	1.72	5.57	1.19
Total	100	100	100	100
Análisis EDS				
Si	33.96	24.48	30.34	20.84
O	58.32	73.80	64.76	78.12
Zr	7.72	1.72	4.90	1.04
Total	100	100	100	100
Análisis EDS				
Si	33.96	24.48	34.41	24.39
O	58.32	73.80	59.76	74.34
Zr	7.72	1.72	5.83	1.27
Total	100	100	100	100

Tabla 4.6. Análisis EDS del soporte ZS07.

ZS07				
Elemento	% P. T.	% At. T.	% P. R.	% At. R.
Análisis EDS				
Si	33.96	24.48	30.84	21.38
O	58.32	73.80	63.60	77.43
Zr	7.72	1.72	5.57	1.19
Total	100	100	100	100
Análisis EDS				
Si	33.96	24.48	30.34	20.84
O	58.32	73.80	64.76	78.12
Zr	7.72	1.72	4.90	1.04
Total	100	100	100	100
Análisis EDS				
Si	33.96	24.48	34.41	24.39
O	58.32	73.80	59.76	74.34
Zr	7.72	1.72	5.83	1.27
Total	100	100	100	100

Tabla 4.7. Análisis EDS del soporte ZS09.

ZS09				
Elemento	% P. T.	% At. T.	% P. R.	% At. R.
Análisis EDS				
Si	33.96	24.36	28.86	19.84
O	56.12	73.44	65.38	78.94
Zr	9.92	2.2	5.76	1.22
Total	100	100	100	100
Análisis EDS				
Si	33.96	24.36	28.84	19.84
O	56.12	73.44	65.37	78.94
Zr	9.92	2.2	5.79	1.23
Total	100	100	100	100
Análisis EDS				
Si	33.96	24.36	30.53	21.27
O	56.12	73.44	63.30	77.41
Zr	9.92	2.2	6.17	1.32
Total	100	100	100	100

$$\text{Rel. Mol. Zr/Si} = \left[\frac{\left(\frac{\bar{X}_{\text{Zr}}}{M_{\text{Zr}}} \right)}{\left(\frac{\bar{Y}_{\text{Si}}}{M_{\text{Si}}} \right)} \right] \text{ Ec. 4.1}$$

$$\bar{X}_{\text{Zr}} = \left[\frac{X_1 + X_2 + X_3}{n_x} \right] \text{ Ec. 4.2}$$

$$\bar{Y}_{\text{Si}} = \left[\frac{Y_1 + Y_2 + Y_3}{n_y} \right] \text{ Ec. 4.3}$$

Dónde:

- \bar{X}_{Zr} = Media de las fracciones máxicas del Circonio.
- \bar{Y}_{Si} = Media de las fracciones máxicas del Silicio.
- M_{Zr} = Masa molecular del Circonio (g/mol).
- M_{Si} = Masa molecular del Silicio (g/mol).

Relación Molar Zr/Si=0.06:

$$\text{Rel. Mol. ZS06} = \left[\frac{\left(\frac{0.0543}{91.224 \text{ g/mol}} \right)}{\left(\frac{0.3186}{28.085 \text{ g/mol}} \right)} \right] = 0.05$$

$$\bar{X}_{\text{Zr}} = \left[\frac{5.57 + 4.9 + 5.83}{3} \right] = 5.4333 = 0.0543$$

$$\bar{Y}_{\text{Si}} = \left[\frac{30.84 + 30.34 + 34.41}{3} \right] = 31.8633 = 0.3186$$

Relación Molar Zr/Si=0.07:

$$\text{Rel. Mol. ZS07} = \left[\frac{\left(\frac{0.0543}{91.224 \text{ g/mol}} \right)}{\left(\frac{0.3186}{28.085 \text{ g/mol}} \right)} \right] = 0.05$$

$$\bar{X}_{\text{Zr}} = \left[\frac{5.57 + 4.9 + 5.83}{3} \right] = 5.4333 = 0.0543$$

$$\bar{Y}_{\text{Si}} = \left[\frac{30.84 + 30.34 + 34.41}{3} \right] = 31.8633 = 0.3186$$

Relación Molar Zr/Si=0.09:

$$\text{Rel. Mol. ZS09} = \left[\frac{\left(\frac{0.0590}{91.224 \text{ g/mol}} \right)}{\left(\frac{0.2941}{28.085 \text{ g/mol}} \right)} \right] = 0.06$$

$$\bar{X}_{\text{Zr}} = \left[\frac{5.76 + 5.79 + 6.17}{3} \right] = 5.9066 = 0.0590$$

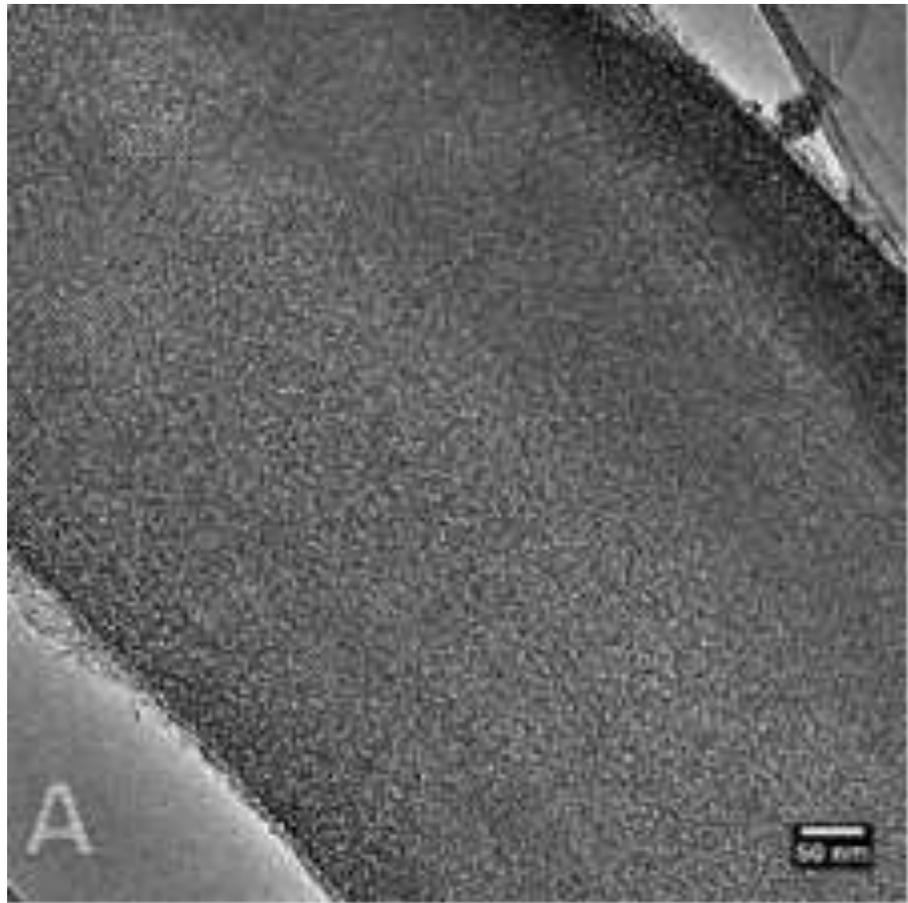
$$\bar{Y}_{\text{Si}} = \left[\frac{28.86 + 28.84 + 30.53}{3} \right] = 29.41 = 0.2941$$

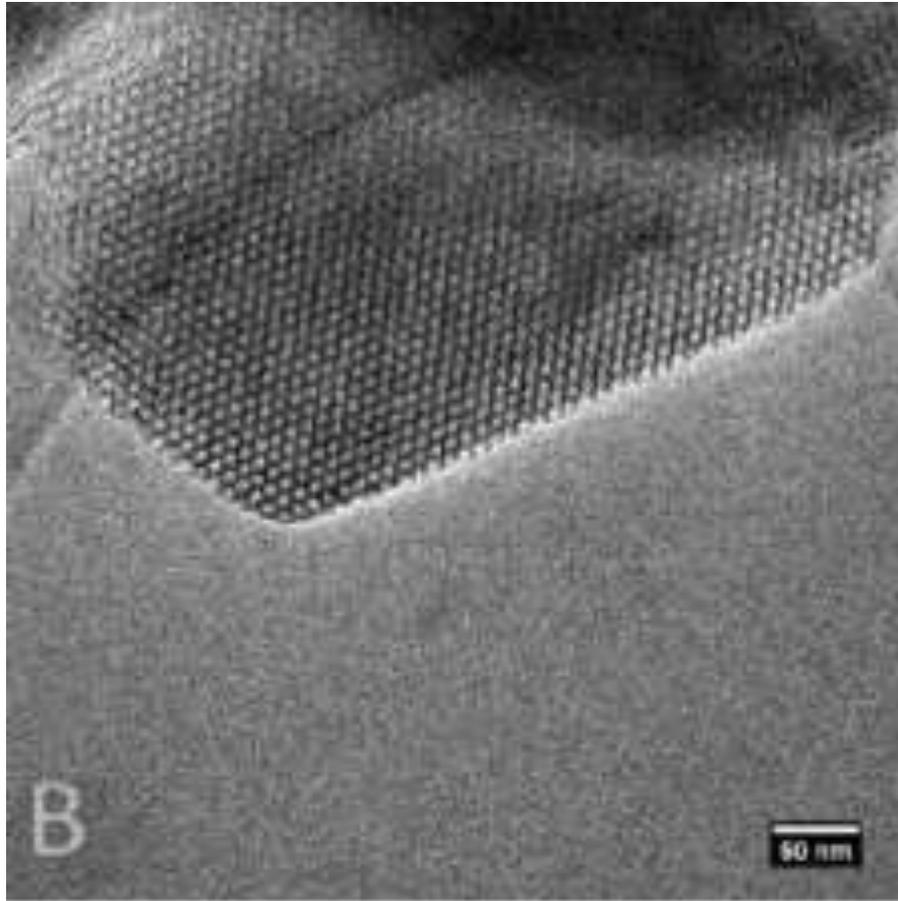
Tabla 4.8 Relación molar Zr/Si.

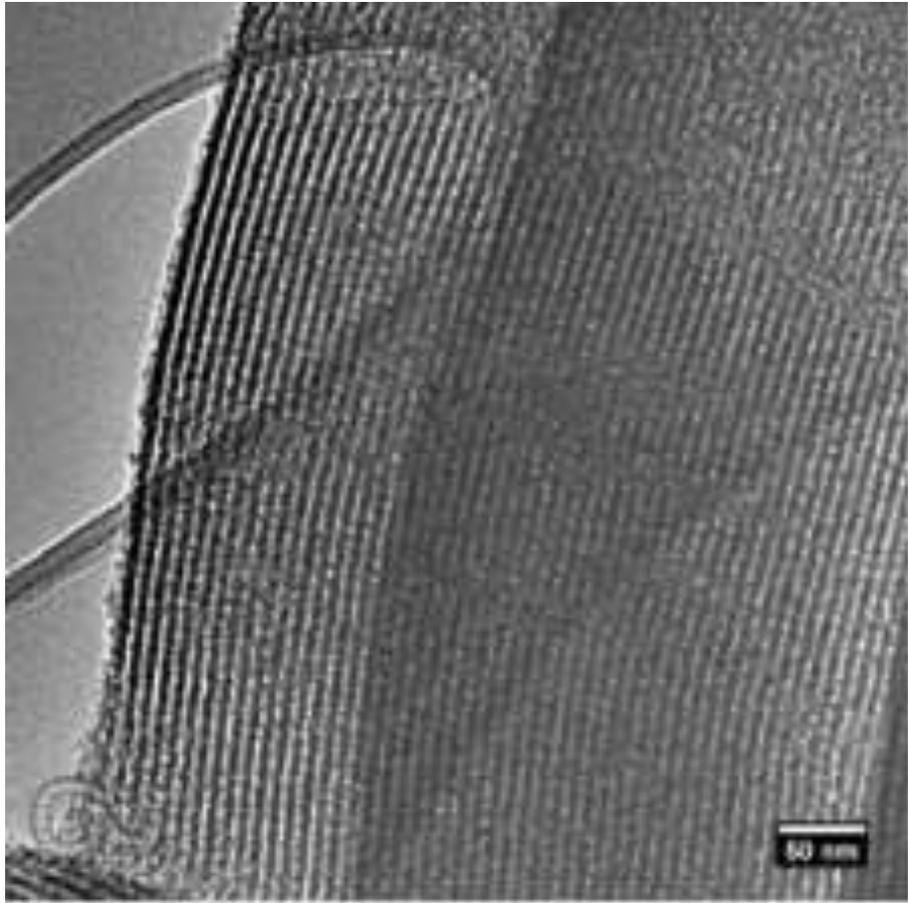
Soporte	Relación Molar	
	Teórico	Real
ZS06	0.06	0.05
ZS07	0.07	0.05
ZS09	0.09	0.06

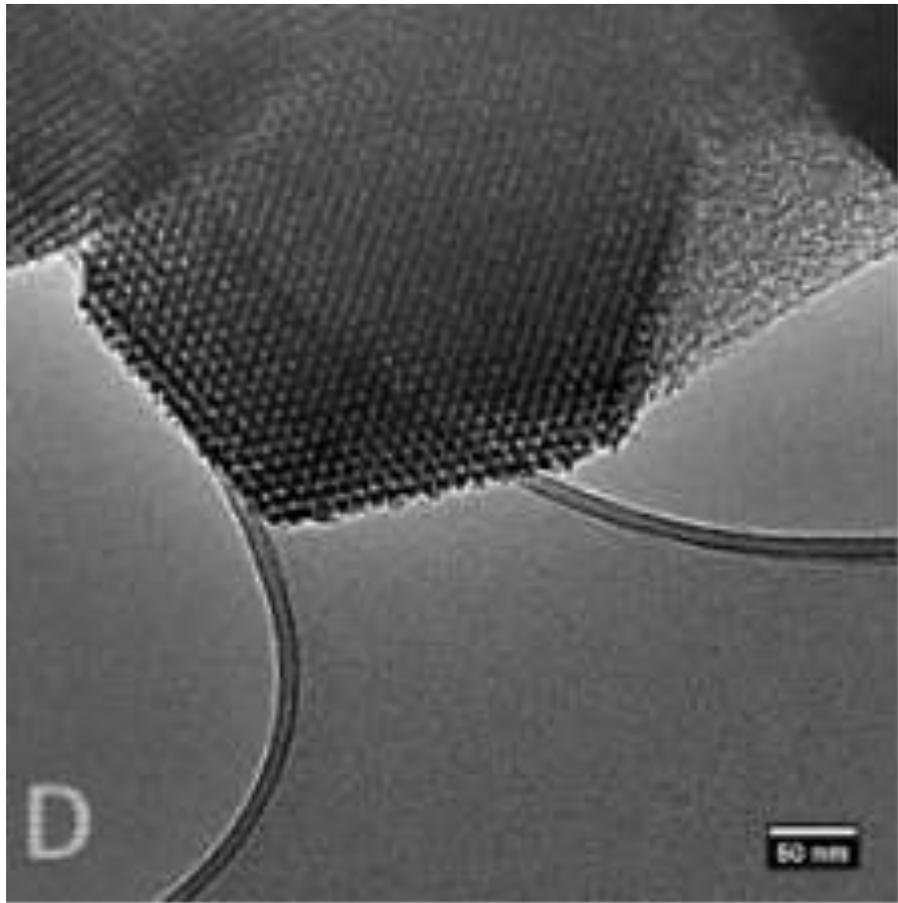
4.1.9 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

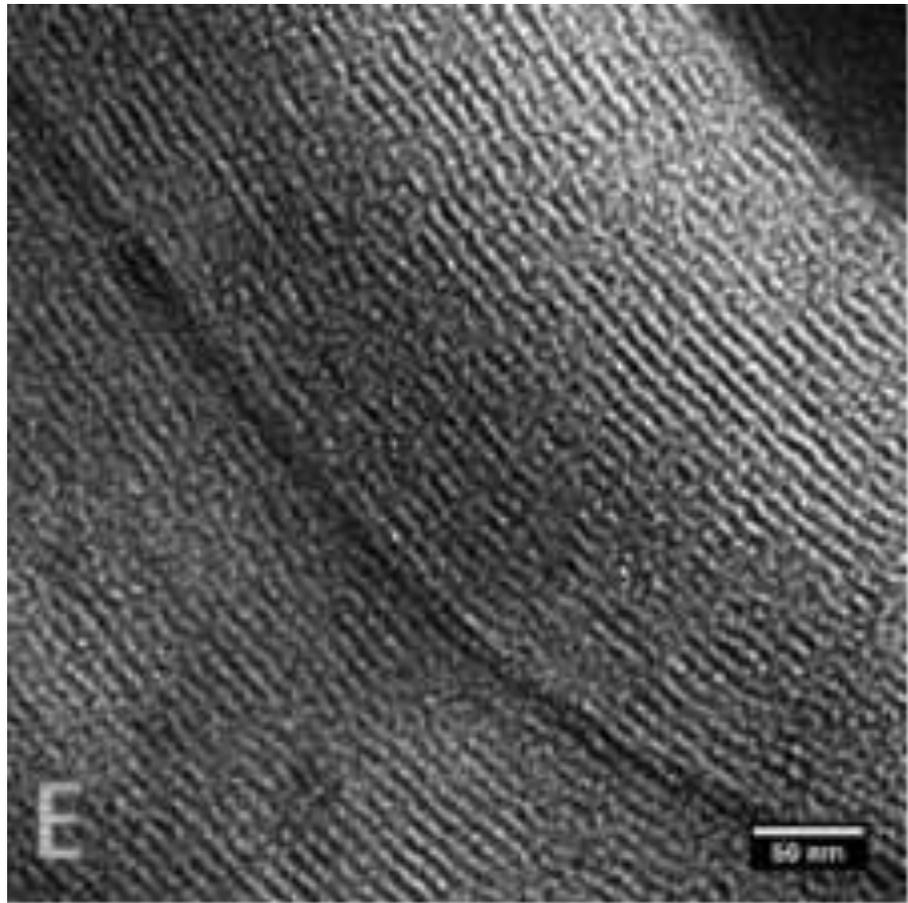
Las imágenes TEM de los soportes S, ZS06, ZS07 y ZS09 se muestran en la Figura 4.7. Mediante el programa ImageJ se corroboró que los resultados de la distribución de diámetro de poro y diámetro de poro promedio por parte del análisis de Fisisorción de Nitrógeno son similares, donde, el soporte S tenía la misma distribución de diámetro de poro de 5.6 nm (56 Å). No obstante, la inserción de circonio por el método in situ produce una distribución heterogénea del diámetro de poro entre 6.53 y 6.73 nm debido a la reordenación del Zr dentro de los mesoporos de la matriz mesoporosa amorfa. Sin embargo, el material ZS09 mostró efectos de pérdida de porosidad atribuido a la obstrucción en los canales mesoporosos del SBA-15 dando como resultado un diámetro de poro promedio de 5.5 nm (55 Å).

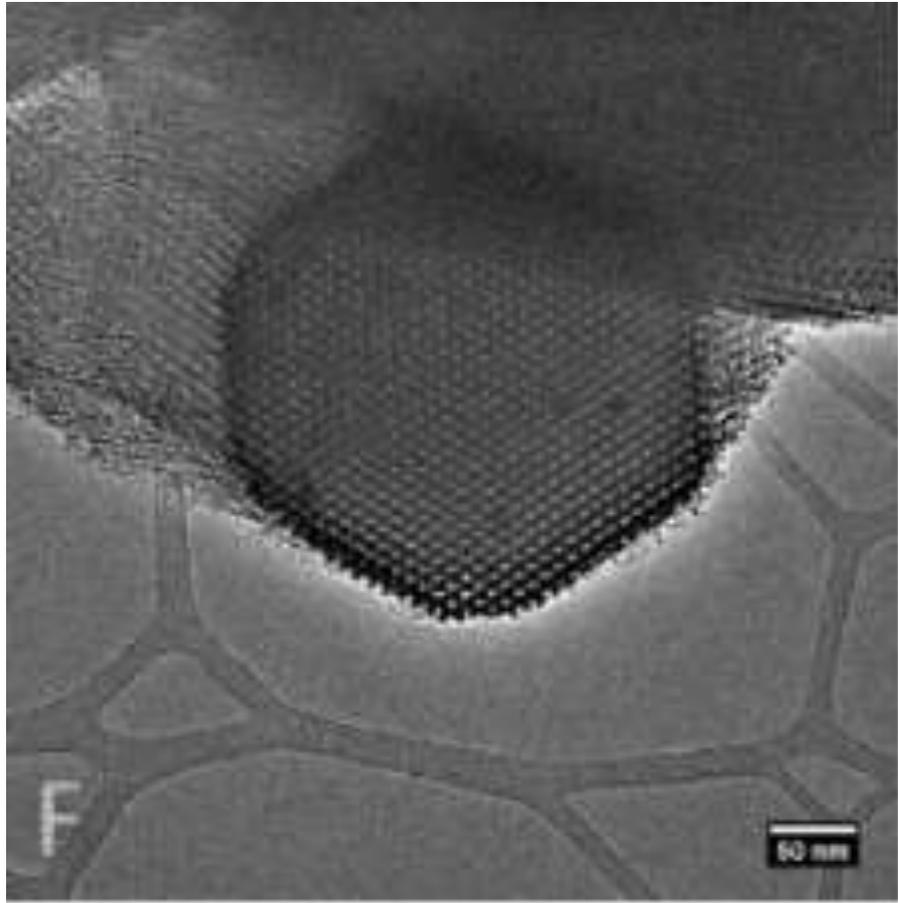


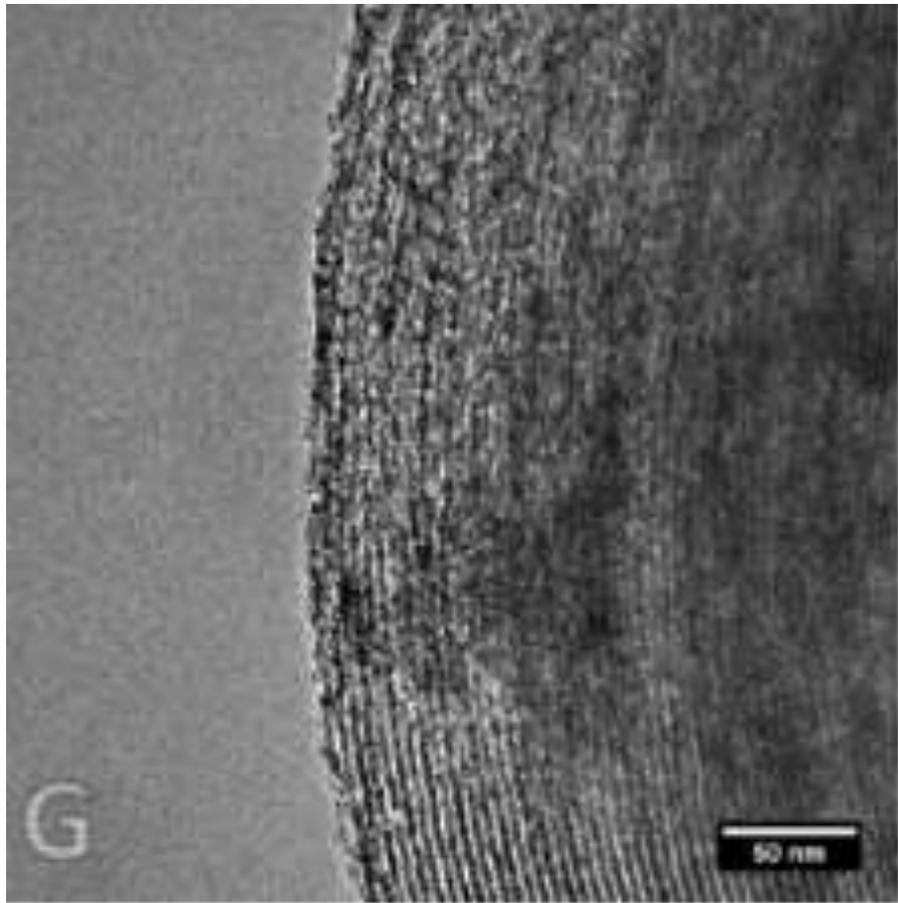












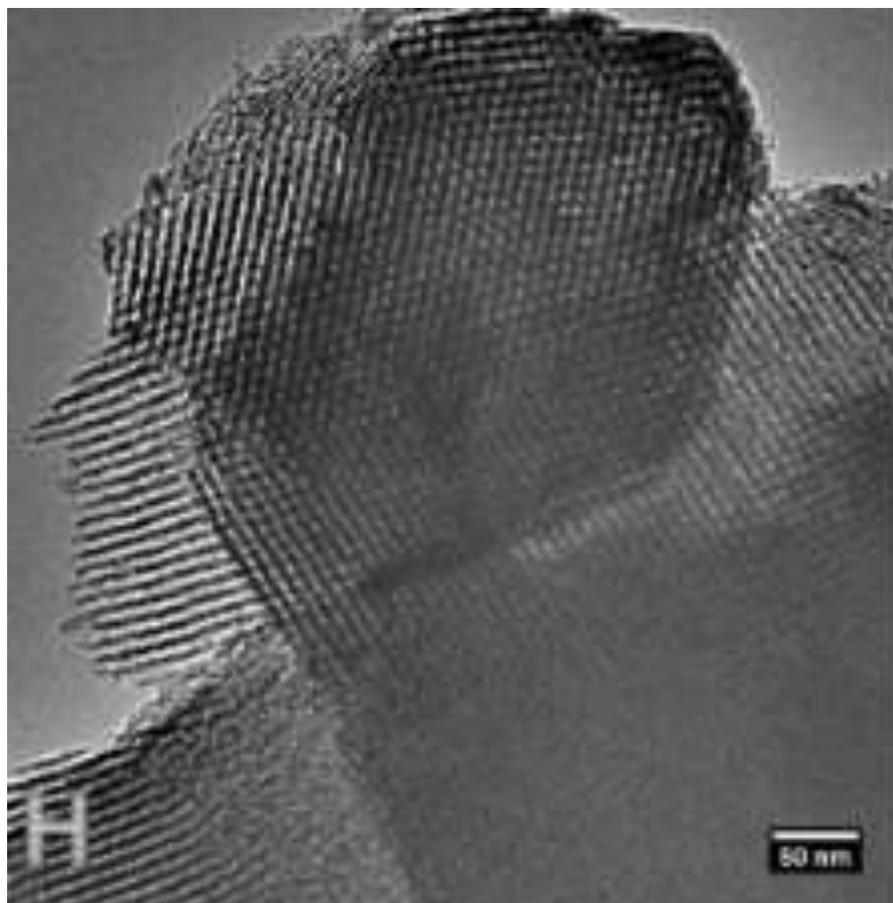


Figura 4.7. Imágenes TEM de los soportes (A, B) S, (C, D) ZS06, (E, F) ZS07 y (G, H) ZS09 con una resolución de 50 nm.

4.2 Caracterización de catalizadores

4.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 4.8A se presentan los resultados del análisis XRD a ángulo bajo $0.7^\circ < 2\theta < 5^\circ$, en escala 2θ , de los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09. La adición de EDTA en catalizadores NiMoW provocó un desplazamiento en orden decreciente a la escala 2θ , asimismo, una disminución en la intensidad de los planos (100), (110) y (200) en comparación con los catalizadores sin agente quelante, por lo tanto, se sugiere que las fases metálicas se encuentren ancladas en las paredes de los soportes ZS06, ZS07 y ZS09, respectivamente (ver Figura 4.8B).

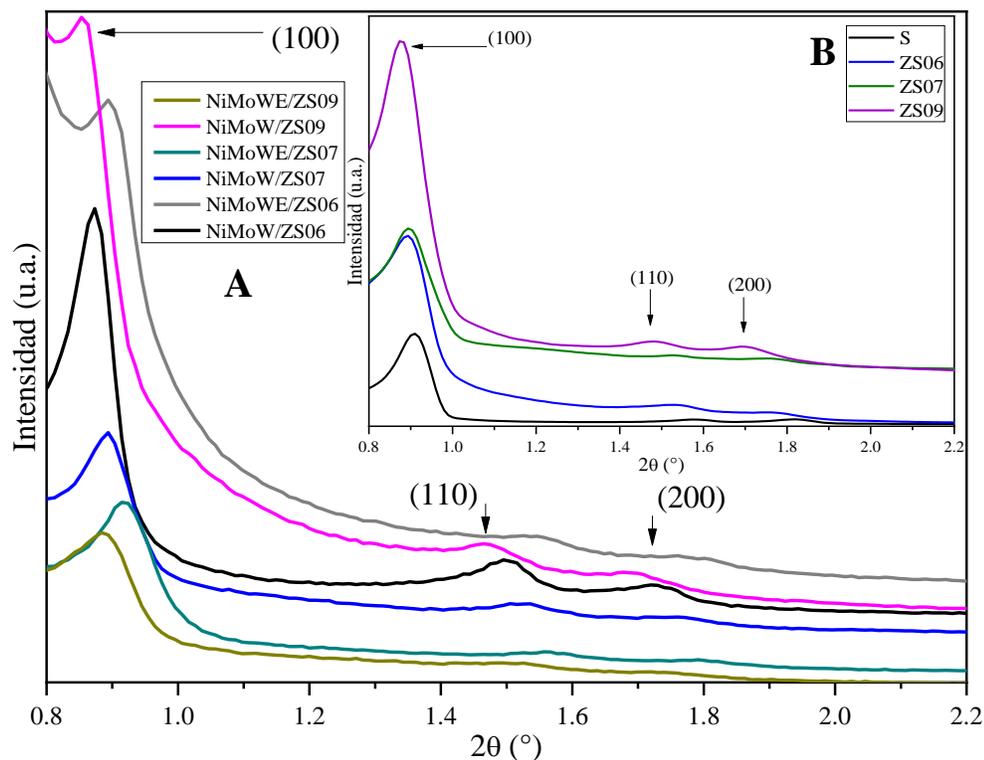


Figura 4.8. Difractograma de los catalizadores NiMoWE soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en escala $0.7^\circ < 2\theta < 5^\circ$.

En la Figura 4.9A se presentan los resultados del análisis XRD a ángulo amplio $40^\circ < 2\theta < 70^\circ$, en escala 2θ de los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09. Los catalizadores exhibieron picos a $2\theta = 23^\circ$ característicos de la SBA-15 y asociados con mesoestructuras amorfas. Además, no se observaron reflexiones amplias referentes a los óxidos metálicos depositados en los catalizadores NiMoW, por ende, se infieren varios factores, entre ellos, una adecuada dispersión de los óxidos metálicos depositados en los soportes ZS, la naturaleza de la sílice enmascare alguna otra fase o también, la exposición de la muestra a diferente temperatura durante el análisis. Por último, el cambio de pendiente brusco se debe al comportamiento del soporte S frente a la variación de circonio incorporado (ver Figura 4.9B).

En breve, los resultados de XRD a ángulo bajo de los catalizadores NiMoW concedieron inferir el posible anclaje de los óxidos metálicos depositados en los soportes ZS atribuido a la

disminución de las señales de los planos característicos de los soportes ZS06, ZS07 y ZS09. Por otra parte, el análisis XRD a ángulo amplio de los catalizadores NiMoW no mostraron la presencia de fases cristalinas posiblemente a la sensibilidad del análisis, dispersión sobre la superficie del catalizador, tiempo de exposición, temperatura de análisis, etc.

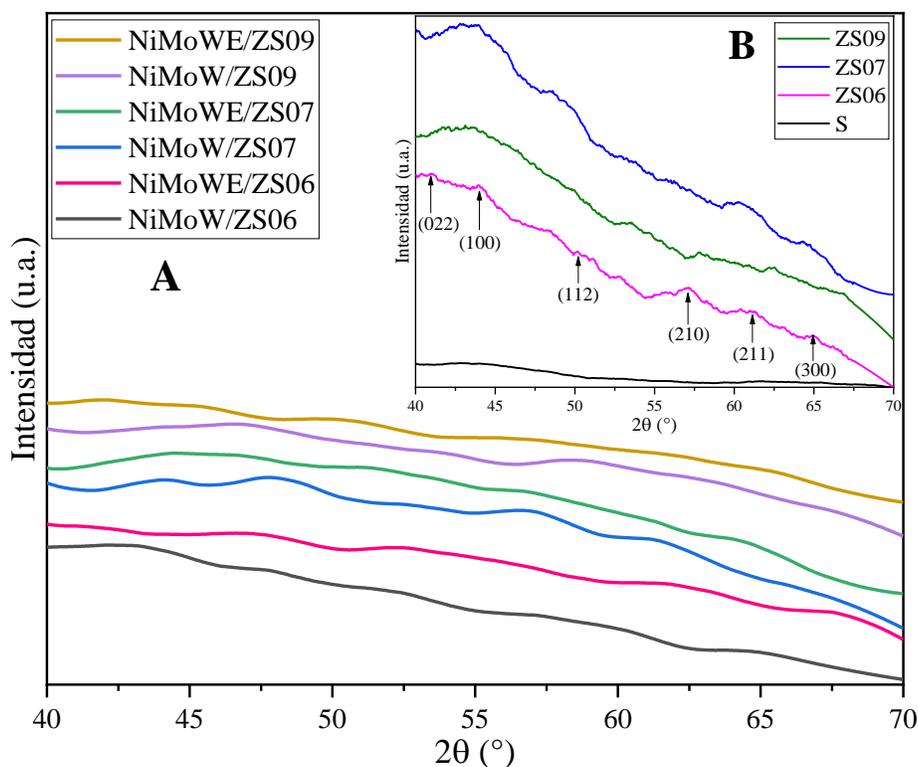
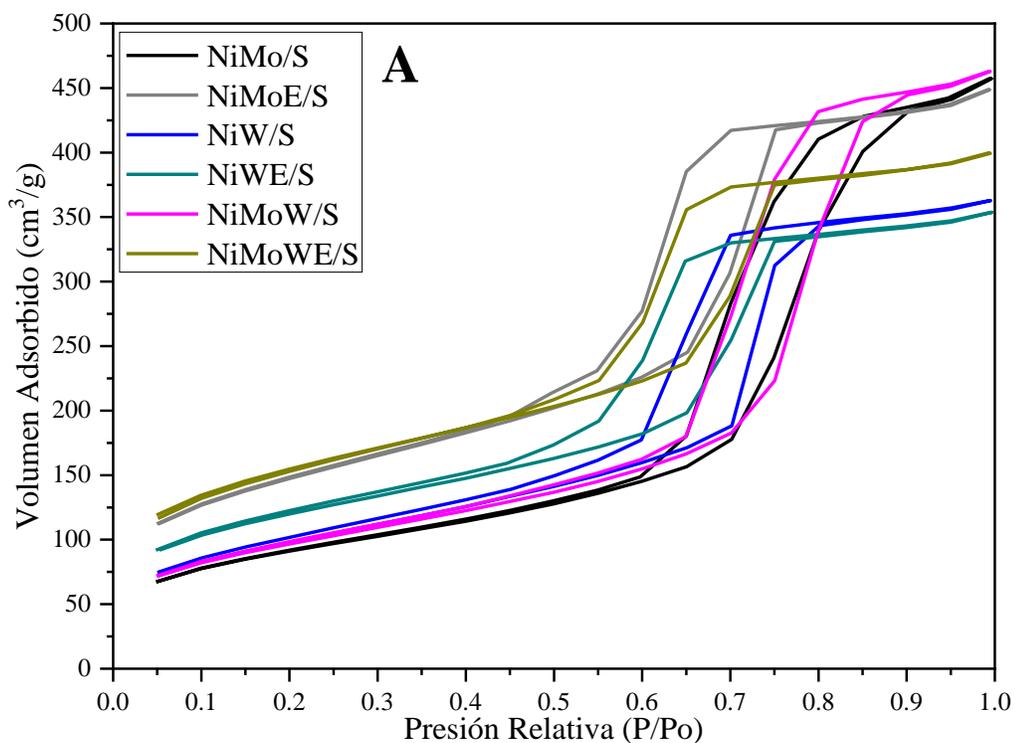


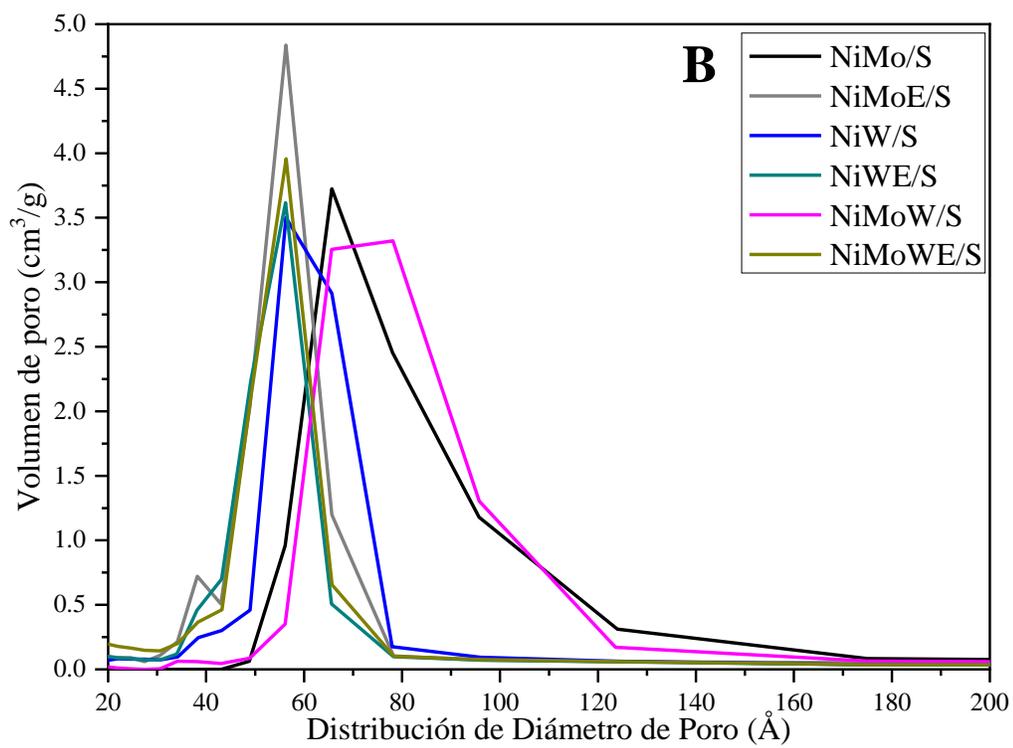
Figura 4.9. Difractograma de los catalizadores NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en escala $40^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

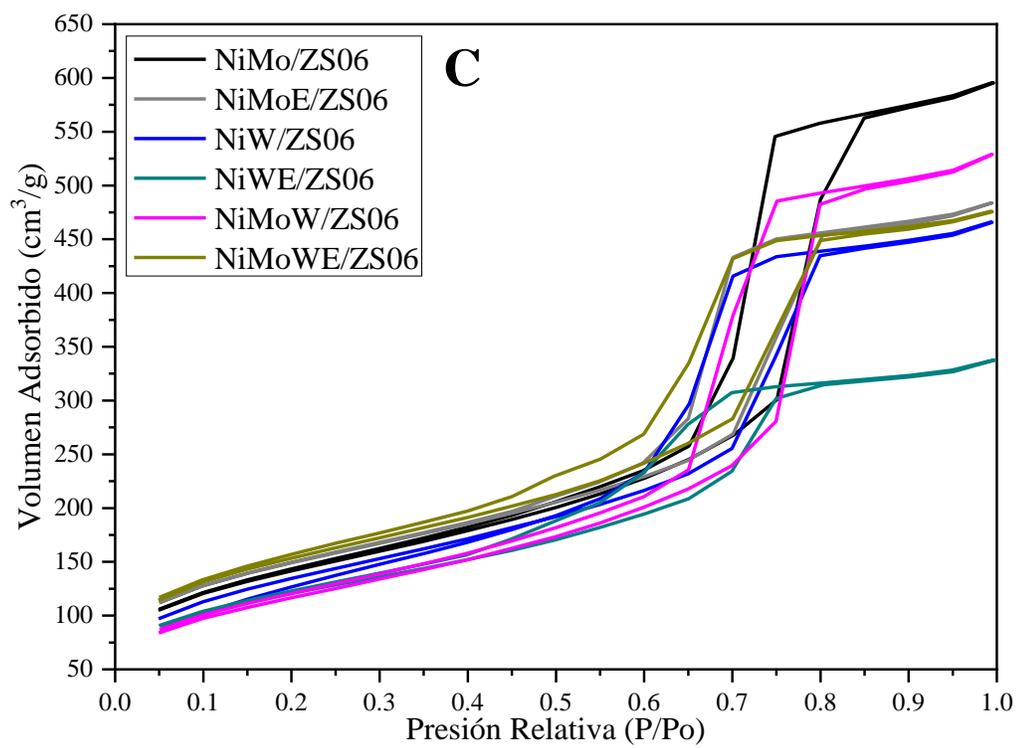
4.2.2 Fisorción de Nitrógeno (BET)

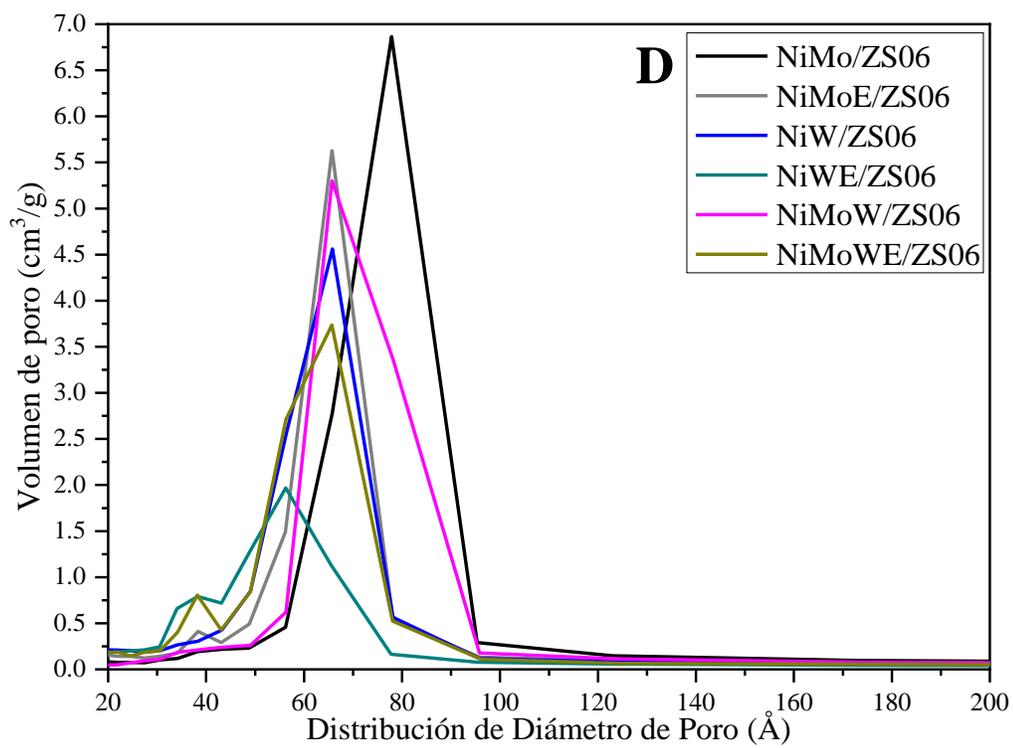
Los resultados de Fisorción de Nitrógeno indicaron que las isotermas de adsorción de todos los catalizadores son del tipo IV con una pendiente de condensación que según la IUPAC es característico de los materiales mesoporosos de sílice. Generalmente, los catalizadores bimetalicos y trimetalicos dispusieron de una histéresis del tipo H1 relacionada de una distribución de tamaño de poro bien definido [28], no obstante, los catalizadores NiWE/ZS06 y

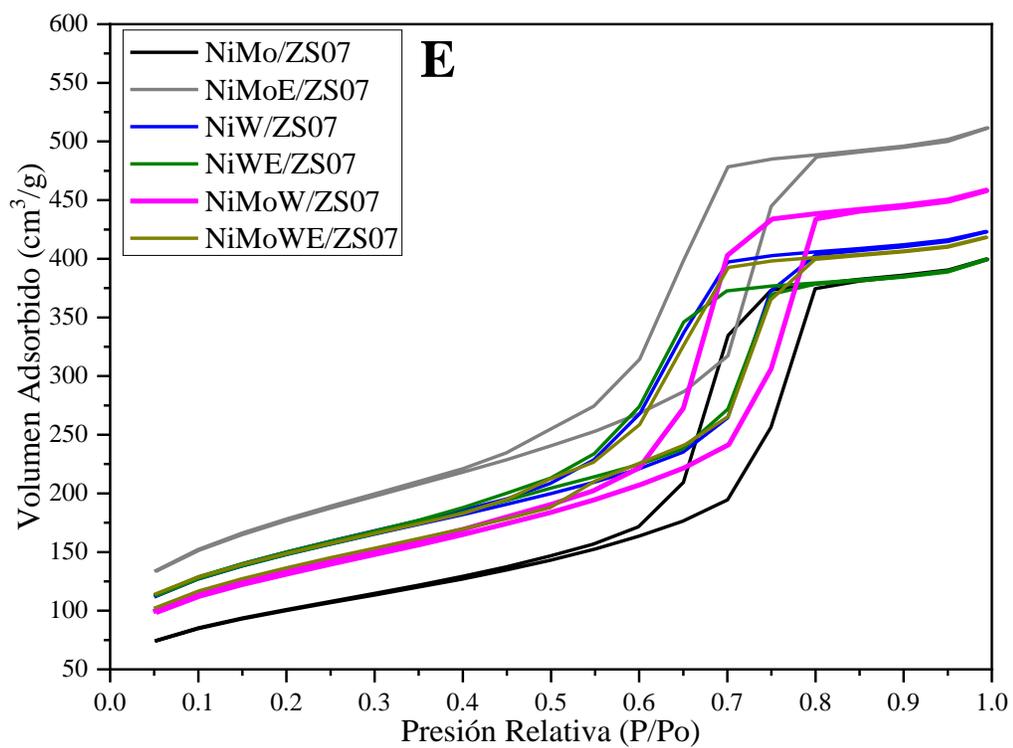
NiWE/ZS09 presentaron una histéresis del tipo H2, la cual se suele atribuir a una distribución de tamaño de poro no uniforme, Figura 4.10 [83]. Además, la distribución de diámetro de poro en los catalizadores con agente quelante se considera de tendencia bimodal, o bien, que la distribución de tamaño de poro comparece a una morfología tipo cuello de botella como se observan en los catalizadores NiWE/ZS06, NiWE/ZS07, NiMoE/ZS09 y NiWE/ZS09, Figura 4.10. Esta influencia se ve reflejada en una gradual disminución del volumen de poro (V_p) proporcional al incremento del volumen microporoso (V_m). Similarmente, en los catalizadores NiWE/ZS06 y NiWE/ZS09 se presentó un decrecimiento en los valores de área específica (A_s) y diámetro de poro promedio (D_p). Asimismo, las propiedades texturales (BET) indicaron que los catalizadores NiMoE/ZS06, NiMoWE/ZS06, NiMoE/ZS07 mostraron un efecto significativo del 27 y 42% en el incremento del área específica, respectivamente. Este resultado se le asocia a la dispersión de las fases activas dentro de los microporos. En conclusión, la adición de EDTA a pH neutro ocasionó un efecto relevante en las propiedades texturales del catalizador NiMoE/ZS07, Tabla 4.9.

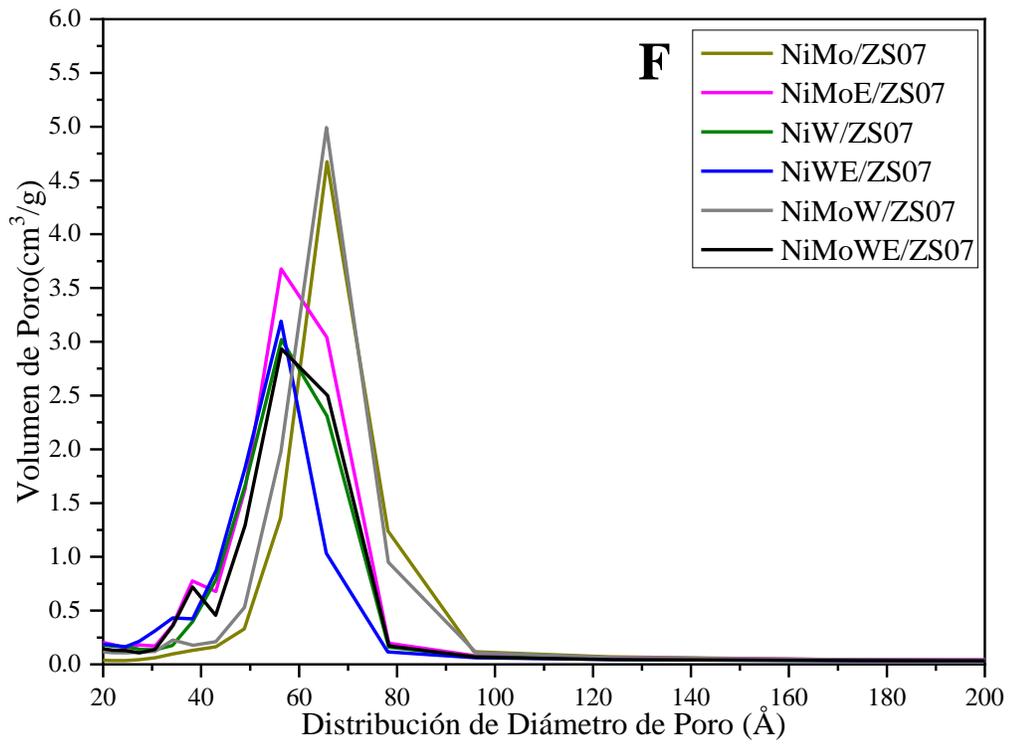


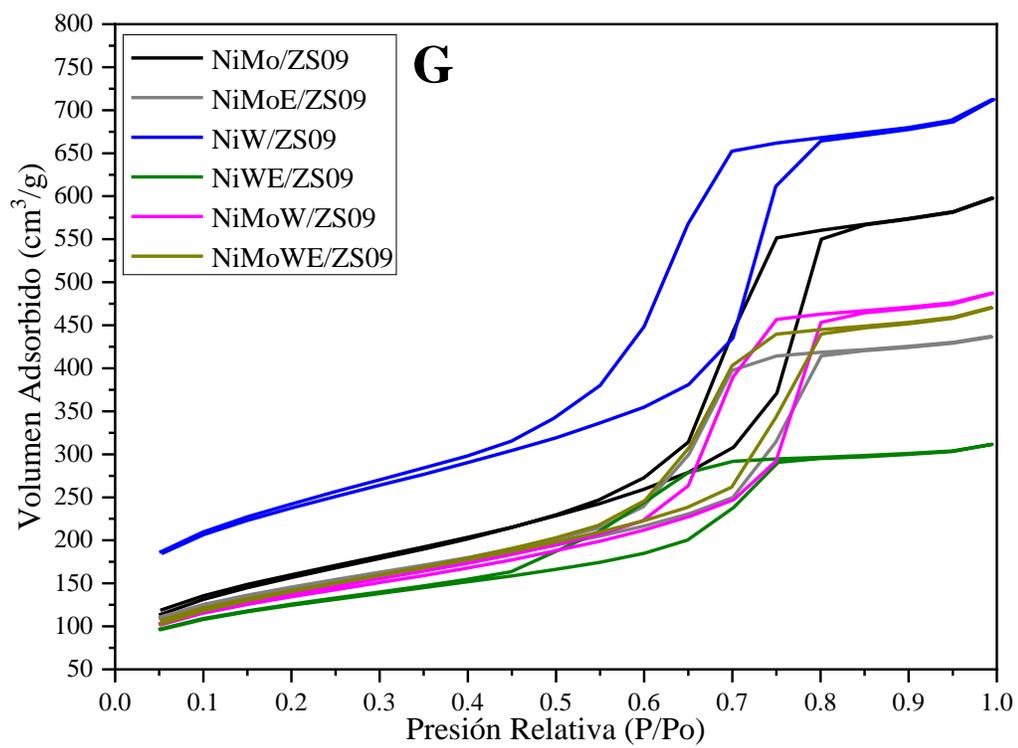












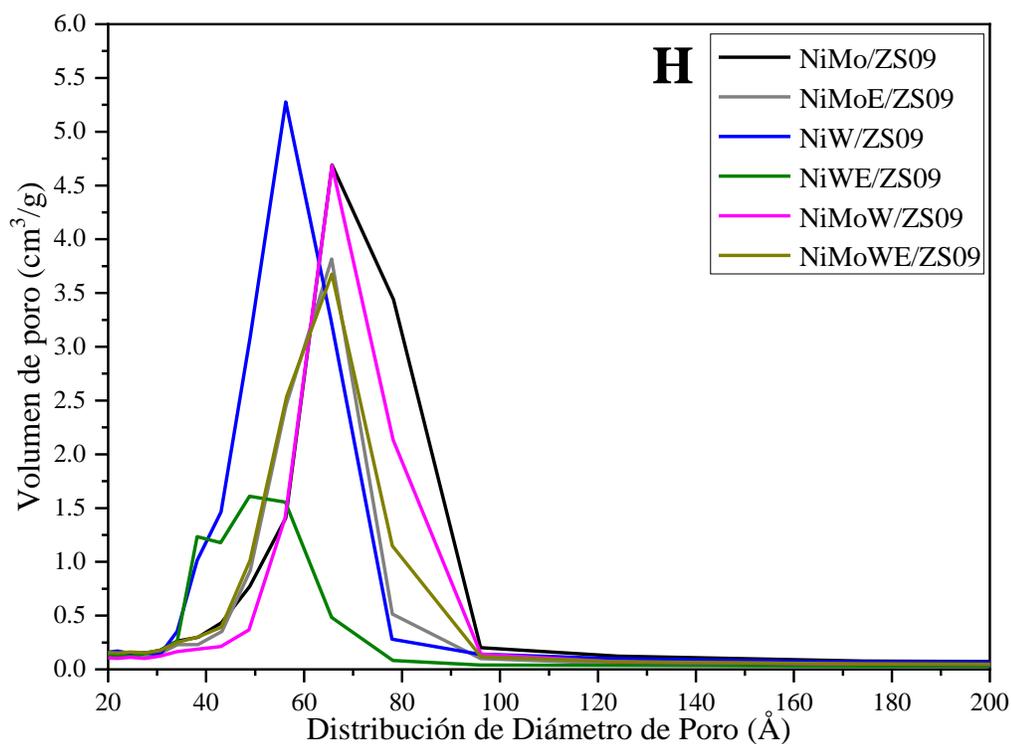


Figura 4.9 Isotermas de Adsorción – Desorción de los catalizadores NiMo y NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 (A, C, E, G). Distribución de Diámetro de Poro (B, D, F, H).

Tabla 4.9. Propiedades Texturales de los catalizadores NiMoWE soportados en S, ZS06, ZS07 y ZS09.

Catalizador	A_{Me} (m^2/g)	A_{Mi} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{Me} (cm^3/g)	V_{Mi} (cm^3/g)	D_p (Å)	A_e (m^2/g)
NiMo/S	320	14	0.71	0.70	0.01	66	306
NiMoE/S	522	47	0.70	0.68	0.02	56	475
NiW/S	349	5	0.56	0.55	0.01	56	344
NiWE/S	424	43	0.55	0.53	0.02	56	381
NiMoW/S	342	12	0.72	0.71	0.01	66	330
NiMoWE/S	543	77	0.62	0.58	0.04	56	466
NiMo/ZS06	498	23	0.92	0.91	0.01	78	475

NiMoE/ZS06	530	39	0.75	0.73	0.02	66	491
NiW/ZS06	480	0	0.72	0.72	0	66	480
NiWE/ZS06	431	21	0.52	0.51	0.01	56	410
NiMoW/ZS06	423	0	0.82	0.82	0	66	423
NiMoWE/ZS06	537	36	0.74	0.72	0.02	66	501
NiMo/ZS07	354	10	0.62	0.61	0.01	66	344
NiMoE/ZS07	615	51	0.79	0.77	0.02	56	564
NiW/ZS07	524	44	0.66	0.64	0.02	56	480
NiWE/ZS07	514	49	0.62	0.60	0.02	56	465
NiMoW/ZS07	461	27	0.71	0.70	0.01	66	434
NiMoWE/ZS07	487	28	0.65	0.64	0.01	56	459
NiMo/ZS09	567	16	0.93	0.92	0.01	66	551
NiMoE/ZS09	506	53	0.68	0.66	0.02	65	453
NiW/ZS09	817	116	1.11	0.05	0.06	56	701
NiWE/ZS09	438	57	0.48	0.45	0.30	49	381
NiMoW/ZS09	469	38	0.76	0.74	0.02	65	431
NiMoWE/ZS09	504	37	0.73	0.71	0.02	66	467

A_{Me} : Área Mesoporosa (cm^2/g), A_{Mi} : Área Microporosa (cm^2/g), V_p : Volumen de Poro (cm^3/g), V_{Me} : Volumen Mesoporoso (cm^3/g), V_{Mi} : Volumen Microporoso (cm^3/g), D_p : Diámetro de poro promedio (Å), A_e : Área Externa (Diferencia entre Área Mesoporosa y Microporosa, cm^2/g).

4.2.3 Parámetro de Espesor de Pared (δ)

La deposición de los óxidos metálicos dentro de los mesoporos de los soportes ZS se infieren a medida que se incrementa el valor del parámetro de espesor de pared (δ), tal es el caso de los catalizadores NiMoW/ZS06, NiMoWE/ZS06, NiMoW/ZS07 y NiMoWE/ZS07, Tabla 4.18 [84]. Por el contrario, en los catalizadores NiMoW/ZS09 y NiMoWE/ZS09 se disminuye el parámetro δ debido a efectos de sinterización del soporte ZS09. En conclusión, la influencia de EDTA a pH neutro contribuye de manera satisfactoria en el anclaje de óxidos metálicos como se vio en el apartado 4.2.1, Tabla 4.10. El modelo de Fenenolov corrobora dichos resultados, Tabla 4.11 [85].

Tabla 4.10. Parámetro de Espesor de Pared (δ) mediante el modelo de Ciesla.

Catalizador	2θ (°)	$d_{(100)}$ (Å)	a_0 (Å)	D_{ps} (Å)	δ (Å)
S	0.91	97.00	112.01	56	56.01
ZS06	0.89	99.18	114.52	66	48.52
ZS07	0.89	99.18	114.52	66	48.52
ZS09	0.87	101.46	117.16	56	61.16
NiMoW/ZS06	0.86	102.64	118.52	66	52.52
NiMoWE/ZS06	0.88	100.31	115.83	66	49.83
NiMoW/ZS07	0.89	99.18	114.52	66	48.52
NiMoWE/ZS07	0.91	97.00	112.00	56	56.00
NiMoW/ZS09	0.84	105.08	121.36	65	56.36
NiMoWE/ZS09	0.88	100.30	115.81	66	49.81

Tabla 4.11. Parámetro de Espesor de Pared (δ) mediante el modelo de Fenenolov.

Catalizador	a_0 (Å)	d_{Me} (Å)	ϵ_{Me}	V_{Me} (cm ³ /g)	ρ (g/cm ³)	ξ	h_w (Å)
S	0.91	97.00	112.01	56	56.01	S	0.91
ZS06	0.89	99.18	114.52	66	48.52	ZS06	0.89
ZS07	0.89	99.18	114.52	66	48.52	ZS07	0.89

ZS09	0.87	101.46	117.16	56	61.16	ZS09	0.87
NiMoW/ZS06	118.52	66	0.28	0.82	0.39	0.80	52.80
NiMoWE/ZS06	115.83	66	0.29	0.72	0.42	0.76	49.83
NiMoW/ZS07	114.52	66	0.30	0.70	0.43	0.74	48.84
NiMoWE/ZS07	112.00	56	0.22	0.64	0.28	1.03	57.68
NiMoW/ZS09	121.36	65	0.26	0.74	0.35	0.87	56.36
NiMoWE/ZS09	115.81	66	0.29	0.71	0.41	0.77	50.82

4.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

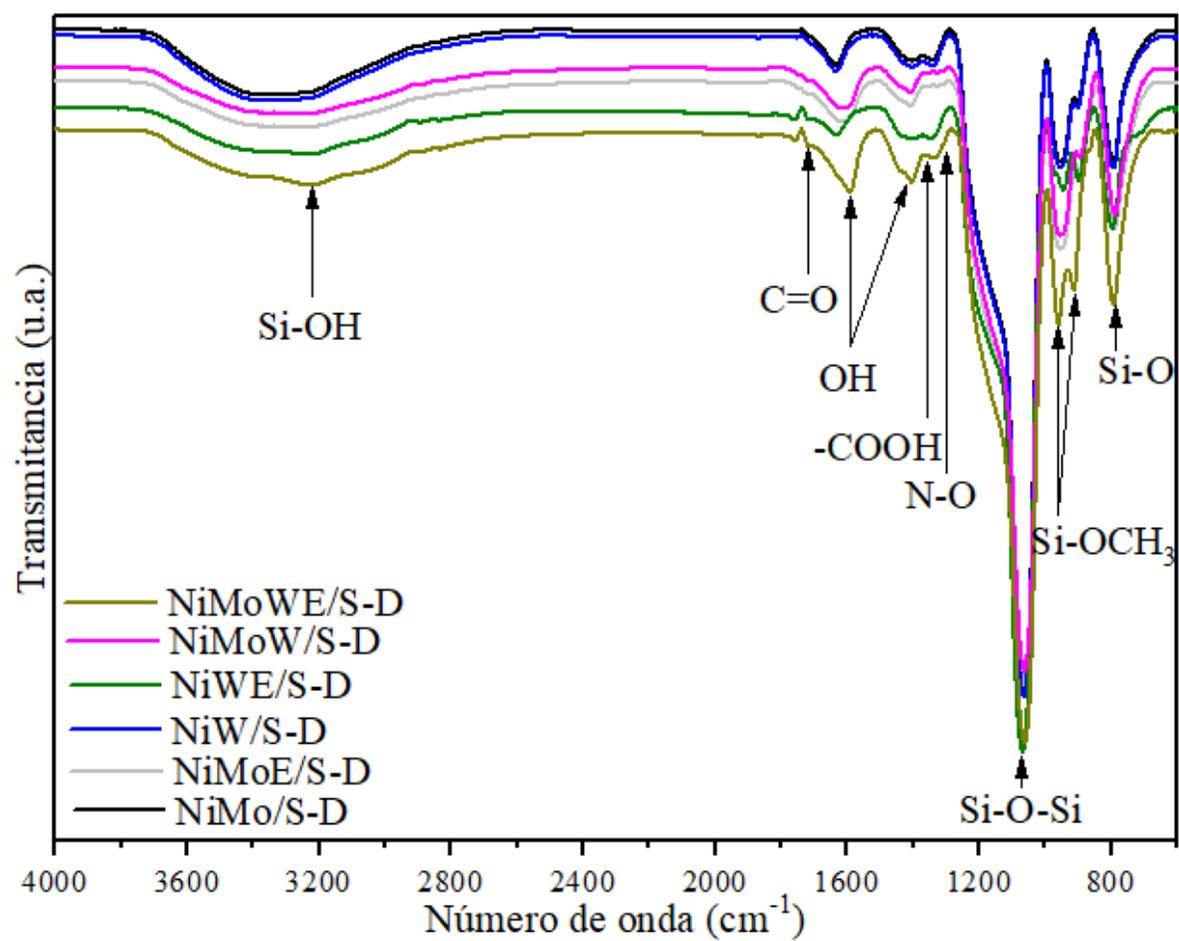
Los espectros FTIR de los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y trimetálicos NiMoW se obtuvieron en estado seco (-D) y calcinado (-C) puesto que era necesario conocer la existencia de los grupos funcionales carboxilo, nitrilo y carbonilo asociados al EDTA e inferir el efecto promovido a causa de la interacción promotor - agente quelante.

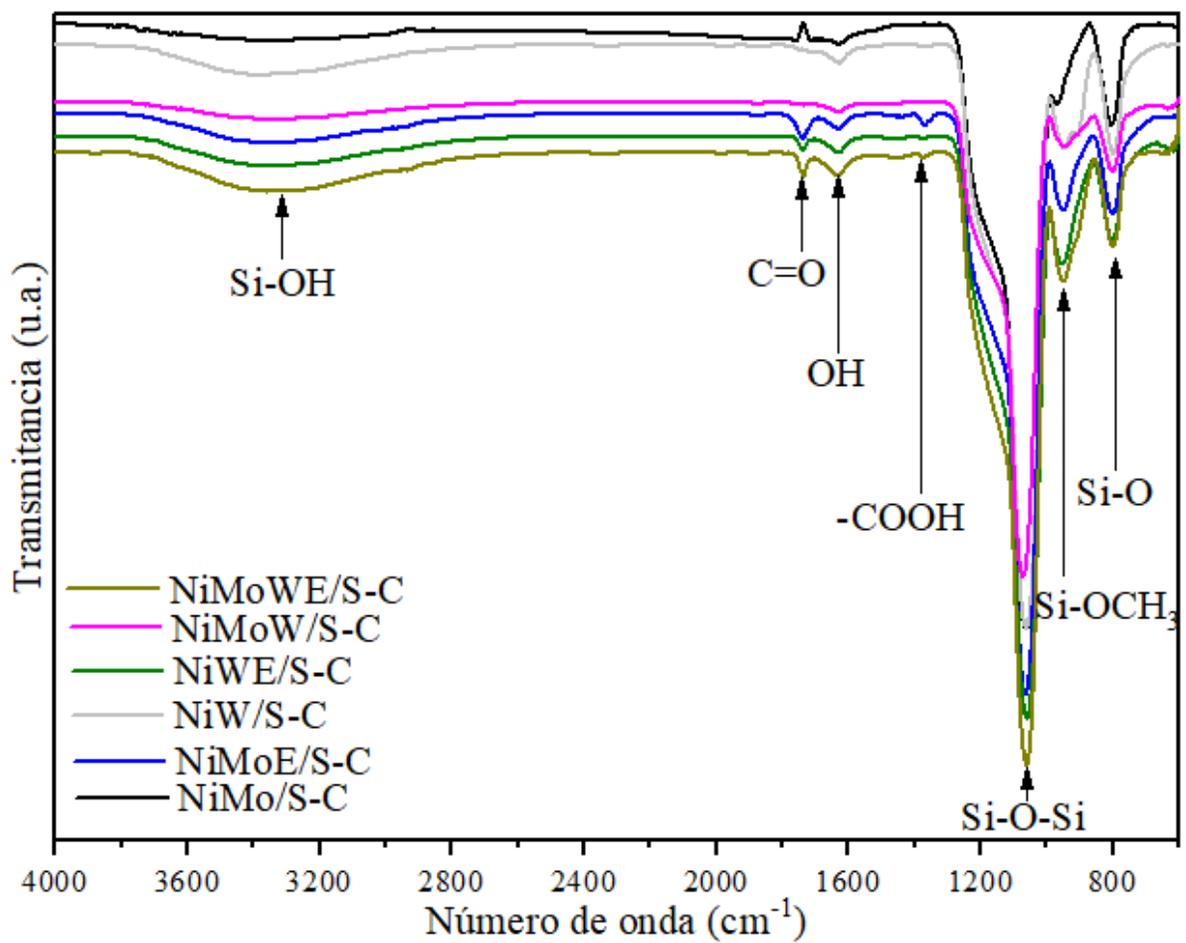
Los componentes del tipo EDTA pertenecen a una clase conocida como complejos, un grupo de ácidos poliaminocarboxílicos o sus sales, los cuales se derivan de ácidos iminoacéticos. Un arreglo característico de estas moléculas se compone fundamentalmente de un átomo de nitrógeno conectado a dos grupos carboximetilos: - N (CH₂COOH)₂. Desde el punto de vista de la estructura molecular del EDTA, éste podría ser considerado como una amina terciaria o un derivado de ácido acético [95].

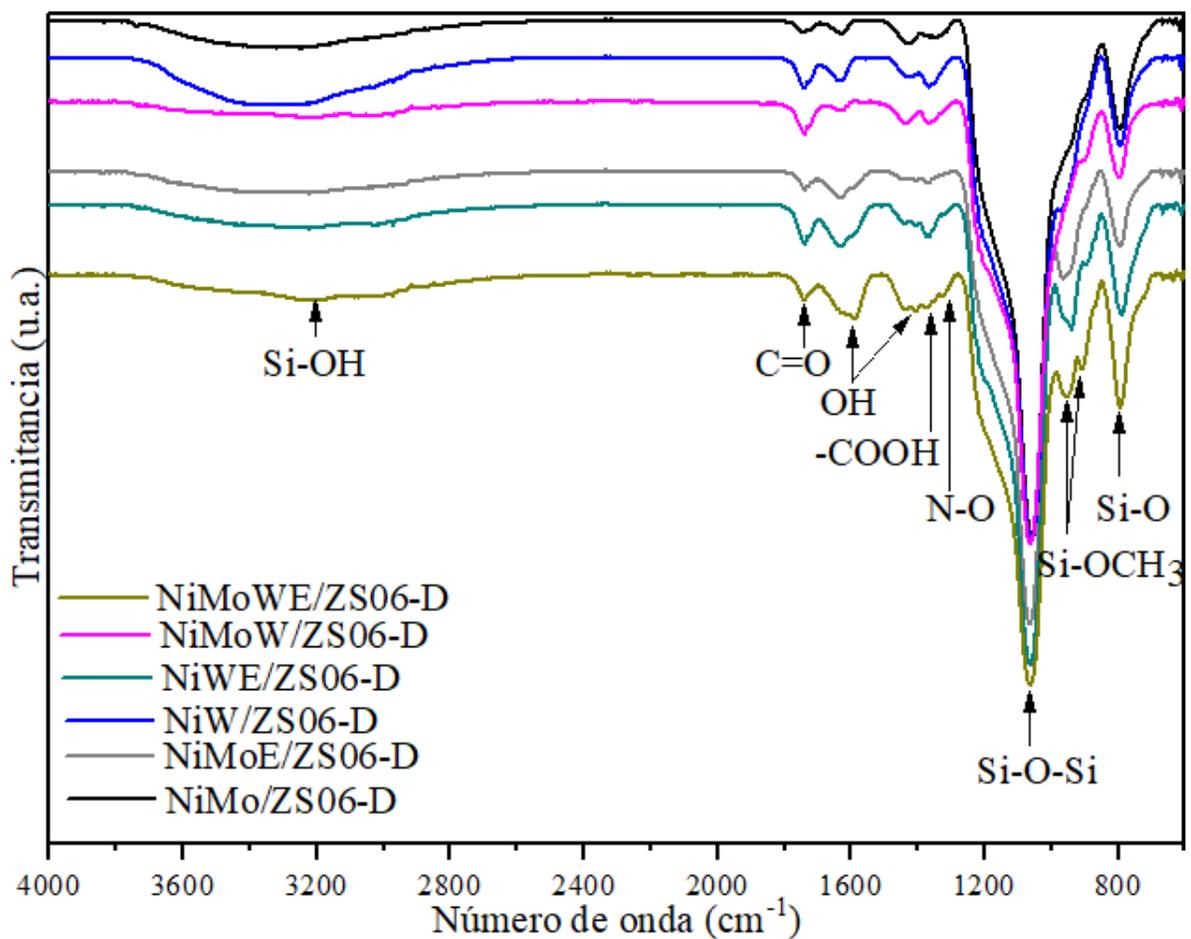
Generalmente, en todos los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y trimetálicos NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 después de la etapa de secado (-D) se ilustraron las bandas características del soporte ZS a 3392, 1630, 1082, 953 y 802 cm⁻¹. Del mismo modo, en los catalizadores NiMoE/S, NiW/S y NiMoWE/S se ilustraron dos bandas asimétricas ubicadas a

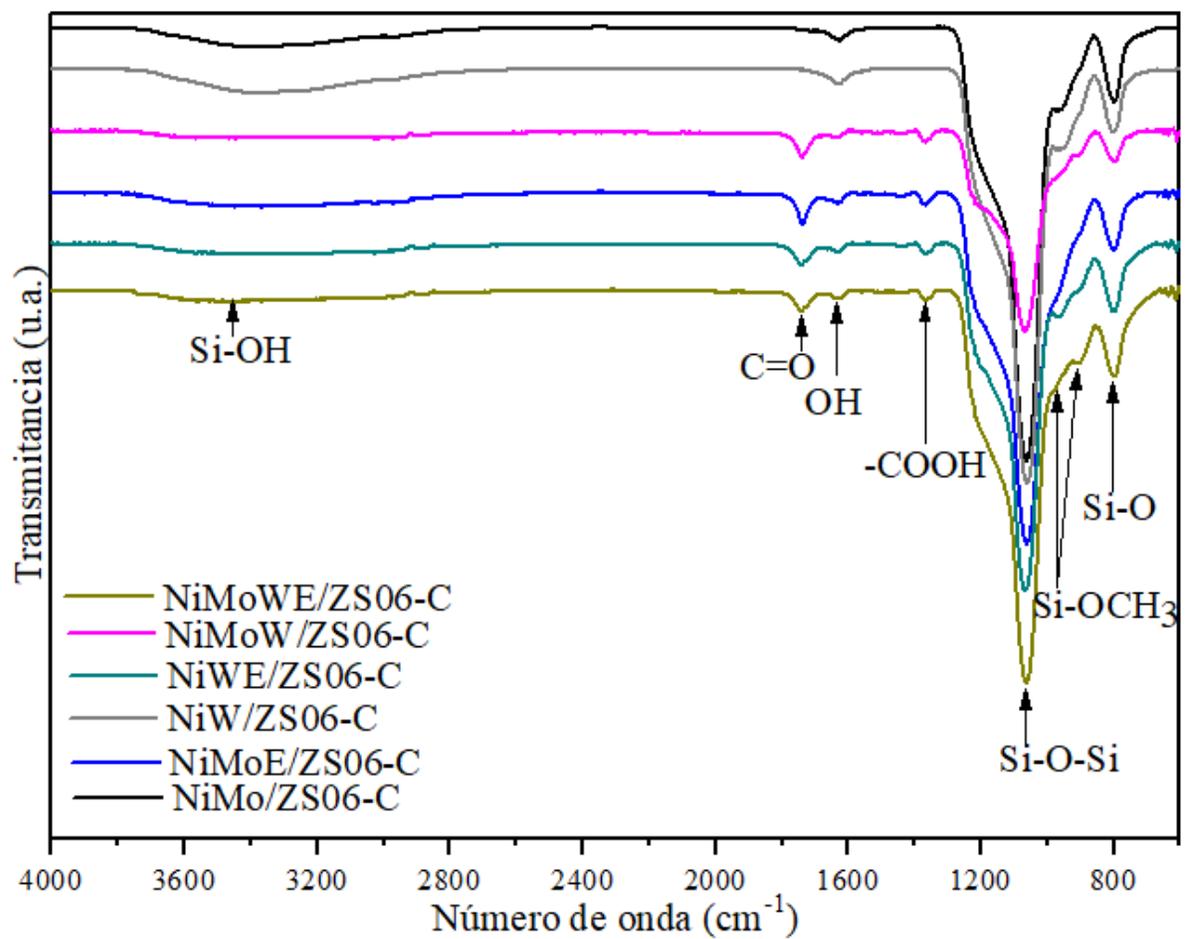
1404 cm^{-1} y 1331 cm^{-1} asociadas a la flexión del grupo funcional oxhidrilo (O-H, 1395 – 1440 cm^{-1}) y al grupo carboxilo ($-\text{COOH}$, 1280 – 1380 cm^{-1}). Los grupos funcionales tales como oxhidrilo y carboxilo se relacionan a derivados de las sales metálicas asimismo al agente quelante empleado durante la etapa de impregnación. Finalmente, se observaron dos bandas asimétricas localizadas a 1322 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} , las cuales se asocian a los grupos funcionales nitrilo (N-O, 1290 – 1372 cm^{-1}) como derivado del grupo carboximetilo ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) y carbonilo (C=O, 1700 – 1750 cm^{-1}) procedente de la influencia por inserción de circonio a la matriz SBA-15. No obstante, la adición de EDTA disminuye la densidad de los grupos funcionales C=O y $-\text{COOH}$, por lo que se deduce que existe una interacción entre agente quelante – metal y de esta manera se reduzca la interacción EDTA - soporte [96]. Finalmente, los catalizadores en estado calcinado (-C) presentaron cambios no significativos en la frecuencia a causa del efecto fotocromico, Figura 4.10 [97-100].

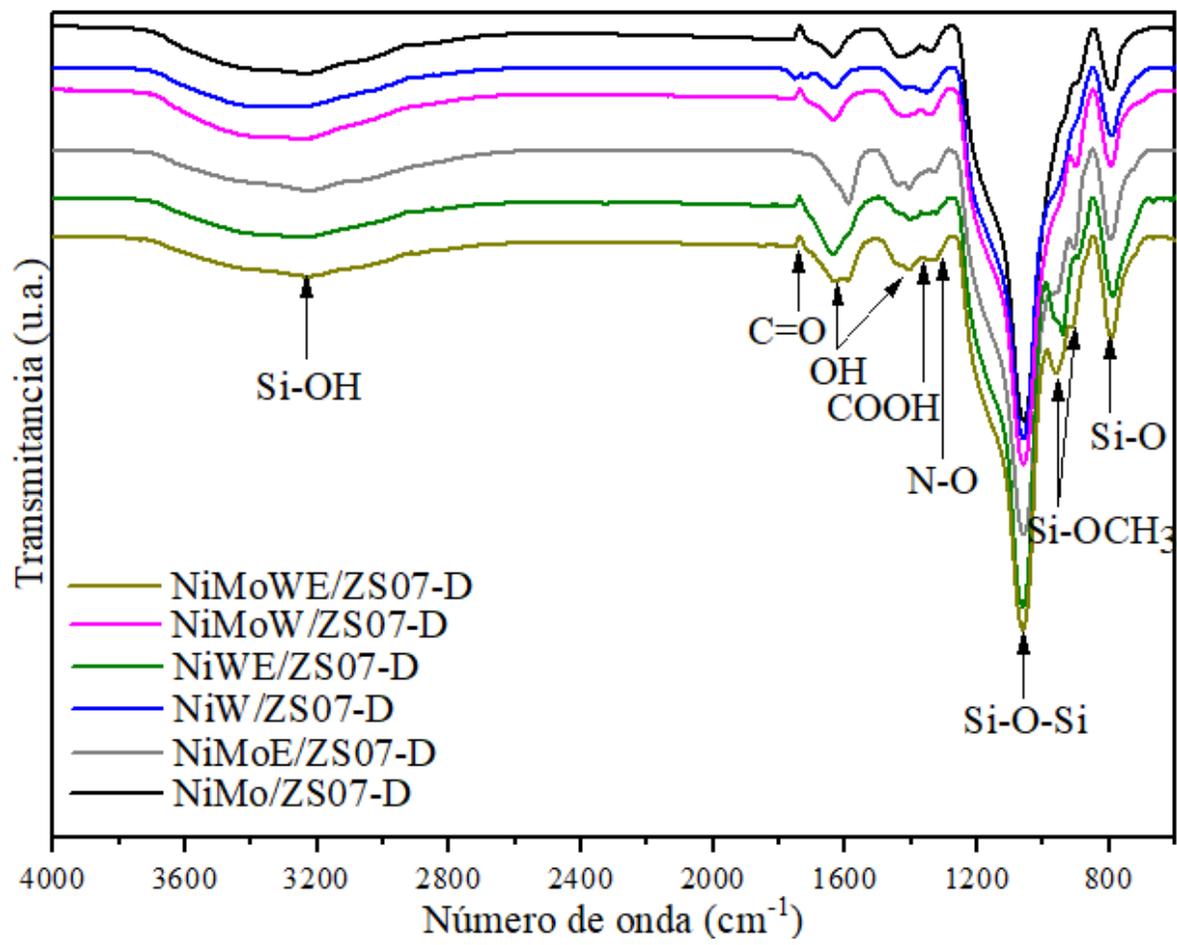
En conclusión, en todos los catalizadores con EDTA en estado calcinado se prevé la existencia de la interacción interacción EDTA – soporte como se demuestra en el incremento de la densidad de los grupos funcionales silanol (Si-OH) y la disminución de intensidad de las bandas vinculadas a carbonilo (C=O) y carboxilo ($-\text{COOH}$).

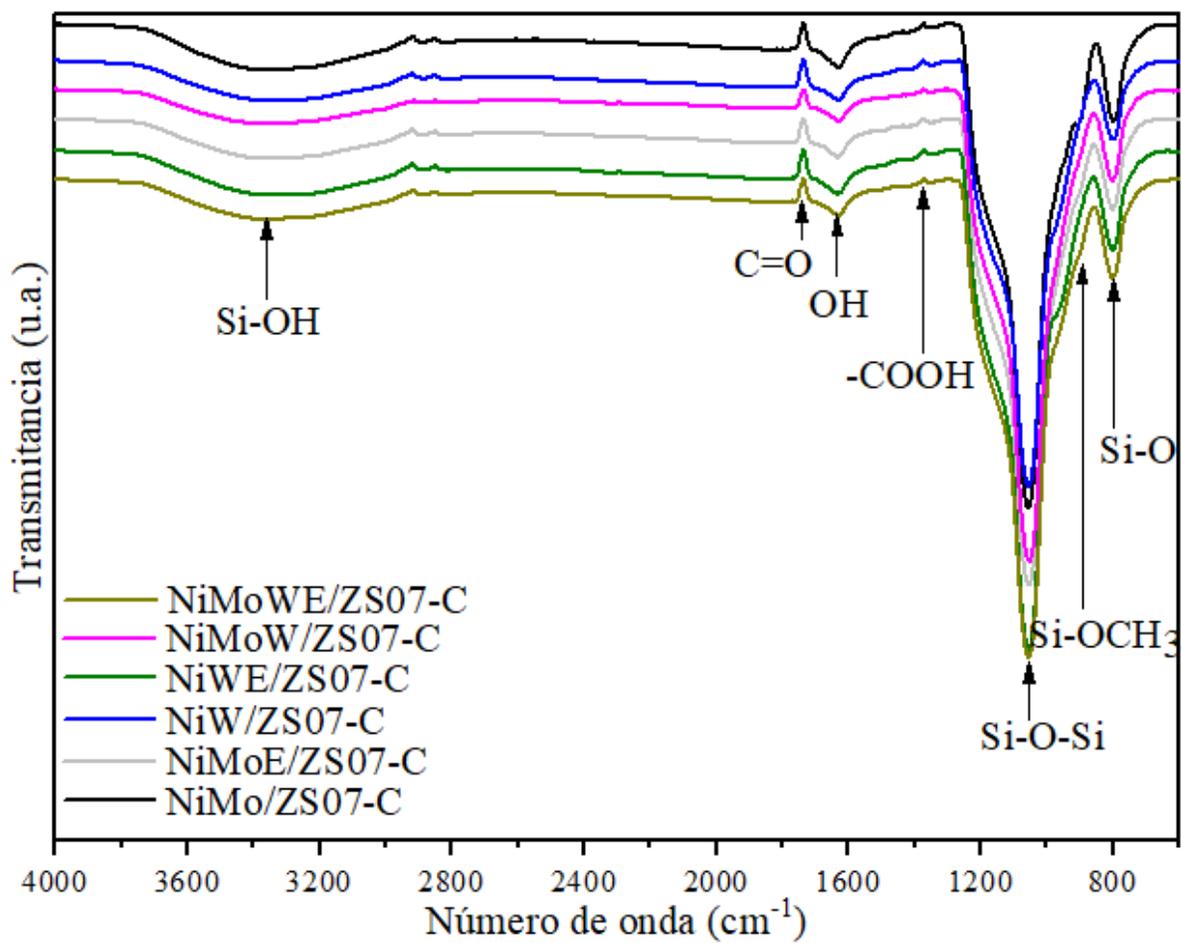


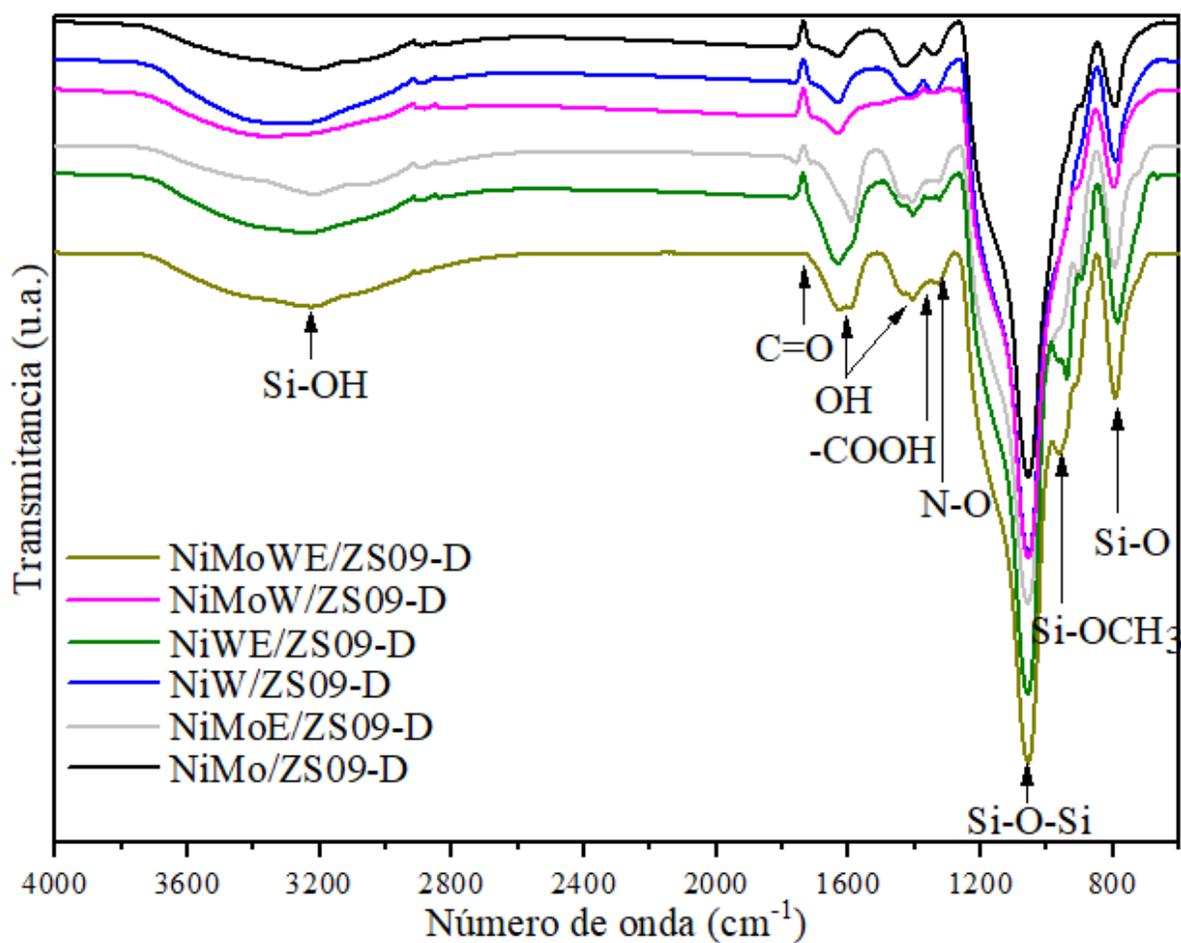












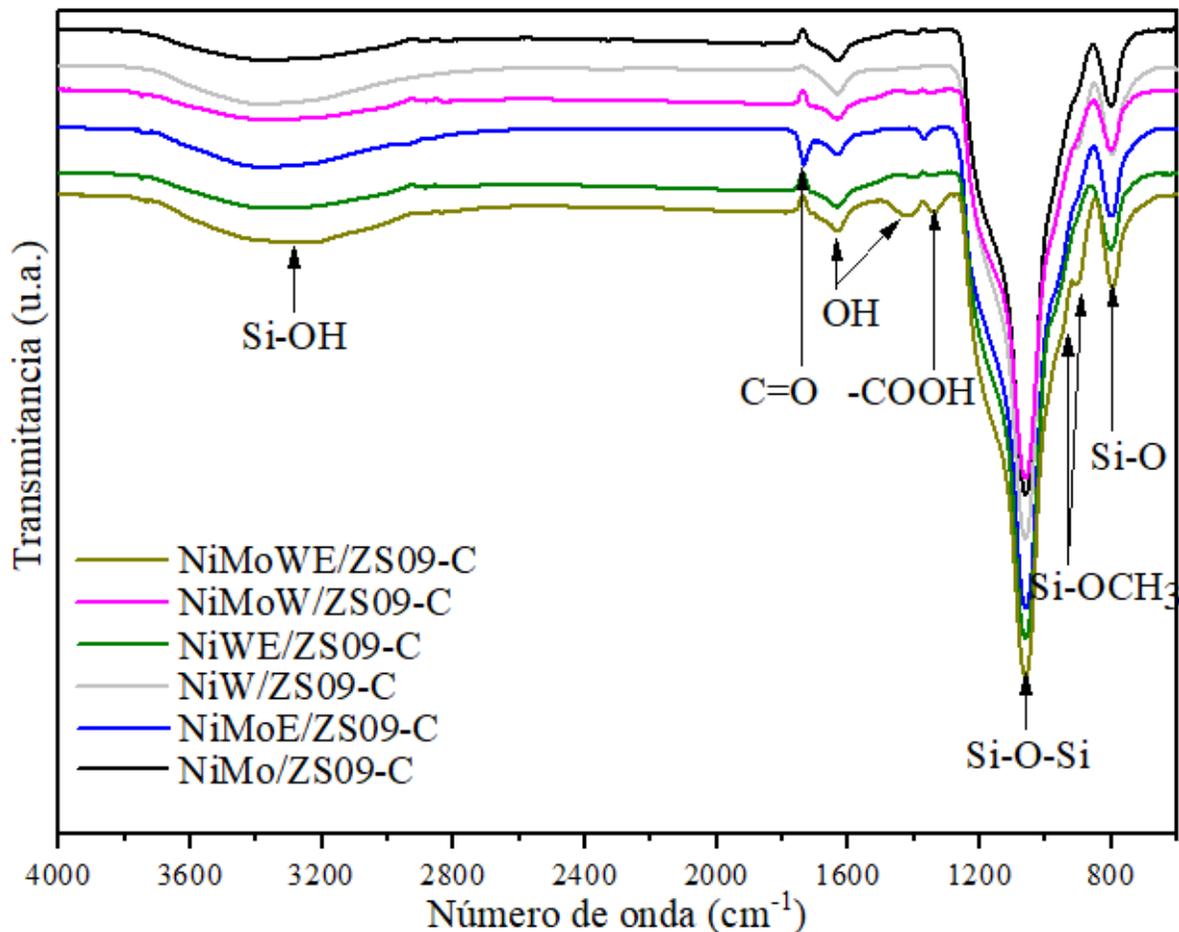


Figura 4.10 Espectros FTIR de los catalizadores NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en estado seco (D) y calcinado (C).

4.2.5 Absorción Atómica (AA)

En la Tabla 4.12 se indica la composición elemental en porcentaje peso teórico (%T) y real (%R) de níquel (Ni), molibdeno (Mo) y wolframio (W) que comprenden los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y trimetálicos NiMoW. En todos los catalizadores se observa que el porcentaje peso real (%R) se halla por debajo del porcentaje peso teórico (%T) esperado, esto se puede deber a varios factores, entre ellos, los porcentajes peso teóricos de los elementos químicos contenidos en la muestra del análisis de Absorción Atómica se encontraron dispersos o acumulados, la naturaleza de la relación molar teórica Zr/Si impide o fomenta la impregnación de los metales sobre los soportes ZS, también, la relación atómica teórica $Ni/(Ni+Mo+W)=0.3$ influye en el contenido de óxidos metálicos depositados en la superficie de los soportes ZS, por

último, el efecto del agente quelante a pH neutro promueve o desiste la oxidación de los metales Ni, Mo y W.

Por consiguiente, los catalizadores bimetálicos NiMoE soportados en ZS07 y ZS09 mostraron porcentajes de pérdida de peso (%D) bajo a moderado para el Ni entre 17 a 26% en comparación de sus contrapartes que presentaron valores moderados entre 31 a 34%, respectivamente. En el caso del Mo, el porcentaje de pérdida de peso se consideró no significativo por efecto de la adición del EDTA a pH neutro, como sigue en orden descendente: NiMoE/ZS07 > NiMoE/ZS09 teniendo una estimación entre 0.4 a 1.4% en relación con los catalizadores NiMo/ZS07 y NiMo/ZS09, los cuales demostraron valores entre 23 a 16%, correspondientemente. A pesar de que la influencia del agente quelante en el catalizador bimetálico NiMoE/ZS06 obtuvo una pérdida de peso considerable a diferencia de su equivalente NiMo/ZS06. Por otra parte, el catalizador bimetálico NiWE no exhibió cambios relevantes con el Ni, caso contrario, a lo que sucede con el W en la superficie del soporte ZS09. Finalmente, los resultados de los catalizadores NiMoWE soportados en ZS07 y ZS09 señalaron una notable pérdida en el porcentaje peso de los metales W y Mo con valores entre 49 a 59% y 54 a 51%, recíprocamente. Finalmente, a partir de los datos obtenidos de la Tabla 4.12 y por medio de la Ec. 4.4 se obtuvo que para la mayoría de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos se cumple la relación atómica teórica $Ni/(Ni+Mo+W) = 0.3$ con excepción del catalizador trimetálico NiMoW asociado con efectos de sinterización del soporte ZS09 (ver Tabla 4.13).

En conclusión, las relaciones molares teóricas $Zr/Si = 0.07$ y 0.09 aunado a la adición de EDTA a pH neutro en los catalizadores bimetálicos NiMo contribuyó esencialmente en la permanencia de Ni en los soportes ZS, además, se infiere que exista una sustancial dispersión de Mo depositado en los soportes ZS07 y ZS09. Por último, el catalizador trimetálico NiMoWE/ZS07 aportó una apreciable conservación de W en comparación del catalizador trimetálico NiMoWE/ZS09 por lo que se plantea que la saturación de WO_3 se halle inmersa dentro de los mesoporos del soporte ZS07 dando origen a una distribución de diámetro de poro de carácter bimodal (cuello de botella) y a un perceptible declive en el volumen de poro tal y como lo demuestran los resultados de Fisisorción de Nitrógeno.

Tabla 4.12 Composición elemental en porcentaje peso teórico (%T) y real (%R) de Ni, Mo y W presentes en los catalizadores soportados en ZS06, ZS07 y ZS09.

Catalizador	Ni			Mo			W		
	%T	%R	%D	%T	%R	%D	%T	%R	%D
NiWE/ZS09	2.35	1.78	24	-	-	-	15.86	11.52	27
NiW/ZS09		1.62	31					11.91	25
NiMoWE/ZS09		1.62	31					3.90	51
NiMoW/ZS09		1.37	42	3.76	53	6.88		57	
NiMoWE/ZS07		1.74	26	3.71	54	8.09		49	
NiMoW/ZS07		1.83	22	3.77	53	7.55		52	
NiMoE/ZS09		1.75	26	8.0	7.89	1.4	-	-	-
NiMo/ZS09		1.54	34		6.72	16			
NiMoE/ZS07		1.95	17		7.97	0.4			
NiMo/ZS07		1.62	31		6.15	23			
NiMoE/ZS06		1.54	34		6.34	21			
NiMo/ZS06		1.91	19		7.49	6.4			

Tabla 4.13 Relación atómica teórica (T) y real (R) de los catalizadores por medio de Absorción Atómica.

Catalizador	Relación Atómica	
	T	R
NiMoW/ZS09		0.2
NiMoWE/ZS09		0.3
NiWE/ZS09		
NiW/ZS09		
NiMoE/ZS09		
NiMo/ZS09		
NiMoWE/ZS07		
NiMoW/ZS07		
NiMoE/ZS07		
NiMo/ZS07		
NiMoE/ZS06		
NiMo/ZS06		

$$\text{Rel. At.} = \frac{\left(\frac{\%R_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}}\right)}{\left[\left(\frac{\%R_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}}\right) + \left(\frac{\%R_{\text{Mo}}}{M_{\text{Mo}}}\right) + \left(\frac{\%R_{\text{W}}}{M_{\text{W}}}\right)\right]} \text{ Ec. 4.4}$$

Dónde:

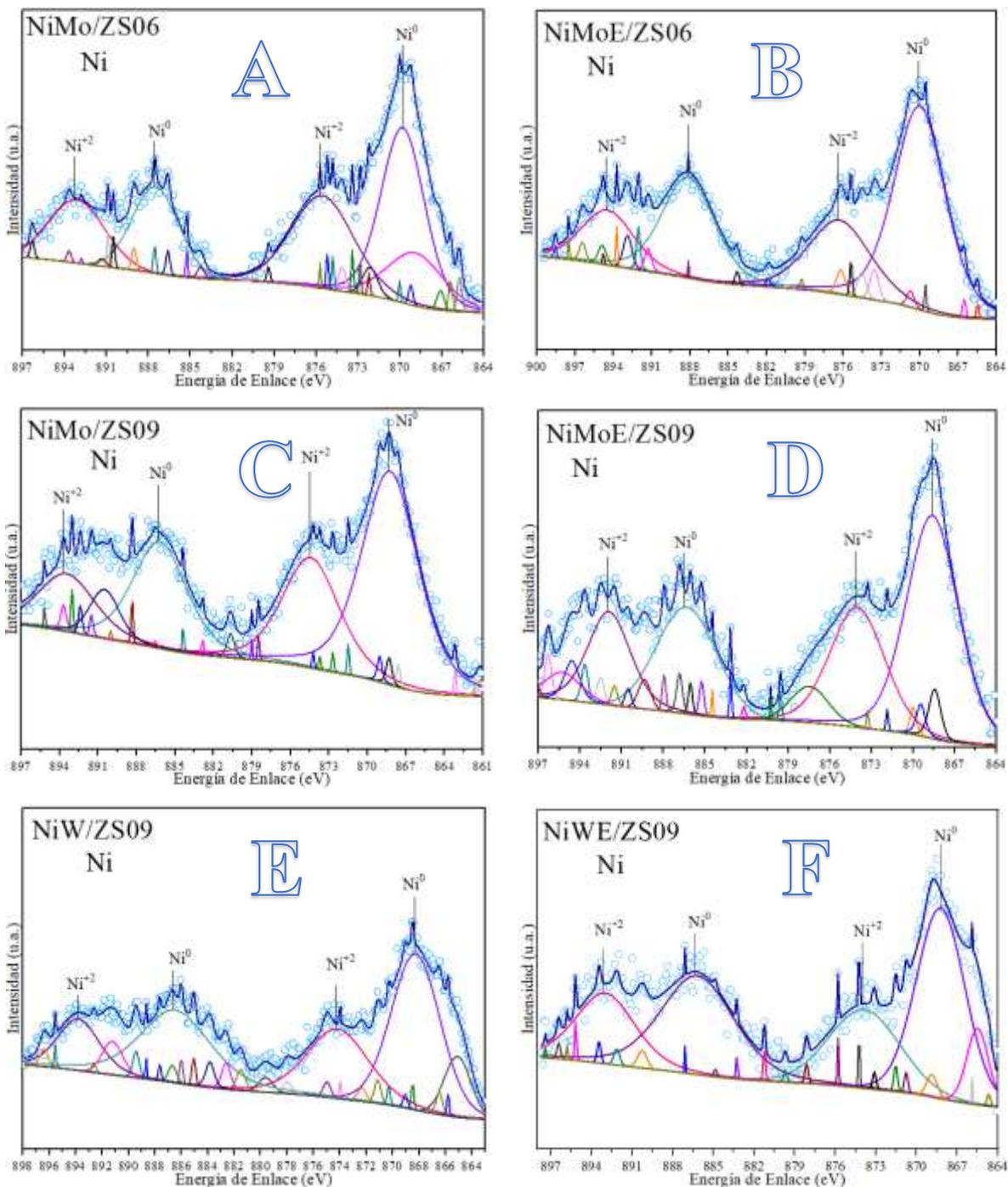
- **Rel. At.** = Relación Atómica Real.
- **%p/p_{Ni}** = Por ciento Peso Real del Níquel.
- **%p/p_{Mo}** = Por ciento Peso Real del Molibdeno.
- **%p/p_W** = Por ciento Peso Real del Wolframio.

4.2.6 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

Los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y trimetálicos NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 con y sin agente quelante en estado óxido se analizaron por XPS con el fin de determinar el efecto de la adición del EDTA a pH neutro sobre los óxidos metálicos depositados en la superficie de los soportes, asimismo, el estado de oxidación de cada especie metálica, y finalmente, corroborar resultados mediante Espectroscopia Raman. En la Figura 4.11 se mostró el espectro XPS de los catalizadores NiMo, NiW y NiMoW en la región espectral de Ni (864-900 eV). Generalmente, la interacción metálica de níquel en relación con la naturaleza del soporte, así como la influencia de agentes quelantes ocasiona un desplazamiento altamente significativo en la energía de enlace de las líneas espectrales Ni2p_{3/2} (±17.49 eV) y Ni2p_{1/2} (±17.49 eV). En particular, el catalizador trimetálico NiMoW/ZS07 presentó dos picos principales intensos situados a 868.2 eV (Ni2p_{3/2}) y 886.5 eV (Ni2p_{1/2}) relacionados con Ni⁰. Además, se localizaron dos picos principales de menor intensidad ubicados a 874.0 eV (Ni2p_{3/2}) y 893.0 eV (Ni2p_{1/2}) asociadas con NiO. Adicionalmente, se encontraron varios picos satélites correspondientes de los picos principales a 874.2, 884.4, 885.6, 890.3 y 891.6 eV atribuidos a Ni(OH)₂ como previamente se demostró mediante XRD a ángulo amplio. También, se exhibieron dos picos satélites posicionados a 880.6 y 883.5 eV vinculadas a Ni₂O₃. Por último, se encontró un pico satelital a 875 eV relacionado con NiWO₄.

En conclusión, la influencia de la adición de EDTA a pH neutro ocasiona que los catalizadores bimetálicos NiMoE/ZS09, NiWE/ZS09 y trimetálico NiMoWE/ZS07 se presenten

con menor energía de enlace en comparación con los catalizadores bimetalicos NiMo/ZS09, NiW/ZS09 y trimetalico NiMoW/ZS07, caso opuesto al catalizador NiMoE/ZS06, debido a la dispersión inelástica de electrones en su camino hacia la superficie que favorece el ruido de fondo [102-110].



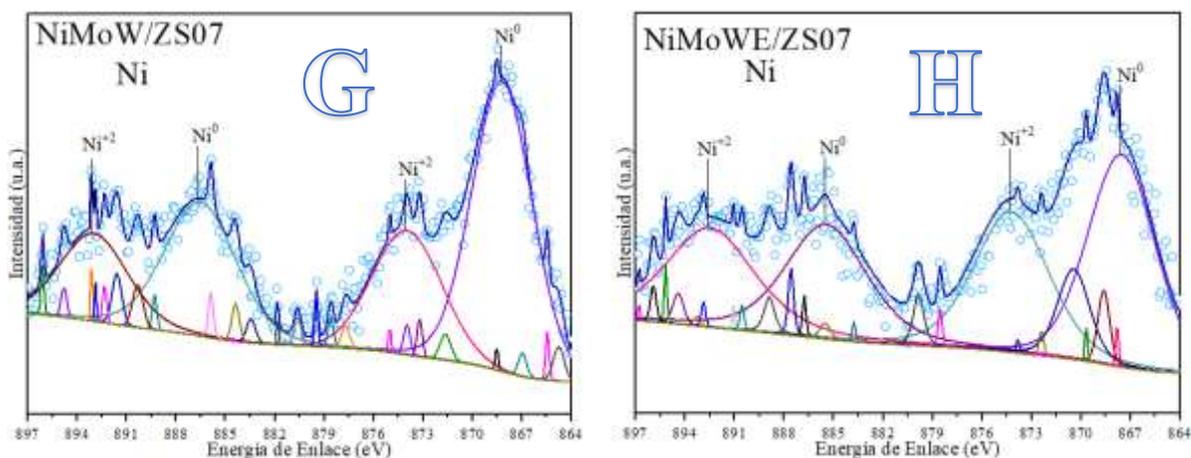


Figura 4.11 Espectros XPS de la región de níquel en catalizadores en estado óxido: NiMo/ZS06 (A), NiMoE/ZS06 (B), NiMo/ZS09 (C), NiMoE/ZS09 (D), NiW/ZS09 (E), NiWE/ZS07 (F), NiMoW/ZS07 (G) y NiMoWE/ZS07 (H).

En la Figura 4.12 se exhibió el espectro XPS de los catalizadores NiMo y NiMoW en la región espectral de Mo (224 – 242 eV). Habitualmente, la interacción metálica de molibdeno con relación al EDTA ocasiona una transferencia en la energía de enlace de las líneas espectrales de $\text{Mo}3d_{5/2}$ (± 3.13 eV) y $\text{Mo}3d_{3/2}$ (± 3.13 eV). Principalmente, los catalizadores bimetalico NiMoE/ZS09 y trimetalico NiMoWE/ZS07 mostraron líneas espectrales semejantes. Específicamente, el catalizador trimetalico NiMoWE/ZS07 presentó dos picos intensos principales a 233.7 eV ($\text{Mo}3d_{5/2}$) y 237.0 eV ($\text{Mo}3d_{3/2}$) asociadas con MoO_3 . También, se exhibieron dos picos satelitales vinculados a los picos principales, los cuales se ubicaron en 236.1 eV ($\text{Mo}3d_{3/2}$) y 235.4 eV ($\text{Mo}3d_{5/2}$) relacionadas a Mo^{6+} , especies MoO_3 y Mo_2O_5 , respectivamente. Por último, se mostraron picos satélites situados a 229.5 eV ligadas a especies MoO_2 , asimismo, los picos satélites a 228.3 eV, 227.5 eV y 226.8 eV correspondientes a Mo^{+3} y Mo^{+6} , respectivamente [107,112-116].

En resumen, los catalizadores bimetalicos NiMoE/ZS06, NiMoE/ZS09 y trimetalico NiMoWE/ZS07 mostraron un paso relevante en la intensidad de fondo a diferencia de los catalizadores bimetalicos NiMo/ZS06, NiMo/ZS09 y trimetalico NiMoW/ZS07 que promueven una menor energía cinética y, por tanto, la aparición significativa de satélites.

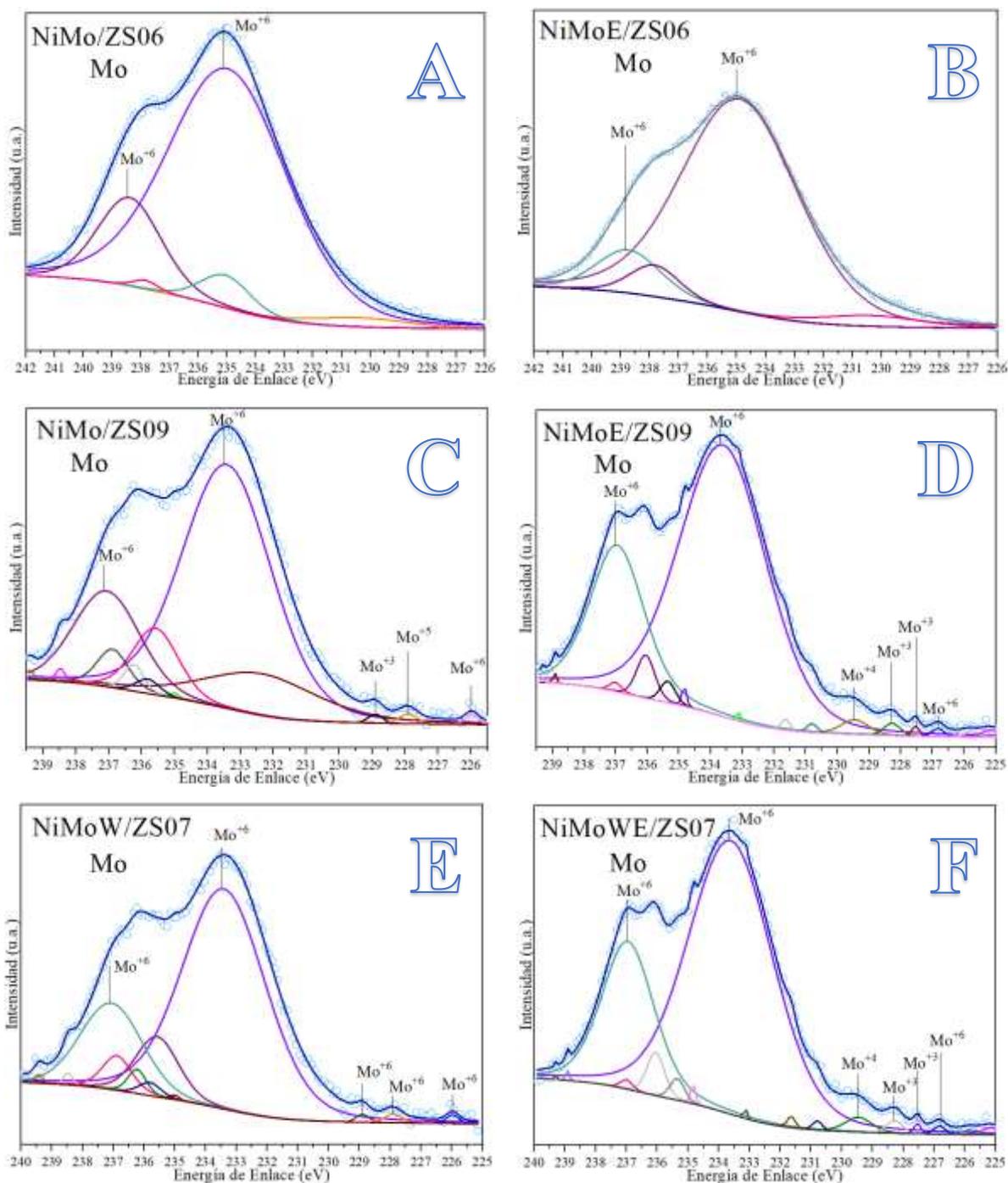


Figura 4.12 Espectros XPS de la región de molibdeno en catalizadores en estado óxido: NiMo/ZS06 (A), NiMoE/ZS06 (B), NiMo/ZS09 (C), NiMoE/ZS09 (D), NiMoW/ZS07 (E) y NiMoWE/ZS07 (F).

En la Figura 4.13 se presentó el espectro XPS de los catalizadores NiW y NiMoW en la región espectral de wolframio (18 – 45 eV). Comúnmente, la interacción metálica de wolframio

con aditivo produce un movimiento no significativo en la energía de enlace de las líneas espectrales de $W4f_{7/2}$ (± 2.18 eV) y $W4f_{5/2}$ (± 2.18 eV). Concretamente, en el catalizador trimetálico NiMoW/ZS07 se mostraron dos picos intensos principales ubicados en 25.6 eV ($W4f_{5/2}$) y 36.7 eV ($W4f_{7/2}$) asociados con WO_3 . Asimismo, se encontraron dos picos de menor intensidad situados a 32.2 eV ($W4f_{7/2}$) y 38.9 eV ($W4f_{5/2}$) correlacionados a especies W^{+6} y WO_3 , respectivamente [117-120].

Finalmente, la adición de un agente quelante al catalizador trimetálico NiMoW/ZS07 produce un aumento de la contribución a 38.2 eV ($W4f_{5/2}$) asociados con las especies WO_3 .

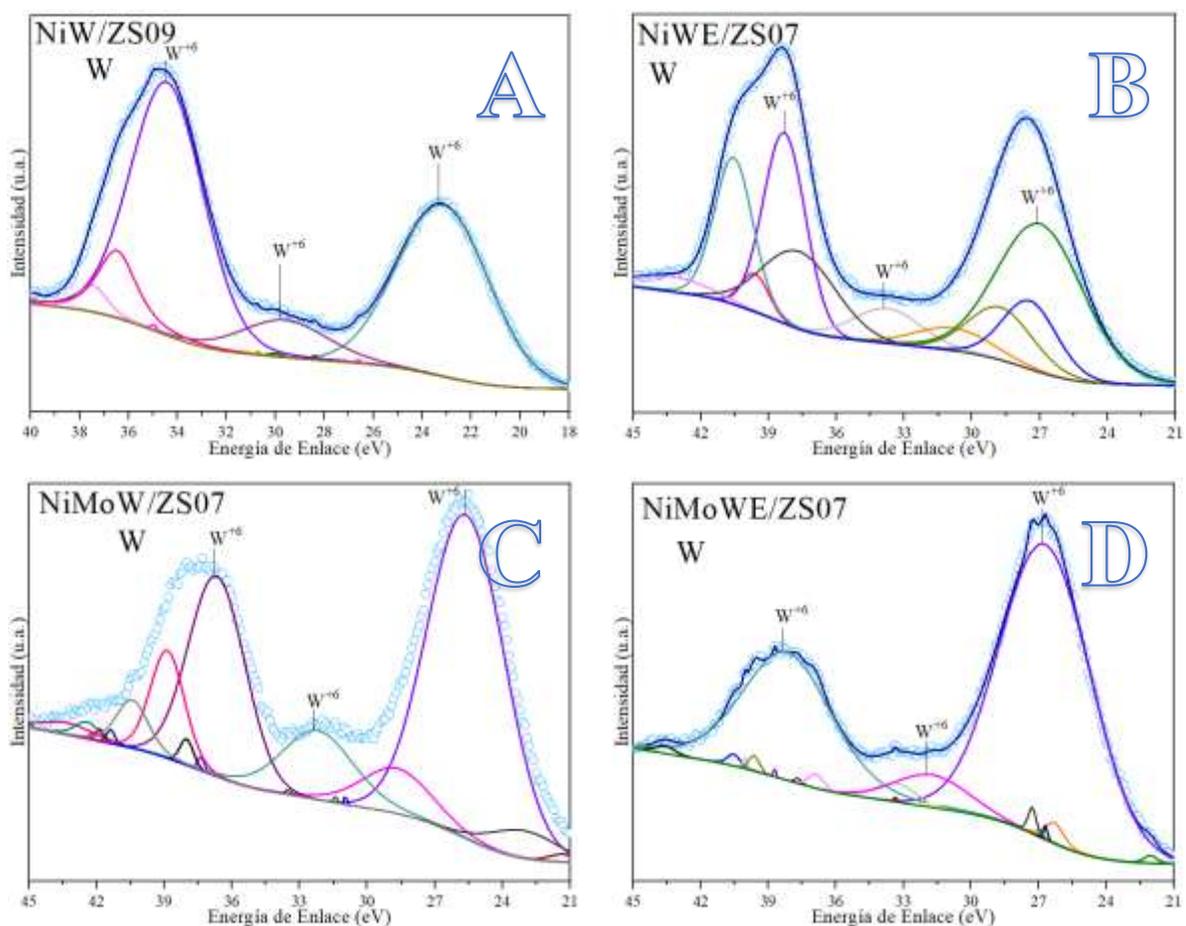


Figura 4.13 Espectros XPS de la región de wolframio en catalizadores en estado óxido: NiW/ZS09 (A), NiWE/ZS07 (B), NiMoW/ZS07 (C) y NiMoWE/ZS07 (D).

4.2.7 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en la Región Ultravioleta-Visible (DRS UV-Vis)

Los espectros de Reflectancia Difusa en la región UV-Vis de los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y trimetálicos NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en estado seco (-D) y calcinado (-C) se obtuvieron en el rango de 200 - 1100 nm, Figura 4.14 - 4.16.

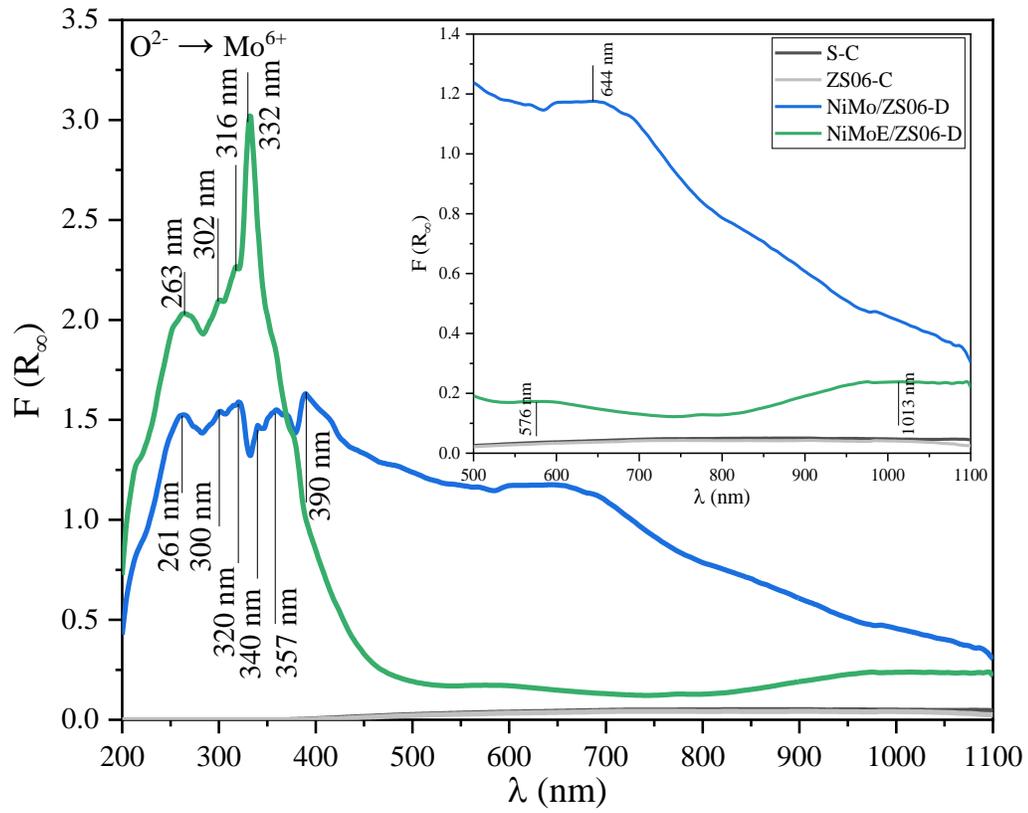
Primero que todo, se observó la ausencia de bandas en los soportes S, ZS06, ZS07 y ZS09. En todos los catalizadores bimetálicos NiW y trimetálicos NiMoW en estado seco (-D) se presentaron bandas cercanas a 265 y 333 nm, las cuales se asocian a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ [66]. Por otro lado, en los catalizadores bimetálicos NiMo y trimetálicos NiMoW en estado seco (-D) se mostraron bandas entre 255 a 320 nm, las cuales se asocian a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ [121].

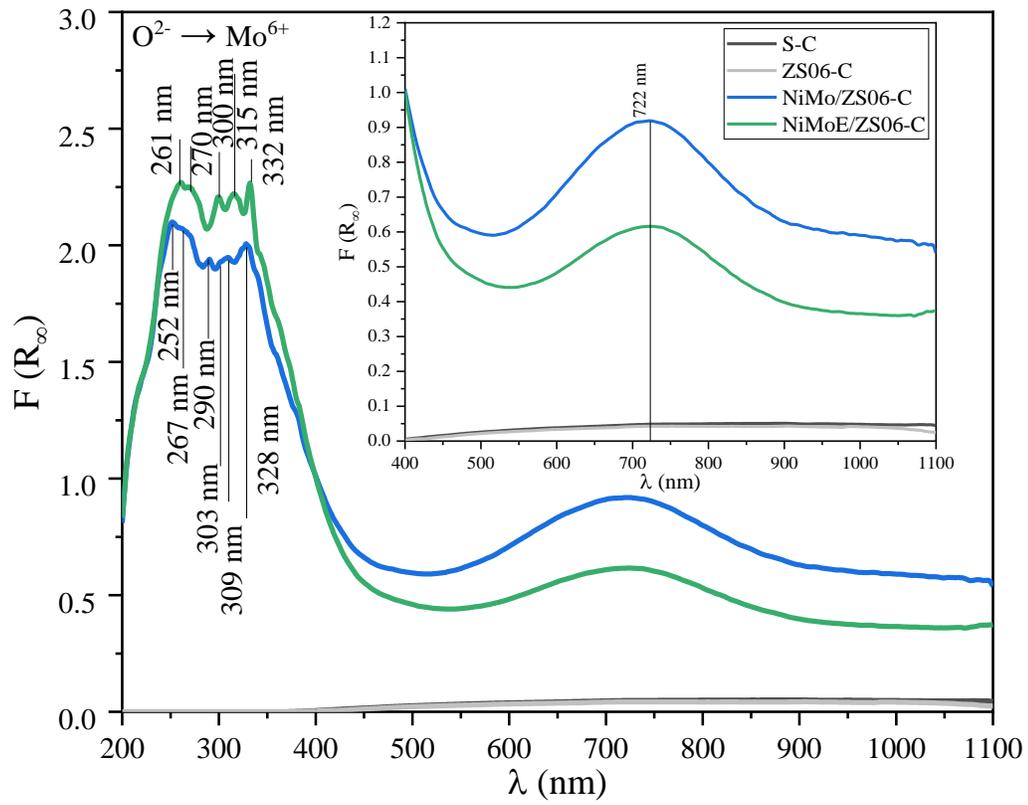
En el caso de los catalizadores bimetálicos NiMo y trimetálicos NiMoW en estado calcinado (-C) en comparación con sus homólogos secos mostraron bandas desplazadas debido a distorsiones estructurales de iones de níquel superficiales, los cuales son ocasionados principalmente por las interacciones entre Ni-soporte, Ni-metal o Ni-EDTA. Además, en los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y trimetálicos NiMoW en estado seco (-D) se observaron las bandas localizadas entre 580 a 650 nm que se relacionan al complejo metálico que se generó por la interacción aditivo y promotor, Ni (II)-EDTA con simetría tetraédrica $[Ni^{2+}4O^{2-}]$ [122]. También, los catalizadores bimetálicos NiMo/ZS07, NiMo/ZS09, NiW/ZS06 y trimetálicos NiMoW/ZS07 y NiMoW/ZS09 en estado seco (-D) y calcinado (-C) mostraron una banda intensa ubicada entre 380 a 390 nm lo que se sugiere la formación de una espinela. En este caso, el Ni^{2+} interactúa fuertemente con especies del soporte. Este resultado indicó la preservación de la espinela tras la etapa de calcinación de los catalizadores. No obstante, los catalizadores bimetálico NiMo/ZS07-C y trimetálico NiMoW/ZS07-C ilustraron una contribución atribuida a la adición de EDTA a pH neutro puesto que se reduce significativamente la intensidad de la banda correspondiente a la espinela, esto significa que se disminuye la interacción entre Ni^{2+} - Soporte. En los catalizadores NiWE/ZS07-C y NiMoWE/ZS07-C expusieron bandas características y delimitadas a diferencia de los catalizadores NiWE/ZS09-C y

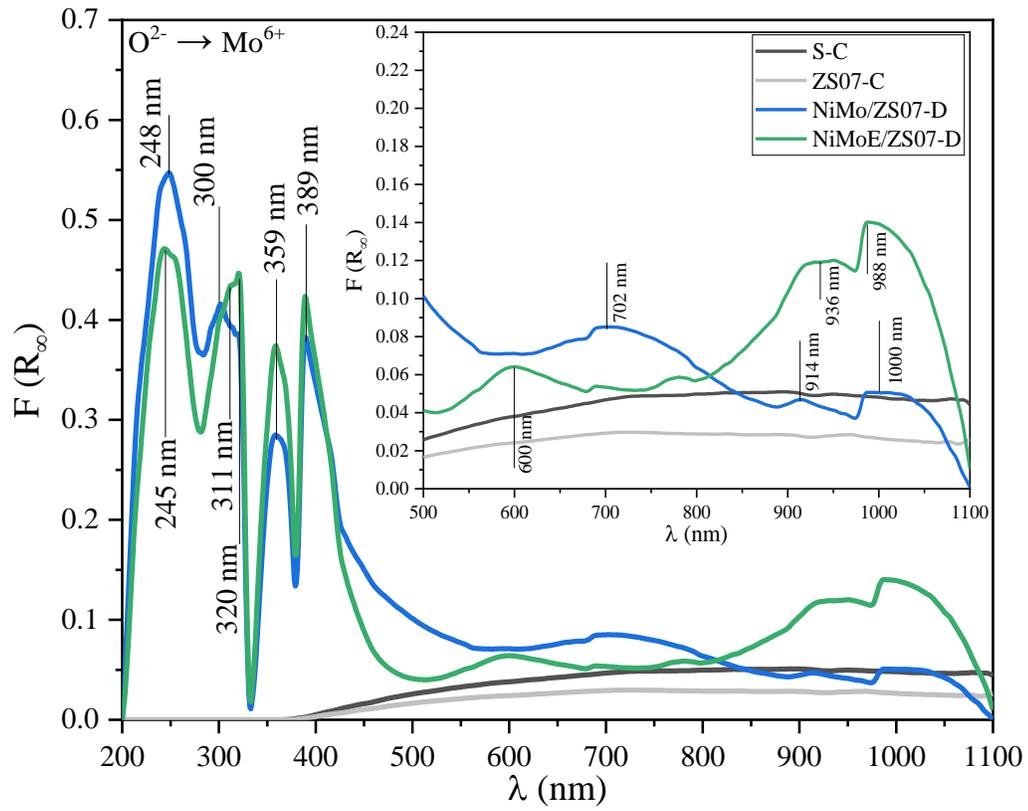
NiMoWE/ZS09-C, las cuales se aproximan a 423 nm y 660 - 780 nm referentes a Ni^{2+} con simetría octaédrica (Oh) [$\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$] [27, 121]. Por el contrario, los catalizadores bimetalicos NiMo/ZS06-C, NiMo/ZS07-C y NiMo/ZS09-C revelaron bandas intensas correspondientes a Ni^{2+} (Oh) en comparación de sus contrapartes con agente quelante, donde, el catalizador NiMo/ZS06-C presentó una disposición definida de especies de Ni^{2+} (Oh). Por último, los catalizadores NiWE/ZS07 y NiMoWE/ZS07 en estado seco (-D) como calcinado (-C) mostraron un doblete entre 900 a 1050 nm que se pueden relacionar con una combinación de especies de Ni^{2+} con simetría tetraédrica (Td) como octaédrica (Oh) [27].

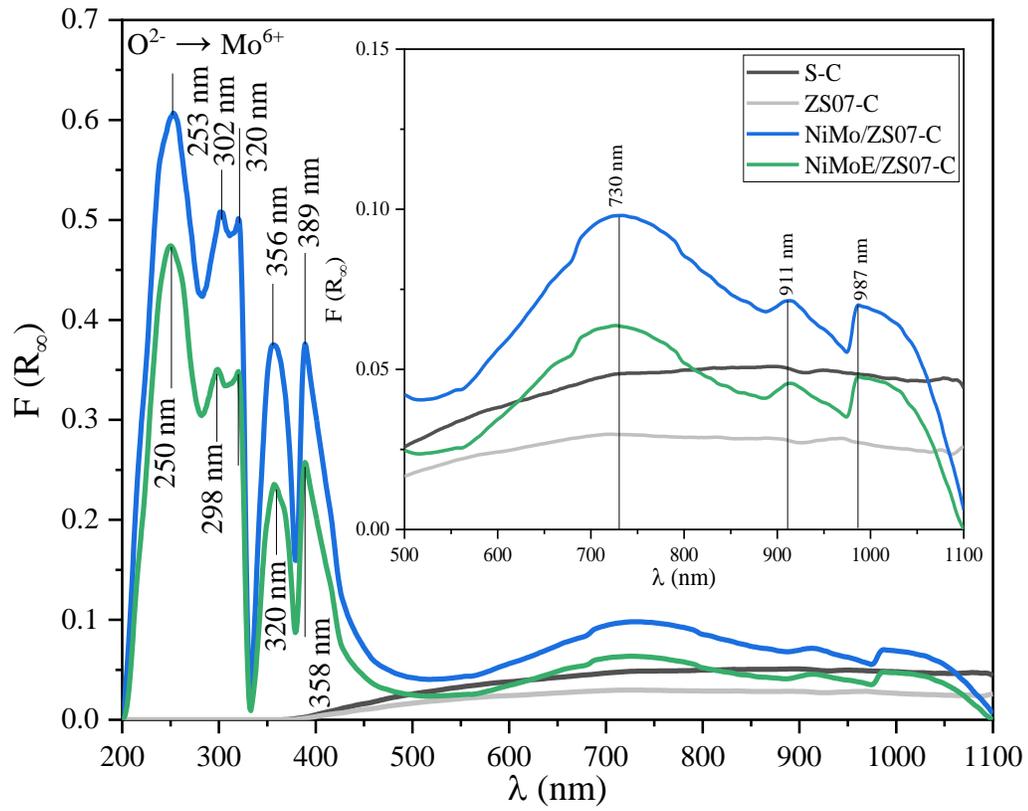
Por otra parte, las bandas que se localizaron alrededor de 260 a 280 nm y 300 a 320 nm se vinculan a especies de Mo en coordinación tetraédrica (Td) y octaédrica (Oh), respectivamente. En virtud de ello, los catalizadores bimetalico NiMoE/ZS09-C y trimetalico NiMoWE/ZS09-C mostraron bandas entre 260 a 280 nm asociadas a especies de Mo (Oh) con respecto de sus semejantes sin agente quelante donde se indicó una disminución en la intensidad de las mismas bandas de absorción. Finalmente, las bandas situadas de 220 a 250 nm y entre 250 a 260 nm se asocian con especies de W en coordinación tetraédrica (Td) y octaédrica (Oh), equitativamente [65]. Del mismo modo, en el catalizador bimetalico NiWE/ZS07-C se exhibió una fuerte banda a 252 nm atribuida a especies de W (Oh).

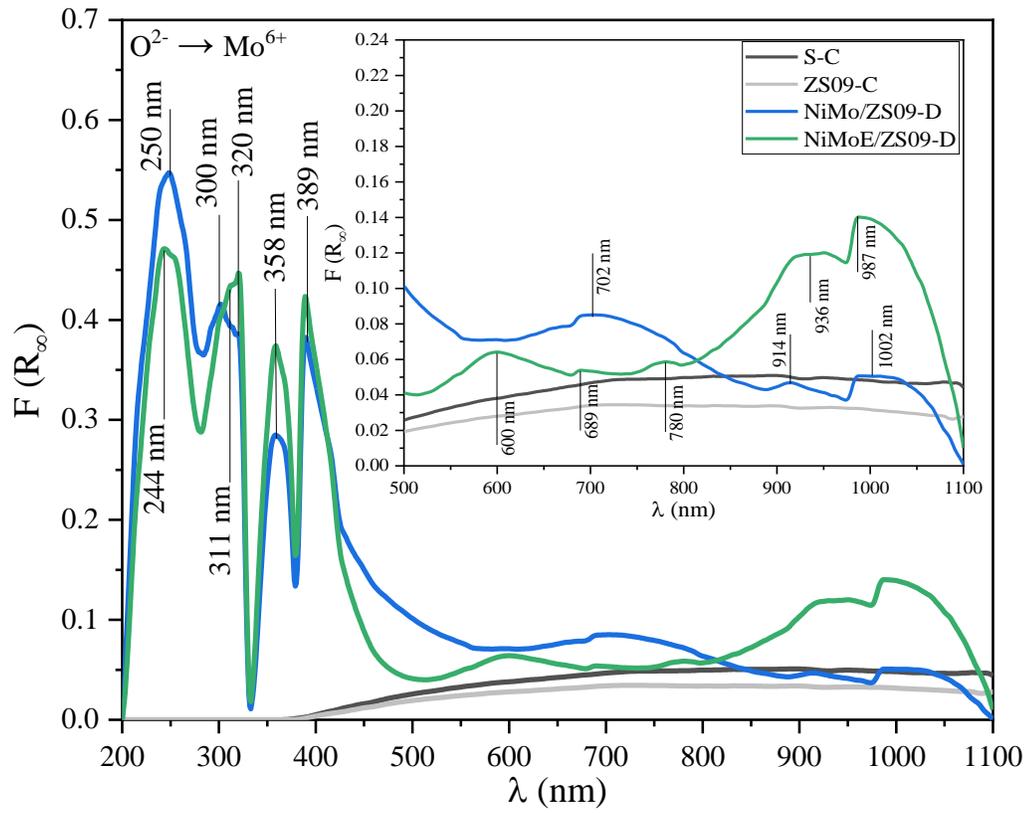
En resumen, la adición de EDTA a pH neutro se consideró benéfica puesto que en los catalizadores NiMoE/ZS07-C y NiMoWE/ZS07-C se condujo a la disminución de la interacción Ni^{2+} - soporte. Asimismo, el catalizador NiMoWE/ZS07-C produjo un incremento relevante en las especies de Ni^{2+} (Td, Oh), Mo (Oh) y W (Oh). Por su parte, en el catalizador NiWE/ZS07-C se observó un aumento significativo en las especies de Ni^{2+} (Oh) y W (Oh). Por último, los catalizadores NiMoE/ZS09-C y NiMoWE/ZS09-C ilustraron bandas moderadamente intensas vinculadas a especies de Mo (Oh). Las especies de Ni y W en coordinación octaédrica (Oh) son los mejores precursores para el Proceso de HDS del DBT debido a que estas especies tienen una menor interacción promotor-soporte y son más fáciles de sulfurar [27].











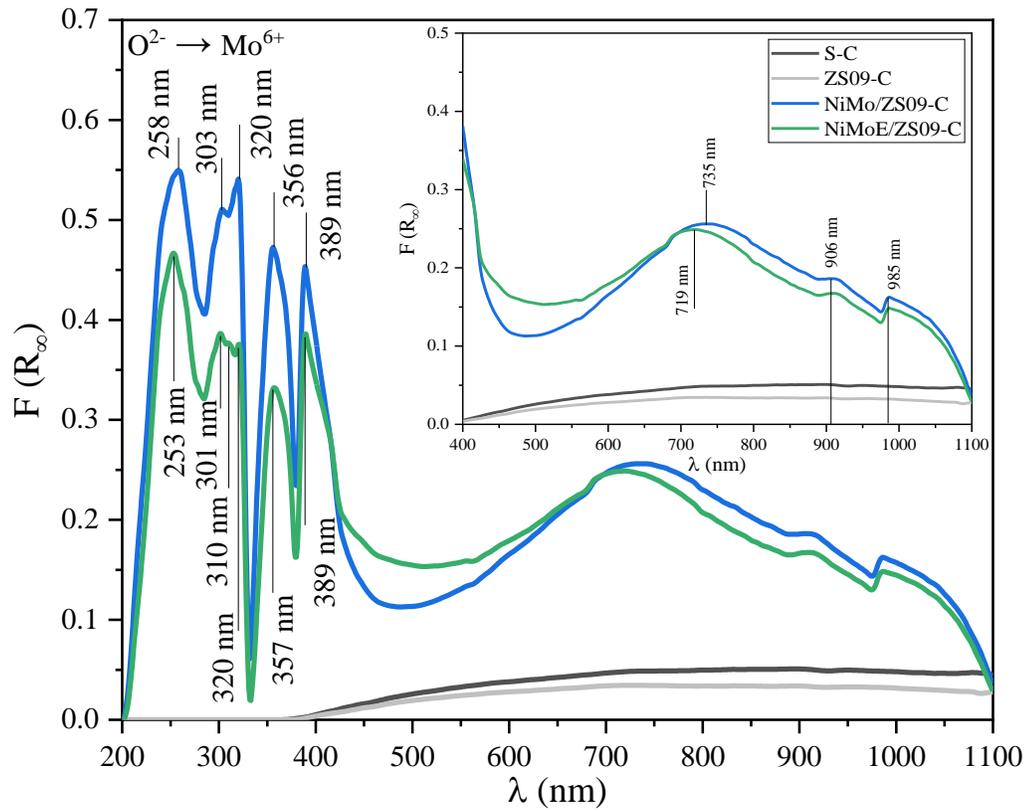
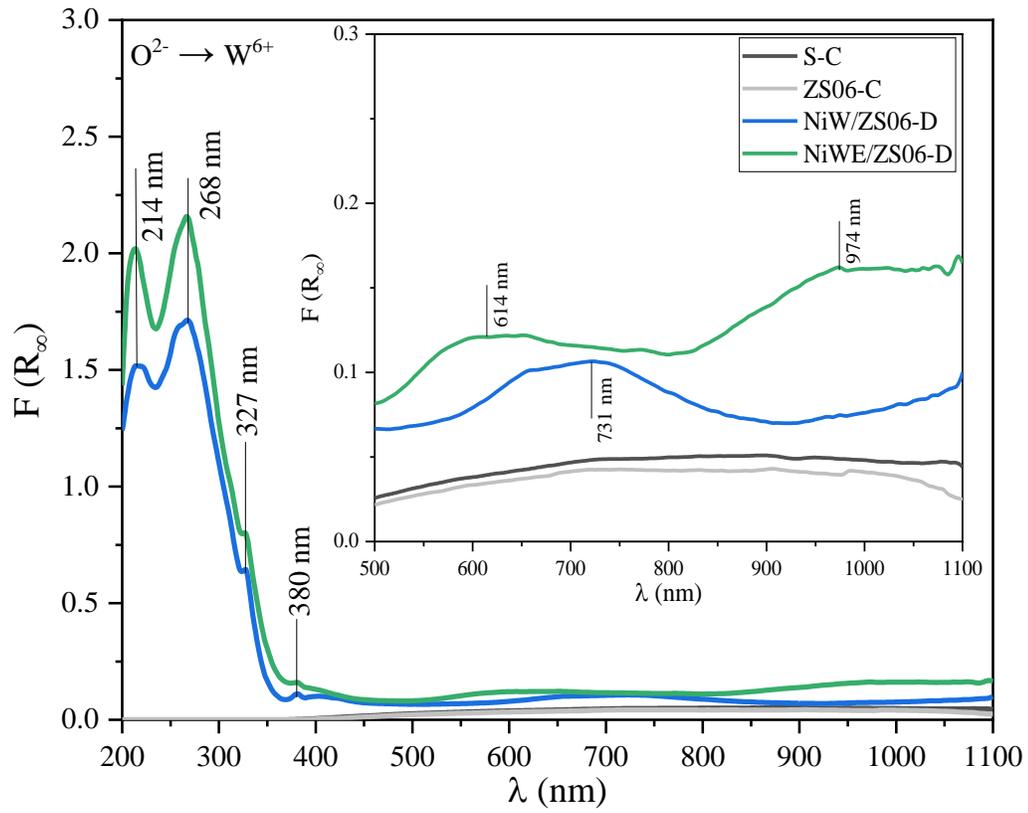
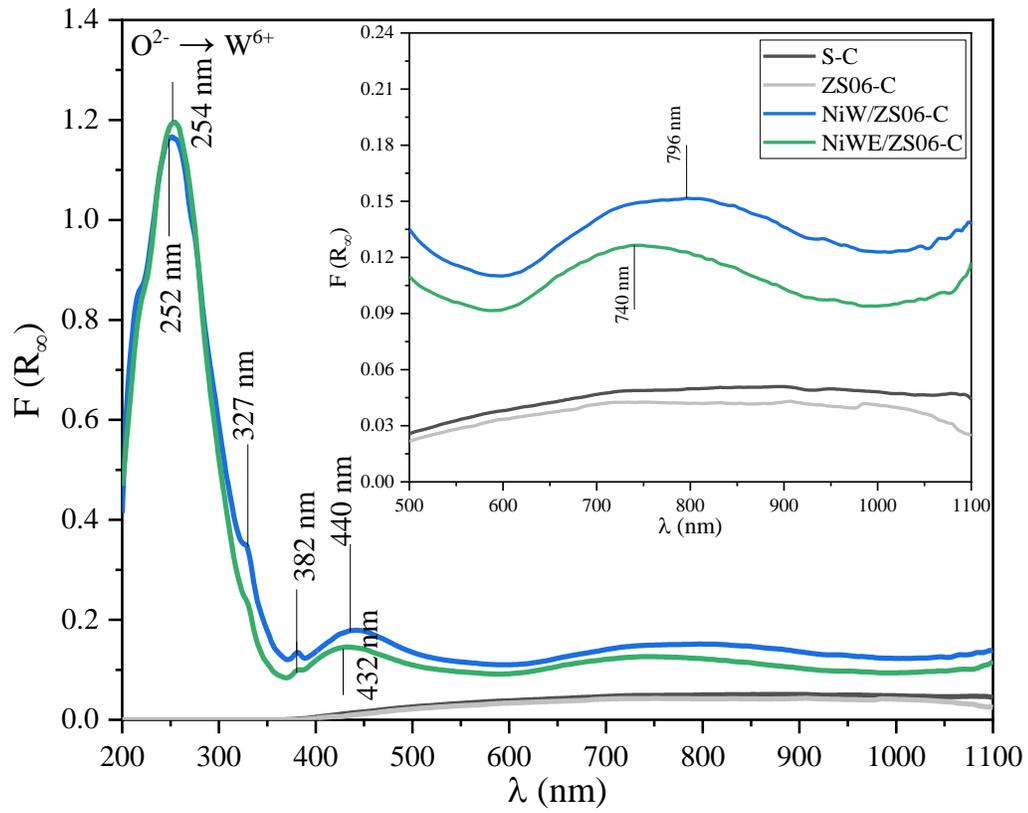
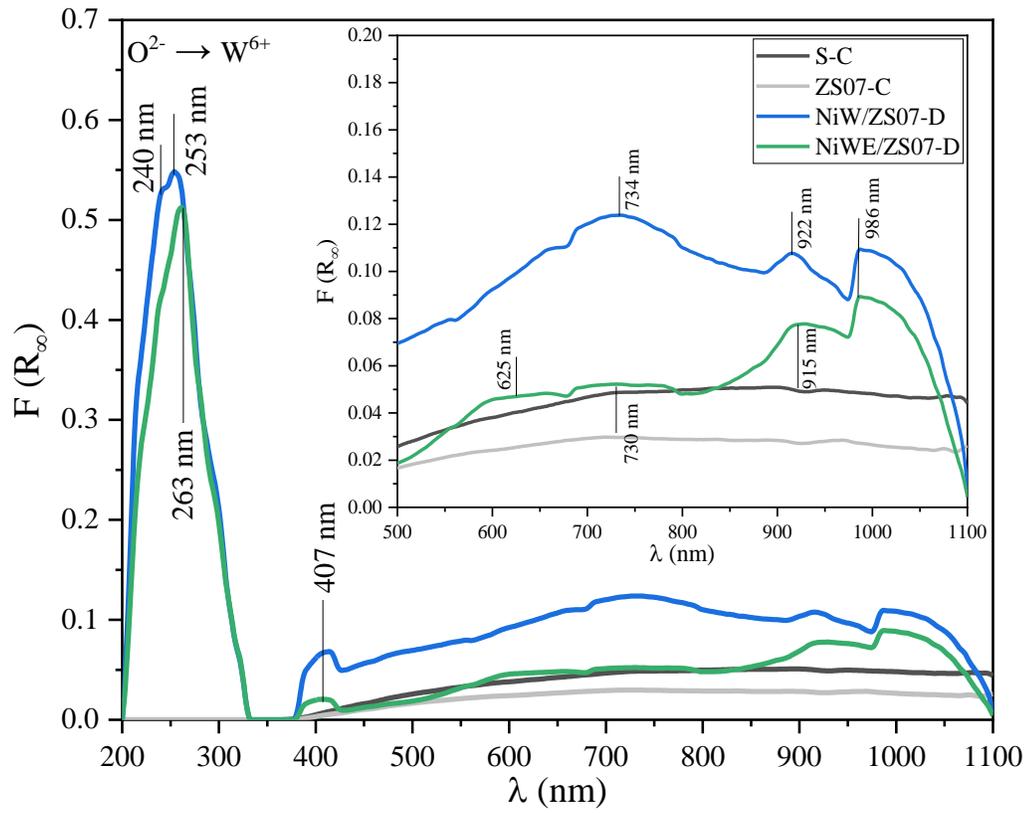
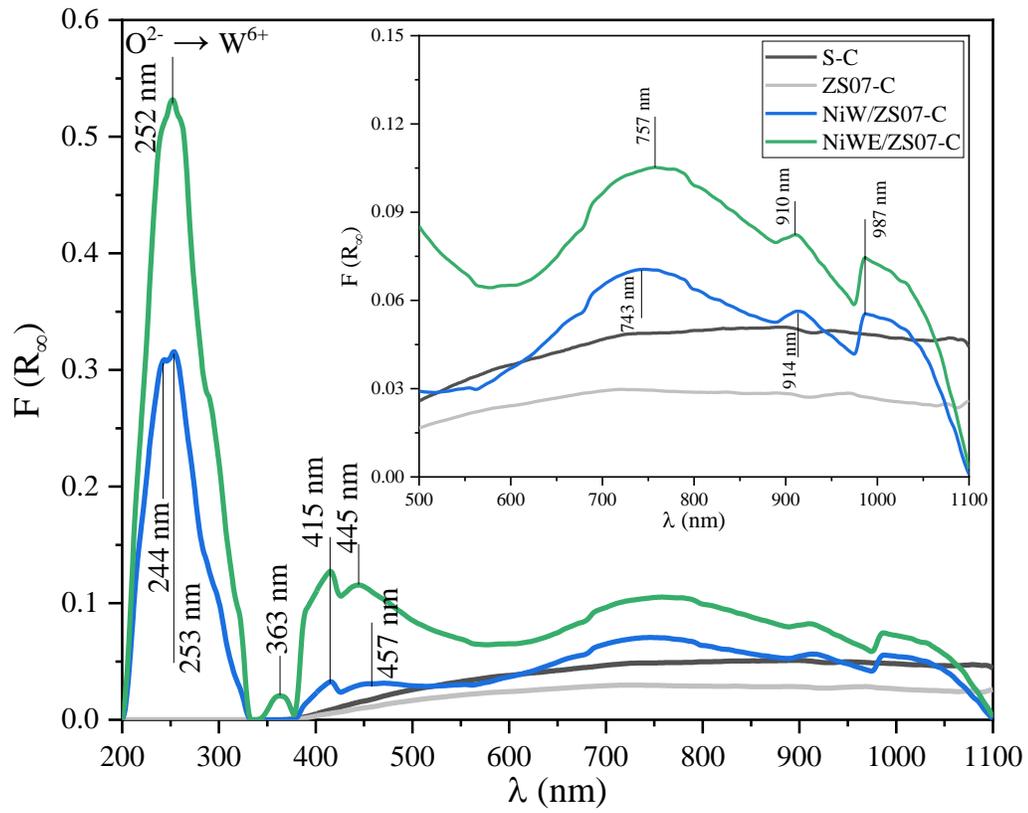


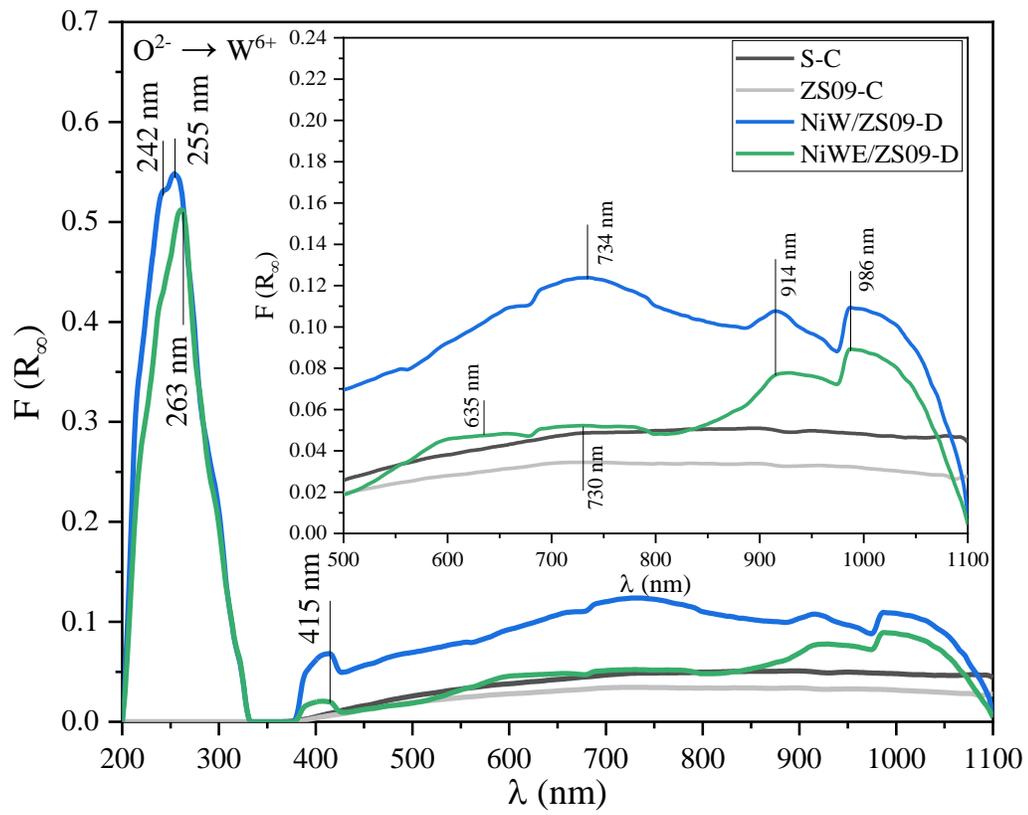
Figura 4.14 Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores bimetalicos NiMo soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en estado seco (-D) y calcinado (-C).











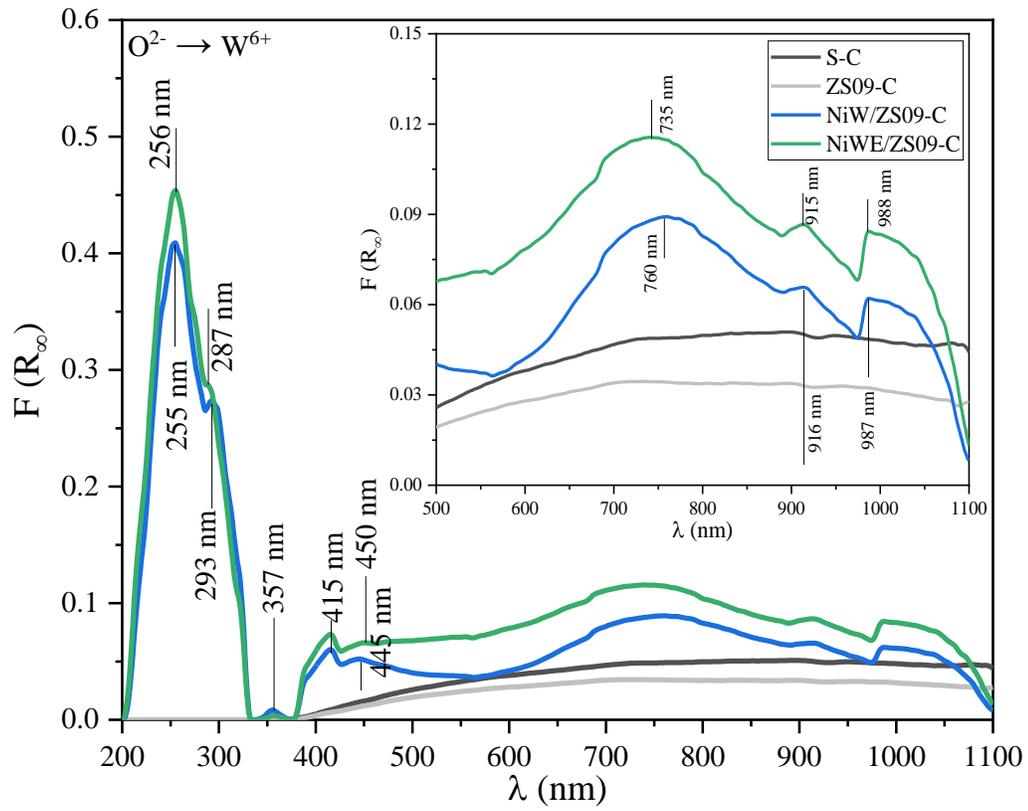
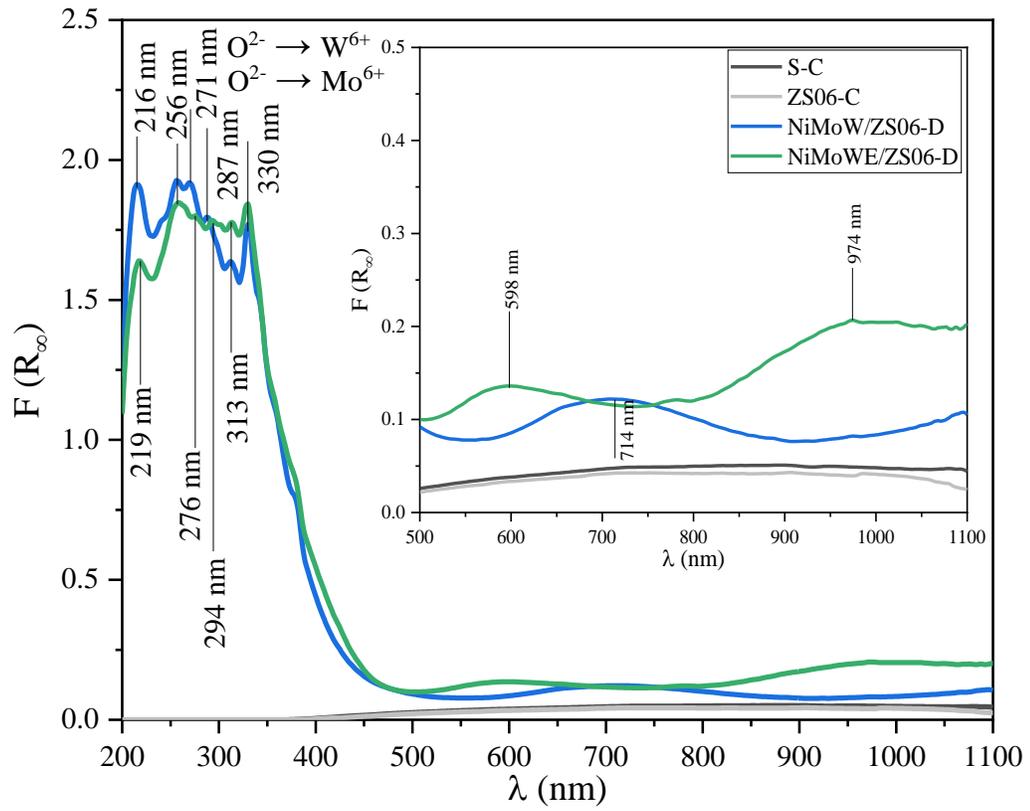
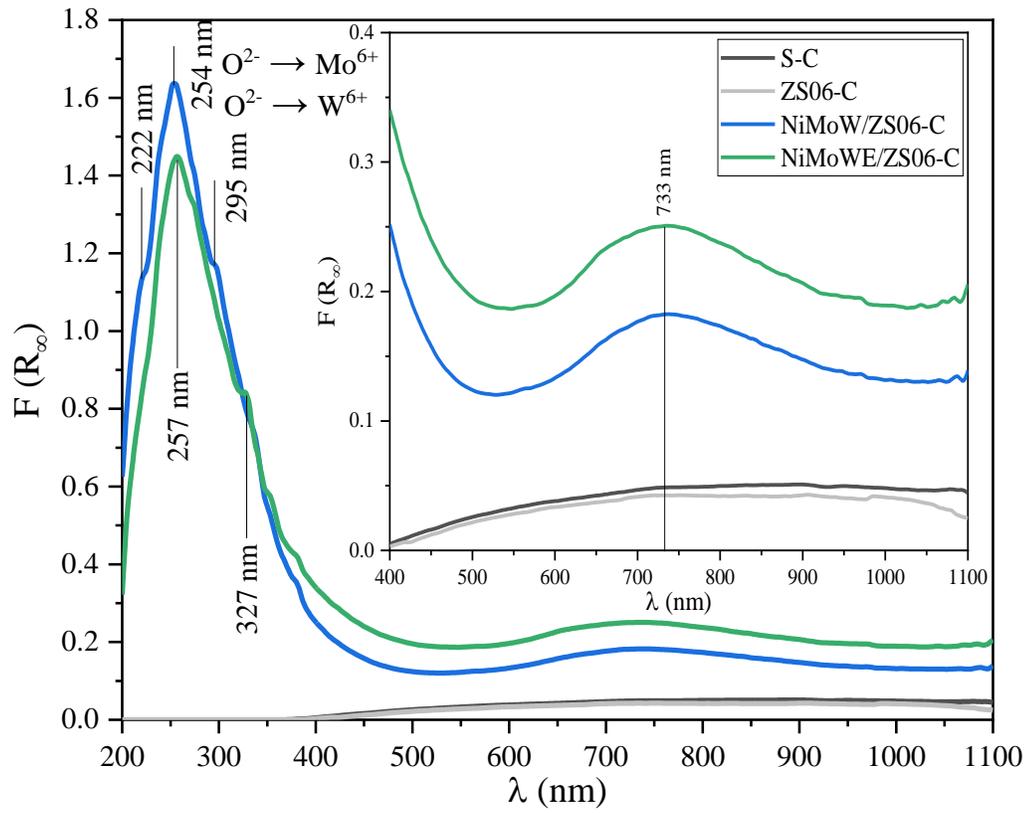
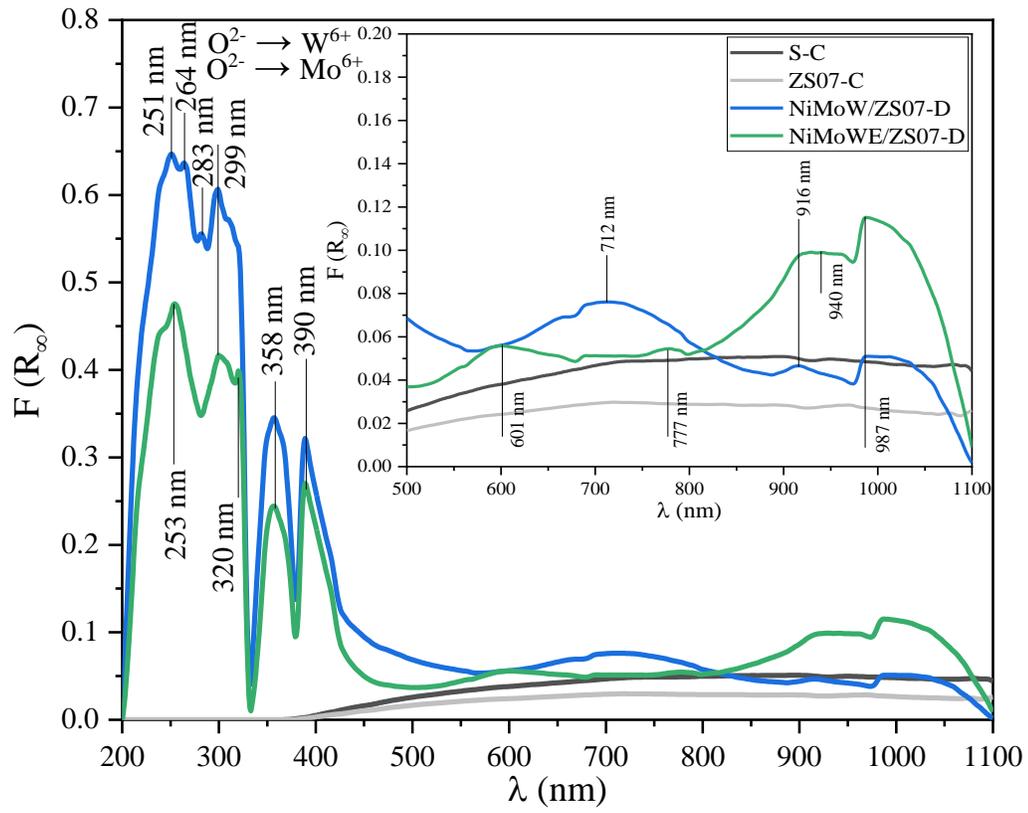
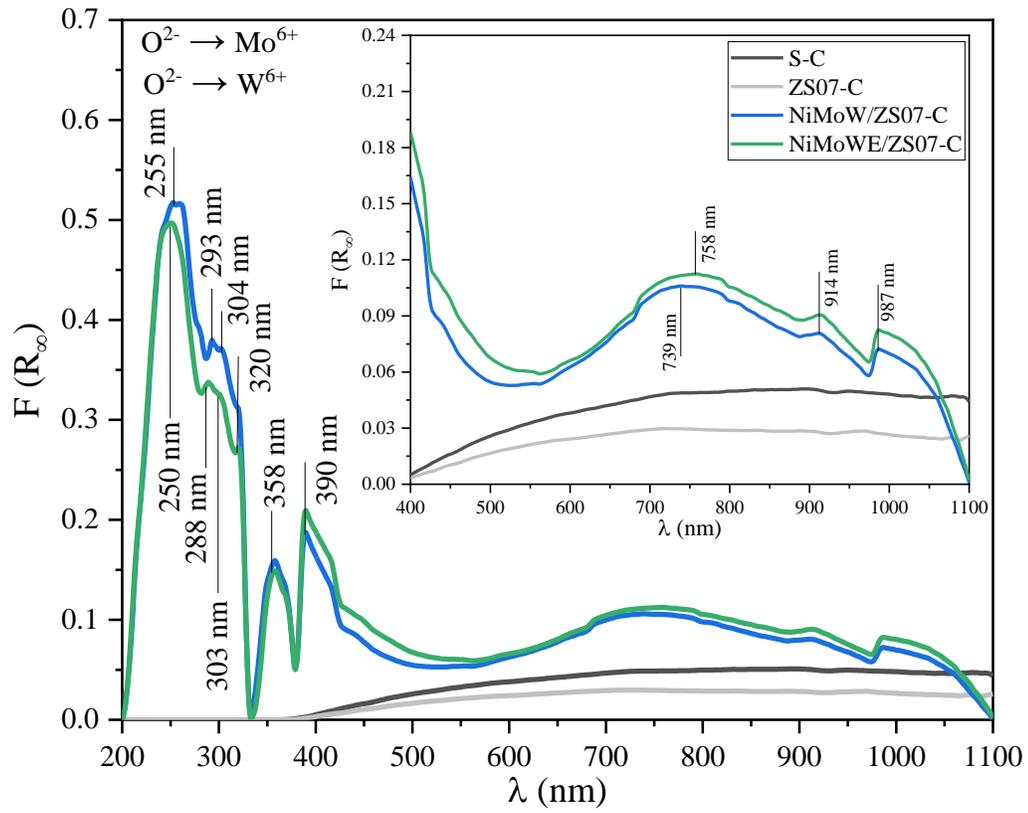


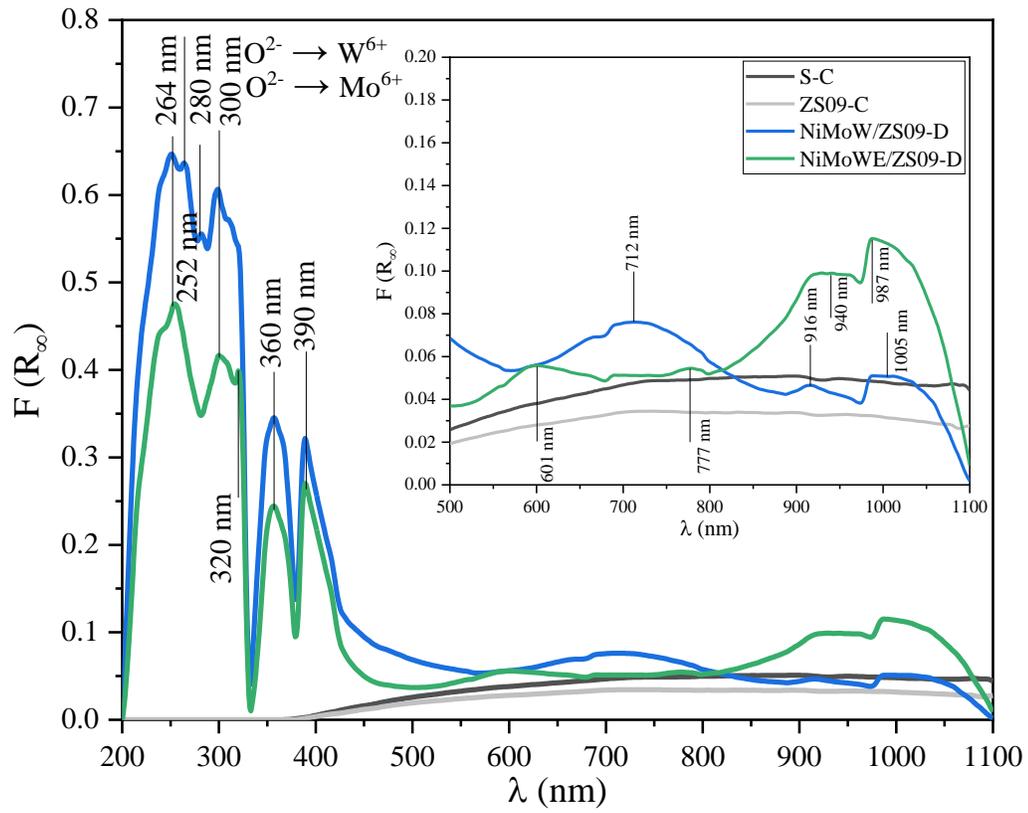
Figura 4.15 Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores bimetalicos NiW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en estado seco (-D) y calcinado (-C).











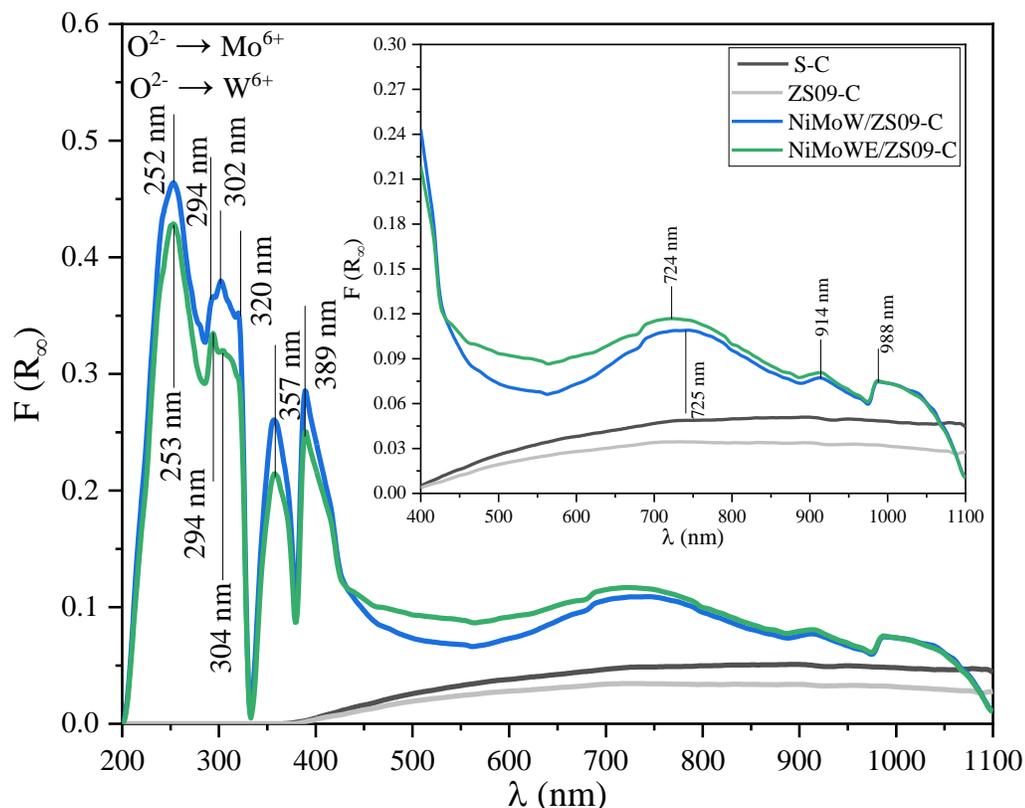


Figura 4.16 Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en estado seco (-D) y calcinado (-C).

4.2.8 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y trimetálicos NiMoW soportados en ZS06, ZS07 y ZS09 en estado seco (-D) y calcinado (-C) se obtuvieron en un rango de 200 a 1300 cm^{-1} (ver Figuras 4.17 - 4.18). Generalmente, los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y trimetálico NiMoW soportados en ZS06-C, ZS07-C y ZS09-C presentaron las bandas Raman con intensidad débil características de la naturaleza de los soportes S-C y ZS-C situadas a 1080, 660, 493 y 699 cm^{-1} , donde, la primera banda a 1080 cm^{-1} se debe al modo de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si [123], mientras que la segunda banda a 660 cm^{-1} se infiere que pueda deberse al modo de estiramiento del enlace Si-

O [124], por último, las bandas a 493 y 699 cm^{-1} se relacionan a los anillos siloxanos plegables 3-, 4- y circonia, respectivamente [125].

Las especies de Mo y W presentes en los catalizadores bimetálicos y trimetálicos soportados en ZS06 fueron analizados por Espectroscopia Raman, después de la etapa de secado y después de la etapa de calcinación. En el caso de los catalizadores bimetálico y trimetálico, los catalizadores NiWE/ZS06-D y NiMoWE/ZS06-D ilustraron dos bandas localizadas a 646 y 252 cm^{-1} , las cuales se refieren a especies WO_4^{2-} con modo de estiramiento W-O-W [126]. Esta banda también se nota en los catalizadores NiWE/ZS06-C y NiMoWE/ZS6-C. Este resultado sugiere que las especies de W se conservan después del paso de calcinación. También, en los catalizadores bimetálicos NiW/ZS06-D, NiWE/ZS06-D y trimetálicos NiMoW/ZS06-D, NiMoWE/ZS06-D exhibieron una amplia banda intensa entre 940 – 1000 cm^{-1} , con un máximo de 985 cm^{-1} , donde se asocia con especies $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ entre 980 – 990 cm^{-1} y una combinación de especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ en 960 cm^{-1} y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ en 940 cm^{-1} con modos de estiramiento simétrico y asimétrico de especies coordinados W=O y M=O, respectivamente [66, 126]. Aunque, solamente en el catalizador NiWE/ZS06-C se preserva esta banda a una menor intensidad tras la etapa de calcinación. Esto demuestra que la adición de EDTA modifica la naturaleza de las especies de óxido de NiW mostrando una mejor deposición de las especies $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$. En el aspecto de los catalizadores bimetálicos, los catalizadores NiW/ZS06-D, NiWE/ZS06-D, NiMoW/ZS06-D y NiMoWE/ZS06-D expusieron una banda a 1054 cm^{-1} característica de iones nitrato NO_3^- provenientes de la sal de nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Asimismo, los catalizadores NiW/ZS06-C, NiWE/ZS06-C, NiMoW/ZS06-C y NiMoWE/ZS06-C no presentaron dicha banda lo que conlleva una remoción de iones nitrato NO_3^- por efecto de la temperatura de calcinación. En la situación de los catalizadores bimetálicos, el catalizador NiW/ZS06-C exhibió una banda a 810 cm^{-1} , donde, se les atribuye a especies de WO_3 [126]. No obstante, el catalizador NiWE/ZS06-C demostró una disminución considerable en la intensidad de la banda lo que infiere que exista una significativa dispersión de especies de WO_3 . Este resultado mostró una influencia relevante de añadir EDTA a los catalizadores W. Finalmente, en el catalizador trimetálico NiMoW/ZS06-C se encontró una banda a 912 cm^{-1} que se asocia al estiramiento simétrico Mo=O de especies MoO_4^{2-} [121]. Esta banda no se notó en el catalizador

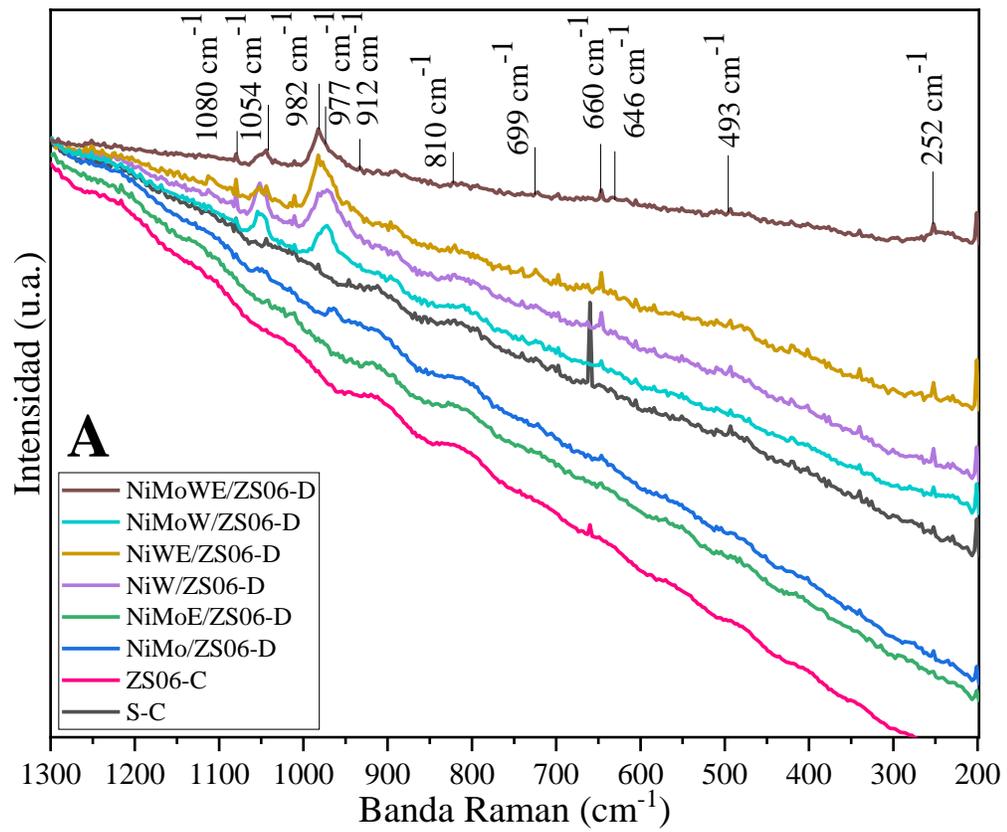
NiMoWE/ZS06-C. Por tanto, se recomienda que la adición de EDTA modifica las especies de óxido de Mo depositadas.

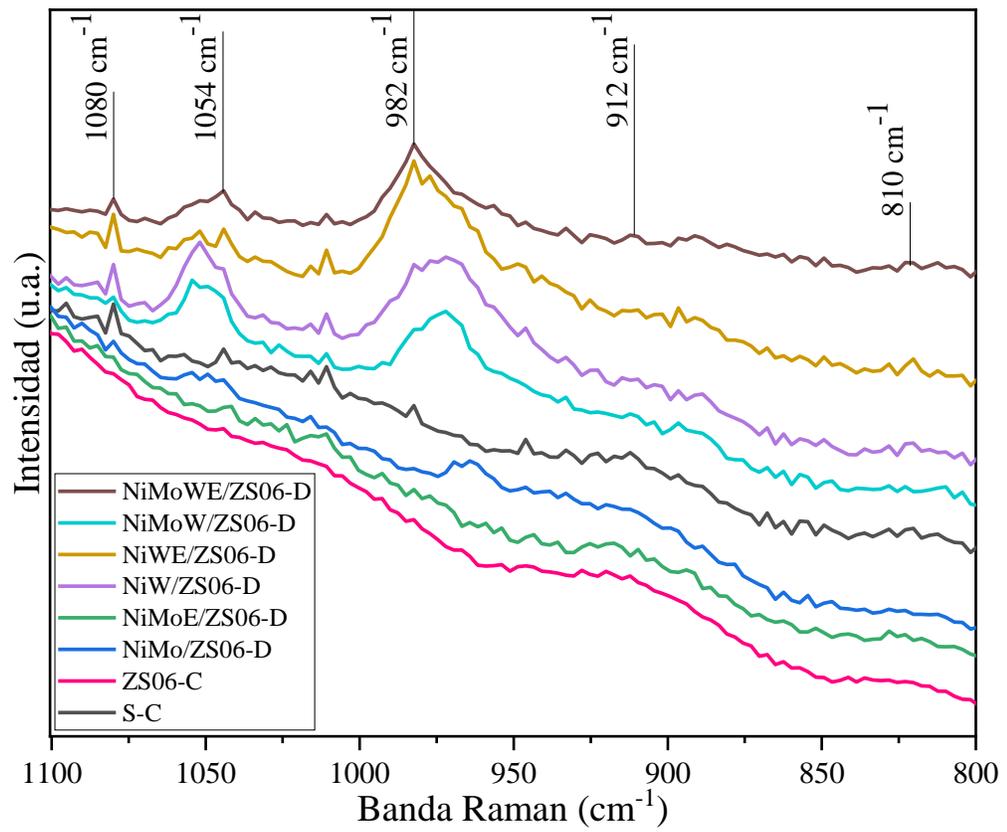
Las especies de Mo y W presentes en los catalizadores bimetálicos y trimetálicos soportados en ZS07 fueron analizados por Espectroscopia Raman, después de la etapa de secado, y después de la etapa de calcinación. En el caso de los catalizadores bimetálicos, el catalizador NiMo/ZS07-D presentó una banda a 912 cm^{-1} relacionada a MoO_4^{2-} [127]. Esta banda también se nota en el catalizador NiMoE/ZS07-D. Este resultado sugiere que la adición de EDTA no modifica las especies de óxido de Mo depositadas. El catalizador NiW/Z07-D no presenta bandas definidas. Sin embargo, los catalizadores NiWE/Z07-D muestran una banda intensa a 982 cm^{-1} relacionada con $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ [128]. Este resultado muestra un efecto beneficioso de agregar EDTA a los catalizadores W. Después de la calcinación, los catalizadores con y sin agente quelante presentan tipos similares de especies de Mo y W. Esto sugiere que las especies de Mo y W se conservan después del paso de calcinación. En el caso de los catalizadores trimetálicos, los sólidos NiMoW/ZS07-C y NiMoWE/ZS07-C presentan una banda ancha entre 912 a 980 cm^{-1} asociada a una combinación de las especies MoO_4^{2-} y $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$. Finalmente, los catalizadores secos muestran una banda a 1080 cm^{-1} característica de iones nitrato NO_3^- provenientes de la sal de nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. También se analizaron catalizadores trimetálicos (NiMoW/ZS07-C y NiMoWE/ZS07-C) después de la etapa de calcinación. El catalizador NiMoW/ZS07-C muestra una banda más ancha que va de 912 a 980 cm^{-1} con un máximo de 980 cm^{-1} correspondiente a la especie $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$. Sin embargo, el gran ancho de banda también sugiere contribuciones provenientes de las especies MoO_4^{2-} y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Más importante aún, el sólido NiMoW/ZS07-C muestra bandas a 1000 cm^{-1} debido a la formación de grupos de MoO_3 y WO_3 [129].

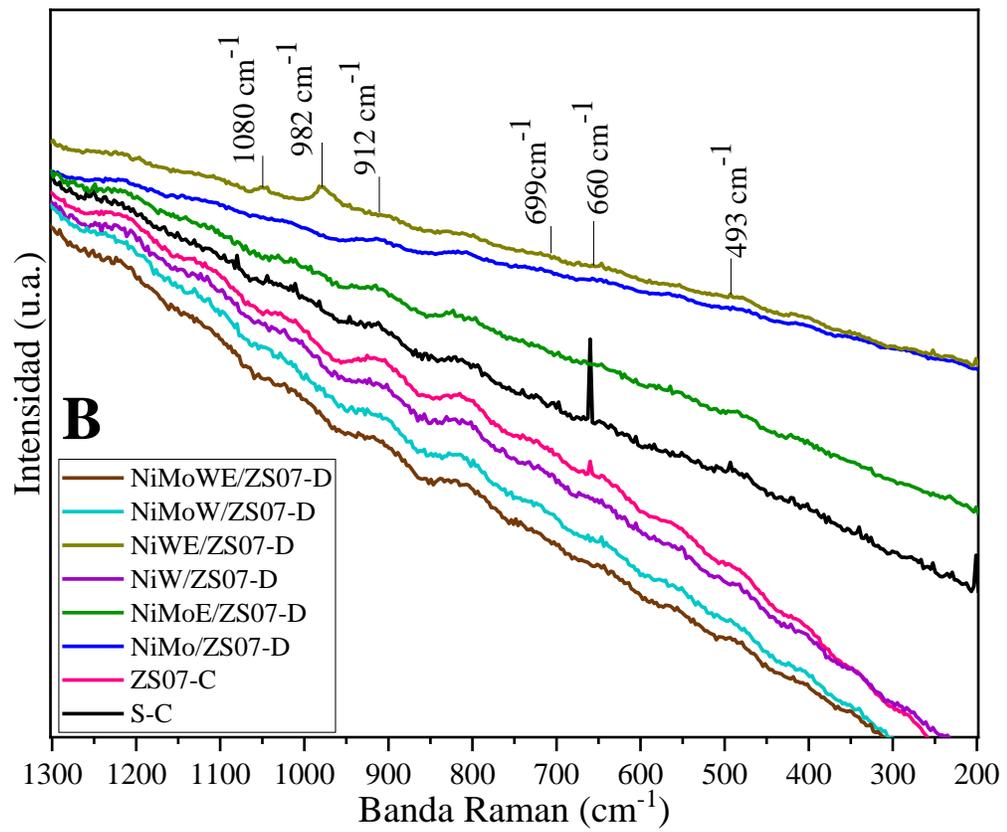
Las especies de Mo y W presentes en los catalizadores bimetálicos y trimetálicos soportados en ZS09 fueron analizados por Espectroscopia Raman, después de la etapa de secado, y después de la etapa de calcinación. Después de la calcinación, los catalizadores con y sin agente quelante presentan tipos similares de especies de Mo y W. En el caso de los catalizadores bimetálicos, los catalizadores NiMo/ZS07-C y NiMo/ZS09-C mostraron una banda a 820 cm^{-1} que relaciona a especies WO_3 [130]. Esta banda no se observa en los

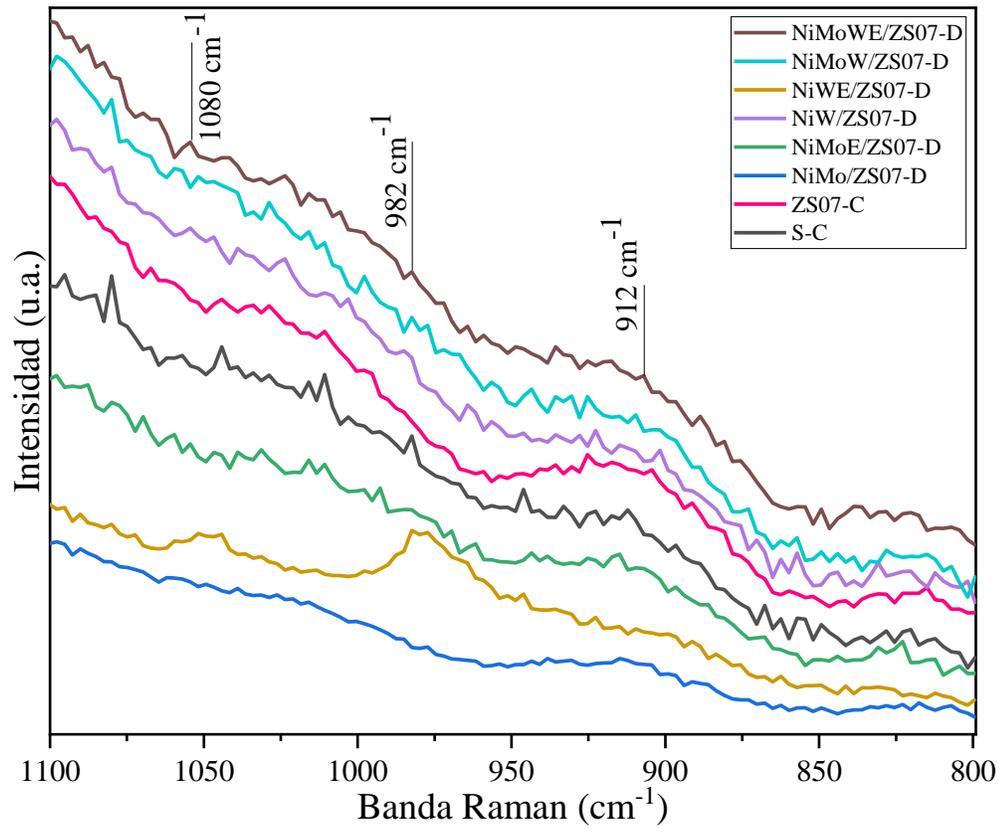
catalizadores NiMoE/ZS07-C y NiMoE/ZS09-C. Este resultado sugiere que la adición de EDTA modifica las especies de óxido de Mo depositadas. Además, el catalizador NiMoE/Z09-C no presenta bandas definidas. Sin embargo, los catalizadores NiMo/Z09-C muestran una banda ancha entre 890 – 1000 cm^{-1} relacionada a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace terminal Mo=O con un máximo en 949 cm^{-1} , donde, se sugiere que las especies de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, MoO_3 y NiMoO_4 se encuentran polimerizadas en grupos coordinados octaédricos con bandas a 943 y 903 cm^{-1} para $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, bandas a 965 y 925 cm^{-1} para $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, 984 cm^{-1} para MoO_3 y bandas a 960 y 912 cm^{-1} que se asocian a especies NiMoO_4 , respectivamente [65, 125]. Este resultado muestra la adición de EDTA dispersa las especies de Mo en catalizadores NiMoE/ZS07-C y NiMoE/ZS09-C.

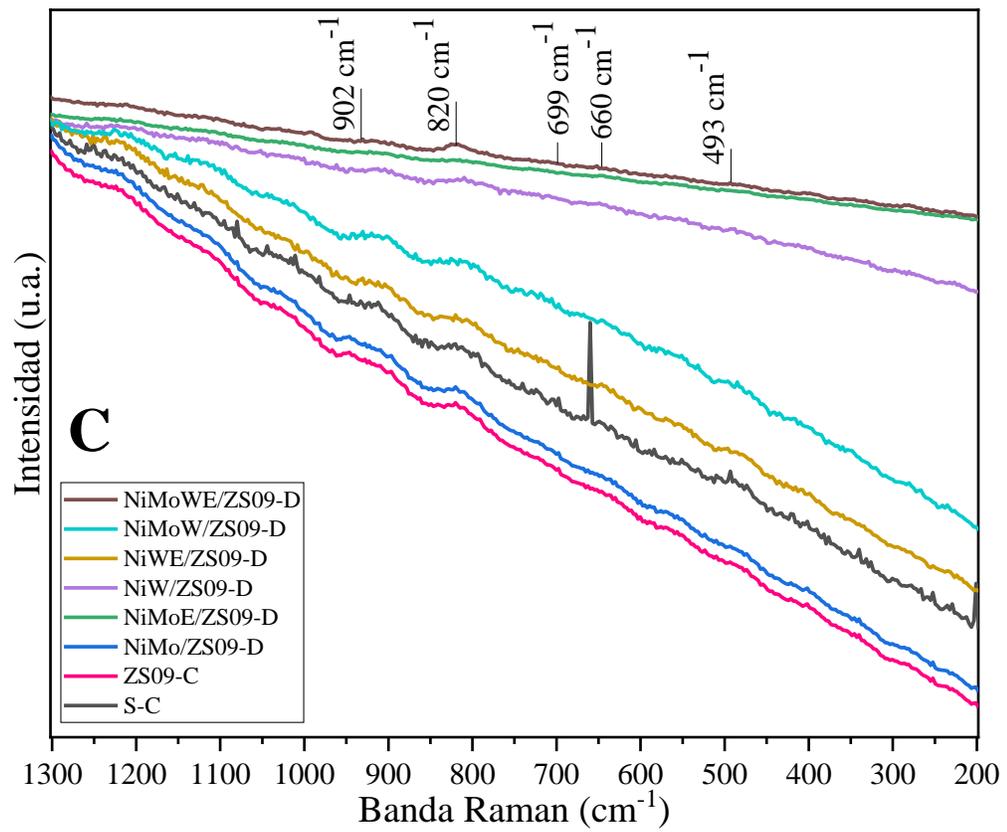
En conclusión, en el caso de los catalizadores bimetálicos NiMo soportados sobre ZS07 y ZS09, la adición de EDTA no modifica las especies de Mo depositadas. Por el contrario, en los catalizadores bimetálicos de NiW soportados sobre ZS07 y ZS06, el EDTA modifica la naturaleza de las especies de óxido de NiW mostrando una mejor deposición de las especies $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$. En catalizadores trimetálicos de NiMoW soportados sobre ZS07, la presencia de bandas Raman a 1000 cm^{-1} muestra la formación de especies de Mo y W altamente polimerizadas como MoO_3 y WO_3 . La presencia de estas especies también está corroborada por análisis XPS. Esta situación también se ve agravada por la presencia de la espinela o la interacción Ni-soporte. Finalmente, los resultados muestran un efecto beneficioso de la adición de EDTA a pH neutro en catalizadores bimetálicos de NiW soportados sobre Zr-SBA-15.











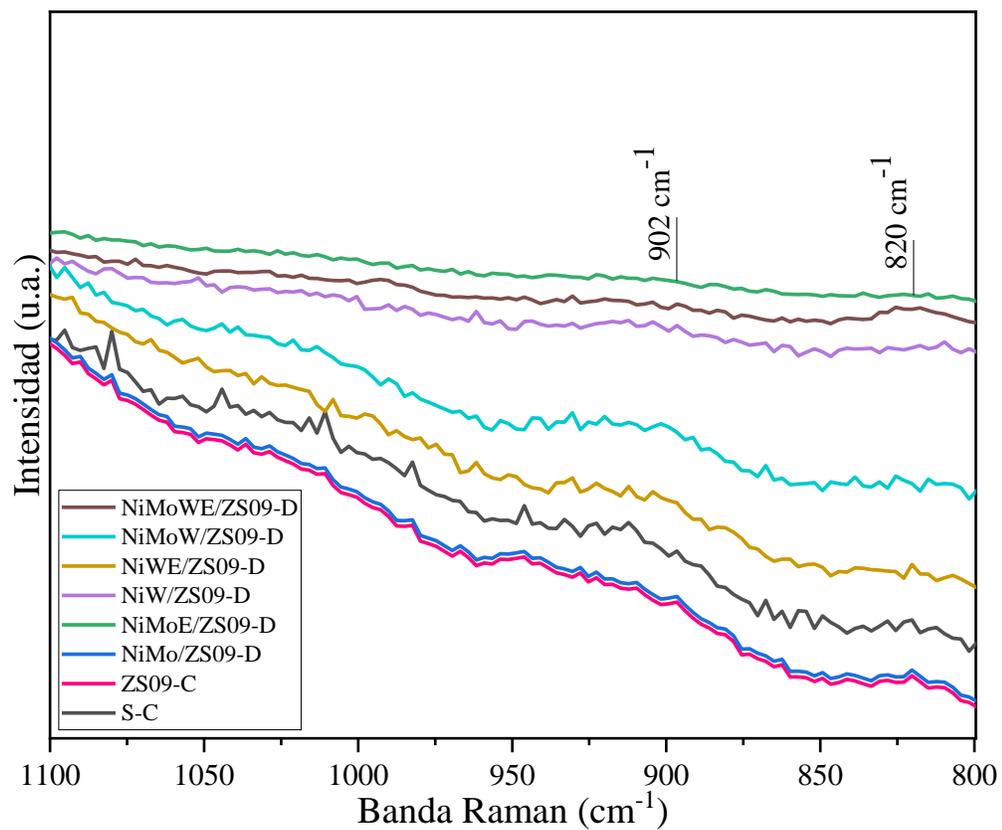
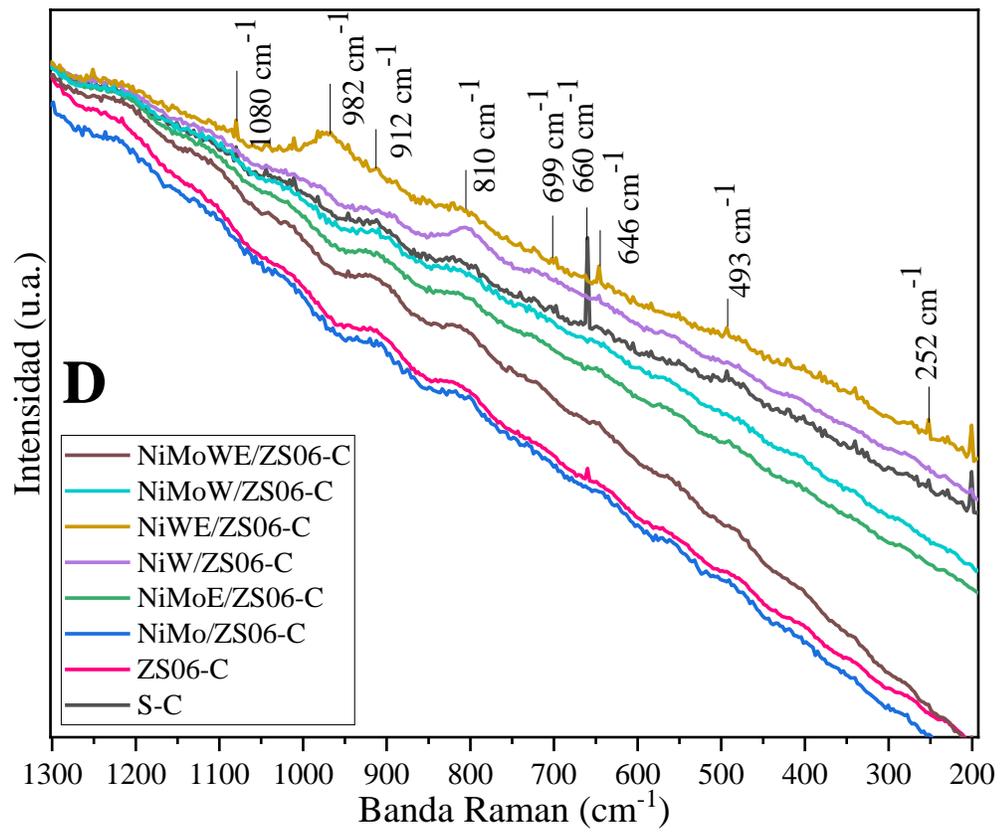
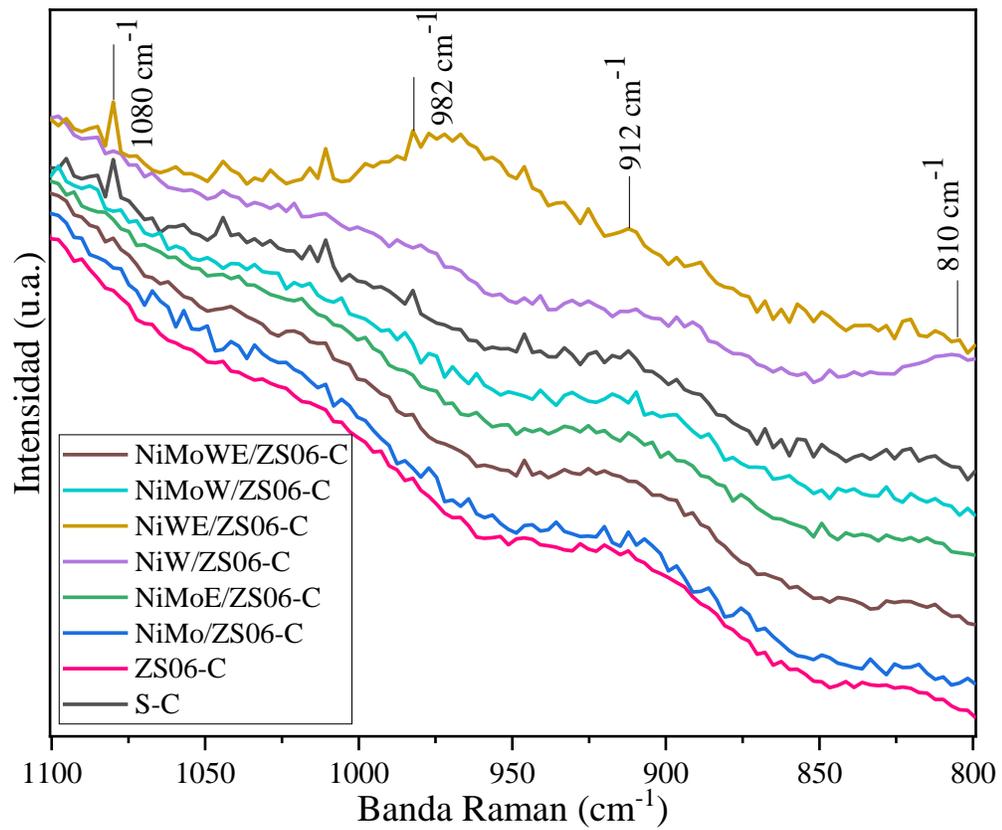
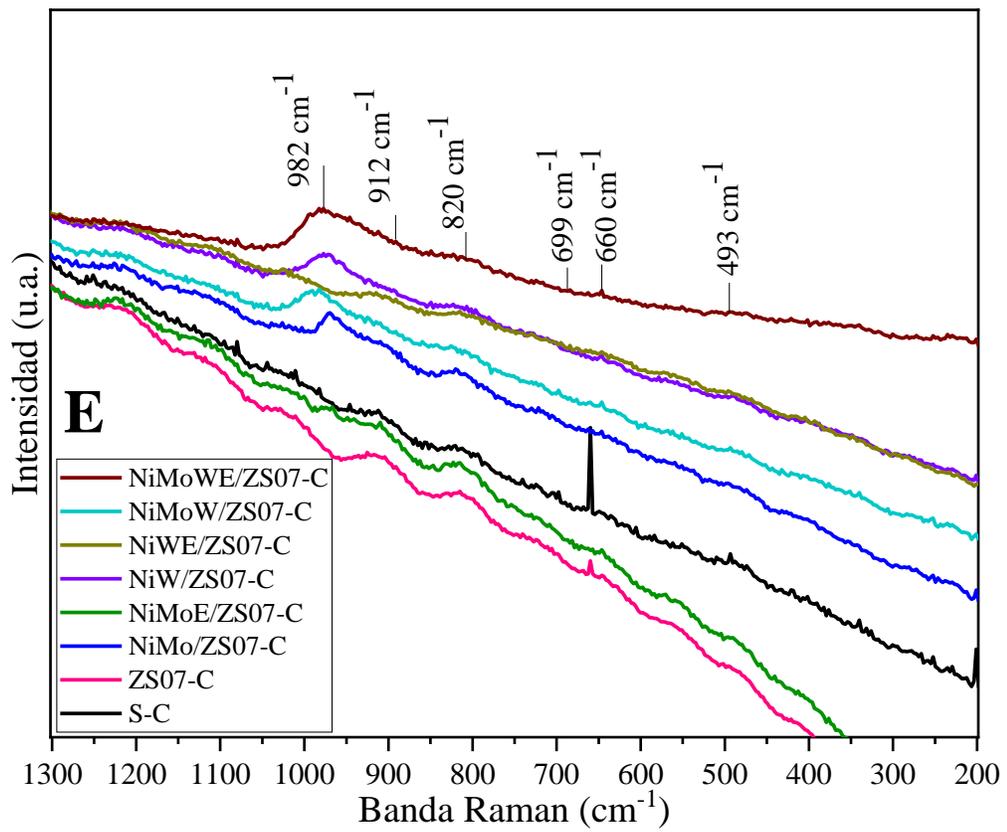
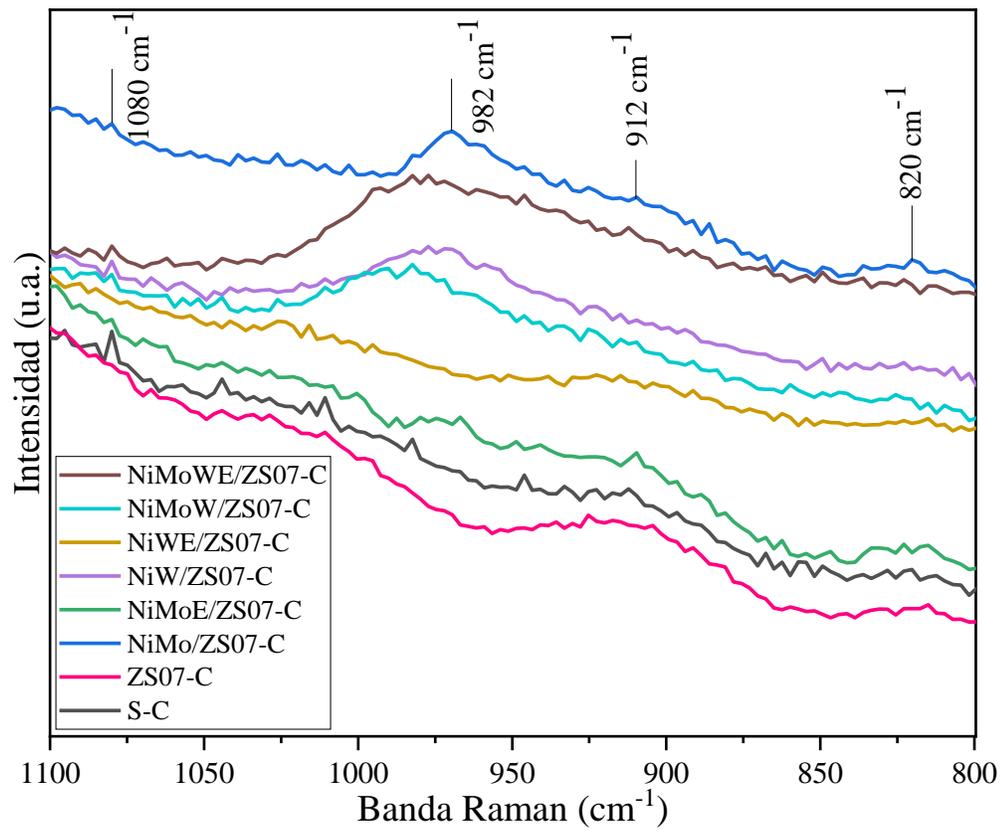


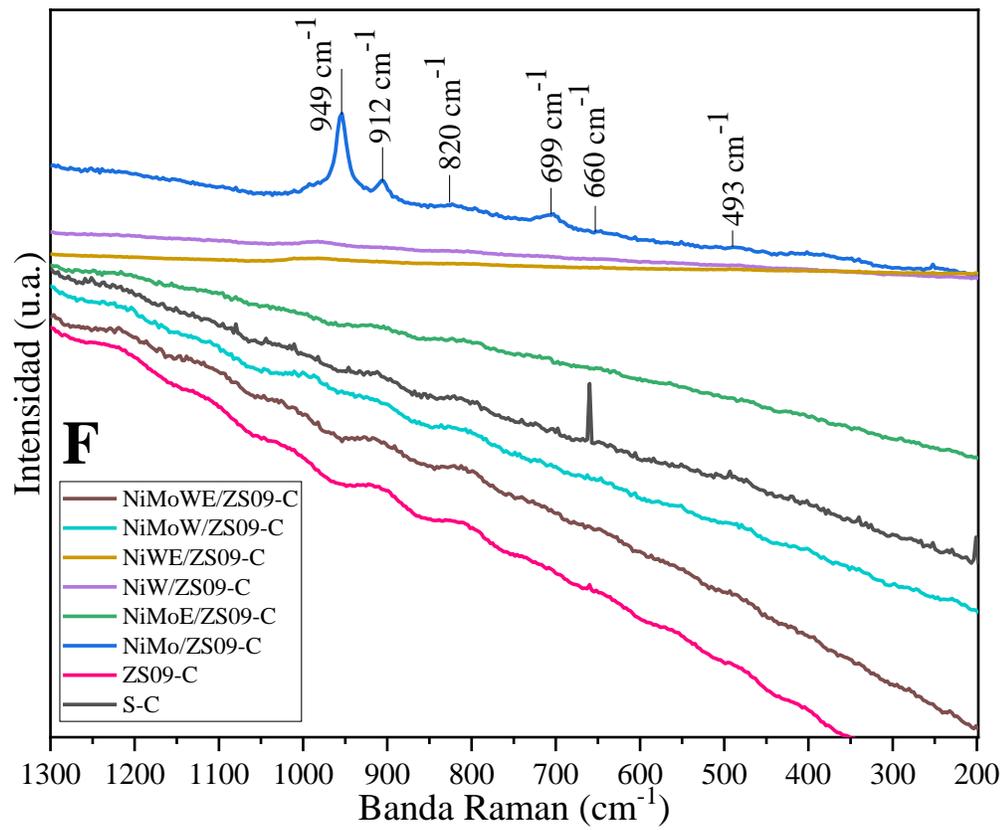
Figura 4.17 Espectros Raman de los catalizadores bimetalicos NiMo, NiW y trimetalicos NiMoW soportados en ZS06 (A), ZS07 (B) y ZS09 (C) en estado: seco (-D).











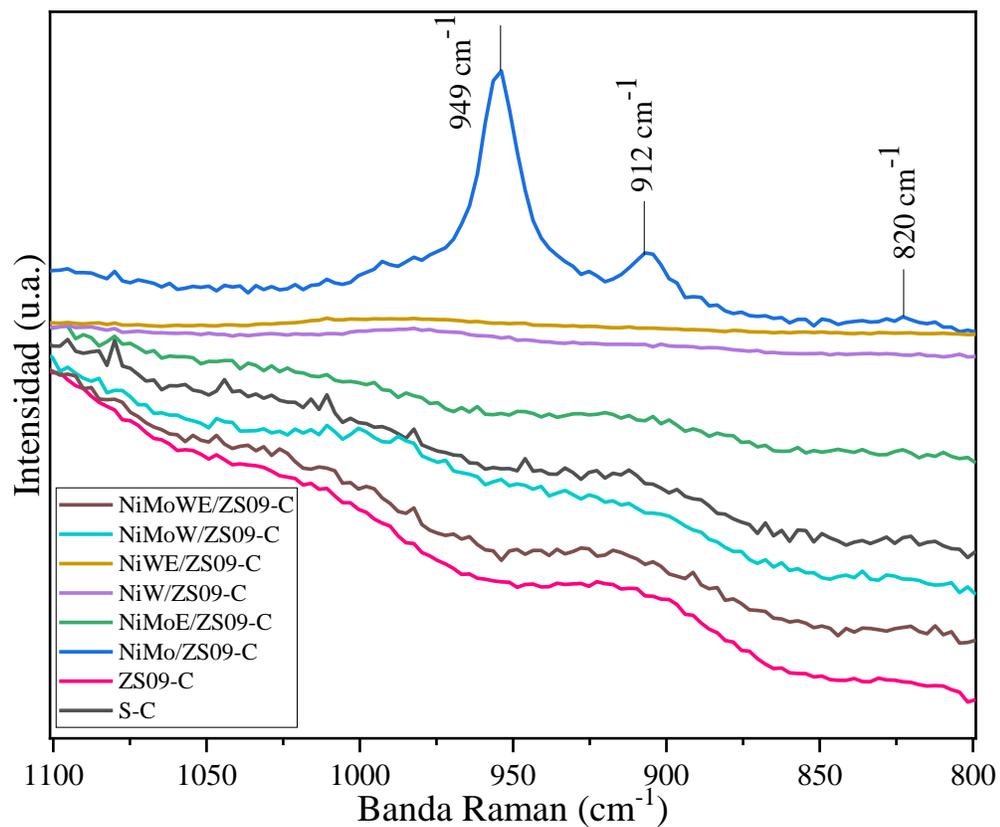


Figura 4.18 Espectros Raman de los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y trimetálicos NiMoW soportados en ZS06 (D), ZS07 (E) y ZS09 (F) en estado: calcinado (-C).

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

En este trabajo, se sintetizaron una serie de soportes ZS mediante el método de inserción de circonio in situ (directo) utilizando la relación molar teórica Zr/Si= 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.07 y 0.09.

El aumento de la relación molar teórica Zr/Si es proporcional al aumento del espesor de la pared e inversamente proporcional a la disminución de las propiedades texturales. La inserción de circonio en la relación molar teórica Zr/Si= 0.06 fue relevante ya que presentó una modesta acidez de Lewis (617 $\mu\text{mol pyr/g}$) a diferencia de otros materiales como resultado de la dispersión de circonio dentro de los microporos de la matriz SBA-15. Los materiales Zr-SBA-15 hasta la relación molar teórica de Zr/Si= 0.07 son relevantes para lo que se aporta a otros materiales [2,5-7,20,73,80] ya que tienen ventajas tales como propiedades texturales significativas (área y volumen microporoso), distribución del diámetro de poro de carácter monomodal (tamaño de poro uniforme), morfología adecuada (sin problemas de difusión aparentes para la remoción del copolímero de tribloque P-123 durante la etapa de calcinación) y una acidez de Lewis importante en comparación con SBA-15. El tipo de acidez Lewis se considera relevante en soportes de HDS debido a que se origina a partir de los orbitales vacantes en la estructura molecular del circonio, por lo cual mejora considerablemente la acidez superficial de los catalizadores. Asimismo, un mayor contenido de circonio aumenta el número de sitios protónicos de los catalizadores, lo que, a su vez, mejora el comportamiento de sitios ácidos tipo Brønsted de su superficie e induce la formación de más sitios ácidos de superficie. Por lo tanto, se espera que el desempeño que presente estas características resulte en un aumento significativo de la actividad catalítica en los Procesos de HDS. El soporte ZS09 presentó efectos de sinterización [20,28,75].

La relación molar teórica Zr/Si disminuye gradualmente la densidad de los grupos funcionales silanol y polisiloxano a medida que se incrementa la relación molar teórica Zr/Si. Conjuntamente, en los catalizadores con EDTA se sugiere la existencia de una interacción débil

entre EDTA – soporte como se demuestra en la disminución de la densidad de los grupos funcionales carbonilo (C=O) y carboxilo (–COOH).

La impregnación de los catalizadores bimetalicos NiMo con EDTA a pH neutro contribuyen a una sustancial dispersión de Mo depositado sobre los soportes ZS07 y ZS09. Los resultados de Espectroscopia Raman confirman esta afirmación. En el caso de catalizadores bimetalicos NiMo soportados sobre ZS07, la adición de EDTA no modifica las especies de óxido de Mo depositadas. En contraste, en los catalizadores bimetalicos NiW soportados sobre ZS07, el EDTA modifica la naturaleza de las especies de óxido de NiW mostrando un aumento significativo en las especies de Ni²⁺ y W con simetría octaédrica y en consecuencia una mejor deposición de las especies W₁₂O₄₀⁸⁻.

El impacto del EDTA a pH neutro en el catalizador trimetalico NiMoWE/ZS07 promueve a un incremento relevante en las especies de Ni²⁺ (Td, Oh) mientras que las naturaleza de las especies de Mo y W son octaédricas producto de la disminución en la interacción Ni²⁺ – soporte. Este factor es importante dado que las especies de Ni y W en coordinación octaédrica (Oh) son los mejores precursores para el Proceso de HDS del DBT debido a que estas especies tienen una menor interacción promotor – soporte y son más fáciles de sulfurar [27]. Por otra parte, la influencia del EDTA sobre el soporte ZS07 permite modificar la naturaleza de las especies de MoO₃ a especies reducidas como Mo₂O₅ y MoO₂ [97,101-106], por ende, se infiere que la reducción de un óxido metálico sea de utilidad durante la etapa de activación para la formación de especies NiMoS tipo II, las cuales otorgan un mejor rendimiento en la reacción de HDS.

Finalmente, en el catalizador trimetalico NiMoW/ZS07, la presencia de bandas Raman a 1000 cm⁻¹ muestra la formación de especies de Mo y W altamente polimerizadas como MoO₃ y WO₃. La presencia de estas especies también está corroborada por análisis XPS. Esta situación también se ve agravada por la presencia de la espinela o la interacción Ni – soporte. Finalmente, los resultados muestran un efecto beneficioso de la adición de EDTA a pH neutro en los catalizadores bimetalico NiWE/ZS07 y trimetalico NiMoWE/ZS07.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Zhao *et al.*, «Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores», *Science*, vol. 279, n.º 5350, pp. 548-552, ene. 1998, doi: 10.1126/science.279.5350.548.
- [2] K. Szczodrowski, B. Prélot, S. Lantenois, J.-M. Douillard, y J. Zajac, «Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA-15», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 124, n.º 1, pp. 84-93, ago. 2009, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.04.035.
- [3] P. Kaminski y M. Ziolk, «Surface and catalytic properties of Ce-, Zr-, Au-, Cu-modified SBA-15», *Journal of Catalysis*, vol. 312, pp. 249-262, abr. 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2014.02.005.
- [4] A. Sabbaghi, F. L. Y. Lam, y X. Hu, «Zr-SBA-15 supported Ni catalysts for lean NO_x reduction», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 409, pp. 69-78, dic. 2015, doi: 10.1016/j.molcata.2015.08.005.
- [5] S. Garg, K. Soni, T. Ajeeth Prabhu, K. S. Rama Rao, y 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*, vol. 261, pp. 128-136, mar. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.08.051.
- [6] Y. Wei, Y. Li, Y. Tan, Z. Wu, L. Pan, y Y. Liu, «Short-channeled mesoporous Zr-Al-SBA-15 as a highly efficient catalyst for hydroxyalkylation of phenol with formaldehyde to bisphenol F», *Chemical Engineering Journal*, vol. 298, pp. 271-280, ago. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.04.038.
- [7] S. M. L. Santos *et al.*, «Adsorption of biomolecules in porous silicas modified with zirconium. Effect of the textural properties and acidity», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 260, pp. 146-154, abr. 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.10.044.
- [8] G. Berhault, «Chapter 10 - Metal Sulfides: Novel Synthesis Methods and Recent Developments», en *New Materials for Catalytic Applications*, V. I. Parvulescu y E. Kemnitz, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2016, pp. 313-360.
- [9] Ho TC y McConnachie JM, «Ultra-deep hydrodesulfurization on MoS₂ and Co_{0.1}MoS₂: Intrinsic vs. environmental factors», *J. Catal.*, vol. 277, n.º 1, pp. 117-122, 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2010.10.017.
- [10] H. Topsøe *et al.*, «The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts», *Catalysis Today*, vol. 107-108, pp. 12-22, oct. 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.165.
- [11] N.-Y. Topsøe y H. Topsøe, «Characterization of the structures and active sites in sulfided Co□MoAl₂O₃ and Ni□MoAl₂O₃ catalysts by NO chemisorption», *Journal of Catalysis*, vol. 84, n.º 2, pp. 386-401, dic. 1983, doi: 10.1016/0021-9517(83)90010-6.
- [12] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, y H. Y. Zhu, «Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA», *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n.º 33, pp. 6525-6531, ago. 1997, doi: 10.1021/jp971366+.
- [13] J. Ryczkowski, «IR studies of EDTA alkaline salts interaction with the surface of inorganic oxides», *Applied Surface Science*, vol. 252, n.º 3, pp. 813-822, oct. 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.02.056.

- [14] C. E. Santolalla-Vargas, V. A. Suárez Toriello, J. A. de los Reyes, D. K. Cromwell, B. Pawelec, y J. L. G. Fierro, «Effects of pH and chelating agent on the NiWS phase formation in NiW/ γ -Al₂O₃ HDS catalysts», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 166, pp. 105-115, sep. 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.09.033.
- [15] J. Escobar, M. C. Barrera, J. A. de los Reyes, J. A. Toledo, V. Santes, y J. A. Colín, «Effect of chelating ligands on Ni–Mo impregnation over wide-pore ZrO₂–TiO₂», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 287, n.º 1, pp. 33-40, may 2008, doi: 10.1016/j.molcata.2008.02.022.
- [16] J. Ramírez, D. Romualdo-Escobar, P. Castillo-Villalón, y A. Gutiérrez-Alejandre, «Improved NiMoSA catalysts: Analysis of EDTA post-treatment in the HDS of 4,6-DMDBT», *Catalysis Today*, vol. 349, pp. 168-177, jun. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.062.
- [17] F. Morteo Flores, «Síntesis y caracterización de catalizadores NiMoW soportados en SBA-15 usando agentes quelantes para Procesos de HDS del DBT», mar. 2015. Tesis de Maestría., Tecnológico Nacional de México., Instituto Tecnológico de Ciudad Madero., División de Estudios de Posgrado e Investigación. Disponible en: <http://200.188.131.162:8080/jspui/handle/123456789/120>.
- [18] D. García Ramos, «Influencia del Al en la matriz SBA-15 en catalizadores NiW/Al-SBA-15 para ser aplicados en Procesos de Hidrodesulfuración: uso del EDTA como aditivo», jun. 2016. Tesis de Maestría., Tecnológico Nacional de México., Instituto Tecnológico de Ciudad Madero., División de Estudios de Posgrado e Investigación. Disponible en: <http://200.188.131.162:8080/jspui/handle/123456789/135>.
- [19] A. J. van Dillen, R. J. A. M. Terörde, D. J. Lensveld, J. W. Geus, y K. P. de Jong, «Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes», *Journal of Catalysis*, vol. 216, n.º 1, pp. 257-264, may 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(02)00130-6.
- [20] S.-Y. Chen, L.-Y. Jang, y S. Cheng, «Synthesis of Zr-Incorporated SBA-15 Mesoporous Materials in a Self-generated Acidic Environment», *Chem. Mater.*, vol. 16, n.º 21, pp. 4174-4180, oct. 2004, doi: 10.1021/cm049247b.
- [21] O. Y. Gutiérrez, G. A. Fuentes, C. Salcedo, y T. Klimova, «SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts», *Catalysis Today*, vol. 116, n.º 4, pp. 485-497, sep. 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.06.035.
- [22] P. Rayo, M. S. Rana, J. Ramírez, J. Ancheyta, y A. Aguilar-Elguézabal, «Effect of the preparation method on the structural stability and hydrodesulfurization activity of NiMo/SBA-15 catalysts», *Catalysis Today*, vol. 130, n.º 2, pp. 283-291, ene. 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.111.
- [23] Y.-Q. Zhang, S.-J. Wang, J.-W. Wang, L.-L. Lou, C. Zhang, y S. Liu, «Synthesis and characterization of Zr-SBA-15 supported tungsten oxide as a new mesoporous solid acid», *Solid State Sciences*, vol. 11, n.º 8, pp. 1412-1418, ago. 2009, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.04.018.
- [24] T. E. Klimova, D. Valencia, J. A. Mendoza-Nieto, y P. Hernández-Hipólito, «Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene», *Journal of Catalysis*, vol. 304, pp. 29-46, ago. 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2013.03.027.
- [25] S. Badoga, R. V. Sharma, A. K. Dalai, y J. Adjaye, «Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous zirconia supported NiMo catalyst with EDTA», *Fuel*, vol. 128, pp. 30-38, jul. 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.02.056.

- [26] J. A. Mendoza-Nieto, F. Robles-Méndez, y T. E. Klimova, «Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes», *Catalysis Today*, vol. 250, pp. 47-59, jul. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.05.002.
- [27] G. H. Cedeño *et al.*, «Role of the Si/Al molar ratio and pH in NiW/MCM41-Al₂O₃ catalysts for HDS of DBT», *Catalysis Today*, vol. 271, pp. 64-79, ago. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.10.024.
- [28] M. Ogura *et al.*, «Insights into the accessibility of Zr in Zr/SBA-15 mesoporous silica supports with increasing Zr loadings», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 225, pp. 440-449, may 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.01.026.
- [29] A. V. da Silva Neto, E. R. Leite, V. T. da Silva, J. L. Zotin, y E. A. Urquieta-González, «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 MoS₂ slabs», *Applied Catalysis A: General*, vol. 528, pp. 74-85, nov. 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.09.019.
- [30] C. Thunyaratchatanon, A. Luengnaruemitchai, T. Chaisuwan, N. Chollacoop, S.-Y. Chen, y Y. Yoshimura, «Synthesis and characterization of Zr incorporation into highly ordered mesostructured SBA-15 material and its performance for CO₂ adsorption», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 253, pp. 18-28, nov. 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.06.015.
- [31] H. Vargas, J. C. Morales, X. Bokhimi, y T. E. Klimova, «Effect of the preparation method on the hydrogenation activity of Ni/SBA-15 catalysts: Comparison of EDTA complexation and DPU», *Catalysis Today*, vol. 305, pp. 133-142, may 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.08.043.
- [32] K. Cruz-Rodríguez *et al.*, «Zirconium and phosphorous modified SBA-15: texture, enhanced acidity and methanol dehydration activity», *Reac Kinet Mech Cat*, vol. 120, n.º 1, pp. 371-384, feb. 2017, doi: 10.1007/s11144-016-1108-4.
- [33] R. A. Ortega-Domínguez, H. Vargas-Villagrán, C. Peñaloza-Orta, K. Saavedra-Rubio, X. Bokhimi, y T. E. Klimova, «A facile method to increase metal dispersion and hydrogenation activity of Ni/SBA-15 catalysts», *Fuel*, vol. 198, pp. 110-122, jun. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.12.037.
- [34] P. J. Vázquez-Salas *et al.*, «Enhancement of dibenzothiophene hydrodesulphurization via hydrogenation route on NiMoW catalyst supported on HMS modified with Ti», *Catalysis Today*, vol. 305, pp. 65-74, may 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.10.005.
- [35] S. Y. Gómez-Orozco *et al.*, «Characterizations and HDS performances of sulfided NiMoW catalysts supported on mesoporous titania-modified SBA-15», *Catalysis Today*, vol. 305, pp. 152-161, may 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.08.009.
- [36] V. A. Valles, Y. Sa-ngasaeng, M. L. Martínez, S. Jongpatiwut, y A. R. Beltramone, «HDT of the model diesel feed over Ir-modified Zr-SBA-15 catalysts», *Fuel*, vol. 240, pp. 138-152, mar. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.11.148.
- [37] M. O. Kazakov *et al.*, «Comparative study of MWCNT and alumina supported CoMo hydrotreating catalysts prepared with citric acid as chelating agent», *Catalysis Today*, vol. 357, pp. 221-230, nov. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.03.051.
- [38] S. Sheibani, K. Zare, y S. M. Mousavi Safavi, «The Effects of pH and Chelating Agent on Synthesis and Characterization of Ni Mo/ γ - Alumina Nanocatalyst for Heavy Oil Hydrodesulfurization», *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, vol. 0, dic. 2019, doi: 10.30492/ijcce.2019.37259.

- [39] J. A. Mendoza-Nieto, A. Vizueth-Montes de Oca, L. A. Calzada, y T. E. Klimova, «Trimetallic NiMoW and CoMoW catalysts supported on SBA-15 modified with titania or zirconia for deep hydrodesulfurization», *Catalysis Today*, vol. 360, pp. 78-89, ene. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2019.06.023.
- [40] A. C. Villagrán-Olivares, M. F. Gomez, M. N. Barroso, y M. C. Abello, «Hydrogen production from ethanol: Synthesis of Ni catalysts assisted by chelating agents», *Molecular Catalysis*, vol. 481, p. 110164, feb. 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2018.08.006.
- [41] S. Wang *et al.*, «Deep insights into enhanced direct-desulfurization selectivity of thiourea-modified CoMoP/ γ -Al₂O₃: An investigation of catalyst microstructures», *Fuel*, vol. 267, p. 116993, may 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116993.
- [42] U. C. Abubakar, K. R. Alhooshani, y T. A. Saleh, «Effect of ultrasonication and chelating agents on the dispersion of NiMo catalysts on carbon for Hydrodesulphurization», *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, n.º 4, p. 103811, ago. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103811.
- [43] C. Okutan, H. Arbag, N. Yasyerli, y S. Yasyerli, «Catalytic activity of SBA-15 supported Ni catalyst in CH₄ dry reforming: Effect of Al, Zr, and Ti co-impregnation and Al incorporation to SBA-15», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, n.º 27, pp. 13911-13928, may 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.052.
- [44] F. S. Alcántar González y M. J. Cruz Gómez, «Análisis de la distribución de azufre en productos, emisiones de SO_x y la recuperación del mismo en el sistema nacional de refinación», *Revista internacional de contaminación ambiental*, vol. 27, n.º 2, pp. 153-163, abr. 2011.
- [45] J. P. Wauquier, *El Refino Del Petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación*. Ediciones Díaz de Santos, 2004.
- [46] S. Fraga, *Química teórica. Tomo II. Estructura, interacciones y reactividad*. Editorial CSIC - CSIC Press, 1989.
- [47] R. Silva-Rodrigo *et al.*, «Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMo/Al₂O₃-MCM-41 catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization», *Catalysis Today*, vol. 130, n.º 2, pp. 309-319, ene. 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.001.
- [48] L. D. S. Yadav, «Ultraviolet (UV) and Visible Spectroscopy», en *Organic Spectroscopy*, L. D. S. Yadav, Ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2005, pp. 7-51.
- [49] H. Topsøe, «The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts», *Applied Catalysis A: General*, vol. 322, pp. 3-8, abr. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.01.002.
- [50] J. Kibsgaard *et al.*, «Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3d-transition metals in MoS₂ hydrotreating catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 272, n.º 2, pp. 195-203, jun. 2010, doi: 10.1016/j.jcat.2010.03.018.
- [51] H. Topsøe, R. Egeberg, y K. Knudsen, «Future challenges of hydrotreating catalyst technology», *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, vol. 49, sep. 2004.
- [52] R. D. Mičić, R. P. Marinković-Nedučín, Z. Schay, I. Nagy, J. S. Kiurski, y E. E. Kiss, «Influence of the activation temperature on structural and textural properties of NiMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts», *React Kinet Catal Lett*, vol. 91, n.º 1, pp. 85-92, jun. 2007, doi: 10.1007/s11144-007-4979-6.
- [53] M. Sun, A. E. Nelson, y J. Adjaye, «On the incorporation of nickel and cobalt into MoS₂-edge structures», *Journal of Catalysis*, vol. 226, n.º 1, pp. 32-40, ago. 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.05.005.
- [54] «Gary, J. & Handwerk, G. - Petroleum Refining Technology, 2001) - [PDF Document]», *fdocuments.in*. <https://fdocuments.in/document/gary-j-handwerk-g-petroleum-refining-technology-2001.html>.

- [55] J. Loaiza, «Ingeniería de la cinética química- J.M.SMITH». Disponible en: https://www.academia.edu/31609531/Ingenieria_de_la_cinetica_quimica_J_M_SMITH.
- [56] «Charles N. Satterfield-Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice-Krieger Pub Co (1996).pdf», *Scribd*. <https://www.scribd.com/document/370335055/Charles-N-Satterfield-Heterogeneous-Catalysis-in-Industrial-Practice-Krieger-Pub-Co-1996-pdf>.
- [57] J. V. Lauritsen *et al.*, «Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 197, n.º 1, pp. 1-5, ene. 2001, doi: 10.1006/jcat.2000.3088.
- [58] L. Y. Lizama y T. E. Klimova, «SBA-15 modified with Al, Ti, or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS», *J Mater Sci*, vol. 44, n.º 24, pp. 6617-6628, dic. 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3613-6.
- [59] T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, y M. Yamada, «Highly active hydrotreatment catalysts prepared with chelating agents», *Catalysis Today*, vol. 45, n.º 1, pp. 271-276, oct. 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00227-2.
- [60] D. Valencia y T. Klimova, «Kinetic study of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in hydrodesulfurization of dibenzothiophene», *Catalysis Communications*, vol. 21, pp. 77-81, may 2012, doi: 10.1016/j.catcom.2012.02.003.
- [61] T. Fujikawa, «Highly active CoMo HDS catalyst for the production of clean diesel fuels», *Catal Surv Asia*, vol. 10, n.º 2, pp. 89-97, jun. 2006, doi: 10.1007/s10563-006-9006-9.
- [62] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Kato, S. Takenaka, y S. Yoshida, «Structural and Catalytic Properties of Ni/SiO₂ Prepared by Solution Exchange of Wet Silica Gel», *Journal of Catalysis*, vol. 204, n.º 2, pp. 259-271, dic. 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3400.
- [63] J. M. Hernández Enríquez, L. A. García Serrano, R. García Alamilla, L. A. Cortez Lajas, y A. Cueto Hernández, «Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO₂ con fase monoclinica», *Superficies y vacío*, vol. 22, n.º 2, pp. 1-9, jun. 2009.
- [64] D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, y M. Vrinat, «Acid–base properties of NiW/Al₂O₃ sulfided catalysts: relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 211, n.º 1, pp. 179-189, mar. 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2003.10.018.
- [65] A. Guevara-Lara, R. Bacaud, y M. Vrinat, «Highly active NiMo/TiO₂–Al₂O₃ catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity», *Applied Catalysis A: General*, vol. 328, n.º 2, pp. 99-108, sep. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.05.028.
- [66] J. C. Mogica-Betancourt *et al.*, «Interaction effects of nickel polyoxotungstate with the Al₂O₃–MgO support for application in dibenzothiophene hydrodesulfurization», *Journal of Catalysis*, vol. 313, pp. 9-23, may 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2014.02.009.
- [67] M.A. Armenta *et al.*, «Diisopropyl ether production via 2-propanol dehydration using supported iron oxides catalysts», *Journal of Fuel*, vol. 236, pp. 934–941, ene 2019, doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.138.
- [68] R. Silva-Rodrigo *et al.*, «Studies of sulphated mixed oxides (ZrO₂-SO₄-La₂O₃) in the isomerization of n-hexane», *Journal of Catalysis Today*, vol. 250, pp. 197–208, jul 2015. doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.013.
- [69] A. Olivares *et al.*, «Synthesis and characterization of mesoporous supports doped with NiW/Gax for hydrodesulfurization of DBT», *Journal of Catalysis Communications*, vol. 91, pp. 67–71, mar 2017, doi.org/10.1016/j.catcom.2016.12.012.
- [70] V. Krstic *et al.*, «Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído», TDR (Tesis Dr. En Red), mar 2005, www.tesisenred.net/handle/10803/10685.

- [71] J.I. Goldstein *et al.*, «Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis», Springer US, Boston, MA, mar 2003, doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9.
- [72] M. Lam-Maldonado *et al.*, «Transition metal nanocatalysts by modified inverse microemulsion for the heavy crude oil upgrading at reservoir», *Journal of Catalysis Today.*, vol. 349, pp. 81–87, jun 2020, doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.052.
- [73] J.C. Bedoya *et al.*, «Performance of Al-MCM-41 nanospheres as catalysts for dimethyl ether production», *Journal of Catalysis Today*, feb 2021, doi.org/10.1016/j.cattod.2021.01.010.
- [74] A. López-Benítez *et al.*, «Novel NiW hydrodesulfurization catalysts supported on Sol-Gel Mn-Al₂O₃», *Journal of Catalysis*, vol. 354, pp. 197–212, oct. 2017, doi.org/10.1016/j.jcat.2017.08.027.
- [75] I. Vázquez-Garrido *et al.*, «Effect of support on the acidity of NiMo/Al₂O₃-MgO and NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions», *Journal of Fuel*, vol. 236, pp. 55–64, ene 2019, doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.053.
- [76] I. Vázquez-Garrido *et al.*, «Synthesis of NiMo catalysts supported on Mn-Al₂O₃ for obtaining green diesel from waste soybean oil», *Journal of Catalysis Today*, jun. 2020. doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.001.
- [77] R. Silva-Rodrigo *et al.*, «Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMoP/MCM41- γ -Al₂O₃ catalysts for DBT hydrodesulfurization», *Journal of Catalysis Today*, vol. 250, pp. 2–11, jul. 2015, doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.007.
- [78] K. Martínez-Juárez *et al.*, «Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Supported NiMo Catalysts», *Topics in Catalysis*, vol. 54, pp. 535–546, jun. 2011, doi.org/10.1007/s11244-011-9618-9.
- [79] A. López-Benítez *et al.*, «NiMo catalysts supported on Mn-Al₂O₃ for dibenzothiophene hydrodesulfurization application», *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 213, pp. 28–41, sep. 2017, doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.058.
- [80] J. Faber y T. Fawcett, «The Powder Diffraction File: present and future», *Acta Crystallogr B*, vol. 58, n.º Pt 3 Pt 1, pp. 325-332, jun. 2002, doi: 10.1107/s0108768102003312.
- [81] V. M. Krishna y T. Somanathan, «Efficient strategy to Cu/Si catalyst into vertically aligned carbon nanotubes with bamboo shape by CVD technique», *Bull Mater Sci*, vol. 39, n.º 4, pp. 1079-1084, ago. 2016, doi: 10.1007/s12034-016-1221-z.
- [82] S. P. J. Kumar, S. R. Prasad, R. Banerjee, D. K. Agarwal, K. S. Kulkarni, y K. V. Ramesh, «Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds», *Chem Cent J*, vol. 11, ene. 2017, doi: 10.1186/s13065-017-0238-8.
- [83] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, y B. Venturelli, «Surface area and pore texture of catalysts», *Catalysis Today*, vol. 41, n.º 1, pp. 207-219, may 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00050-9.
- [84] U. Ciesla y F. Schüth, «Ordered mesoporous materials», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 27, n.º 2, pp. 131-149, feb. 1999, doi: 10.1016/S1387-1811(98)00249-2.
- [85] V. B. Fenelonov, V. N. Romannikov, y A. Yu. Derevyankin, «Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 28, n.º 1, pp. 57-72, mar. 1999, doi: 10.1016/S1387-1811(98)00280-7.
- [86] K. Cruz-Rodríguez *et al.*, «Zirconium and phosphorous modified SBA-15: texture, enhanced acidity and methanol dehydration activity», *Reac Kinet Mech Cat*, vol. 120, n.º 1, pp. 371-384, feb. 2017, doi: 10.1007/s11144-016-1108-4.

- [87] D. Pérez-Quintanilla, I. del Hierro, M. Fajardo, y I. Sierra, «Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: Synthesis, characterization and employment for Hg(II) adsorption», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 89, n.º 1, pp. 58-68, feb. 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.10.012.
- [88] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, y R. Ryoo, «Characterization of the Porous Structure of SBA-15», *Chem. Mater.*, vol. 12, n.º 7, pp. 1961-1968, jul. 2000, doi: 10.1021/cm000164e.
- [89] I. Kaus, P. I. Dahl, J. Mastin, T. Grande, y M.-A. Einarsrud, «Synthesis and Characterization of Nanocrystalline YSZ Powder by Smoldering Combustion Synthesis», *Journal of Nanomaterials*, vol. 2006, pp. 1-7, 2006, doi: 10.1155/JNM/2006/49283.
- [90] P. Launer y B. Arkles, «Infrared Analysis of Organsilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations», en *Reprinted from Silicone Compounds Register and Review*, 2008, pp. 223-226.
- [91] V. Bolis, G. Magnacca, G. Cerrato, y C. Morterra, «Microcalorimetric and IR-spectroscopic study of the room temperature adsorption of CO₂ on pure and sulphated t-ZrO₂», *Thermochimica Acta*, vol. 379, n.º 1, pp. 147-161, nov. 2001, doi: 10.1016/S0040-6031(01)00613-X.
- [92] C. Calderón, «La Síntesis y Caracterización de Catalizadores NiMo, NiW soportados en TiMCM-41: Estudio Catalítico en Hidrotratamiento», nov. 2005. Tesis de Doctorado., Tecnológico Nacional de México., Instituto Tecnológico de Ciudad Madero., División de Estudios de Posgrado e Investigación.
- [93] C. Liang, M.-C. Wei, H.-H. Tseng, y E.-C. Shu, «Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification», *Chemical Engineering Journal*, vol. 223, pp. 785-794, may 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.03.065.
- [94] J. A. Anderson, C. Fergusson, I. Rodríguez-Ramos, y A. Guerrero-Ruiz, «Influence of Si/Zr ratio on the formation of surface acidity in silica-zirconia aerogels», *Journal of Catalysis*, vol. 192, n.º 2, pp. 344-354, jun. 2000, doi: 10.1006/jcat.2000.2850.
- [95] A. R. Bowers y C. P. Huang, «Adsorption characteristics of metal-EDTA complexes onto hydrous oxides», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 110, n.º 2, pp. 575-590, abr. 1986, doi: 10.1016/0021-9797(86)90410-8.
- [96] F. Bérubé y S. Kaliaguine, «Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 115, n.º 3, pp. 469-479, nov. 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.02.028.
- [97] J. Ryczkowski, «Spectroscopic evidences of EDTA interaction with inorganic supports during the preparation of supported metal catalysts», *Vibrational Spectroscopy*, vol. 43, n.º 1, pp. 203-209, ene. 2007, doi: 10.1016/j.vibspec.2006.06.019.
- [98] A. I. Gavriluk, «Photochromism in WO₃ thin films», *Electrochimica Acta*, vol. 44, n.º 18, pp. 3027-3037, may 1999, doi: 10.1016/S0013-4686(99)00017-1.
- [99] T. He y J. Yao, «Photochromism of molybdenum oxide», *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, n.º 2, pp. 125-143, oct. 2003, doi: 10.1016/S1389-5567(03)00025-X.
- [100] D. A. Long, «Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts», George Socrates John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, Third Edition, 2001., *J. Raman Spectrosc.*, vol. 35, n.º 10, pp. 905-905, oct. 2004, doi: 10.1002/jrs.1238.
- [101] J. M. Lázaro Martínez, E. Rodríguez-Castellón, R. M. T. Sánchez, L. R. Denaday, G. Y. Buldain, y V. Campo Dall'Orto, «XPS studies on the Cu(I,II)-polyampholyte heterogeneous

catalyst: An insight into its structure and mechanism», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 339, n.º 1, pp. 43-51, abr. 2011, doi: 10.1016/j.molcata.2011.02.010.

[102] A. N. Mansour, «Characterization of β -Ni(OH)₂ by XPS», *Surface Science Spectra*, vol. 3, n.º 3, pp. 239-246, jul. 1994, doi: 10.1116/1.1247752.

[103] K. S. Kim y R. E. Davis, «Electron spectroscopy of the nickel-oxygen system», *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 1, n.º 3, pp. 251-258, ene. 1972, doi: 10.1016/0368-2048(72)85014-X.

[104] T. L. Barr, «An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals», may 01, 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100505a006>.

[105] P. Prabhawalkar, P. Raole, D. Kothari, y M. Nair, «XPS studies at various depths of low energy N₂⁺ ions implanted on 304 stainless steel», *Vacuum*, vol. 36, n.º 11, pp. 817-820, nov. 1986, doi: 10.1016/0042-207X(86)90118-1.

[106] A. M. Beccaria, G. Poggi, y G. Castello, «Influence of passive film composition and sea water pressure on resistance to localised corrosion of some stainless steels in sea water», *British Corrosion Journal*, vol. 30, n.º 4, pp. 283-287, ene. 1995, doi: 10.1179/bcj.1995.30.4.283.

[107] T. L. Barr, «Recent advances in x-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides», *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 9, n.º 3, pp. 1793-1805, may 1991, doi: 10.1116/1.577464.

[108] S. R. Ede, S. Anantharaj, K. T. Kumaran, S. Mishra, y S. Kundu, «One step synthesis of Ni/Ni(OH)₂ nano sheets (NSs) and their application in asymmetric supercapacitors», *RSC Adv.*, vol. 7, n.º 10, pp. 5898-5911, ene. 2017, doi: 10.1039/C6RA26584G.

[109] Li-Shing Hsu y R. S. Williams, «Electronic-structure study of the Ni□Ga and the Ni□In intermetallic compounds using X-ray photoemission spectroscopy», *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 55, n.º 4, pp. 305-312, abr. 1994, doi: 10.1016/0022-3697(94)90226-7.

[110] K. Merritt, R. S. Wortman, M. Millard, y S. A. Brown, «XPS Analysis of 316 LVM Corroded in Serum and Saline», *Biomaterials, Medical Devices, and Artificial Organs*, vol. 11, n.º 1, pp. 115-124, ene. 1983, doi: 10.3109/10731198309118800.

[111] G. D. Khattak, M. A. Salim, A. S. Al-Harhi, D. J. Thompson, y L. E. Wenger, «Structure of molybdenum-phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 212, n.º 2, pp. 180-191, jun. 1997, doi: 10.1016/S0022-3093(97)00023-9.

[112] A. Taylor, «Practical surface analysis, 2nd edn., vol I, auger and X-ray photoelectron spectroscopy. Edited by D. Briggs & M. P. Seah, John Wiley, New York, 1990, 657 pp. ISBN 0471 92081 9», *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 53, n.º 2, pp. 215-215, 1992, doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.280530219>.

[113] M. Orita, I. Kojima, y E. Miyazaki, «Catalysis by Transition-Metal Carbides. VII. Kinetic and XPS Studies of the Decomposition of Methanol on TiC, TaC, Mo₂C, WC, and W₂C», *BCSJ*, vol. 59, n.º 3, pp. 689-695, mar. 1986, doi: 10.1246/bcsj.59.689.

[114] S. O. Grim y L. J. Matienzo, «X-ray photoelectron spectroscopy of inorganic and organometallic compounds of molybdenum», *Inorg. Chem.*, vol. 14, n.º 5, pp. 1014-1018, may 1975, doi: 10.1021/ic50147a013.

[115] C.-O. A. Olsson y S. E. Hörnström, «An AES and XPS study of the high alloy austenitic stainless steel 254 SMO® tested in a ferric chloride solution», *Corrosion Science*, vol. 36, n.º 1, pp. 141-151, ene. 1994, doi: 10.1016/0010-938X(94)90115-5.

- [116] C. R. Clayton y Y. C. Lu, «A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steel: The Role of Mo Addition», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 133, p. 2465, dic. 1986, doi: 10.1149/1.2108451.
- [117] P. Marcus y I. Olefjord, «A Round Robin on combined electrochemical and AES/ESCA characterization of the passive films on Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys», *Corrosion Science*, vol. 28, n.º 6, pp. 589-602, ene. 1988, doi: 10.1016/0010-938X(88)90026-1.
- [118] W. Banerjee *et al.*, «Formation polarity dependent improved resistive switching memory characteristics using nanoscale (1.3 nm) core-shell IrO_x nano-dots», *Nanoscale Res Lett*, vol. 7, n.º 1, p. 194, mar. 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-194.
- [119] S. Kumar, D. Chopra, y G. C. Smith, «Photoemission study of low pressure chemical vapor deposited and reactively sputtered titanium nitride in W/TiN/Si», 1992, doi: 10.1116/1.585891.
- [120] X. Mao, Y. Xu, Q. Xue, W. Wang, y D. Gao, «Ferromagnetism in exfoliated tungsten disulfide nanosheets», *Nanoscale Res Lett*, vol. 8, n.º 1, p. 430, oct. 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-430.
- [121] A. López-Benítez, G. Berhault, y A. Guevara-Lara, «Addition of manganese to alumina and its influence on the formation of supported NiMo catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization application», *Journal of Catalysis*, vol. 344, pp. 59-76, dic. 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.08.015.
- [122] K. A. Krot, A. F. D. de Namor, A. Aguilar-Cornejo, y K. B. Nolan, «Speciation, stability constants and structures of complexes of copper(II), nickel(II), silver(I) and mercury(II) with PAMAM dendrimer and related tetraamide ligands», *Inorganica Chimica Acta*, vol. 358, n.º 12, pp. 3497-3505, ago. 2005, doi: 10.1016/j.ica.2005.05.001.
- [123] Y. Li *et al.*, «Effect of Aluminum on the Nature of the Iron Species in Fe-SBA-15», *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n.º 51, pp. 26114-26121, dic. 2006, doi: 10.1021/jp0657641.
- [124] R. K. Biswas, P. Khan, S. Mukherjee, A. K. Mukhopadhyay, J. Ghosh, y K. Muraleedharan, «Study of short range structure of amorphous Silica from PDF using Ag radiation in laboratory XRD system, RAMAN and NEXAFS», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 488, pp. 1-9, may 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.037.
- [125] H. Hu, I. E. Wachs, y S. R. Bare, «Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L₃-Edge XANES», *J. Phys. Chem.*, vol. 99, n.º 27, pp. 10897-10910, jul. 1995, doi: 10.1021/j100027a034.
- [126] E. I. Ross-Medgaarden y I. E. Wachs, «Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy», *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n.º 41, pp. 15089-15099, oct. 2007, doi: 10.1021/jp074219c.
- [127] D. C. Meier, J. M. Davis, y E. P. Vicenzi, «An Examination of Kernite (Na₂B₄O₆(OH)₂·3H₂O) Using X-Ray and Electron Spectroscopies: Quantitative Microanalysis of a Hydrated Low-Z Mineral», *Microsc Microanal*, vol. 17, n.º 5, pp. 718-727, oct. 2011, doi: 10.1017/S1431927611000602.
- [128] M. Magnuson, S. Schmidt, L. Hultman, y H. Högberg, «Electronic Properties and Bonding in ZrH_x Thin Films Investigated by Valence-Band X-ray Photoelectron Spectroscopy», *Phys. Rev. B*, vol. 96, n.º 19, p. 195103, nov. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.96.195103.
- [129] Y. Okazaki, T. Tateishi, y Y. Ito, «Corrosion Resistance of Implant Alloys in Pseudo Physiological Solution and Role of Alloying Elements in Passive Films», *Materials Transactions, JIM*, vol. 38, n.º 1, pp. 78-84, 1997, doi: 10.2320/matertrans1989.38.78.

[130] J. Chen, C. Burger, C. V. Krishnan, y B. Chu, «Morphogenesis of Highly Ordered Mixed-Valent Mesoporous Molybdenum Oxides», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n.º 41, pp. 14140-14141, oct. 2005, doi: 10.1021/ja054023v.

ANEXOS

Anexo A. Cálculos de Impregnación.

Las ecuaciones para la impregnación de los catalizadores con las sales de nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ y metatungstato de amonio monohidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ son las que se muestran en las Tablas A.1 – A.5.

Tabla A.1. Pesos Moleculares (PM).

Pesos Moleculares		
$\text{PM}_\text{C} = 12.0107 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	$\text{PM}_\text{H} = 1.0079 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	$\text{PM}_\text{O} = 15.9994 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$
$\text{PM}_\text{Ni} = 58.6934 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	$\text{PM}_\text{Mo} = 95.9400 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	$\text{PM}_\text{W} = 183.8400 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$
$\text{PM}_\text{N} = 14.0067 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	$\text{PM}_\text{EDTA} (\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2) = 292.2426 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	
$\text{PM}_\text{NiO} = 74.6928 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	$\text{PM}_\text{MoO}_3 = 143.9382 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	$\text{PM}_\text{WO}_3 = 231.8382 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$
$\text{PM}_{[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}$ $= 290.7949 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	$\text{PM}_{[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]}$ $= 196.0145 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$	$\text{PM}_{[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}]}$ $= 2956.3026 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$

Tabla A.2. Fórmulas para la impregnación del catalizador NiMo a una relación atómica teórica Ni / (Ni+Mo) = 0.3.

Impregnación del catalizador NiMo a una relación atómica teórica Ni / (Ni+Mo) = 0.3	
$g_{NiO} = (g_{Cat.}) (0.03)$	Ec. A.1
$g_{Ni} = \left(\frac{PM_{Ni}}{PM_{NiO}}\right)(g_{NiO})$	Ec. A.2
$g_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = \left(\frac{PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}}{PM_{Ni}}\right)(g_{Ni})$	Ec. A.3
$g_{MoO_3} = (g_{Cat.}) (0.12)$	Ec. A.4
$g_{Mo} = \left(\frac{PM_{Mo}}{PM_{MoO_3}}\right)(g_{MoO_3})$	Ec. A.5
$g_{[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]} = \left(\frac{PM_{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}}{(PM_{Mo})(7)}\right)(g_{Mo})$	Ec. A.6
$n_{Ni} = g_{Ni} / PM_{Ni}$	Ec. A.7
$n_{Mo} = g_{Mo} / PM_{Mo}$	Ec. A.8
$n_{Ni} / (n_{Ni} + n_{Mo}) = 0.3$	Ec. A.9

Tabla A.3. Fórmulas para la impregnación del catalizador NiW a una relación atómica teórica Ni / (Ni+W) = 0.3.

Impregnación del catalizador NiW a una relación atómica teórica Ni / (Ni+W) = 0.3	
$g_{NiO} = (g_{Cat.}) (0.03)$	Ec. A.10
$g_{Ni} = \left(\frac{PM_{Ni}}{PM_{NiO}}\right)(g_{NiO})$	Ec. A.11
$g_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = \left(\frac{PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}}{PM_{Ni}}\right)(g_{Ni})$	Ec. A.12
$g_{WO_3} = (g_{Cat.}) (0.20)$	Ec. A.13
$g_{W} = \left(\frac{PM_{W}}{PM_{WO_3}}\right)(g_{WO_3})$	Ec. A.14

$g_{[(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O]} = \left(\frac{PM_{(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O}}{(PM_W)(12)} \right) (g_W)$	Ec. A.15
$n_{Ni} = g_{Ni} / PM_{Ni}$	Ec. A.16
$n_W = g_W / PM_W$	Ec. A.17
$n_{Ni} / (n_{Ni} + n_W) = 0.3$	Ec. A.18

Tabla A.4. Fórmulas para la impregnación del catalizador NiMoW a una relación atómica teórica Ni / (Ni+Mo+W) = 0.3.

Impregnación del catalizador NiMoW a una relación atómica teórica Ni / (Ni+Mo+W) = 0.3	
$g_{NiO} = (g_{Cat.}) (0.03)$	Ec. A.19
$g_{Ni} = \left(\frac{PM_{Ni}}{PM_{NiO}} \right) (g_{NiO})$	Ec. A.20
$g_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = \left(\frac{PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}}{PM_{Ni}} \right) (g_{Ni})$	Ec. A.21
$g_{MoO_3} = (g_{Cat.}) (0.06)$	Ec. A.22
$g_{Mo} = \left(\frac{PM_{Mo}}{PM_{MoO_3}} \right) (g_{MoO_3})$	Ec. A.23
$g_{[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]} = \left(\frac{PM_{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}}{(PM_{Mo})(7)} \right) (g_{Mo})$	Ec. A.24
$g_{WO_3} = (g_{Cat.}) (0.10)$	Ec. A.25
$g_W = \left(\frac{PM_W}{PM_{WO_3}} \right) (g_{WO_3})$	Ec. A.26
$g_{[(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O]} = \left(\frac{PM_{(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O}}{(PM_W)(12)} \right) (g_W)$	Ec. A.27
$n_{Ni} = g_{Ni} / PM_{Ni}$	Ec. A.28
$n_{Mo} = g_{Mo} / PM_{Mo}$	Ec. A.29
$n_W = g_W / PM_W$	Ec. A.30
$n_{Ni} / (n_{Ni} + n_{Mo} + n_W) = 0.3$	Ec. A.31

Tabla A.5. Fórmula para la adición del EDTA respecto del Ni a pH = 7 empleando una relación molar teórica Ni: EDTA = 1:1.

Relación molar teórica Ni: EDTA = 1:1	
$\text{g EDTA (C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2) = [\text{PM}_{\text{EDTA (C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2)}][n_{\text{Ni}}]$	Ec. A.32

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.

La forma de la isoterma depende de la textura porosa sólida. De acuerdo con la clasificación IUPAC seis tipos pueden ser distinguidas, pero sólo cuatro se encuentran generalmente en la caracterización del área superficial, como se muestra en la Figura B.1.

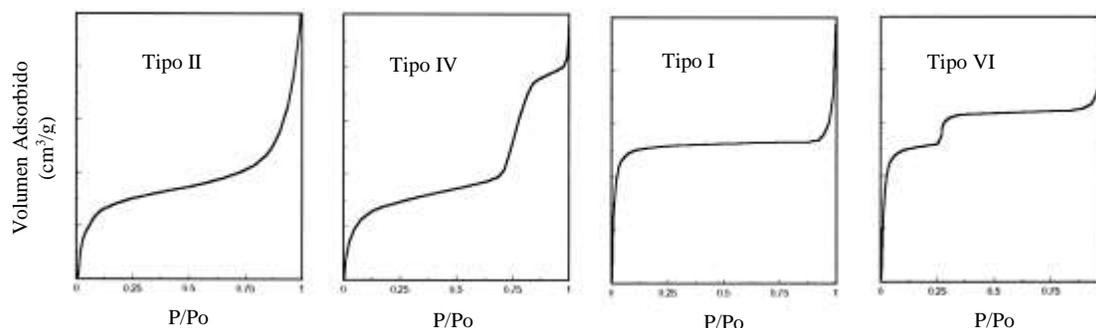


Figura B.1. Los cuatro tipos de isothermas de adsorción usualmente encontrados en la adsorción de nitrógeno.

- **Sólidos macroporosos (tipo II).** Una formación de presiones relativas bajas de una monocapa de moléculas adsorbidas es el proceso predominante, mientras que la presión relativa alta de una multicapa de adsorción tiene lugar: el espesor del adsorbato progresivamente se incrementa hasta que la presión de condensación ha sido alcanzada. La presión de la primer monocapa es menor si la interacción entre el adsorbato y el

adsorbente es más fuerte, pero los procesos de la formación de la monocapa y la multicapa siempre se superponen.

- **Sólidos mesoporosos (tipo IV).** A presiones relativas bajas del proceso no difiere de lo que ocurre en sólidos mesoporosos. A altas presiones relativas la adsorción en mesoporos conduce la formación de la multicapa hasta que a una presión dependiente de las reglas de tipo Kelvin (mesoporos más grandes a mayor presión), la condensación tiene lugar, dando una forma de incremento de volumen de adsorción. Como en mesoporos se llaman adsorción continua en la superficie externa baja. La mayoría de los óxidos usados como portadores y la mayoría de los catalizadores pertenecen a esta clase de sólidos.
- **Sólidos microporosos (tipo I).** La adsorción se lleva a cabo también a presiones relativas muy bajas porque de una fuerte interacción entre paredes de los poros y el adsorbato. La finalización de llenado requiere a menudo un poco mayor de presión favorecida por la interacción entre moléculas adsorbidas. En este caso el relleno de los poros se da lugar sin condensación capilar en la región de presión (<0.3). De esta manera el proceso es indistinguible del proceso de formación de la monocapa. Una vez los microporos se llenan, la adsorción continúa en la superficie externa, siguiendo el comportamiento descrito para sólidos macro o meso. Ejemplos típicos de sólidos microporosos son partículas de carbón activo, y zeolitas como sólidos cristalinos.
- **Sólidos ultramicroporosos uniformes (tipo VI).** La presión a la que tiene lugar la adsorción depende de la interacción de la superficie del adsorbato, por lo que, si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso pasa a una presión bien definida. Si la superficie contiene pocos grupos de sitios energéticamente uniforme, una isoterma escalonada debe ser supuesta, cada paso corresponde a un grupo de sitios en la adsorción. Dado que toda la superficie del catalizador es ampliamente heterogénea este comportamiento nunca se ha observado. Isotermas tipo escaleras han sido obtenidos sólo en el caso de zeolitas bien cristalizadas como X (un paso correspondiente a las cavidades de llenado) o silicalita

(dos etapas, que corresponden, respectivamente, al canal de llenado y a un adsorbato adsorbente de transición).

El adsorbato de desorción, después de la saturación es alcanzado, es lo contrario de la adsorción, pero la evaporación de mesoporos usualmente tiene lugar la adsorción a una presión menor que la de la condensación capilar dando una histéresis. Esto es debido a la forma de los poros y cuatro tipos de histéresis han sido reconocidos, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC mostrada en la Figura B.2.

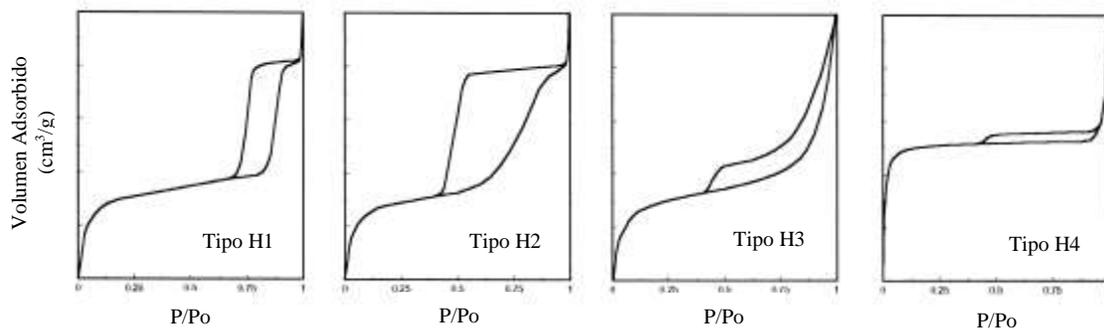


Figura B.2. Las cuatro formas de histéresis de las isothermas de adsorción usualmente encontradas en la adsorción de nitrógeno.

- **Tipos de histéresis H1 y H2.** Estos tipos son las características de los sólidos constituidos por partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o fabricados por agregados (consolidado) o aglomerados (no consolidado) partículas esferoidales. En ambos casos, pueden tener tamaño y forma uniformes (tipo H1) o el tamaño o forma no uniforme (tipo H2). La histéresis se suele atribuir a tamaño diferente de la boca de poro y el cuerpo de poro (este es el caso con forma de botella) o para un diferente comportamiento en la adsorción y desorción en cerca cilíndrico través de los poros. En forma de cuello de botella los poros de condensación tienen lugar la adsorción en cada sección de la presión relativa proporcionada por la ley de las reglas de tipo Kelvin (el líquido que se forma a baja presión en la boca de poro suministra el vapor para adsorción y condensación en el cuerpo de poro grande), pero la evaporación del cuerpo de poro no puede ocurrir hasta que en la boca de poro permanece lleno.

En el caso de los poros cilíndricos del menisco es cilíndrico durante la condensación y hemisférica durante la evaporación.

- **Tipos de histéresis H3 y H4.** Estos se encuentran generalmente en sólidos que consisten en agregados, o aglomerados de partículas que forman poros en forma de rendija (placas o partículas afiladas como cubos), con tamaño uniforme (tipo H4) o no uniforme (tipo H3) y/o forma.

La histéresis es por lo general debido a un comportamiento diferente en adsorción y desorción. Ejemplos típicos de esta clase son carbonos activos y zeolitas.

- **Sin histéresis.** Este es el caso de poros cilíndricos invidentes, en forma de cono y en forma de cuña. Desde los poros del catalizador suelen ser irregulares que se puedan observar solamente los sólidos con lazo de histéresis muy reducida. El cierre de baja presión del ciclo de histéresis tiene lugar la adsorción a una presión relativa de 0.42 para el nitrógeno, independientemente del adsorbente y de la distribución del tamaño de poro y se relaciona con las propiedades del adsorbato líquido.

Método BET (área específica)

El modelo, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller en 1940, sigue siendo la herramienta más difundida para determinar el volumen de la monocapa (V_m) del adsorbato, y entonces el área específica (A_s) de sólidos descrita en la ecuación B.1.

$$A_s = (V_m/22414)N_a\sigma \dots \text{Ecn. B.1}$$

Dónde N_a es el número de Avogadro y σ el área cubierta por la molécula de nitrógeno. El valor de σ generalmente es 0.162 nm^2 . El parámetro (V_m) puede ser estimado por tres parámetros de la ecuación de BET, desarrollada asumiendo que:

1. El calor de adsorción de la primer monocapa es constante (la superficie es uniforme refiriéndose a la adsorción).
2. La interacción lateral de las moléculas adsorbidas es despreciable.
3. Las moléculas adsorbidas pueden actuar como una nueva superficie de adsorción y el proceso puede repetirse así mismo.
4. El calor de adsorción de todas las monocapas menos la primera es igual al calor de condensación.

De acuerdo con el modelo de volumen adsorbido (V_{ads}) depende de la presión relativa (p/p_s), V_m , un parámetro (c) relacionado al calor de adsorción y licuefacción (una fuerte interacción adsorbato – adsorbente), un parámetro (n) formalmente relacionado al número de capa que puede ser formado en el sólido. La ecuación (tres parámetros de la ecuación BET) está ilustrada en la ecuación B.2.

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_s}{1-p/p_s} \frac{1-(n+1)(p/p_s)^n + n(p/p_s)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_s) - c(p/p_s)^{n+1}} \dots \text{Ecn. B.2}$$

Si $n \rightarrow \infty$, la ecuación asume la siguiente forma, conocida por dos parámetros de la ecuación BET:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_s}{(1-p/p_s)(1+(c-1)(p/p_s))} \dots \text{Ecn. B.3}$$

Prácticamente esta ecuación es adecuada para $n > 6$ (sólidos macroporosos y mesoporosos más grandes): en este rango de diferencias entre dos formas de la ecuación BET no exceden el error experimental. Para $n \leq 6$ los dos parámetros de la ecuación dan un valor de área específica más baja (hasta un 20%) que los tres parámetros de la ecuación. El modelo BET ha sido presentado muchas críticas, debido a superficies reales no sigan la suposición del modelo. A pesar de eso en el rango de la presión relativa 0.05 – 0.35. Esta es capaz de interpolar los datos

experimentales para la mayoría de los sólidos, dando valores de superficie cerca de la marca. Hoy en día el método BET es el más amplio usado para determinar el área específica de sólidos y este puede ser considerado como método de referencia. La principal falta de aplicabilidad en este caso de sólidos microporosos: en este caso de volumen de la monocapa computada por la ecuación BET corresponde al volumen microporoso más el volumen de monocapa en la superficie externa en los microporosos.

Método de gráfico t (área específica, volumen microporoso y mesoporoso)

El método, desarrollado por DeBoer y col., en 1965, es basado en la observación que, por una variedad de sólidos macroporosos, el volumen adsorbido por unidad de superficie (por ejemplo, el espesor estadístico t de la capa adsorbida) contra la presión permite una sencilla curva independiente del sólido. Entonces, al graficar V_{ads} en un sólido macroporoso dado contra t (también llamado gráfico t) una línea recta pasa a través del origen de ejes es obtenida. Su pendiente m es directamente proporcional al área específica A_s del sólido, como se especifica en la ecuación B.4.

$$A_s = (V_m/22414)t_m N_a \sigma \dots \text{Ecn. B.4}$$

Si los microporos son presentados a medida que se llenan progresivamente, la superficie de adsorción disminuye y entonces disminuye la pendiente de la curva t, hasta que después del llenado completo, una línea recta con una pendiente correspondiente al área específica externa a los microporos ha sido esperada. Si se extrapola $t=0$, esta línea da una intercepción positiva correspondiente al volumen adsorbido necesario al llenar los microporos. El área específica total no puede ser medida en la presencia de ultramicroporos (como en el caso de zeolitas): en efecto la fuerte interacción de la pared de poro de adsorbato y la baja relación (tamaño molecular del adsorbato / tamaño de poro) hace que la adsorción sea muy diferente que la observada en las superficies abiertas (una línea recta no es obtenida en estos sólidos). Si el sólido contiene mesoporos una derivación hacia arriba de una linealidad correspondiente a la condensación capilar es observada. Después del llenado completo de mesoporos una línea recta con una pendiente corresponde a un área específica externa más baja es obtenida. La intersección de esta línea ordenada da mesoporos y, si está presente, el volumen de microporos, por desgracia, en la

mayoría de los casos la parte recta es demasiado corto para permitir el cálculo. Como es mostrado, el método, junto al área específica, permite el cálculo de volumen microporoso/mesoporoso o, más exactamente, del volumen v_f del nitrógeno gaseoso necesariamente llenan los poros. Para calcular el volumen físico de los poros V_p es necesario conocer la densidad del adsorbato dentro de los poros. De acuerdo con la también llamada regla Gurvitsch, la densidad de adsorbato es generalmente cerca de la densidad del líquido p_l en la medida de la temperatura incluso para sólidos microporosos, así que el volumen del poro está dado por la ecuación B.5.

$$V_p = (V_f/22414) M/p_l \dots \text{Ecn. B.5}$$

Hoy en día el gráfico t es el mejor método para calcular el volumen total microporoso. El éxito del método depende de la elección de la isoterma de referencia (isoterma usada para determinar la dependencia de t vs p/p_s). En la formación de la primer monocapa el rango de nitidez de la isoterma depende de la interacción de la superficie de adsorbato, representada por el parámetro c en la ecuación BET. Obviamente una isoterma de referencia adecuada para todos los sólidos no existe. Muchas isotermas han sido propuestas como referencia para diferentes clases de sólidos (óxidos, carbonos activados, etc.) en muchos casos obtenidas por la adsorción de componentes similares no porosos, y en otros casos de ecuaciones casi empíricas han sido desarrolladas. La forma matemática de la isoterma más común de referencia se representa en las ecuaciones B.6 – B.8

$$t = 3.54 (\ln p/p_s)^{1/3} \dots \text{Ecn. B.6 (Halsey)}$$

$$t = (13.99/(0.034 - \log p/p_s))^{1/2} \dots \text{Ecn. B.7 (Harkins-Jura)}$$

$$t = 3.7(5/\ln p/p_s)^{1/3} + p/p_s^{1/2} - 0.8 \dots \text{Ecn. B.8 (Cranston-Inkley)}$$

Al cambiar la isoterma de referencia tanto la pendiente como la intercepción con la ordenada (por ejemplo, el área específica y el volumen de poro) cambian. La mejor elección es una isoterma de referencia obtenida en un sólido similar bajo un estudio. Alternativamente esto es necesario usar una ecuación apropiada (generalmente disponible en el software de los equipos comerciales), pero en este caso de comparación con resultados de métodos independientes es

altamente recomendado y la modificación de algunos parámetros de la ecuación puede ser necesarios.

Método BJH (volumen mesoporoso y distribución de tamaño de mesoporos)

Muchos métodos, basados en la ecuación de Kelvin, han sido desarrollados para describir el proceso de condensación de la adsorción capilar que toma lugar en mesoporos. Se pueden citar los métodos propuestos por Barrett, Joyner y Halenda (método BJH), Pierce, Orrand Dalla Valle, Shull, Dubinin, Cranston e Inkley, Dollimore y Heal, Brokeoff y DeBoer. A pesar de cada método tiene ventajas y desventajas, el método BJH es el más ampliamente usado: esta es designada como método estándar ASTM D 4641/87 y es ampliamente usado también por instrumentos comerciales para mejorar el cálculo en mesoporos. El modelo es simple. En la región de condensación capilar ($p/p_s > 0.4$), cada vez que la presión aumenta ocasiona un incremento del espesor de la capa adsorbida en las paredes de poro (como es visto en el modelo gráfico t) y la condensación en poros teniendo un tamaño de núcleo (por ejemplo, el espacio vacío de los poros) r_c definido por la ecuación B.9 de Kelvin.

$$\ln(p/p_s) = - (2\gamma w_m \cos\theta) / (RTr_c) \dots \text{Ecn. B.9}$$

Dónde r_c representa el radio de poros cilíndricos, la distancia entre las paredes para poros en forma de rendija γ , la tensión superficial, w_m volumen molar y θ el ángulo de contacto. La suposición de un modelo geométrico (usualmente cilíndrico o en forma de rendija) permite el cálculo de la contribución del espesor de película adsorbido a la adsorción total y por lo tanto al volumen central. De estos resultados y de la geometría de poro asumida esto es posible transformar el volumen central en el volumen de poro y el tamaño central en el tamaño de poro. De tal manera, al examinar paso a paso la isoterma en el rango de $0.42 < p/p_s < 0.98$, el volumen mesoporoso y la distribución de tamaño mesoporoso pueden ser obtenidas. El límite inferior es probablemente debido al efecto de resistencia de tracción, incluso si el problema permanece abierto. La tensión máxima que un líquido puede resistir es igual a su resistencia de tracción. Puesto que la tensión aumenta a medida que disminuye la p/p_s , hay un valor mínimo de p/p_s (entonces del tamaño de poro) en la cual el líquido condensado en los poros puede existir. Por la misma razón el cierre de ciclo de histéresis toma lugar siempre a 0.42 usando

nitrógeno como adsorbato. El límite superior no tiene razones teóricas. La limitación surge de la dependencia exponencial del tamaño de poro en el que la condensación tiene lugar a partir de la presión relativa. Por lo tanto, los errores en las mediciones de presión tienen un efecto aumentando a medida que la presión se acerca al valor de saturación. Por otra parte, el efecto de la incertidumbre en la temperatura de la muestra se vuelve progresivamente más grande como $p/p_s \rightarrow 1$. Desde que el método da la distribución de volumen de poro contra el tamaño de poro, la elección del modelo geométrico de los poros permite el cálculo del área específica (la superficie de paredes mesoporosas) como una función del tamaño de poro. Desafortunadamente, la necesidad de asumir un modelo geométrico afecta los datos de superficie obtenidos con más fuerza que en el caso del volumen de poros y los resultados requieren confirmaciones independientes, por ejemplo, comparándolos con los obtenidos aplicando el método gráfico t (superficie externa de microporos), porosimetría de mercurio, etc.

Anexo C. Parámetro de Espesor de Pared (δ).

Este parámetro es de suma importancia debido a que permite inferir el posible anclaje de óxidos metálicos depositados dentro de los mesoporos. El espesor de pared (δ) se calculó según Ciesla y col., los cuales están basados en el arreglo hexagonal, $d_{[100]}$ y el diámetro de poro (D_p) del material matriz utilizado como soporte mediante las ecuaciones C.1 – C.3 [71].

$$\delta = a_0 - D_{ps} \quad \dots \text{Ecn. C. 1}$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \dots \text{Ecn. C. 2}$$

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad \dots \text{Ecn. C. 3}$$

Dónde:

d_{100} = Distancia interplanar (Å).

λ = Longitud de onda de rayos X (1.5406 Å).

θ = Ángulo de difracción.

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

D_{ps} = Diámetro de poro del soporte, (Å).