

124



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CARGA METALICA  
EN LOS CATALIZADORES DE Mo SOPORTADOS  
SOBRE TiO<sub>2</sub>/MCM-41.

295632

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERA QUIMICA**  
P R E S E N T A :  
**BEATRIZ CECILIA MARTINEZ RUVALCABA**



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2001.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

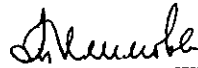
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado:**

**Presidente:** Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo  
**Vocal:** Prof. María Cristina Torres Lomeli  
**Secretario:** Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva  
**1er. Suplente:** Prof. Juvenal Flores de la Rosa  
**2do. Suplente:** Prof. Emma González Chimeo

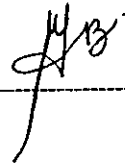
**Lugar donde se desarrolló la tesis:**  
Unidad de Investigación en catálisis (UNICAT)  
Edificio E, Facultad de Química  
Circuito de la Investigación Científica  
Ciudad Universitaria

**Asesor del tema:** Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva



---

**Sustentante:** Beatriz Cecilia Martínez Ruvalcaba



---

**AGRADECIMIENTOS**

**A DIOS:** Por haberme permitido llegar hasta éstos momentos de mi vida y por haberlos llenado de amor y de alegría, y por darme una familia maravillosa.

**A MIS QUERIDOS PADRES GREGORIO Y TERE:** Por haberme dado la oportunidad de vivir y por compartir conmigo tantos momentos de felicidad y tristeza, ya que en ustedes e puesto la inspiración de éste trabajo de tantos años, los adoro y gracias por darme la oportunidad de llegar a éste momento, los quiero mucho.

**A MI QUERIDA HERMANA CORAL:** Por el cariño y apoyo que me has brindado en mi vida y por todos los momentos de desvelo y de madrugadas que hemos vivido juntas, gracias por ser mi hermana y por ser tan linda conmigo, te quiero mucho.

**A MI QUERIDO HERMANO HUGO:** Por todo el cariño y compañía que me has brindado, gracias por tus atenciones durante mi carrera y porque puedo contar contigo, te agradezco tantos momentos de felicidad que hemos compartido juntos, te quiero mucho.

**A MI QUERIDO HERMANO ISAAC:** Por todo el cariño y compañía que me has brindado, gracias por esos momentos de travesuras que hemos pasado juntos desde nuestra infancia, gracias por ser un buen hermano, te quiero mucho.

**A MIS QUERIDOS ABUELITOS AGUSTÍN(†) Y CLAUDIA:** Por haber llenado mi niñez de fantasías y de detalles que nunca olvidaré y por haberme enseñado a disfrutar la vida y a entender que cuando se quiere vivir feliz se puede lograr, y en especial gracias a ti abuelita por disfrutar y compartir conmigo tantos momentos de mi vida y por estar en éstos momentos conmigo, los quiero mucho.

**A MIS QUERIDOS ABUELITOS BERNABÉ(†) Y JOSEFINA (†):** Que aunque no los conocí se que hubieran sido unos grandes abuelitos, los quiero mucho ya que siempre están en mi corazón.

**A MIS QUERIDOS PADRINOS ARMANDO Y YOLANDA:** Por su amor, consejos, y detalles que han compartido conmigo, les agradezco su compañía y aquellos momentos que en mi vida han dejado una huella de amor los quiero mucho.

**A MI QUERIDA TÍA LUPE:** Por compartir conmigo momentos tan especiales que han dejado en mi vida una chispa de alegría y felicidad, te quiero mucho.

**A MIS QUERIDOS TÍOS Y TÍAS AGUSTÍN Y CARMELA (†), CLAUDIA (†) Y LUIS (†), MERCEDES, DONACIANO Y TERE, PABLO Y ELISA, JOSÉ Y GRACIELA:** Por su amor, consejos, alegrías y tristezas que han compartido conmigo, gracias porque se que cuento con ustedes en todo momento y porque siempre han dejado en mi vida momentos inolvidables, gracias por ser unos tíos tan lindos, los quiero mucho.

---

## Agradecimientos

A la **DRA. TATIANA KLIMOVA** por ser tan linda conmigo, por compartir sus conocimientos conmigo, por su apoyo y por el gran interés que tuvo en la realización de ésta tesis, gracias por todo.

A la Dra. Aída Gutiérrez por brindarme su amistad y por ayudarme a realizar las pruebas de Espectroscopia Raman.

A Cecilia Salcedo por el interés de ayudarme a realizar las pruebas de Difracción de Rayos X.

Al apoyo económico del Proyecto CONACyT 31215-U

A todos los compañeros del laboratorio, gracias por haber hecho mi estancia agradable, gracias por su apoyo y por brindarme su amistad.

Al jurado asignado por el interés que pusieron en la realización de mi tesis.

A la Facultad de Química por haberme formado como profesionista, y a todos los profesores que ayudaron a ésta formación.

A todos mis amigos y amigas de la facultad que me brindaron su amistad y su ayuda.

A mi comunidad que cada semana me recuerda que no estoy sola, que Dios está conmigo, gracias a Coral, Pilar y Rosita, y también gracias a todos los del Grupo de Evangelización que han estado cerca de mí.

A todos aquellos que han estado cerca de mí y que me han brindado su ayuda y su entrega en los momentos que más lo necesito.

---

## INDICE

---

1. CAPITULO I. Introducción.....	1
2. CAPITULO II. Objetivos.....	3
3. CAPITULO III. Antecedentes.....	5
3.1 Material MCM-41.....	5
3.2 Reacción de Hidrodesulfuración.....	8
3.3 Reacción de Dibenzotiofeno.....	12
4. CAPITULO IV. Parte Experimental.....	14
4.1 Preparación de los catalizadores.....	14
4.1.1. Síntesis de soportes tipo MCM-41.....	14
4.1.2 Preparación de soportes modificados con Titanio.....	15
4.1.3 Preparación de los catalizadores de Molibdeno.....	17
4.2 Caracterización.....	20
4.2.1. Propiedades texturales.....	20
4.2.1.1 Volumen total de poros.....	22
4.2.1.2 Distribución de diámetro de poros.....	22
4.2.2. Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	25
4.2.3. Difracción de Rayos X .....	26
Ley de Bragg.....	26
Identificación de Compuestos.....	28
4.2.4 Espectroscopía FT-Raman .....	29
4.2.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	30
4.2.6. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS).....	30

---

4.2.7. Sulfuración de los catalizadores.....	32
4.2.7.1 Realización de la Reacción de Dibenzotiofeno.....	33
Conversión.....	33
Selectividad.....	34
5. <b>CAPITULO V. Discusión y Resultados de los Soportes</b> realizados.....	35
5.1 Fluorescencia (FRX) de los soportes .....	35
5.2 Textura de los soportes.....	35
5.3 Difracción de Rayos X (DRX) de los soportes.....	41
5.4 DRS de los soportes.....	43
5.5 Espectroscopia FT-Raman de los soportes.....	48
6. <b>CAPITULO VI. Discusión y Resultados de los catalizadores</b> realizados.....	50
6.1 Textura de los Catalizadores.....	50
6.2. Difracción de Rayos X de los Catalizadores.....	57
6.3.Reducción de Temperatura Programada (TPR) de los Catalizadores.....	67
6.4 Reacciones de Dibenzotiofeno realizadas a los Catalizadores.....	74
7. <b>CAPITULO VII. Conclusiones.....</b>	77
8. <b>CAPITULO VIII. Bibliografía.....</b>	79
<b>APENDICES.....</b>	<b>82</b>

---

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad nuestro país enfrenta graves problemas de contaminación atmosférica a la cual contribuyen de forma considerable las emisiones industriales y el gas de escape generado por motores de combustión interna. Por lo tanto debe mejorarse la calidad de las gasolinas y otros combustibles derivados del petróleo crudo, el cual está compuesto por moléculas complejas de hidrocarburos y tiene un contenido de metales (Ni, V) y azufre considerables.

México es un país petrolero y las principales reservas de hidrocarburos en nuestro país se clasifican como crudo tipo Maya (crudo pesado). Este tipo de petróleo presenta contenidos altos de contaminantes como azufre, nitrógeno, vanadio y níquel.

Los crudos que poseen azufre en altas proporciones, al ser quemados producen grandes cantidades de SO<sub>x</sub>, que es arrojado a la atmósfera, provocando graves problemas de contaminación.

Todo esto conduce a la necesidad de buscar mayores eficiencias en el tratamiento de crudos pesados, procesos como la desintegración catalítica fluidificada (FCC), hidrogenación catalítica y principalmente procesos de hidrotratamiento (HDT) para la remoción de contaminantes específicos como azufre (HDS), nitrógeno (HDN), metales (HDM), aromáticos (HYD), etc. (1,2,3,4,5).

En los últimos años, se han intensificado las investigaciones enfocadas a mejorar los catalizadores en los procesos de hidrotratamiento (HDT), con características específicas del proceso HDS, mediante variaciones en su preparación, modificaciones en el soporte, de la fase activa o del promotor, que permitan lograr éste objetivo a bajo costo.



En algunos estudios sobre catalizadores de hidrotratamiento se ha encontrado que el tipo de soporte afecta el nivel de actividad logrado. Por ejemplo, se ha reportado que los catalizadores de Mo soportados en titanio resultan más activos que los catalizadores tradicionales soportados en alúmina (6). Por lo que nuevos materiales también pueden presentar el interés como soportes para catalizadores de HDS.

Desde este punto de vista es interesante pensar en la aplicación de los nuevos materiales de la familia M41S. Estos materiales sintetizados por la compañía Mobil Oil en 1992, son interesantes como soportes y catalizadores ya que presentan áreas superficiales altas, largos poros cilíndricos con arreglo ordenado, además poseen alta resistencia térmica y gran capacidad adsorbente.

En el presente trabajo el soporte mesoporoso con la estructura de MCM-41 se modificará con Titanio, realizando catalizadores que contengan como fase activa el Molibdeno, para estudiar su comportamiento.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo planteado para el presente trabajo fue:

Estudiar el efecto que tiene el método de preparación del soporte mesoporoso MCM-41 modificado con Titanio y el contenido de  $\text{TiO}_2$  sobre la dispersión de las especies de Molibdeno en el catalizador y sobre su comportamiento catalítico (actividad, selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración de DBT.

Para cumplir con éste objetivo se planea:

1. Sintetizar materiales mesoporosos ordenados tipo MCM-41 con diferentes cantidades de Titanio utilizando el método de injertado químico (chemical grafting). La preparación de ésta serie de soportes se realizará para establecer el efecto del contenido de Titanio en el soporte sobre las características de los catalizadores de Molibdeno obtenidos y su comportamiento catalítico.
2. Para poder evaluar el efecto que tiene el método de incorporación de Titanio en el soporte MCM-41, se prepararán 2 soportes con el mismo contenido de Titanio, usando en un caso el injertado químico y en otro el método de impregnación incipiente.
3. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas y electrónicas de los soportes sintetizados, así como la dispersión de las especies de Titanio en los soportes.
4. Preparar catalizadores de Molibdeno (no promovidos) soportados en materiales sintetizados con diferentes carga de Molibdeno: 6%,12%,18% y

- 24% en peso de  $\text{MoO}_3$ , para poder evaluar la capacidad de cada soporte para dispersar las especies de Molibdeno.
5. Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados en HDS de DBT.
  6. Realizar la comparación de la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores de Mo soportados en los MCM-41 modificados con diferentes cantidades de  $\text{TiO}_2$  y sobre la MCM-41 de sílice puro con el objetivo de esclarecer la relación que hay entre las propiedades del soporte y el comportamiento catalítico.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1 Material MCM-41

Una de las razones que ha impuesto limitaciones a la aplicación de los materiales microporosos en la catálisis heterogénea, es el difícil acceso de moléculas voluminosas al interior de los poros.

La invención de una nueva familia de materiales mesoporosos de sílica, designados M41S, por científicos de la Mobil Oil Corporation (8) han aumentado de manera importante el intervalo del tamaño de los poros y realmente parecen hacer accesible el régimen mesoporoso para aplicaciones típicas de zeolitas y materiales relacionados.

Debido a que estos materiales tienen diámetros de poro significativamente mayores (entre 15 y 100 Å), es posible la difusión de moléculas de tamaño relativamente grande en su interior. Como con los materiales zeolíticos cristalinos microporosos, estos materiales son capaces de adsorber moléculas, intercambiar cationes y catalizar reacciones de importancia a nivel industrial con la deseable selectividad dirigida a los reactivos, los productos intermedios o los productos finales de la reacción.

Beck y colaboradores (9) propusieron la síntesis de éstos materiales aprovechando las propiedades de moléculas tensoactivas (generalmente tensoactivos catiónicos de cadena larga alquiltrimetilamonio) para construir un arreglo molecular en una solución líquida a ciertas relaciones de tensoactivo-agua. Las estructuras de cristal líquido del tensoactivo sirven como un molde orgánico para la polimerización tridimensional de silicatos. Los arreglos micelares de moléculas tensoactivas son formados en el gel acuoso y durante la

cristalización el silicato o aluminosilicato, presente entre los arreglos micelares, forma las paredes del sólido poroso.

En los cristales líquidos de sistemas tensoactivo-agua las moléculas tensoactivas se encuentran formando diferentes tipos de ordenamientos dependiendo de su concentración en el sistema. Tres principales subgrupos de materiales M41S fueron sintetizados por la Mobil Oil Corporation; una fase hexagonal referida como MCM-41, una fase cúbica llamada MCM-48 y una fase lamelar no estable MCM-50.

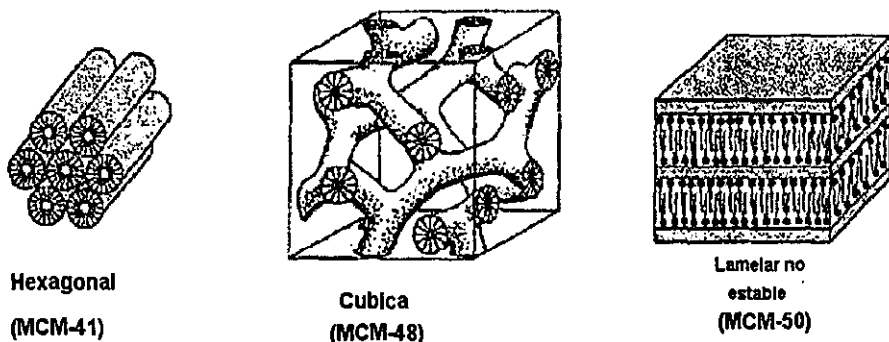


Figura 1. Estructuras de los materiales M41S.

El material MCM-41, muestra un arreglo hexagonal uniforme de canales mesoporosos moldeados por la fase hexagonal de las moléculas tensoactivas.

Las dimensiones de sus canales están en el intervalo de 2 a 10 nm de diámetro y valores de área específica que van desde los 700 hasta los 1200 m<sup>2</sup>/g, dependiendo del tensoactivo utilizado y de las condiciones de síntesis. De acuerdo al mecanismo de moldeado que se presenta, el tamaño de la cadena del

alquiltrimetilamonio tiene influencia en el diámetro de poro del material MCM-41; por ejemplo, si los carbonos que forman cadena son 12,14 ó 16, los diámetros de poro serán 3 nm, 3.4nm y 3.8 nm, respectivamente.

Las investigaciones realizadas a la fecha han aportado información que permite variar los parámetros de síntesis de los materiales mesoporosos para obtener materiales con tamaño de poro, área específica, estructura y composición deseados (10).

Su muy bien definida estructura mesoporosa en combinación con su estabilidad térmica (hasta 1000°C) y alta área superficial hacen a estos materiales candidatos prometedores para su utilización como soportes catalíticos o catalizadores.

La mayoría de los autores informa que los materiales del tipo MCM-41 tienen una acidez media a baja (11,12). La incorporación de aluminio en coordinación tetraédrica como fuente de sitios ácidos Brønsted por la vía de síntesis y su estabilización en la estructura a elevadas temperaturas han tenido poco éxito para proporcionar a éstos materiales altos valores de acidez. Por otro lado, hay autores que consideran que el material MCM-41 tiene un número pequeño de centros ácidos fuertes, lo que explica su aplicación exitosa en algunas reacciones de catálisis ácida (hidrocraqueo (13,14), isomerización de parafinas(15,16)).

El material MCM-41 ha sido probado en varios tipos de reacciones. Debido a su gran tamaño de poros combinado con la acidez de sus paredes es especialmente aplicable en el craqueo catalítico de moléculas grandes.

Aufdembrink y cols. (13) sustituyeron al catalizador de craqueo preparado con zeolita USY por un catalizador Al-MCM-41 (35% en peso) en una matriz de sílica-alúmina-coalín, y los resultados indican que la selectividad hacia combustibles líquidos por parte del catalizador a base de MCM-41 es mayor que la selectividad del catalizador de zeolita USY.

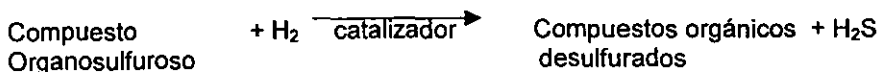
Corma y cols. evaluaron catalizadores de NiMo/MCM-41, en la reacción de hidrocrqueo de cortes medios de petróleo (MHC), comparándolo con catalizadores de sílica- alúmina amorfa y con catalizadores de zeolita USY. Los resultados muestran que los catalizadores basados en MCM-41 presentan mejores conversiones en hidrocrqueo, además de que en la distribución de productos presentan la cantidad más alta de combustibles líquidos, y maximizan la producción de diesel.

### 3.2 Reacción de Hidrodesulfuración

La reacción de hidrodesulfuración (HDS) es una de las reacciones de hidrotratamiento aplicadas al petróleo durante la refinación.

El proceso de HDS es aquel en que se remueve el azufre del petróleo y sus derivados, obteniendo como productos H<sub>2</sub>S (que es enviado a la planta productora de azufre) e hidrocarburos desulfurados.

Las reacciones de HDS tienen la siguiente forma:



Por su importancia en la eliminación de contaminantes, la reacción de HDS ha sido estudiada ampliamente.

La HDS de los sulfuros orgánicos del petróleo es termodinámicamente completa y esencialmente irreversible bajo condiciones normales de operación industriales (300-400°C y 55-170 atm), (17,18).

Todas las reacciones de HDS son exotérmicas con valores de constantes de equilibrio grandes a las temperaturas empleadas en el proceso, sin embargo, los factores que controlan el desarrollo de la reacción son de tipo cinético.

El catalizador toma un papel fundamental en el proceso de HDS, ya que modifica la rapidez de reacción, además de favorecer la selectividad hacia un producto específico. Debido a esto, se hace necesario el estudio de nuevos catalizadores que permitan tener procesos de hidrotratamiento más eficientes.

La rapidez de reacción de un gran número de compuestos organosulfurosos ha sido publicada como de pseudo primer orden, las moléculas de estructuras diferentes que contienen azufre tienen su propia cinética de hidrogenólisis que es usualmente compleja debido a la gran cantidad de etapas sucesivas de equilibrio involucradas.

Una gran variedad de moléculas que contienen azufre y que son susceptibles a la hidrodeshulfuración, están presentes en los cortes de petróleo y muestran reactividades diferentes. Los tioles son los más reactivos y por lo tanto su azufre es eliminado con mayor facilidad, mientras que el azufre de compuestos como el tiofeno o dibenzotiofeno que forma parte de anillos aromáticos, debido a la resonancia que presenta, es difícil de eliminar.

Los compuestos tiofénicos son los sulfuros menos reactivos del petróleo, debido a esto es con frecuencia el tiofeno ó dibenzotiofeno son utilizados por los investigadores para realizar estudios de HDS a nivel laboratorio.



El mecanismo de las reacciones catalíticas heterogéneas es mucho más difícil de explicar que los de sistemas homogéneos. A pesar de las facilidades proporcionadas por métodos físicos para la investigación de la superficie de los sólidos, la información detallada sobre la estructura de los componentes activos en catalizadores realmente heterogéneos presentan dificultades esperadas en las composiciones químicas no uniformes de la superficie de las especies. Algunas de éstas superficies de las especies son totalmente inactivas en los catalizadores, y otras pueden catalizar una reacción química por diferentes caminos y acordando diferentes mecanismos. Éstos resultados en un cambio de selectividad favorecen a algunos productos a la aparición de intermediarios y a la reacción por productos. Así podemos encontrar que el problema de síntesis de los catalizadores altamente activos está relacionado con la obtención de un solo tipo de compuestos químicos sobre la superficie soportada que es la responsable para dar la reacción catalítica.

La reacción de hidrogenólisis de los enlaces C-S en compuestos organosulfurosos es la reacción clave en los procesos de hidropurificación de diferentes fracciones de petróleo. Actualmente, el volumen de diferentes fracciones de petróleo que requieren ser desulfuradas se incrementa rápidamente. Además, el nivel de limpieza que se requiere se incrementa (19).

Como sabemos, todos los procesos de hidrotreatmento se realizan sobre los catalizadores, basados en la combinación de la fase activa del Mo (ó W) y del promotor de Ni(ó Co) en la forma de sulfuros soportados sobre un soporte apropiado. La combinación de éstas dos parejas de metales (descubiertas desde hace medio siglo) es todavía sobrepasada en un intervalo de actividad-permanente, resistencia térmica, efecto de estabilidad de catalizadores, costos, etc. Sin embargo, las propiedades de éstos catalizadores que tienen la

composición química similar pueden diferir sustancialmente. En general las diferencias observadas se deben al efecto del soporte utilizado y a las variaciones en el método de preparación del catalizador (tratamiento térmico, pH de impregnación, precursor de la fase activa, etc.). Esto da una rica y grande variedad de catalizadores comerciales. La abundancia de los catalizadores es el resultado de la búsqueda de métodos óptimos, para la obtención de catalizadores con las mejores características que se puedan aplicar a los procesos actuales (20).

Los catalizadores de hidrotratamiento se preparan más frecuentemente por la impregnación de los soportes con las soluciones de las sales de los metales correspondientes y la forma de los catalizadores depende de la naturaleza de los soportes, la composición química, la estructura porosa, y la textura de la superficie.

El gran significado práctico de los procesos de hidrotratamiento de las fracciones de petróleo causa intensas investigaciones de la estructura de los componentes activos de catalizadores sulfurados y el efecto que tiene el soporte sobre la morfología de la fase activa y su comportamiento catalítico, así como sobre el mecanismo de la reacción catalítica (21,22,23).

En cuanto a los puntos de interés mencionados anteriormente entre los investigadores actualmente hay discrepancias, sin embargo, las conclusiones principales que se pueden hacer son las siguientes:

1. Mo (ó W) es el componente activo, mientras que el (Ni ó Co) funcionan como promotores.
2. La reacción de HDS es asumida a proceder con la participación de vacancias aniónicas que se forman en la superficie de la fase activa de  $\text{MoS}_2$  ó " fase Co-Mo-S" (24,25).

### 3.3 Reacción de Dibenzotiofeno

La tendencia a largo plazo de la industria petrolera es el procesamiento de cargas con altos porcentajes de compuestos con azufre y nitrógeno. Conforme los crudos son más pesados, el porcentaje de compuestos organosulfurados heterocíclicos aumenta. Es por esto, que la hidrodesulfuración es uno de los procesos más importantes en la refinación.

Dentro de sus múltiples propósitos encontramos la remoción de azufre de naftas y fracciones pesadas para minimizar las emisiones de  $\text{SO}_x$  y el envenenamiento de los catalizadores de metales nobles usados en los procesos posteriores.

Con respecto a la distribución de productos e intermediarios durante la hidrogenólisis, una reacción de HDS de DBT fue hecha por Houlla y col. (36). Concluyendo en éste trabajo que los enlaces C-S pueden ser eliminados por una ruta directa de desulfuración (DDS) llevando a la formación del difenilo, o por una segunda ruta siguiendo un camino en el cual el dibenzotiofeno es primeramente hidrogenado y entonces desulfurado, lo que corresponde a la ruta vía hidrogenación (HYD), éstas dos rutas son mostradas en la figura 2. Con base en un estudio cinético de HDS de DBT sobre un catalizador de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Singhal y col. (37) propusieron que la hidrogenación e hidrodesulfuración son dos reacciones paralelas que tienen un intermediario común (dihydrodibenzotiofeno).

En varios estudios se observó que la selectividad en la hidrogenación de dibenzotiofenos asciende con el incremento de la presión parcial de  $\text{H}_2\text{S}$ . Estos autores concluyen que las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación toman un lugar sobre diferentes sitios de la superficie del catalizador. Seguidores de Singhal y col. como Meille y col. (38) recientemente demostraron que las diferencias en las reactividades de varios alquildibenzotiofenos pueden ser

únicamente relacionados con la influencia de los anillos aromáticos en la adsorción de dihidrobenzotiofenos en la fase activa del sulfuro de Mo. Sobre los sitios activos del catalizador éste intermediario puede ser hidrogenado o desulfurado. Estas dos reacciones toman un lugar como según Kasztelan (39), a través de la adición de H y una reacción de eliminación, respectivamente.

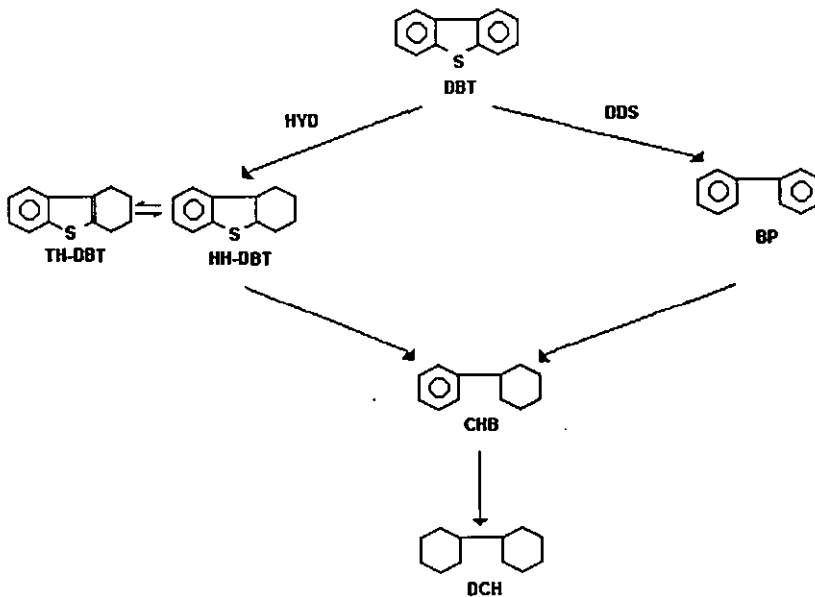


Figura 2. Mecanismo de en la fase activa del sulfuro de Mo en la fase activa del sulfuro de Mo Hidrodeshulfuración de DBT propuesta por Singhal y col (38).

## 4.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

### 4.1.1 SÍNTESIS DE SOPORTES TIPO MCM-41.

El soporte de sílica pura fue preparado de acuerdo a la metodología descrita a continuación (26).

Se pesaron 19.26 g de Ludox AS-40 (Du Pont, 40 wt% sílica coloidal en agua) los cuales se colocaron dentro de un vaso de polipropileno de 400 ml y se pusieron en agitación a una velocidad de 1200 rpm. Después se agregaron 18.52 g de solución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Merck, 20% en peso de solución en agua) y subsecuentemente se agregaron 16 g de cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMACl, 25% en peso de solución en agua, Fluka, lo que corresponde a 1/3 de la cantidad total), posteriormente fueron adicionados 2/3 más del surfactante para formar el gel.

El gel es agitado durante 5 min a una velocidad de aproximadamente 500 rpm después la velocidad de agitación se disminuye a 150 rpm, el gel se coloca en el autoclave y se mantiene a 104°C por 24 horas.

El producto sólido resultante se trató de acuerdo a uno de los procedimientos descritos anteriormente:

- El sólido recuperado por filtración a vacío se lavó con agua y se colocó en un aparato Soxhlet, se realizaron lavados con etanol por más de 4 horas. En éste proceso se pone a calentar el etanol y al empezar a ebullición se va subiendo y se va acumulando en un tubo para lavar la muestra y al llenarse el tubo el disolvente regresa al matraz de fondo plano y otra vez se acumula el alcohol limpio en el tubo donde se encuentra la muestra a lavar. Posteriormente la muestra lavada más de 4 horas en el Soxhlet se puso a calcinar a 600°C por 22 hrs a una velocidad de calentamiento de 3°C/min para eliminar el surfactante restante. El soporte Si-MCM-41 preparado según

ésta metodología fue utilizado para preparar los soportes 1 y 4 del presente estudio.

- Para la preparación de los soportes 2 y 3 el proceso de lavado del sólido después de filtrar fue con una solución de HCl en EtOH. Cada lavado se realizó con 400 ml de ésta solución durante 1 hora, con agitación. Posteriormente la muestra se filtraba y se secaba y se repetía éste proceso por cuatro veces más (27).

#### 4.1.2 PREPARACIÓN DE SOPORTES MODIFICADOS CON TITANIO

##### ❖ SOPORTE 1

Para la preparación de éste soporte se utilizaron los siguientes reactivos:

- $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  Titanium (IV) isopropoxide, 97%, PM=284.26 g/mol,  $d=0.955$  g/ml, b.p. 232°, m.p. 18-20°,  $nd^{20}$  1.4640, Aldrich Chemical Company, Inc.
- $CH_3CH_2CH_2OH$  1-Propanol, 99.5 +%, PM=60.10 g/mol, SIGMA-ALDRICH.

PREPARACIÓN: Se colocaron 11 g de MCM-41 y 36.68 g de  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  97% en una solución de 250 ml de 1-propanol, se dejó 1 hr en agitación, luego se filtró y se lavó con EtOH absoluto para eliminar el exceso de  $TiO_2$ , por último se dejó secar en el aire y posteriormente se calcinó a 550°C /5 h con una velocidad de calentamiento de 0.8°C/min. La muestra preparada fue analizada por la fluorescencia de rayos X para determinar el porcentaje de  $TiO_2$  en ella.

##### ❖ SOPORTE 2

Para la preparación de éste soporte los reactivos que se utilizaron fueron:

- $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  Titanium (IV) isopropoxide, 97%, PM=284.26 g/mol,  $d=0.955$  g/ml, b.p. 232°C, m.p. 18-20°C,  $nd^{20}$  1.4640, Aldrich Chemical Company, Inc.
- Alcohol etílico absoluto anhidro 99.9%, J.T. Baker.

PREPARACION: Se colocaron 20 g de MCM-41 y 36.68 g de  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  al 97% de pureza con 200 ml de alcohol etílico absoluto anhídrido, se dejó 1 hr en agitación luego se filtró y se lavó con EtOH absoluto, por último se dejó secar en el aire y posteriormente se calcinó a  $550^\circ C$  /5 h con una velocidad de calentamiento de  $0.8^\circ C/min$ . Después se realizó el análisis por Fluorescencia de rayos X para determinar el porcentaje de  $TiO_2$  en la muestra.

### ❖ SOPORTE 3

Para preparar éste soporte se utilizaron los siguientes reactivos:

- $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ , Titanium (IV) butoxide, 97%,  $PM=340.36$  g/mol, b.p.= $206^\circ C/10mm$ ,  $nd^{20}=1.4900$
- Alcohol etílico absoluto anhidro 99.9%, J.T. Baker.

PREPARACION: Se colocaron 10 g de MCM-41 y 10.965 g de  $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$  al 97% de pureza con 200 ml de alcohol etílico absoluto anhídrido haciendo los cálculos que correspondan al 20% en peso de  $TiO_2$ , se dejó 1 hr en agitación luego se filtró y se lavó con EtOH absoluto, se dejó secar en el aire y posteriormente se calcinó a  $550^\circ C$  /5 h con una velocidad de calentamiento de  $0.8^\circ C/min$ . Después se realizó análisis por Fluorescencia de rayos X para determinar el porcentaje de  $TiO_2$  en la muestra.

### ❖ SOPORTE 4

Para la preparación de éste soporte se utilizaron los siguientes reactivos:

- $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ , Titanium (IV) butoxide, 97%,  $PM=340.36$  g/mol, b.p.= $206^\circ C/10mm$ ,  $nd^{20}=1.4900$
- Alcohol etílico absoluto anhidro 99.9%, J.T. Baker.

PREPARACION: Se hicieron los cálculos correspondientes al 12.36% de  $TiO_2$ , se pesaron 4.84 g de sílica calcinada al cual se le agregaron 3 ml de  $(BuO)_4Ti$  y 8.616 ml de alcohol etílico. Posteriormente se calcinó a  $550^\circ C$  /5h con una velocidad de calentamiento de  $0.8^\circ C/min$ .

#### 4.1.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE MOLIBDENO

Los reactivos utilizados fueron:

- $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  Heptamolibdato de Amonio, P.M.1235.86 g/mol, MERCK.
- Agua desmineralizada

Se realizaron cálculos respectivos para saber que cantidad adicionar a la solución dando lo siguiente (APÉNDICE A).

#### ❖ SOPORTE 1

Catalizador	Para impregnar 2g de sop*	Preparación de 10 ml de la solución de imp.
6% $MoO_3$	0.1566g HMA/5ml $H_2O$	0.3132g/10ml de la solución
12% $MoO_3$	0.3345g HMA/5ml $H_2O$	0.6691g/10ml de la solución
18% $MoO_3$	0.5385g HMA/5ml $H_2O$	1.077g/10ml de la solución
24% $MoO_3$	0.7747g HMA/5ml $H_2O$	1.5495g/10ml de la solución

\*Volumen de impregnación es de 2.5 ml /g del soporte 1.



❖ **SOPORTE 2**

Catalizador	Para impregnar 2g de sop*	Preparación de 10ml de la solución de imp.
6% MoO <sub>3</sub>	0.1566g HMA/4.4ml H <sub>2</sub> O	0.3559g/10ml de solución
12% MoO <sub>3</sub>	0.3345g HMA/4.4ml H <sub>2</sub> O	0.760g /10ml de solución
18% MoO <sub>3</sub>	0.5385g HMA/4.4ml H <sub>2</sub> O	1.2239g/10ml de solución
24% MoO <sub>3</sub>	0.7747g HMA/4.4ml H <sub>2</sub> O	1.7607g/10ml de solución

\*Volumen de impregnación 2.2 ml/g del soporte 2.

❖ **SOPORTE 3**

Catalizador	Para impregnar 1g de sop*	Preparación de 5ml de la solución de imp.
6% MoO <sub>3</sub>	0.07826g HMA/1.9ml H <sub>2</sub> O	0.2060g/ 5ml de solución
12% MoO <sub>3</sub>	0.1673g HMA/1.9ml H <sub>2</sub> O	0.4403g/ 5ml de solución
18% MoO <sub>3</sub>	0.2693g HMA/1.9ml H <sub>2</sub> O	0.7086g/ 5ml de solución
24% MoO <sub>3</sub>	0.3874g HMA/1.9ml H <sub>2</sub> O	1.0193g/ 5ml de solución

\*Volumen de impregnación 1.9 ml/g del soporte 3.

❖ SOPORTE 4

Catalizador	Para impregnar 0.7g sop*	Preparación de 5ml de la solución de imp.
6% MoO <sub>3</sub>	0.0547g HMA/1.35ml H <sub>2</sub> O	0.2026g/ 5ml de solución
12% MoO <sub>3</sub>	0.1170g HMA/1.35ml H <sub>2</sub> O	0.4333g/ 5ml de solución
18% MoO <sub>3</sub>	0.1884g HMA/1.35ml H <sub>2</sub> O	0.6977g/ 5ml de solución
24% MoO <sub>3</sub>	0.2711g HMA/1.35ml H <sub>2</sub> O	1.004g/ 5ml de solución

\*Volumen de impregnación de éste soporte es 1.93 ml/g.

Los catalizadores fueron preparados usando el método de impregnación por volumen de poros (ó impregnación incipiente).

Después de impregnar a los soportes el heptamolibdato de amonio, se dejaron secar por 6 horas a temperatura ambiente y después a 100°C para que terminaran de secarse durante toda la noche. Después de que se secaron los catalizadores se pusieron a calcinar a 500 °C/ 4 hr/ 3 °C/min, para formar el precursor oxidado de la fase activa de Mo.

Después se procedió a la caracterización de cada uno de éstos (soportes y catalizadores) utilizando diferentes técnicas que a continuación se mencionan.

## 4.2 Caracterización

### 4.2.1 Propiedades texturales

Para medir el área específica utilizamos el Método BET (Brunauer, Emmett y Teller) (28).

Este método consiste en medir la isoterma de adsorción de algún adsorbato sobre un adsorbente (sólido) en cuestión y tratar los datos obtenidos de la adsorción de acuerdo con la ecuación de BET linealizada. Del valor de la pendiente y del intercepto de la recta obtenida se obtiene la magnitud de la adsorción correspondiente a la monocapa con el adsorbato utilizado como medida unitaria, con la que se evalúa la extensión de la superficie específica del cuerpo dado. La ecuación de BET es aplicable para las isotermas en forma de S hasta presiones relativas alrededor de 0.3, lo cual es suficiente para determinar las constantes de dicha ecuación. Existen otras ecuaciones para el tratamiento de isotermas de adsorción, pero, no obstante, la ecuación de BET es la más comúnmente utilizada. La ecuación de BET linealizada es la siguiente:

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)X}{V_m C} \quad (1)$$

donde:

X= presión relativa del vapor del adsorbato a la temperatura de adsorción P/Ps

V= volumen de gas adsorbido a condiciones STP

C= una constante específica para cada sistema adsorbato/adsorbente

V<sub>m</sub>= volumen de la monocapa.

P= presión a condiciones STP.

P<sub>s</sub>= presión de saturación del adsorbato.

C = k<sub>1</sub>/k<sub>2</sub>, donde:

k<sub>1</sub>= la constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

k<sub>2</sub>= 1/P<sub>s</sub>, que es la constante de equilibrio de liquefacción del adsorbente.

Mediante esta ecuación normalmente se acostumbra medir el área superficial específica, utilizando los datos de adsorción-desorción en el intervalo de 0.05-0.3 de X.

A las rectas resultantes se les calcula la pendiente y la ordenada al origen:

$$\frac{I}{V_m C} \quad \text{Intersección (I)} \quad (2)$$

$$\frac{C - I}{V_m C} \quad \text{Pendiente (P)} \quad (3)$$

De estas dos ecuaciones (2 y 3) es posible evaluar las dos constantes C y V<sub>m</sub>, en particular el volumen de una monocapa completa, está dado por:

$$V_m = \frac{I}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}} \quad (4)$$

El valor de V<sub>m</sub> así obtenido puede usarse para calcular el área específica de un sólido. Para tener el valor V<sub>m</sub> son necesarios los datos experimentales I y P.

Una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico, es el área que presenta el adsorbente factible de ser ocupada por el adsorbato; cuando esta área se da entre la masa del catalizador, se le nombra área específica. El valor generalmente aceptado para el área transversal de la molécula de Nitrógeno es de 16.2 Å<sup>2</sup>. Cuando se sospecha que la muestra tiene un área específica pequeña (≤ 10 m<sup>2</sup> / g), es conveniente usar como gas adsorbato al gas Kriptón en lugar de nitrógeno, el área transversal para el Kriptón es igual a 21.0 Å<sup>2</sup>. El área específica de una muestra se calcula, utilizando Nitrógeno, a partir de la ecuación:

$$A(m^2/g) = \frac{\sigma (\text{\AA}^2/\text{molécula}) \times 10^{-20} m^2/\text{\AA}^2 \times 6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol} \times V_m(\text{ml/g})}{22.414 \times 10^3 \text{ ml}} \quad (5)$$

Que al sustituir el valor de  $\sigma$  para el Nitrógeno y el volumen de la monocapa  $V_m$ , calculado con la ecuación 4 la ecuación anterior se reduce a:

$$A(m^2/g) = \frac{4.35}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}} \quad (6)$$

Con ésta ecuación se determina el área específica de un sólido catalítico, utilizando como absorbato al Nitrógeno (29).

#### 4.2.1.1 Volumen total de poros

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se estima con base en la cantidad total de  $N_2$  adsorbido sobre la muestra a presión cercana de saturación ( $P/P_o \approx 0.9$ ).

#### 4.2.1.2 Distribución de diámetro de poro

Para las reacciones catalíticas es de gran importancia conocer la distribución del tamaño de poros de un catalizador, y que no sólo dependen de la cantidad de espacios vacíos sino también del tamaño de la abertura de éstos.

Este es un problema difícil puesto que los espacios de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud; y por lo general están interconectados.

La distribución del volumen de poros se determina utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) (30).

Este modelo supone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gaseosa es retenido por el adsorbente mediante dos mecanismos, la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros.

Se considera un modelo en el que los espacios vacíos se representan como poros cilíndricos con una misma longitud. El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio  $r_c$  de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de ésta variable. Puede suceder que el poro de radio  $r_c$  no está lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (t), y el espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre (r), el cual es igual a:

$$r = r_c - t \quad (7)$$

El radio libre está relacionado con la presión del gas, que está en contacto con las moléculas condensadas a través de la ecuación de Kelvin:

$$r_c - t = - \frac{2 \tau \omega \cos a}{R T \rho \ln (P / P_s)} \quad (8)$$

Donde:

$\tau$  =tensión superficial del adsorbato (igual a la de la fase líquida),

$\omega$  =peso molecular del adsorbato,

$\rho$  =densidad del adsorbato (se considera igual numéricamente a la fase líquida),

a = ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero),

T= temperatura en grados K,

R= constante universal de los gases.

Para cuando el adsorbato es nitrógeno, la ecuación (8) se reduce a:

$$r = r_c - t = - \frac{9.53}{\ln(P / P_s)} \quad (9)$$

Se ha encontrado una relación empírica entre el espesor de la capa adsorbida de N<sub>2</sub> y la presión relativa, la que es igual a:

$$t = 3.54 [ -5 / \ln(P / P_s) ]^{1/3} \quad (10)$$

El diámetro promedio de poros (D<sub>pp</sub>) es otra característica que frecuentemente es utilizada para describir la estructura porosa de los sólidos. Wheeler desarrolló una ecuación suponiendo que todos los poros de una partícula son rectos, cilíndricos, no interconectados, con la misma longitud y el mismo r<sub>pp</sub>. La ecuación de Wheeler es:

$$D_{pp} = \frac{4V}{S} \quad (11)$$

Donde:

V= volumen total de poros en 1 gramo de sólido

S= Area correspondiente a 1 gramo de sólido.

El intervalo de diámetros de poros que se determina con la técnica de fisisorción de nitrógeno es de 17-600Å.

#### **EQUIPO:**

Las mediciones de área superficial; volumen de poro; distribución de volumen de poro y diámetro de poro promedio se realizaron en el equipo ASAP 2000 de Micrometrics.

Cada medición comprende dos etapas:

1. La desgasificación de las muestras.
2. La medición de las cantidades absorbidas y desorbidas de  $N_2$ .

#### 4.2.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La absorción de rayos X produce iones excitados electrónicamente que pueden volver a su estado fundamental mediante transmisiones que implican a los electrones de los niveles de energía más altos. Así, cuando el plomo absorbe radiación de longitudes de onda más corta que  $0.14 \text{ \AA}$  se produce un ion excitado con una capa vacante K; después de un breve periodo, el ion vuelve a su estado fundamental a través de una serie de transiciones electrónicas caracterizadas por la emisión de radiación X (fluorescencia) de longitudes de onda idénticas a las que resultan de la excitación producida por bombardeo de electrones. Sin embargo, las longitudes de onda de las líneas fluorescentes son siempre algo mayores que la longitud de onda correspondiente a una discontinuidad de absorción ya que la absorción requiere la expulsión completa del electrón (esto es, ionización), mientras que la emisión implica transiciones de un electrón desde un nivel de energía superior dentro del átomo. Por ejemplo, la discontinuidad de absorción K para la plata tiene lugar a  $0.485 \text{ \AA}$ , mientras que las líneas de emisión para el electrón tienen longitudes de onda de  $0.497$  y  $0.559 \text{ \AA}$ . Cuando la fluorescencia se excita por la radiación de un tubo de rayos X, el potencial de trabajo debe ser suficientemente grande para que la longitud de onda límite  $\lambda_0$  (ecuación 14) sea más corta que la discontinuidad de absorción del elemento cuyo espectro se excita (31).

$$\lambda_0 = 12398 / V \quad (14)$$

EQUIPO: Siemens SRS 200.



### 4.2.3 Difracción de rayos X

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

#### Ley de Bragg

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (figura 1). El efecto acumulativo de ésta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son:

1. Que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
2. Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En 1912 Bragg (31) estudió la difracción de rayos X por cristales (figura1). Un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O,P y R. Si la distancia:

$$AP + PC = n \lambda \quad (15)$$

donde  $n$  es un entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero en realidad se ve que:

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (16)$$

donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para una interferencia constructiva del haz con ángulo  $\theta$  son:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (17)$$

La ecuación 17 se llama **ecuación de Bragg** y es de fundamental importancia. Hay que señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\sin \theta = \frac{n \lambda}{2 d} \quad (18)$$

los demás ángulos tienen lugar en interferencias destructivas, como se puede observar en la Figura 1.

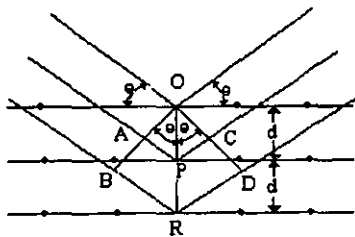


Figura 1. Difracción de rayos X por un cristal

El espaciamiento interplanar  $d$  de un patrón de difracción de rayos x a bajo ángulo es una medida de la distancia centro a centro de los canales hexagonales ordenados de un material mesoporoso tipo MCM-41. Se considera que el primer pico de difracción de rayos x ( $d_{100}$ ) da la distancia de repetición de los poros. A su vez, el parámetro de red  $a_0$  para una celda unitaria hexagonal se calcula como  $a_0 = (2d_{100}) / \sqrt{3}$ . La diferencia entre éste parámetro  $a_0$  y el diámetro de poro obtenido por la adsorción de  $N_2$  nos da un espesor aproximado de la pared del material mesoporoso ordenado (32).

Una forma de ver lo mencionado arriba se presenta en la figura 2.

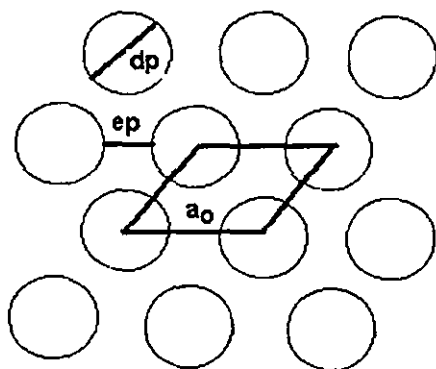


Figura 2. Material mesoporoso ordenado MCM-41

### Identificación de compuestos

Al resultado de la difracción de rayos X de un material, obtenido por el método de polvos, se le denomina difractograma. Este difractograma es producido por el arreglo cristalino de la muestra, y por tanto, cada compuesto químico presenta un difractograma distinto y único. Para identificar una fase o fases cristalinas de un compuesto, la lista de distancias interplanares y las intensidades de picos obtenidas experimentalmente se compara con las tarjetas

clasificadas (Powder Diffraction File, PDF) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S., actualmente sustituido por el International Center of Diffraction Data (ICDD)), que es un archivo que contiene mas de 45000 datos de difracción de rayos X sobre diversos materiales clasificados y ordenados (APÉNDICE B).

#### **EQUIPO:**

SIEMENS D 5000 de 35kV y 30 mA. La radiación empleada para el análisis es radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , con  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

#### **4.2.4 Espectroscopía FT-Raman**

Observaciones del efecto Raman fueron reportadas en 1928 por Raman y Krishnan en el curso de su trabajo acerca de la luz dispersada la cual está compuesta de un componente elástico generalmente referido como la dispersión Rayleigh y de un componente inelástico. La dispersión Raman puede ser considerada como una colisión inelástica de un fotón incidente con una molécula en un estado fundamental o en un estado de energía excitado. En contraste con la fluorescencia, el efecto Raman no requiere que la luz incidente coincida con una banda de absorción porque el fotón nunca es completamente absorbido. El fotón solamente perturba la molécula, induciendo una transición rotacional o vibracional. Por lo tanto, en principio, cualquier longitud de onda de luz puede ser utilizada para estudiar el efecto Raman.

El efecto Raman tiene que ver con la polarizabilidad de las moléculas y el momento dipolo inducido o distorsionado por el campo eléctrico de la luz incidente. Dadas las masas relativamente grandes del núcleo atómico y la luz incidente de frecuencia suficientemente alta, el intercambio de energía entre el fotón incidente y los movimientos rotacionales o vibracionales de la molécula resulta en una polarizabilidad casi completa de los electrones. La regla de selección para un espectro Raman vibracional depende de si la polarizabilidad

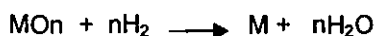
cambia cuando la molécula vibra. Si esto ocurre entonces la vibración es activa en Raman.

**EQUIPO:**

Espectrómetro FT-Raman Nicolet modelo 950 con un detector de InGaAs y un láser Nd-YAG, en una región de frecuencia de 50 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

**4.2.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)**

La reducción es una etapa inevitable en la preparación de los catalizadores metálicos. También es a menudo una etapa crítica, porque si no está bien realizada, el catalizador puede sinterizarse o no puede alcanzar su estado óptimo de reducción. La reducción de un óxido metálico MOn por el hidrógeno está descrita por la ecuación:



La idea básica de ésta técnica es monitorear la superficie de reacción del catalizador o del seno del fluido en un medio heterogéneo gas-sólido o sólido-gas, por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa, lo cual implica un estudio del comportamiento del catalizador dentro de un perfil de temperaturas lineal, controlado y constante. Por medio de la técnica de TPR se puede obtener información acerca del número de especies reducibles, en qué cantidad están presentes en el catalizador y a qué temperatura se reducen (33).

**4.2.6 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)**

Se obtiene dentro de las regiones de 200-2500 nm o 50000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Es una técnica capaz de caracterizar la superficie y el seno de un catalizador. Proporciona información de los enlaces químicos, la coordinación y el grado de oxidación de sólidos con iones de metales de transición; así como el ambiente local de los grupos superficiales perturbados por la adsorción de moléculas patrón en un análisis cuantitativo. Con DRS es posible estudiar

transiciones d-d, las cuales son características de los elementos de transición; y otras transiciones características de la transferencia de carga del ligante al metal, o viceversa (Ti, Zn, Ce, Zr, Mo, Sn, tierras raras, óxidos metálicos de tierras alcalinas y varios óxidos metálicos de transición). Además, se puede obtener información directa de la estructura electrónica y primera esfera de coordinación de los iones examinados. Es un estado de oxidación particular, se pueden estudiar también el tipo, número y coordinación de los ligantes. La mayor parte de los problemas en ésta espectroscopía se deben a la interpretación de los espectros, particularmente por las transiciones de transferencia de carga, las cuales se caracterizan por bandas que cubren gran parte de la región del espectro.

En los espectros obtenidos, la reflectancia difusa medida ( $R_s$ ) en las muestras se relaciona con la reflectancia de la referencia ( $R_r$ ) como (34):

$$R'_\alpha = R_s/R_r$$

Los valores de Kubelka-Munk  $F(R'_\alpha)$  se calcularon de acuerdo a la función:

$$F(R'_\alpha) = \frac{(1 - (R'_\alpha))^2}{2 (R'_\alpha)} = \frac{K}{S} \approx c \quad (19)$$

Donde: K=coeficiente de absorción efectiva.

S=coeficiente de difracción

El coeficiente de absorción efectiva K es proporcional, pero no igual, al coeficiente de absorción determinado en experimentos de transmisión. La teoría de Kubelka-Munk predice que  $F(R)$  es proporcional a la concentración de especies absorbidas, siempre y cuando  $F(R) < 1.5$ . Por lo tanto, las muestras que tengan una absorbancia mayor que 1.5, se diluirán en zeolita sin tratar o  $BaSO_4$ . El borde de absorción de una muestra se determinó como el punto de intersección de la

energía por una línea recta ajustada en gráficas  $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^2$  vs. E, donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente (35).

**EQUIPO:**

Espectrómetro Cary 5E Varian en los intervalos de UV-VIS-NIR. Dichos análisis fueron en absorbancia y usando sulfato de bario como referencia.

**4.2.7 Sulfuración de los catalizadores**

Antes de ser sometidos a la reacción prueba de HDS de dibenzotiofeno los catalizadores requieren ser sulfurados para de este modo dar lugar a la formación de fase activa, formada por los sulfuros metálicos. Durante la sulfuración ocurre también la reducción del Mo (VI) a Mo (IV), de acuerdo a la reacción:



El procedimiento de sulfuración es:

- 1) Pesar 0.15 g de catalizador y colocarlo en el plato poroso del reactor.
- 2) Montar el equipo.
- 3) Introducir el termopar en el termopozo del reactor, subir el horno hasta cubrir el reactor y tapar el horno.
- 4) Pasar una corriente de  $\text{N}_2$  e iniciar el calentamiento hasta la temperatura de 150 °C.
- 5) Una vez alcanzados los 150 °C se cambia el flujo de  $\text{N}_2$  por un flujo de mezcla de ( $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ , 20%vol.) de 20 ml/min, y se continúa calentando hasta los 400 °C, manteniendo éstas condiciones durante 4 hrs.

#### 4.2.7.1 Reacción de HDS de Didenzotiofeno

- 1) Transcurridas las 4 horas de sulfuración, se interrumpe el paso de mezcla y se alimenta N<sub>2</sub> para limpiar y enfriar el reactor y se baja la temperatura hasta la temperatura ambiente.
- 2) Después el catalizador sulfurado se coloca en el reactor batch y se le agrega una solución de Dibenztiofeno, se cierra revisando que no haya fuga y se carga con hidrógeno a 700 psi.
- 3) Se coloca también un termopar y se hace pasar agua de enfriamiento para enfriar el motor, se programa la temperatura hasta 300 °C y pausadamente se va calentando.
- 4) Al llegar a los 300 °C el reactor llega a una presión de 1100 psi, y se toma la primera muestra y así cada hora, hasta las 8 horas de reacción.
- 5) Las muestras se analizan en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Serie II, equipado con la columna capilar HP-1 de 50m de longitud y el detector de ionización de flama.

#### CONVERSIÓN

La conversión se expresa como la fracción del reactivo DBT que es consumida para generar todos los productos de reacción. Para un reactor Batch, tenemos que:

$$\% \text{Conversión}_{\text{DBT}} = \frac{C^{\circ}_{\text{DBT}} - C'_{\text{DBT}}}{C^{\circ}_{\text{DBT}}}$$



## SELECTIVIDAD

La selectividad se expresó como:

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{CHB}}{\text{DF}}$$

CHB=  $\mu$ moles de Ciclohexilbenceno

DF =  $\mu$ moles de difenilo

## 5. SOPORTES

## 5.1 FLUORESCENCIA (FRX)

En la siguiente tabla se presenta la composición química de los soportes preparados, así como la nomenclatura que se utilizará en adelante para éstas muestras:

Soporte	Método de preparación	Contenido de TiO <sub>2</sub> , % en peso	Nomenclatura
1	Injertado Químico (CG)	6.33%	6 TiMCM (G)
2	CG	16.13%	16 TiMCM (G)
3	CG	12.36%	12 TiMCM (G)
4	Impregnación (Imp)	12.36%	12 TiMCM (I)

Tabla 5.1 Composición química y nomenclatura de los soportes Ti-MCM-41 sintetizados.

## 5.2 TEXTURA

A continuación se presentan los resultados de las mediciones de área superficial BET, volumen total de poro y diámetro de poro determinado por el método BJH a partir de la parte de desorción de la isoterma de N<sub>2</sub> a 77K.

SOPORTE	S <sub>BET</sub> (sq/mg)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> / g)	D <sub>P</sub> (Å), DES.
6 TiMCM (G)	965	0.617	30
12 TiMCM (G)	629	0.549	35
12 TiMCM (I)	868	0.537	32
16 TiMCM (G)	832	0.530	32

Tabla 5.2 Resultados de la caracterización textural de los soportes.

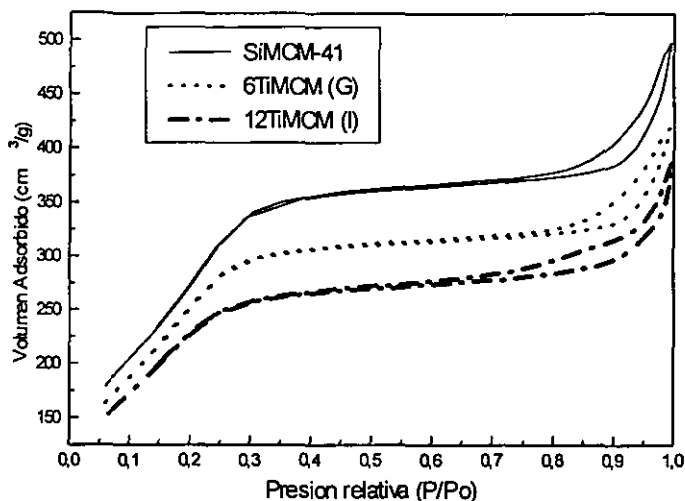


Figura 5.1 Isoterma de adsorción / desorción de  $N_2$  sobre SiMCM-41, 6TiMCM (G) y 12 TiMCM (I)

La forma de las isoterma de los soportes de la Figura 5.1, corresponden al tipo IV, descrito por la IUPAC, la cual es característica de los sólidos mesoporosos (20-500Å), con poros cilíndricos paralelos y con diámetro uniforme en toda su longitud.

En ésta gráfica se observa que hay una congruencia en que al agregarle  $TiO_2$  bajamos el área de la SiMCM-41, también se ve claramente tamaño de poros entre partículas prácticamente no se cambia y en la isoterma de 12TiMCM (I) se observa que el intervalo de las presiones parciales que corresponde al llenado de poros entre partículas es más amplio, lo cual indica que existen poros de diferentes tamaños. Por otro lado, los poros dentro de las partículas al agregar más Titanio van disminuyendo cada vez más ya que el intervalo de las presiones

parciales que corresponde al llenado de los poros internos de MCM-41 están en un intervalo de 0.05-0.3 P/Po. El volumen adsorbido en ésta parte de la isoterma se disminuye a medida que se incrementa el contenido de TiO<sub>2</sub> en la muestra. Sin embargo, la ausencia de histéresis indica que la forma regular de los poros no se cambia al depositar Titanio sobre las paredes de los poros de SiMCM-41.

Adicionalmente, se observa un pequeño desplazamiento del intervalo de adsorción de N<sub>2</sub> en los poros internos de la MCM-41 a presiones parciales menores a medida que se va incrementando la cantidad de TiO<sub>2</sub> incorporada en la muestra. Este resultado puede indicar el decremento del diámetro de los poros de MCM-41 como resultado del recubrimiento de las paredes de poros del material de sílica pura con una capa de Titanio que se obtiene cuando se aplican los métodos post-sintéticos para la incorporación de Ti en la estructura porosa de SiMCM-41 ya formada.

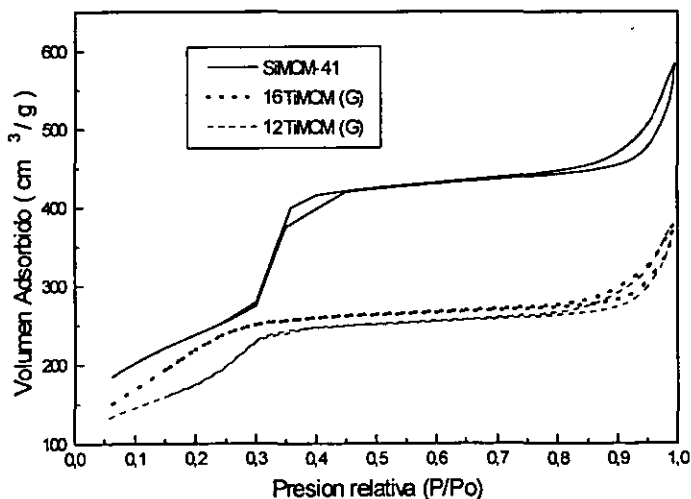


Figura 5.2 Isotermas de adsorción / desorción de N<sub>2</sub> sobre SiMCM-41, 16TiMCM (G) y 12 TiMCM (G)

En la Figura 5.2 se observa que la isoterma de SiMCM-41 está muy bien formada ya que la mayoría de los poros internos de la MCM-41 tiene la forma muy regular lo que es característico de los materiales mesoporosos, pero al agregarle 12.36% de  $\text{TiO}_2$  disminuye el área congruentemente. Sin embargo, el soporte que tiene 16.13% de  $\text{TiO}_2$  debería disminuir el área aún más lo que no ocurre de acuerdo a la Figura 5.2 Tal vez esto se deba a que el soporte de 16.13% de  $\text{TiO}_2$  quedó demasiado aglomerado y la muestra no es uniforme, pero esto se aclarará al realizar la caracterización más completa de éste soporte y observar el comportamiento de algunos catalizadores soportados en él.

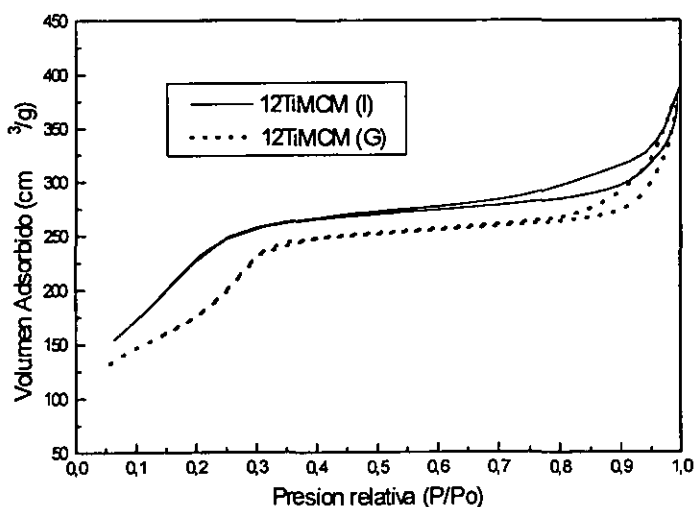


Figura 5.3. Isotermas de adsorción/ desorción de  $\text{N}_2$  en los soportes con 12.36% en peso de  $\text{TiO}_2$  preparados por diferentes métodos post-sintéticos.

En la Figura 5.3 se realiza una comparación entre los soportes con 12.36% de  $\text{TiO}_2$ , uno preparado por Chemical Grafting (CG) y el otro por

impregnación (imp). El soporte de CG muestra un comportamiento característico de MCM-41 en el intervalo de presiones relativas de 0.25-0.35 lo que nos dice que son mesoporos de tamaño regular. Los poros entre las partículas presentan la adsorción de  $N_2$  en presiones relativas altas a partir de 0.8. Por otro lado para el soporte preparado por impregnación observamos que la isoterma cambia un poco respecto a la localización de los mesoporos que se encuentran a presiones relativas un poco más bajas como de 0.2-0.3, al mismo tiempo el intervalo de la presión relativa de 0.5-0.995 que corresponde a la adsorción en poros entre partículas se incrementa observándose también un cambio en la forma de la histéresis en ésta parte de la isoterma.

A continuación se presentan las gráficas de distribución de volumen de poros (figura 5.4 y figura 5.5), las cuales indican el diámetro de poros de los soportes preparados.

En las figuras 5.4 y 5.5 se observa que el tamaño de los poros (máximo) en los soportes se desfasaron hacia la izquierda lo cual indican que el tamaño de poro se disminuye como resultado de la impregnación del Titanio en la sílica pura, probablemente como resultado de la depositación del Ti en los poros.

También se nota que el volumen adsorbido se disminuye con mayores contenidos de  $TiO_2$  y los soportes que tienen 12%TiMCM por injertado químico y por impregnación el de impregnación disminuye un poco más en éste método porque los poros tienen un mayor taponamiento de poros.

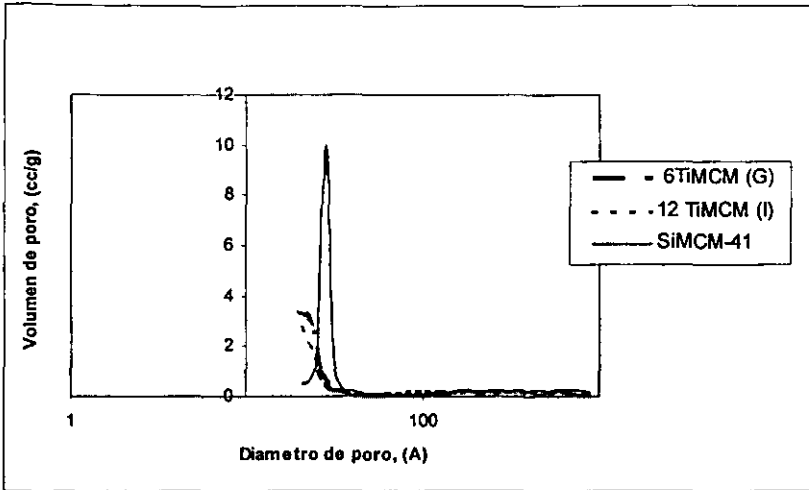


Figura 5.4 Distribución de volumen de poros de los soportes 12TiMCM(I) y de 6TiMCM (G)

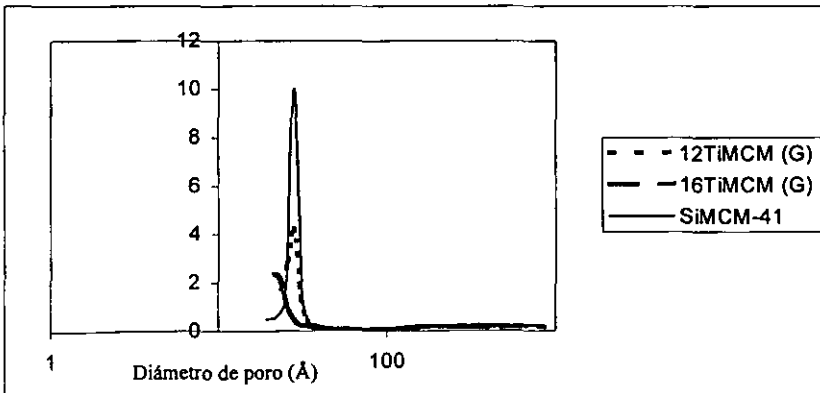


Figura 5.5 Distribución de volumen de poros de los soportes 16TiMCM (G) y de 12TiMCM (G).

### 5.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX), DE LOS SOPORTES (ÁNGULOS BAJOS)

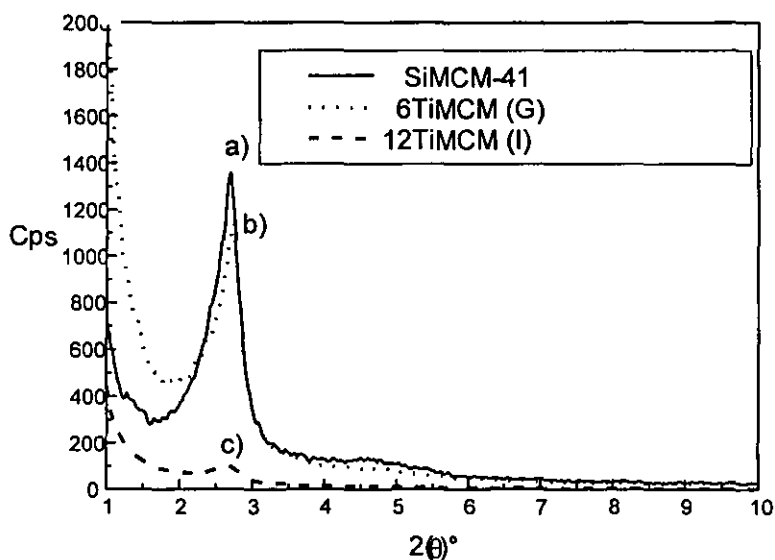


Figura 5.6 Difractogramas de ángulos bajos del soporte de sílica pura y de soportes con Ti.

Muestra	Distancia interplanar, (Å) $d_{100}$	Parámetro de red $a_0$	Diámetro de poro BJH máximo (Å)	Espesor de pared (Å)
SiMCM-41	32.96	38.10	26	12.10
6TiMCM(G)	37.01	42.73	22	20.73
12TiMCM(I)	35.99	41.56	21	20.56

Tabla 5.3 Parámetros estructurales de los soportes determinados por DRX



Se observa en la figura 5.6, que la intensidad del pico que aparece en  $2,6^\circ(2\theta)$  (reflexión  $d_{100}$ ) de la SiMCM calcinada disminuye al agregar 6.33% de  $TiO_2$  por el método CG, pero disminuye aún más al agregar 12.36% de  $TiO_2$  por método de impregnación ya que en éste método se observa mayor aglomeración de titania, lo que puede provocar la formación de cristales de anatasa que obstruyen los poros y por lo tanto, el grado de ordenamiento de los poros, que se refleja en la intensidad del pico  $2,6^\circ(2\theta)$  se disminuye significativamente. Ésta hipótesis requiere de la confirmación adicional que se dará más adelante con base a los resultados obtenidos por DRX de polvos, Raman y DRS. En el caso de muestras preparadas por CG para cantidades mayores de  $TiO_2$  la intensidad del pico de  $d_{100}$  se mantiene significativamente grande.

En la tabla 5.3 se observa que el espesor de pared incrementa al aumentar la cantidad de Titanio ya que éste se va colocando en la superficie interna de los poros de SiMCM-41 lo que produce un incremento del espesor de la pared de los poros del material mesoporoso.

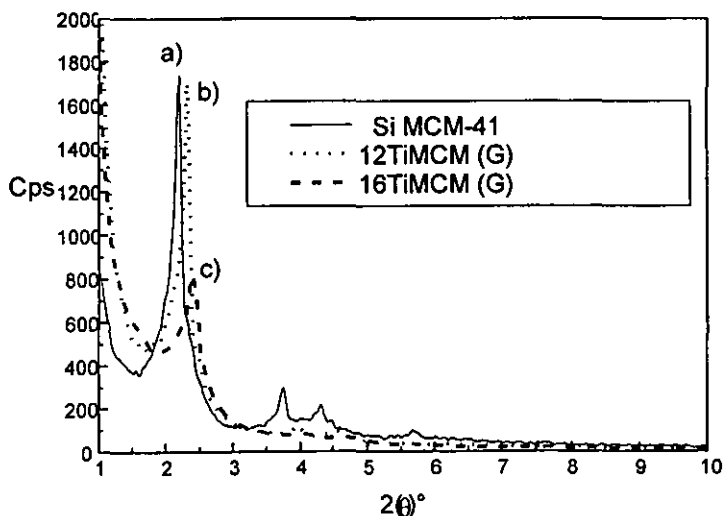


Figura 5.7 Diffractogramas de ángulos bajos del soporte de sílica pura y de soportes con diferentes cantidades de Ti.

Muestra	Distancia interplanar, (Å) $d_{100}$	Parámetro de red $a_0$	Diámetro de poro BJH máximo (Å)	Espesor de pared (Å)
SiMCM-41	40.26	46.48	29	17
12TiMCM(G)	36.83	42.53	29	14
16TiMCM(G)	38.13	44.03	28	16

Tabla 5.4 Parámetros estructurales de los soportes determinados por DRX.

En la figura 5.7 se observa que el pico  $d_{100}$  de la SiMCM-41 lavada con EtOH-HCl, disminuye su intensidad de una manera razonable al incorporar titanio, lo cual quiere decir que éste se va dispersando adecuadamente en la sílica., también en la tabla 5.4 se observa que el espesor de pared también disminuye al aumentar la carga de  $TiO_2$ , ya que al irse incorporando va llenando los espacios vacíos que se encuentran en la estructura de la sílica.

#### 5.4 DRS

Los soportes cuyos espectros DRS se presentan en las figuras 5.8 y 5.9 tienen el mismo contenido de  $TiO_2$  (12.36% en peso) y fueron preparados por dos métodos diferentes (CG e Imp). Se observa que el soporte preparado por el método de impregnación presenta la banda de absorción corrida hacia longitudes de onda mayores, lo cual indica que se forman aglomerados de  $TiO_2$  más grandes que se encuentran con más enlaces Ti-O-Ti que pueden formar un cristal, donde la coordinación de los átomos es octaédrica y la energía del borde de absorción es mayor que por el preparado por el CG, en el cuál la coordinación de los átomos de Ti también es octaédrica o tetraédrica con dos moléculas adicionales de  $H_2O$  coordinadas por el átomo de Ti, pero el tamaño de los agregados es mucho menor.

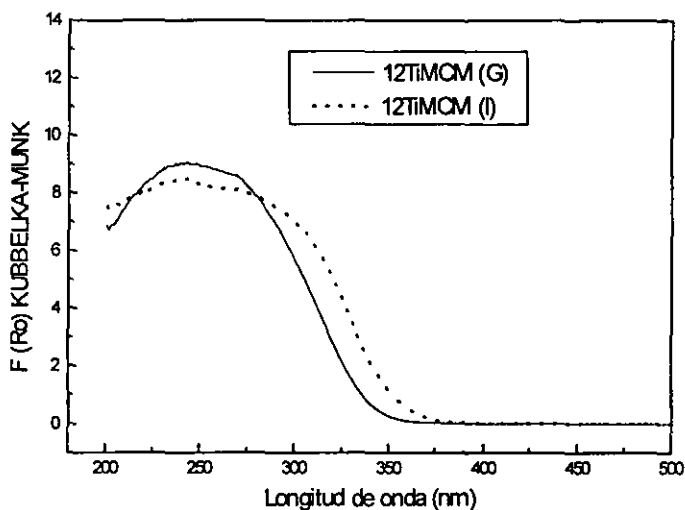


Figura 5.8 Espectros de DRS-UV-VIS de los soportes 12TiMCM (G) y 12TiMCM(I)

$\lambda$ (nm)	$F(R_{\infty})$ del soporte	$E=h\nu(w)$	$(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^2$
200	6.79	6.21	1777.96
225	8.37	5.52	2134.66
250	8.93	4.97	1969.77
275	8.19	4.52	1370.39
300	5.64	4.14	545.20
325	2.07	3.82	62.53
350	0.24	3.55	0.72
375	0.12	3.31	0.15

Tabla 5.5 Datos para el cálculo de la energía del borde de absorción del soporte 12TiMCM (G)

$\lambda$ (nm)	$F(R_{oc})$ del soporte	$E=h\nu(w)$	$(F(R_{oc})\cdot h\nu)^2$
200	7.62	6.21	2239.20
225	8.19	5.52	2043.83
250	8.28	4.97	1693.45
275	7.97	4.52	1297.76
300	6.97	4.14	832.66
325	4.31	3.82	271.07
350	1.10	3.55	15.24
375	0.12	3.31	0.16

Tabla 5.6 Datos para el cálculo de la energía del borde de absorción del soporte 12TiMCM (I).

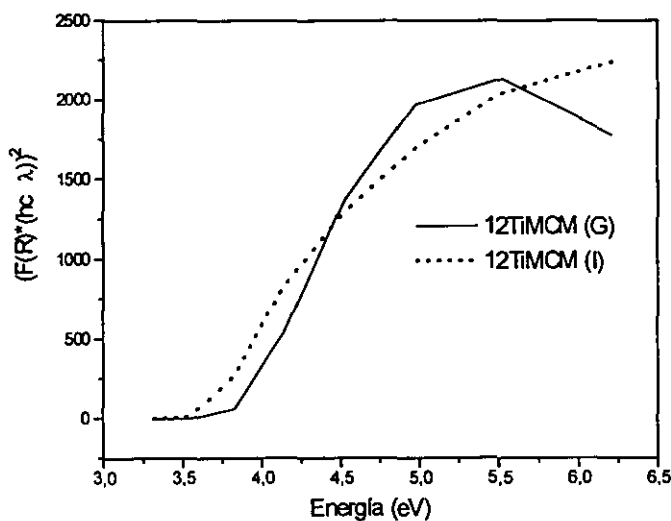


Figura 5.9 Bordes de absorción de los soportes 12TiMCM (G) y 12TiMCM (I)

En las figuras 5.10 y 5.11 se puede observar que a menor contenido de  $\text{TiO}_2$  la banda de absorción se encuentra a longitudes de onda menores como a 225 nm según la figura lo que indica que el Ti se encuentra aislado en coordinación tetraédrica. A mayor carga de  $\text{TiO}_2$  las bandas de absorción se corren hacia longitudes de onda mayores indicando que se empiezan a formar oligómeros hasta formar casi cristales para el de 16.13% de  $\text{TiO}_2$ , en los cuales la coordinación de Ti es octaédrica.

Éstos cambios en la coordinación de las especies de titanio, así como en el tamaño de los agregados que se forman a diferentes cargas de  $\text{TiO}_2$  en los soportes se confirman con los valores de la energía del borde de absorción, que se disminuye al aumentar el % de  $\text{TiO}_2$  como se puede observar en la Fig. 5.11.

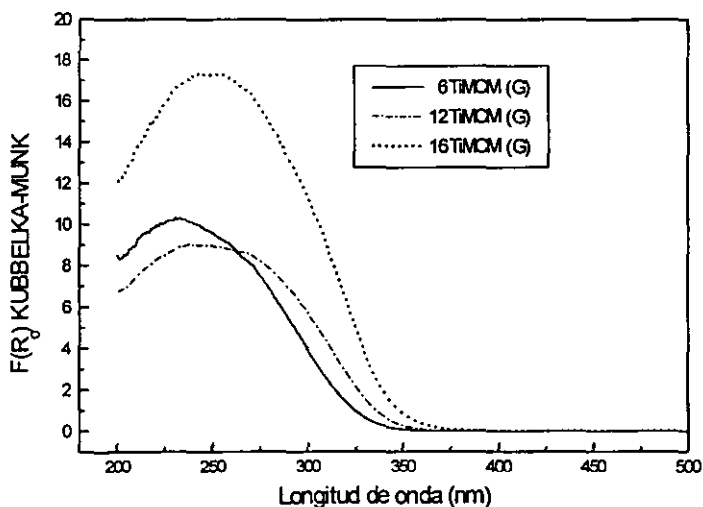


Figura 5.10 Espectros de DRS-UV-VIS de los soportes 6TiMCM (G), 12TiMCM (G) y 16TiMCM (G)

$\lambda$ (nm)	F(R $\infty$ ) del soporte	E=h $\nu$ (w)	(F(R $\infty$ )*h $\nu$ ) <sup>2</sup>
200	8.5	6.21	2786.25
225	10.17	5.52	3151.51
250	9.7	4.97	2324.10
275	7.47	4.52	1140.03
300	3.69	4.14	233.37
325	0.82	3.82	9.81
350	0.087	3.55	0.095
375	0.087	3.31	0.083

Tabla 5.7 Datos para el cálculo de la energía del borde de absorción del soporte 6TiMCM (G)

$\lambda$ (nm)	F(R $\infty$ ) del soporte	E=h $\nu$ (w)	(F(R $\infty$ )*h $\nu$ ) <sup>2</sup>
200	12.22	6.21	5758.71
225	16.12	5.52	7917.86
250	17.43	4.97	7504.25
275	15.47	4.52	4889.42
300	11.30	4.14	2188.55
325	4.83	3.82	340.42
350	0.69	3.55	6.00
375	0.037	3.31	0.015

Tabla 5.8 Datos para el cálculo de la energía del borde de absorción del soporte 16TiMCM (G)

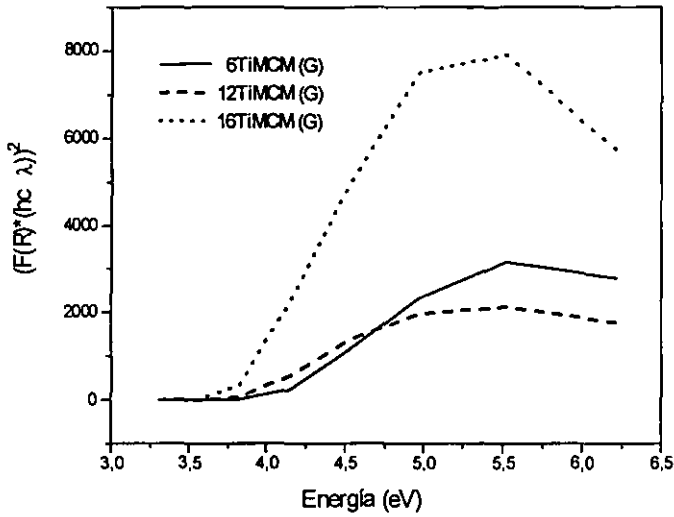


Figura 5.11 Bordes de absorción de los soportes 6TiMCM (G), 12TiMCM (G) y 16TiMCM (G)

### 5.5 ESPECTROSCOPIA FT-RAMAN

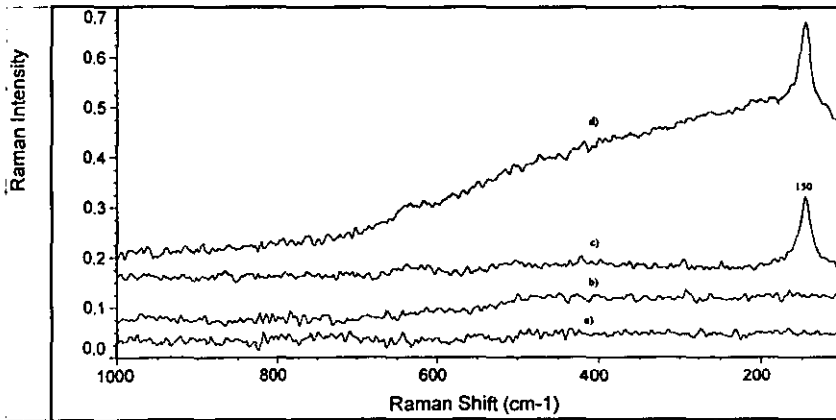


Figura 5.12 Espectros Raman de los soportes preparados, donde a) 6TiMCM(G), b) 12TiMCM (G), c) 16TiMCM (G) y d) 12TiMCM (I).

En la figura 5.11 notamos que en los espectros de los soportes 6TiMCM(G) y de 12TiMCM(G) no se presentan picos característicos de las fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  lo que confirma que la Titania está bien dispersa. Éste resultado se ve razonable de acuerdo al método de preparación (CG) utilizado para síntesis de éstas muestras. En el caso del soporte preparado por impregnación se observa el pico en  $150 \text{ cm}^{-1}$  (40) que corresponde a la formación de anatasa. La formación de anatasa en ésta muestra fue confirmado por DRX de polvos donde se observó la aparición de picos correspondientes a anatasa de acuerdo a las tarjetas (J.C.P.D.S.).



6. CATALIZADORES

6.1 TEXTURA

A continuación se presentan los resultados de las mediciones de área superficial usando el método BET, volumen total de poro y diámetro de poro BJH obtenidos por fisiorción de N<sub>2</sub> a 77K.

CATALIZADOR	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Vol de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (Å), DES.
6 Mo/6TiMCM(G)	851	0.526	34.6
12Mo/6TiMCM(G)	803	0.497	35.6
18Mo/6TiMCM(G)	697	0.448	36.5
24Mo/6TiMCM(G)	564	0.389	41.2
24Mo/SiMCM-41	495	0.392	42.2

Tabla 6.1 Características texturales de los catalizadores de Mo soportados en el soporte 6TiMCM (G)

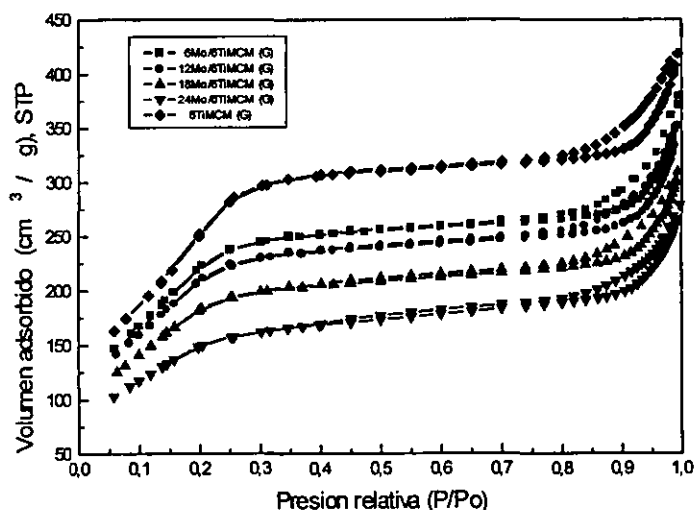


Figura 6.1 Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores soportados en 6TiMCM (G)

En la Figura 6.1 se observa que hay una disminución del área superficial al aumentar el porcentaje de molibdeno depositado en el soporte 6TiMCM (G). En la Tabla 6.1 se observa que la disminución del área en los primeros dos catalizadores es menos drástica que en los dos últimos lo cual es consecuencia de una aglomeración de  $\text{MoO}_3$ .

El incremento del diámetro de poro promedio con el incremento de la carga de Mo indica que probablemente se tiene el taponamiento de los poros más pequeños de la muestra. Así en la figura 6.1 se observa que el volumen de  $\text{N}_2$  adsorbido en el intervalo de presiones relativas de 0.1-0.3 se disminuye notablemente con la incorporación de la fase metálica (Mo). La adsorción en éste intervalo de presiones relativas corresponde al llenado de los poros internos de MCM-41, lo que indica que el metal se deposita en el interior de los poros tapándolos.

En cuanto a los poros entre partículas (intervalo de  $P/P_0$  entre 0.8-0.99) éstas no están afectadas por la impregnación de Mo.

CATALIZADOR	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Vol de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (Å), DES.
6Mo/16TiMCM (G)	648	0.468	33.9
12Mo/16TiMCM(G)	580	0.401	31.8
18Mo/16TiMCM(G)	452	0.312	36.6
24Mo/16TiMCM(G)	217	0.169	44.6

Tabla 6.2 Características texturales de los catalizadores de Mo soportados en el soporte 16TiMCM (G)

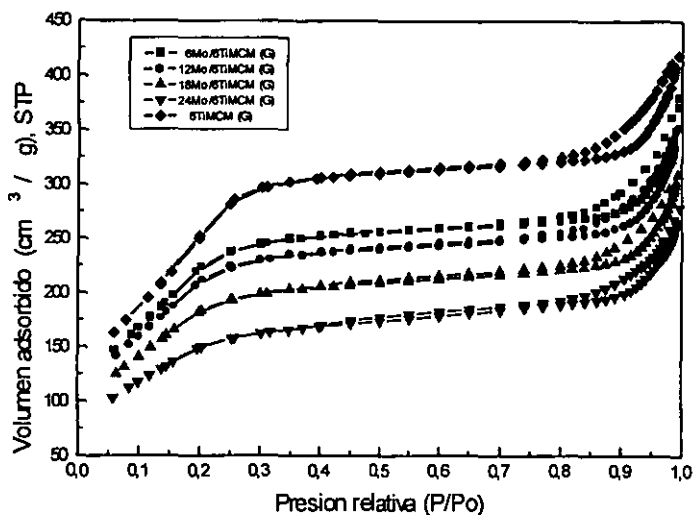


Figura 6.2 Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores soportados en 16TiMCM (G)

En la figura 6.2 se observa que el efecto es algo similar a los catalizadores del soporte 6TiMCM (G), sin embargo la disminución del área en éstos catalizadores del soporte 16TiMCM(G) es mayor (Tabla 6.2), en comparación con la observada en la Tabla 6.1. Éste efecto se debe, probablemente, a la carga mayor de TiO<sub>2</sub> en el soporte inicial, que en éste caso es 16% en peso de TiO<sub>2</sub>, en comparación con 6% de TiO<sub>2</sub> (Tabla 6.1). El aumento del contenido de TiO<sub>2</sub> en el soporte produce disminución del volumen de poro y del diámetro de poro, porque una mayor cantidad de Titania incorporada al MCM-41 se localiza en el interior de los poros. Por lo tanto, en ésta caso el taponamiento de los poros ocurre todavía más fácilmente que en el soporte 16TiMCM (G) cuando se incorpora Mo. Otra indicación del taponamiento de poros pequeños es el incremento del diámetro promedio de poro con la deposición de metales.

CATALIZADOR	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Vol de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (Å), DES.
6 Mo/12TiMCM(G)	532	0.419	36.6
12Mo/12TiMCM(G)	445	0.342	37.3
18Mo/12TiMCM(G)	312	0.243	41.9
24Mo/12TiMCM(G)	182	0.169	55.4

Tabla 6.3 Características texturales de los catalizadores de Mo soportados en el soporte 12TiMCM (G)

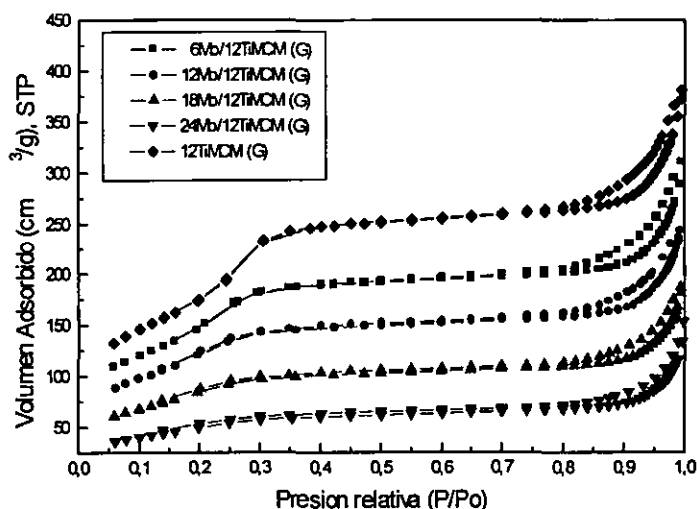


Figura 6.3 Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores del soporte 12TiMCM (G)

En la figura 6.3 se observa como disminuye el área en relación al soporte 12TiMCM(G), como se ha comentado en los soportes 6TiMCM (G) y 16TiMCM (G) esto puede deberse a un taponamiento de los poros más pequeños. También en

la figura 2.3 notamos que el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido en el intervalo de presiones relativas 0.1-0.3 se disminuye notablemente con la incorporación de la fase metálica Mo. En la tabla 6.3 notamos que con aumento de la fase metálica en el soporte 12TiMCM(G) disminuye notablemente el volumen de poro, y esto se puede deber al taponamiento de los poros internos.

CATALIZADOR	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Vol de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (Å), DES.
6Mo/12TiMCM(I)	770	0.481	32.7
12Mo/12TiMCM (I)	645	0.414	37.2
18Mo/12TiMCM (I)	537	0.379	36.2
24Mo/12TiMCM (I)	316	0.249	40.2

Tabla 6.4 Características texturales de los catalizadores de Mo soportados en el soporte 12TiMCM (I)

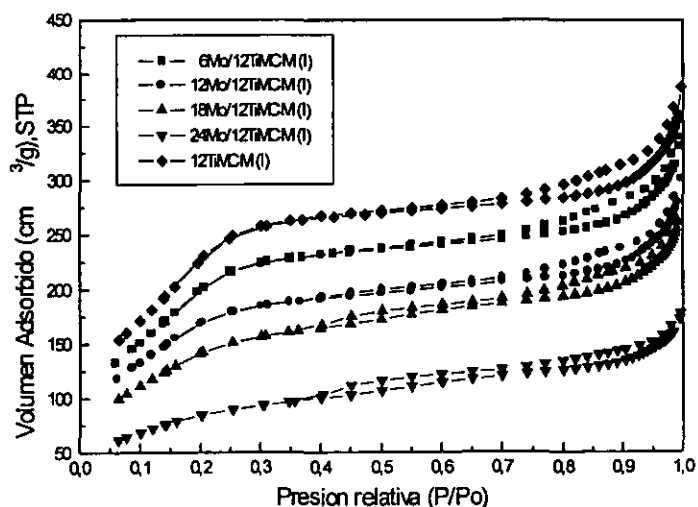


Figura 6.4 Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores del soporte 12TiMCM (I)

En la figura 6.4 se observa que los catalizadores del soporte 12TiMCM (I) disminuyen el área debido a que se va colocando la fase oxidada de Mo en los poros internos y al aumentar la cantidad de MoO<sub>3</sub> empieza a ver un aglomeramiento en los poros al irse ocupando los espacios vacíos. En cuanto a la tabla 6.4 también notamos que el diámetro de poro disminuye al aumentar el porcentaje de molibdeno.

CATALIZADOR	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Vol de poro (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å), DES.
6Mo+12TiMCM(I)	774	0.487	31.3
12Mo+12TiMCM(I)	761	0.472	30.3
18Mo+12TiMCM(I)	697	0.439	30.9
24Mo+12TiMCM(I)	661	0.416	31.5

Tabla 6.5 Características texturales de las mezclas mecánicas de diferentes cantidades de MoO<sub>3</sub> y el soporte 12TiMCM (I)

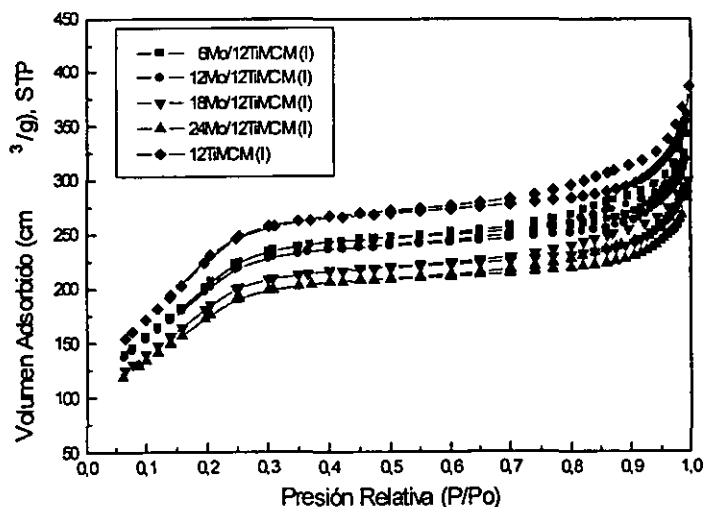


Figura 6.5. isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> sobre las mezclas mecánicas de MoO<sub>3</sub> y 12TiMCM (I)

En la figura 6.5 se observa que el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido sobre las mezclas mecánicas de MoO<sub>3</sub> y 12TiMCM (I) se disminuye con el incremento del contenido de Mo. Ésta disminución es proporcional al decremento del contenido

del material mesoporoso en las muestras de las mezclas mecánicas. Notamos que al comparar éstos resultados de mezclas mecánicas con los obtenidos en el soporte 12TiMCM (I), los resultados obtenidos en el soporte 12TiMCM (I) son menores, ya que el Mo se impregna sobre el soporte y probablemente tiene lugar el taponamiento de los poros, que ocurre en las mezclas mecánicas.

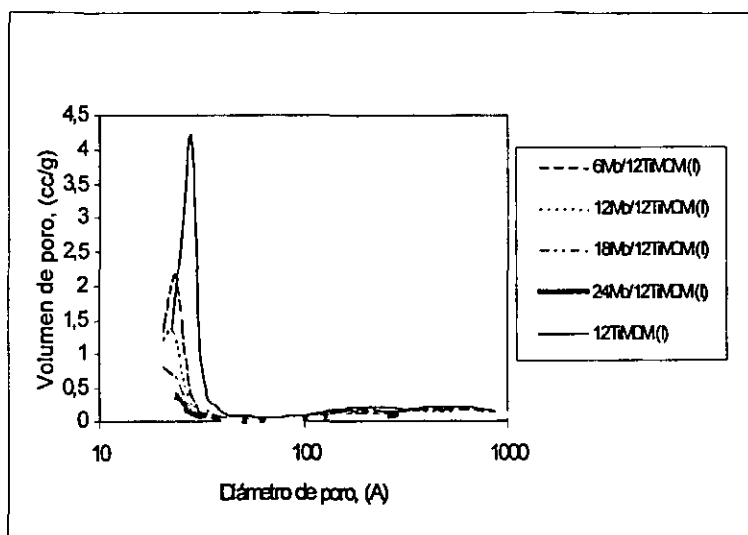


Figura 6.6 Distribución del volumen de poro de los catalizadores y del soporte 12TiMCM (I).

En la figura 6.6 se observa que el tamaño de los poros (máximo) se desfasaron hacia la izquierda lo cual indica que el tamaño de poro se disminuye como resultado de la impregnación del Mo, probablemente como resultado de la deposición del Mo en el interior de los poros, y también se nota que el volumen de poro adsorbido se disminuyó con mayores contenidos de  $\text{MoO}_3$ .

En la figura 6.7 se presentan las distribuciones de volumen de poro para el soporte de sílica pura (SiMCM-41) y catalizadores de Mo depositados en éste

soporte. Se observa un ligero desplazamiento del pico hacia la izquierda y se disminuye bastante su intensidad, éste efecto es similar al descrito anteriormente para los soportes modificados con titanio.

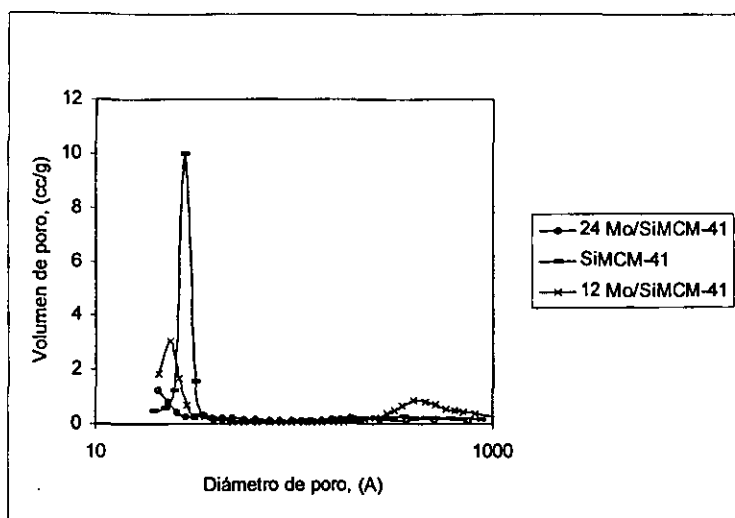


Figura 6.7 Distribución del volumen de poro de los catalizadores de Mo, soportados en Si/MCM-41.

## 6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Ahora se presentarán los difractogramas de los catalizadores de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$  sobre diferentes soportes para poder compararlos y evaluar el efecto del soporte sobre la dispersión del Mo en su estado oxidado.



Muestra	Distancia interplanar, (Å) $d_{100}$	Parámetro de red $a_0$	Diámetro de poro BJH máximo (Å)	Espesor de pared (Å)
12Mo/6TiMCM(G)	36.43	42.06	21	21.06
12Mo/12TiMCM(G)	35.10	40.53	22	18.53
12Mo/12TiMCM(I)	33.78	39.01	21	18.01
12Mo/16TiMCM(G)	36.28	41.89	22	19.89

Tabla 6.6. Características estructurales de catalizadores de 12% de MoO<sub>3</sub> determinados por DRX (ángulos bajos).

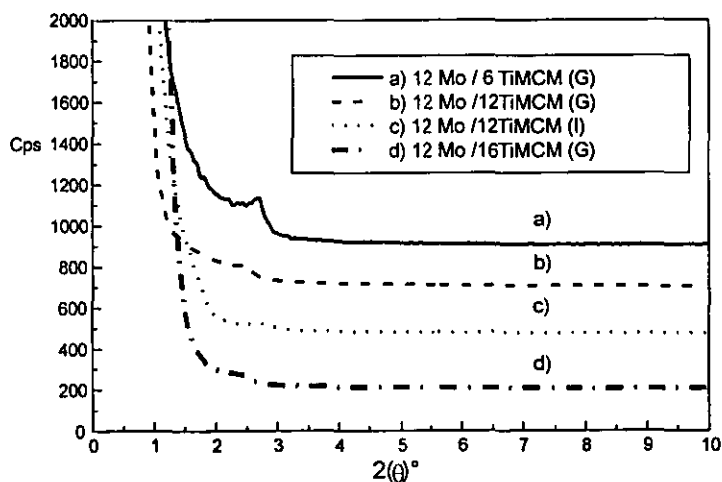


Figura 6.8. Diffractogramas de ángulos bajos de los catalizadores de 12% en peso de MoO<sub>3</sub> sobre diferentes soportes

En la figura 6.8 notamos que el difractograma del catalizador de 12Mo/6TiMCM(G), hace suponer que éste catalizador posee un ordenamiento más claro de los poros que en el caso de los catalizadores soportados en materiales mesoporosos con 12 ó 16% de TiO<sub>2</sub>, ya que el pico es más intenso y está mejor definido. En el catalizador de 12Mo/12TiMCM(G), también se alcanza a distinguir el pico, pero con menor intensidad, lo que quiere decir que todavía hay un ordenamiento.

Los datos presentados en la Tabla 6.6 nos dan una idea más clara sobre la estructura y espesor de pared ( $\delta$ ) de éstos catalizadores y notamos que para todos los catalizadores el espesor de pared es mayor que el del soporte correspondiente, indicando que la deposición de Mo ocurre sobre las paredes del material, en los mesoporos.

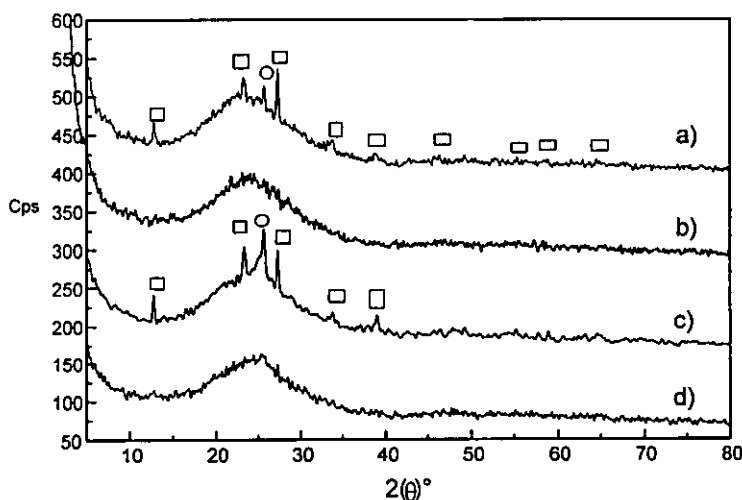


Figura 6.9 Difractogramas de polvos de los catalizadores de 12%Mo sobre diferentes soportes a)12Mo/6TiMCM(G), b)12Mo/12TiMCM(G), c)12Mo/12TiMCM(I), d)12Mo/16TiMCM(G).

El  $\square$  corresponde a los picos de la fase cristalina de  $\text{MoO}_3$  y el  $\circ$  a la fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  (tarjeta J.C.P.D.S., actualmente sustituido por el International Center of Diffraction Data (ICDD).

En la figura (6.9) se presentan los patrones de difracción de los catalizadores con 12% de  $\text{MoO}_3$  soportados en diferentes materiales.

En el soporte 12Mo/6TiMCM (G) se observa que el difractograma se tiene presente el  $\text{MoO}_3$ , (que son los cuadros) lo cual quiere decir que no está bien disperso el  $\text{MoO}_3$  y que se encuentra en forma de cristal.

La mejor dispersión de Mo y titania se observa en las muestras preparadas por injertado químico (CG) con 12 y 16% de  $\text{TiO}_2$ , donde no se observan reflexiones de las fases cristalinas de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .

En cuanto al catalizador soportado en 12Mo/12TiMCM (I), en el difractograma se observa claramente la presencia de ambas fases cristalinas ( $\text{MoO}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ). Sin embargo la intensidad de los picos correspondientes a  $\text{MoO}_3$  en éste caso es menor que en el catalizador con 6% en peso de  $\text{TiO}_2$  preparado por CG.

A continuación se presentarán los difractogramas de los ángulos bajos y de polvos de los catalizadores con diferentes cargas de Mo soportados en los soportes con la misma carga de  $\text{TiO}_2$  (12% en peso) pero preparados por diferentes métodos: 12TiMCM (G) y 12TiMCM (I).

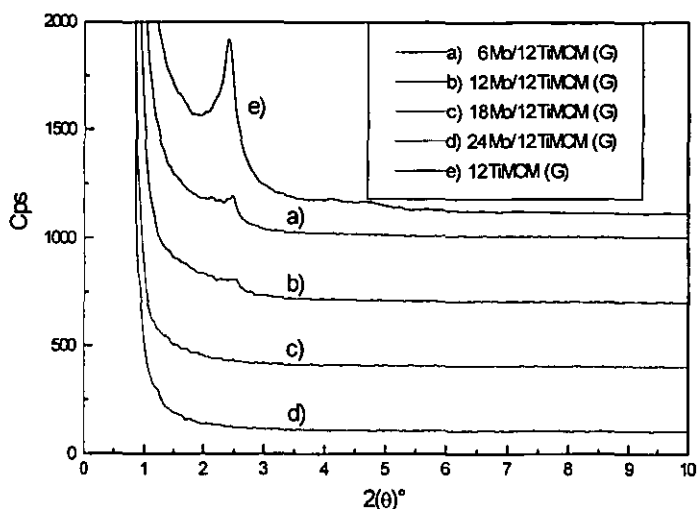


Figura 6.10 Difractogramas de los ángulos bajos de los catalizadores con diferentes cargas de Mo, soportados en 12TiMCM(G).

Muestra	Distancia interplanar, (Å) $d_{100}$	Parámetro de red $a_0$	Diámetro de poro BJH promedio (Å)	Espesor de pared (Å)
6Mo/12TiMCM(G)	35.80	41.34	23	18.34
12Mo/12TiMCM(G)	35.10	40.53	22	18.53
18Mo/12TiMCM(G)	35.67	41.19	22	19.19
24Mo/12TiMCM(G)	36.27	41.88	22	19.88

Tabla 6.7 Características estructurales determinadas por DRX (ángulos bajos) de los catalizadores soportados en 12TiMCM(G).

En la Figura 6.10 se observa que al aumentar la carga de molibdeno se disminuye la intensidad del pico de  $2\theta=2.4^\circ$ , lo cual indica que al depositar el molibdeno se disminuye el grado de ordenamiento de los poros del soporte probablemente como resultado de un taponamiento de los poros.

En la tabla 6.7 observamos con mejor claridad como va incrementando el espesor de pared entre los poros con el aumento de carga de Mo, lo que quiere decir que cada vez una capa más gruesa de las especies de Mo se deposita en la superficie interna del material mesoporoso provocando el incremento del espesor.

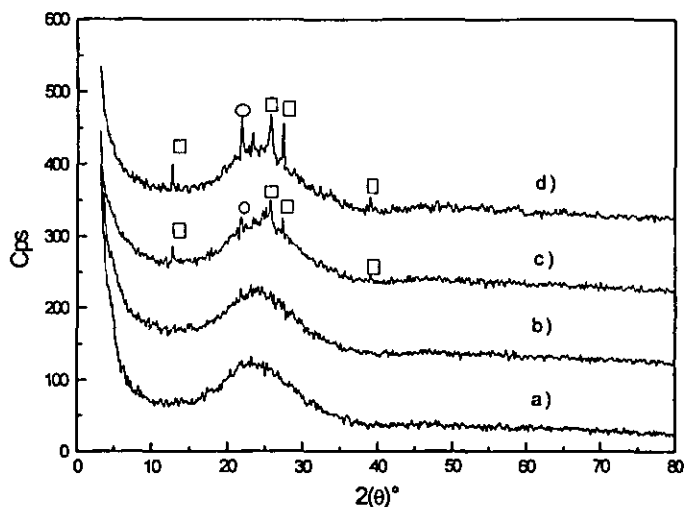


Figura 6.11. Difractogramas de los catalizadores con diferentes cargas de Mo soportados en 12TiMCM(G), donde a) 6Mo/12TiMCM(G), b) 12Mo/12TiMCM(G), c) 18Mo/12TiMCM(G), d) 24Mo/12TiMCM(G).

En la Figura 6.11 las reflexiones características de  $\text{MoO}_3$  están marcadas con un cuadrado (al igual como se hizo anteriormente) y el círculo es una fase que puede corresponder a la fase cristalina de  $\text{SiO}_2$ .

Se observa que en los catalizadores con 6 y 12% en peso de  $\text{MoO}_3$  no se detecta la presencia de las fases cristalinas de  $\text{MoO}_3$ . Sin embargo al aumentar la carga de Mo hasta 18 y 24% en peso de  $\text{MoO}_3$  aparecen de las reflexiones de  $\text{MoO}_3$  ortorrómbico.

La aparición de reflexiones de  $\text{MoO}_3$  cristalino en las muestras con 18 y 24% en peso de  $\text{MoO}_3$  indica que los cristales de éstas especies son de tamaño mayor de  $40 \text{ \AA}$  (lo que los hace detectables por DRX). Cristales de éste tamaño pueden localizarse en la superficie externa de las partículas de MCM-41 ó estar adentro de los mesoporos tapándolos.

En las siguientes 2 figuras (6.12 y 6.13) se presentan los patrones de difracción de polvos y ángulos bajos de los catalizadores de Mo soportados en 12TiMCM(I). Éste tiene el mismo contenido de  $\text{TiO}_2$  (12.36% en peso de  $\text{TiO}_2$ ) como el de la muestra 12TiMCM (G), pero fue preparado por impregnación incipiente (en diferencia con el método de injertado químico).

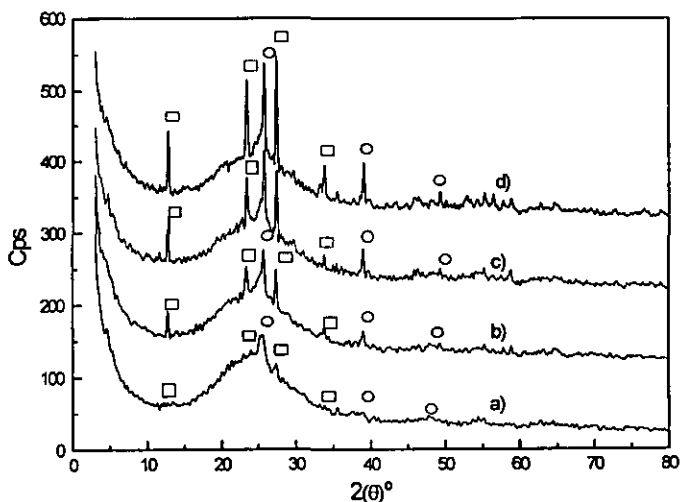


Figura 6.12 Difractogramas de los catalizadores de Mo soportados en 12TiMCM(I), donde a) 6Mo/12TiMCM(I), b) 12Mo/12TiMCM(I), c) 18Mo/12TiMCM(I) y d) 24Mo/12TiMCM(I).

En la figura 6.12 utilizamos  $\circ$  para las reflexiones de  $\text{TiO}_2$  y los  $\square$  para  $\text{MoO}_3$ .

Por éste método se observa que desde el 6% de  $\text{MoO}_3$  en el catalizador soportado en 12TiMCM(I) se forman cristales de  $\text{MoO}_3$  y de  $\text{TiO}_2$ .

El tamaño de éstos cristales sobre el soporte preparado por impregnación es mayor que sobre el soporte con el mismo contenido de titanía pero preparado por injertado químico (figuras 6.10 y 6.11). Se observa que la intensidad de las reflexiones correspondientes al  $\text{TiO}_2$  se aumenta con el incremento de la carga de Mo en los catalizadores. La presencia de las fases cristalinas de  $\text{MoO}_3$  y de  $\text{TiO}_2$  en las muestras de ésta serie explica también las intensidades muy pequeñas del pico  $d_{100}$  en los patrones de difracción de ángulos bajos (figura 6.13).

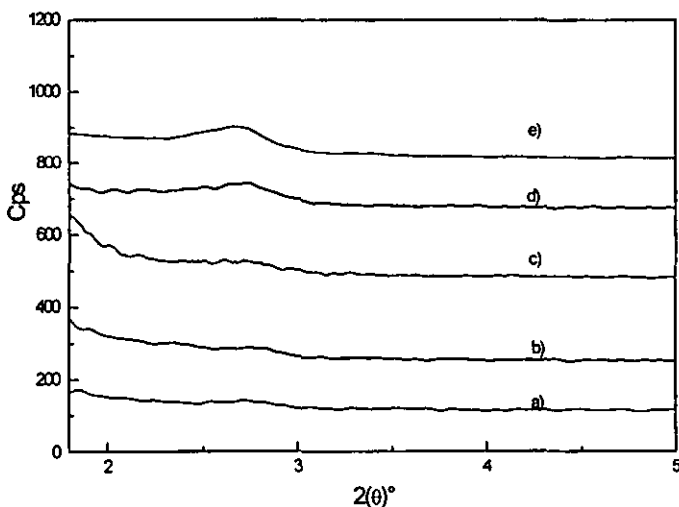


Figura 6.13 Difractogramas de ángulos bajos los catalizadores de Mo soportados en 12TiMCM(I), donde a) 6Mo/12TiMCM(I), b) 12Mo/12TiMCM(I), c) 18Mo/12TiMCM(I), d) 24Mo/12TiMCM(I) y e) 12TiMCM(I).

Muestra	Distancia interplanar, (Å) $d_{100}$	Parámetro de red $a_0$	Diámetro de poro BJH máximo (Å)	Espesor de pared (Å)
6Mo/12TiMCM(I)	32.65	37.70	21	16.7
12Mo/12TiMCM(I)	32.43	37.45	21	16.5
18Mo/12TiMCM(I)	32.13	37.10	21	16.1
24Mo/12TiMCM(I)	32.48	37.50	21	16.5

Tabla 6.8 Resultados de Difracción de RX de catalizadores del sop. 12TiMCM (I)

En la figura 6.13 se observa que la intensidad del pico disminuye muy drásticamente en el aumento de la carga de Mo probablemente debido al taponamiento de los poros. En la tabla 6.8 se observa que el espesor de pared de poro prácticamente no varía con la cantidad de  $\text{MoO}_3$ . En la figura 6.14 se presentan los difractogramas de las mezclas mecánicas realizadas con diferentes cantidades de  $\text{MoO}_3$  y el soporte 12%TiMCM(I).

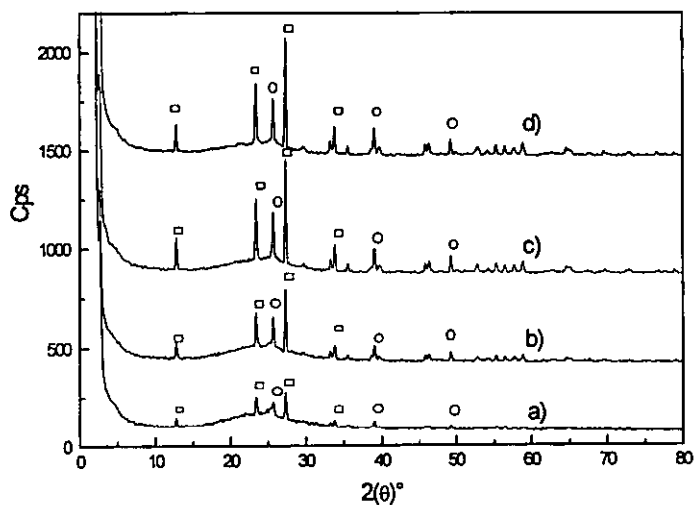


Figura 6.14. Difractogramas de las mezclas mecánicas del soporte 12TiMCM(I) con a)6; b)12; c)18; d)24% de  $\text{MoO}_3$ .



En la figura 6.14 se usan  $\square$  para los picos que corresponden a  $\text{MoO}_3$  y  $\circ$  para los que corresponden a  $\text{TiO}_2$  anatasa.

Se observa que al incrementar el contenido de  $\text{MoO}_3$  en las mezclas mecánicas se aumenta proporcionalmente la intensidad de los picos de ésta fase cristalina. En cuanto a la intensidad del pico de  $2.6^\circ$  ( $2\theta$ ) en los difractogramas de ángulos bajos (figura 6.15), ésta no se cambia notablemente al mezclar mecánicamente el soporte 12TiMCM(I) con  $\text{MoO}_3$ . Éstos resultados se ven lógicos debido a que al hacer mezcla mecánica del soporte mesoporoso con  $\text{MoO}_3$  cristalino no debe afectar el ordenamiento de los poros del material MCM-41, ni tampoco el espesor de pared  $\delta$  (como se observa en la tabla 6.9).

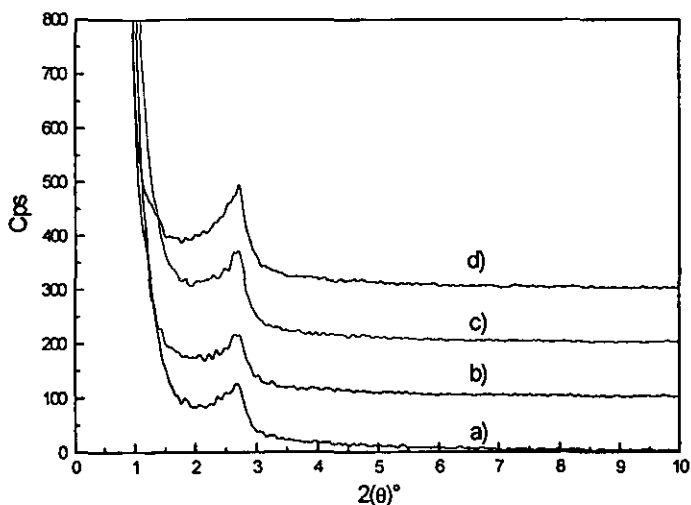


Figura 6.15 Difractogramas de ángulos bajos de las mezclas mecánicas de  $\text{MoO}_3$  y 12TiMCM(I), donde a) 24; b) 18; c) 12 y d) 6% en peso de  $\text{MoO}_3$ .

Muestra	Distancia interplanar, (Å) $d_{100}$	Parámetro de red $a_0$	Diámetro de poro BJH máximo (Å)	Espesor de pared (Å)
6Mo+12TiMCM(I)	33.05	38.16	20	18.16
12Mo+12TiMCM(I)	32.55	37.58	20	17.58
18Mo+12TiMCM(I)	32.62	37.66	20	17.66
24Mo+12TiMCM(I)	32.81	37.88	20	17.88

Tabla 6.9 Características estructurales del soporte 12TiMCM(I) en mezclas mecánicas con diferentes cantidades de MoO<sub>3</sub>.

La comparación de los resultados obtenidos por DRX de las mezclas mecánicas de x% de MoO<sub>3</sub> con el soporte 12TiMCM(I) y de los catalizadores donde la misma carga de Mo (x% de MoO<sub>3</sub>) fue depositada sobre el soporte 12TiMCM(I) por impregnación indica que en el último caso la intensidad de picos de MoO<sub>3</sub> es mucho menor, indicando una mejor dispersión de las especies de Mo. Sin embargo, la intensidad de picos de ángulos bajos que caracterizan el ordenamiento de los poros en el soporte mesoporoso, es mucho menor en los catalizadores impregnados con Mo (comparándolos con mezclas mecánicas), probablemente debido al taponamiento de los poros con los cristales o aglomerados de MoO<sub>3</sub> (que no existe en el caso de mezclas mecánicas).

### 6.3 REDUCCIÓN DE TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

A continuación se presentan los resultados de TPR, los cuales nos dan información sobre la reducibilidad de las especies oxidadas de Mo. La temperatura a la que se reducen las especies depende de la coordinación de Mo; grado de aglomeración, interacción con la superficie del soporte, etc.

Catalizador	% peso TiO <sub>2</sub> en el soporte	μmoles H <sub>2</sub>	α (%)	Consumo H <sub>2</sub> teórico (μmoles H <sub>2</sub> /125mg catalizador)
12Mo/SiMCM-41	0.0	173	55.3	312.6
24Mo/SiMCM-41	0.0	410	65.6	65.2

Tabla 6.10. Consumo de H<sub>2</sub> en cada catalizador determinado por la técnica de TPR.

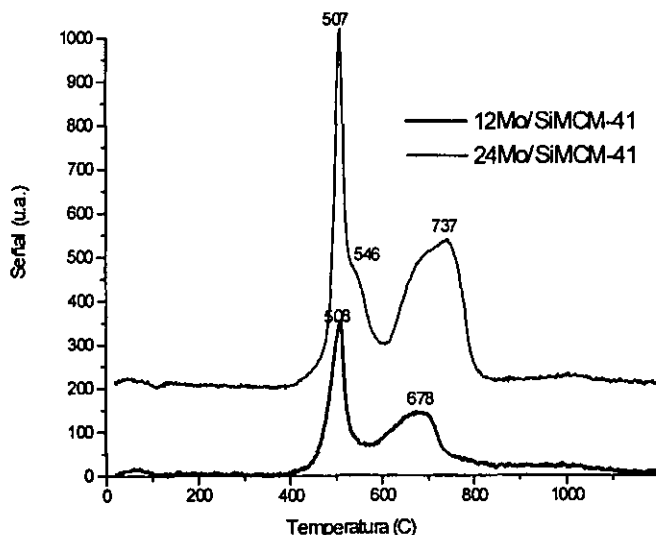


Figura 6.16 Termogramas de reducción de los catalizadores de 12% y 24% en peso de MoO<sub>3</sub> en SiMCM-41.

En la figura 6.16 se observa que hay dos picos de reducción, el primero se encuentra en 508°C que corresponde a la primera etapa de reducción de Mo<sup>6+</sup> en coordinación octaédrica a Mo<sup>4+</sup>, y el segundo pico de reducción se encuentra a 678°C y corresponde a la reducción de Mo<sup>4+</sup> a Mo<sup>0</sup>. En éste caso se observa únicamente la presencia de Mo en coordinación octaédrica (41).

El área bajo la curva de TPR corresponde al consumo de H<sub>2</sub> durante la reducción. Con éste consumo de H<sub>2</sub> se puede calcular el grado de reducción (α)

para cada catalizador soportado en SiMCM-41 los cuales se encuentran en la tabla 6.10 .

Catalizador	% peso TiO <sub>2</sub> en el soporte	μmoles H <sub>2</sub> por 125mg de catalizador	α(%)	Consumo H <sub>2</sub> teórico (μmoles H <sub>2</sub> / 125mg de catalizador).
12Mo/SiMCM-41	0.0	173	55.3	312.6
12Mo/6TiMCM(G)	6.33	195	62.4	312.6
12Mo/12TiMCM(G)	12.36	216	69.1	312.6
12Mo/16TiMCM(G)	16.13	225	72.0	312.6

Tabla 6.11. Consumo de H<sub>2</sub> en catalizadores de 12% en peso de MoO<sub>3</sub> soportados en soportes con diferentes cantidades de TiO<sub>2</sub>.

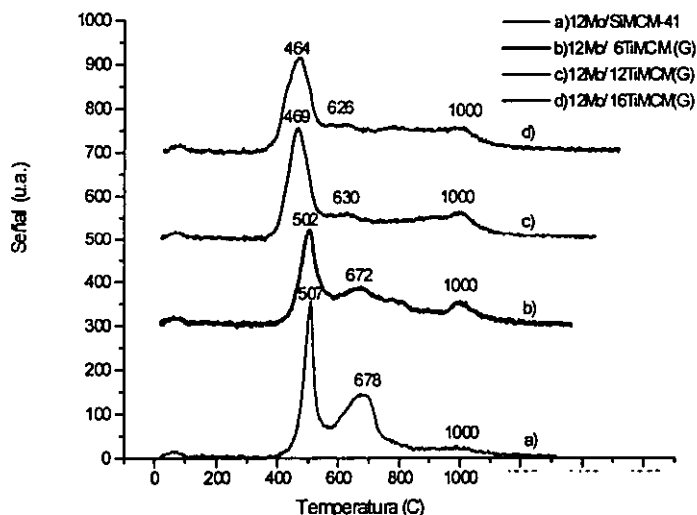


Figura 6.17 Termogramas de reducción de los catalizadores de 12% en peso de MoO<sub>3</sub> en diferentes soportes: a)SiMCM-41, b)6TiMCM(G), c)12TiMCM(G), d)16TiMCM(G).

En la figura 6.17 se observa el efecto de titanio al disminuir la temperatura de reducción en los catalizadores, es decir al aumentar la carga de TiO<sub>2</sub> se reduce

más rápido el catalizador al pasar de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  en coordinación octaédrica, y también al pasar por una segunda etapa de reducción de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$ . Por otro lado se observa en la tabla 6.11 que al aumentar el contenido de  $\text{TiO}_2$ , el porcentaje de reducibilidad ( $\alpha$ ) aumenta, lo cual quiere decir que a ese mismo contenido de  $\text{MoO}_3$  la incorporación de titanio al soporte promueve la reducción más completa de las especies de Mo, lo que permite suponer que también va a ocurrir una mejor sulfuración del Mo durante la etapa de activación del catalizador la que se realiza antes de evaluar la actividad catalítica en HDS de DBT.

Catalizador	%peso $\text{TiO}_2$ en el soporte	$\mu\text{moles H}_2$ por 125mg de catalizador	$\alpha(\%)$	Consumo $\text{H}_2$ teórico ( $\mu\text{moles H}_2/125\text{mg}$ de catalizador).
12Mo/12TiMCM(G)	12.36	216	69.1	312.6
12Mo/12TiMCM(I)	12.36	219	70.0	312.6

Tabla 6.12 Consumo de  $\text{H}_2$  en catalizadores de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$  soportados en soportes con la misma cantidad de  $\text{TiO}_2$  preparados por diferentes métodos injertado químico (CG) e Impregnación.

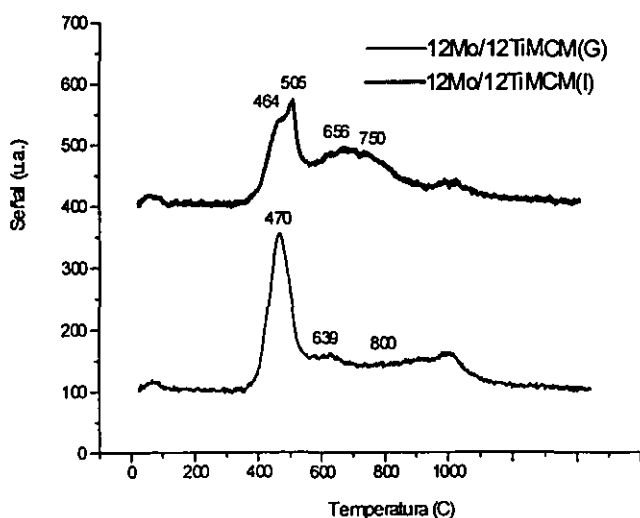


Figura 6.18 Termogramas de reducción de los catalizadores de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$  soportados en 12TiMCM(G) y en 12TiMCM(I).

En la figura 6.18 se observa que en el catalizador 12Mo/12TiMCM (G), se encuentran especies del mismo tipo, se observan dos picos: uno a 470°C y el otro a 639°C que corresponden a dos etapas de reducción de las mismas especies de Mo octaédrico.

Para el catalizador preparado por impregnación se observan dos máximos en el primer pico en 464°C que corresponde a Mo en interacción con titania, y el segundo pico que se encuentra a 505°C que corresponde a Mo localizado sobre la superficie de sílica de la muestra.

A continuación se describirá que pasa al aumentar la carga de Mo sobre el mismo soporte.

Catalizador	%peso TiO <sub>2</sub> en el soporte	μmoles H <sub>2</sub> por 125mg de catalizador	α(%)	Consumo H <sub>2</sub> teórico (μmoles H <sub>2</sub> / 125mg de catalizador).
6Mo/12TiMCM(G)	12.36	122.5	78.4	156.3μmoles
12Mo/12TiMCM(G)	12.36	216	69.1	312.6μmoles
18Mo/12TiMCM(G)	12.36	300	64.0	468.9μmoles
24Mo/12TiMCM(G)	12.36	452	72.0	625.2μmoles
TiO <sub>2</sub>	100	111	-	-

Tabla 6.13. Consumo de H<sub>2</sub> en los catalizadores con diferentes cargas de Mo soportados en 12TiMCM(G).

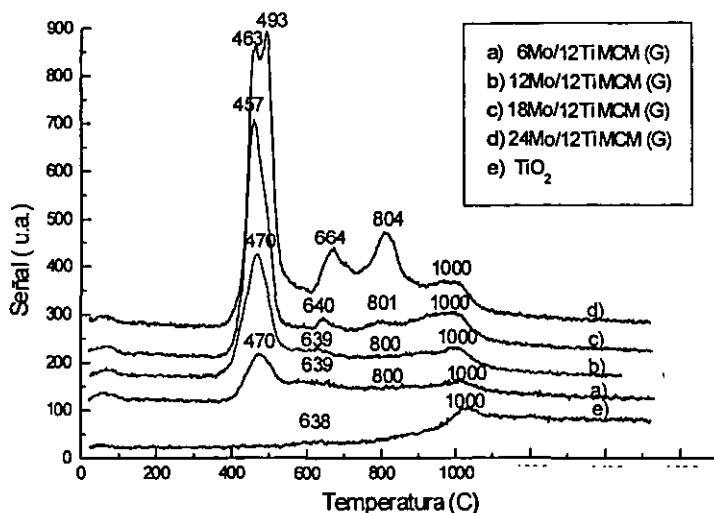


Figura 6.19 Termogramas de reducción de los catalizadores del soporte 12TiMCM(G).

En la figura 6.19 se observa que para el catalizador de 24Mo/12TiMCM (G) se ven las especies más aglomeradas en la temperatura de reducción que se encuentra a 493°C y el segundo pico en 804°C, éstas especies pueden ser de MoO<sub>3</sub> ya que se detectan claramente por DRX (figura 6.11).

En la tabla 6.13 se observa también que al aumentar la carga de Mo se disminuye el porcentaje de reducibilidad ( $\alpha$ ), lo que indica que hay una aglomeración en las especies de Mo y las especies que se encuentran en el interior de los cristales de MoO<sub>3</sub> no se reducen dando lugar a la disminución de  $\alpha$ :



Catalizador	%peso TiO <sub>2</sub> en el soporte	μmoles H <sub>2</sub> por 125mg de catalizador	α(%)	Consumo H <sub>2</sub> teórico (μmoles H <sub>2</sub> / 125mg de catalizador).
6Mo/TiMCM (I)	12.36	113	72.3	156.3
12Mo/TiMCM (I)	12.36	219	70.0	312.6
18Mo/TiMCM (I)	12.36	291	62.1	468.9
24Mo/TiMCM (I)	12.36	384	61.4	625.2
TiO <sub>2</sub>	100	111	-	-

Tabla 6.14. Consumo de H<sub>2</sub> en los catalizadores con diferentes cargas de Mo soportados en 12TiMCM(I).

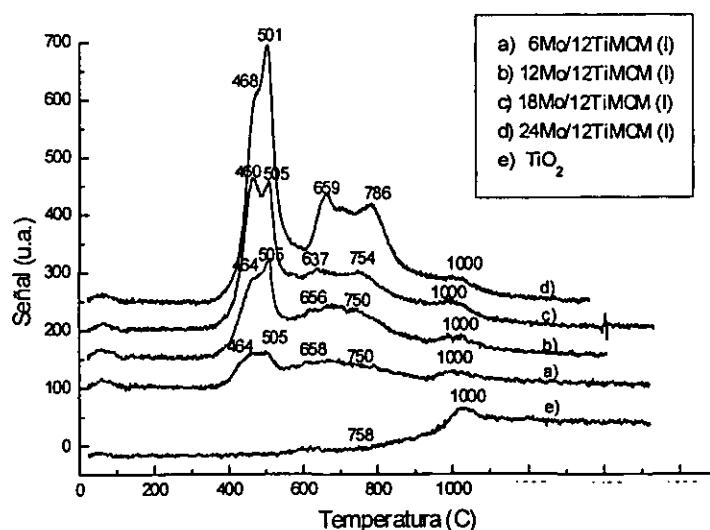


Figura 6.20 Termogramas de reducción de los catalizadores soportados en 12TiMCM(I).

En la figura 6.20 se observa que la diferencia de éste método de preparación del soporte en éste caso impregnación (12TiMCM (I)) con el de



inertado químico (12TiMCM(G)), es que para todas las cargas de molibdeno (6%, 12%, 18%, y 24%) se observa la presencia de Mo sobre titania y Mo sobre  $\text{SiO}_2$ , donde según la figura 6.20 la primera etapa de reducción para Mo sobre titania es a  $464^\circ\text{C}$  y para Mo sobre  $\text{SiO}_2$  es a  $505^\circ\text{C}$ .

También se observa en la tabla 6.14 que al ir aumentando la carga de Mo el porcentaje de reducibilidad va disminuyendo ya que como se observa en la figura 6.12 se van presentando aglomeraciones en rayos x para el soporte de 12TiMCM(I).

#### 6.4 REACCIÓN DE DIBENZOTIOFENO

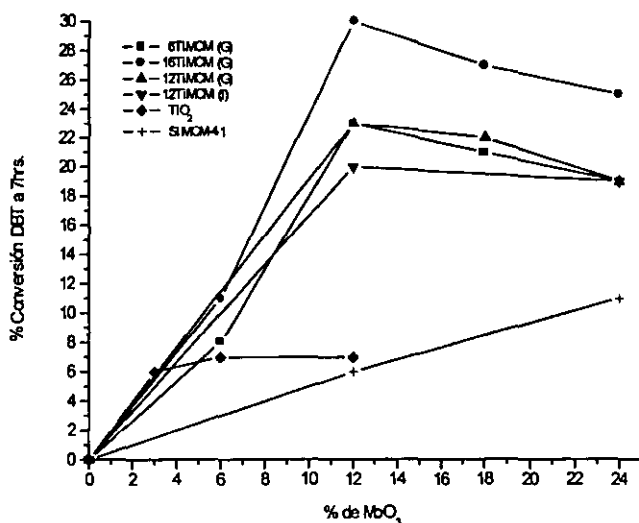


Figura 6.21 Conversión de dibenzotiofeno en los catalizadores preparados a 7 horas de reacción.

En la figura 6.21 se observa que las actividades de diferentes cargas de Mo sobre  $\text{TiO}_2$  son bajas ya que el área del soporte de  $\text{TiO}_2$  es de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , por lo que es congruente que la actividad no sobrepase del 7%, debido a una aglomeración de las especies de Mo con el incremento de la carga de  $\text{MoO}_3$ .

Para los catalizadores soportados en sílica pura se observa que éstos presentan actividades mayores a las de los catalizadores soportados sobre  $\text{TiO}_2$ , ya que la sílica pura tiene un área mayor cerca de los  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , y como observamos en TPR éstos catalizadores presentan un porcentaje de reducibilidad mayor a los del Titanio.

Como se observó en TPR los catalizadores con el mismo contenido de Mo en diferentes soportes (tabla 6.11), la reducibilidad aumenta al aumentar la cantidad de  $\text{TiO}_2$  en el soporte, ya que se vió que el Mo se dispersa mejor y se reduce más fácil.

También se observa en la figura 6.21 que al ir aumentando la carga de Mo sobre los soportes con las diferentes cargas de  $\text{TiO}_2$  la actividad incrementa en todos los soportes hasta el 12% Mo y posteriormente disminuye al ir aumentando aún más las cargas de Mo. Ésto quiere decir que a mayores cantidades de  $\text{TiO}_2$  el catalizador da conversiones de DBT más altas. Al comparar los catalizadores soportados en MCM-41 modificados con Titanio por impregnación y por injertado químico, resultaron ser más activos los realizados por injertado químico que por impregnación, lo que está de acuerdo con un mayor porcentaje de reducción observado en los TPR realizados.

Por lo tanto se puede concluir que todos los catalizadores soportados en TiMCM-41 son más activos que los soportados en  $\text{TiO}_2$  pura ó en MCM-41 de sílice.

MUESTRA	6TiMCM (G)	12TiMCM (G)	12TiMCM (I)	16TiMCM (G)
9% Mo/Ti/MCM-41	0.13	-	-	0.14
9% Mo/Ti/MCM-41	0.18	0.20	0.14	0.17
9% Mo/Ti/MCM-41	0.21	-	-	0.21
9% Mo/Ti/MCM-41	0.18	0.22	0.17	0.20

Tabla 6.15 Relación molar CHB/DF obtenida a 15% de conversión de DBT para diferentes catalizadores evaluados.

En la tabla 6.15 se presenta la relación CHB/DF determinada para todos los catalizadores a la misma conversión de DBT 15% molar. Se observa que ésta relación aumenta al aumentar el contenido de  $\text{MoO}_3$ , sobre el mismo soporte. Éste resultado puede ser debido al cambio en la morfología de los cristales de  $\text{MoS}_2$ , los cuales incrementan su tamaño con la carga de Mo, y esto produce un cambio en la relación de la cantidad de sitios activos en HDS (sitios de las esquinas de  $\text{MoS}_2$ ) y en HYD (sitios de borde de  $\text{MoS}_2$ ); produciendo así un cambio en la proporción de los productos obtenidos por desulfuración directa (DF) y vía hidrogenación previa a la desulfuración (CHB), (42).

## 7. CONCLUSIONES

Con base a los resultados experimentales obtenidos se pueden hacer las siguientes conclusiones:

1. Los soportes mesoporosos tipo MCM-41 de sílice pueden ser modificados con titania usando los métodos post-sintéticos: injertado químico e impregnación incipiente. Éstos métodos permiten incorporar diferentes cantidades de  $\text{TiO}_2$  en la superficie del soporte obteniendo con injertado químico especies de titania bastante bien dispersas y en la impregnación especies de cristales de anatasa.

2. Los soportes TiMCM-41 obtenidos por ambos métodos mencionados anteriormente mantienen las características principales de MCM-41 en cuanto a áreas superficiales grandes (fisisorción de  $\text{N}_2$ ) y el ordenamiento de poros regulares (DRX de ángulos bajos).

3. La depositación de especies de Titanio en los soportes modificados vía métodos post-sintéticos ocurre principalmente sobre las paredes de los poros produciendo así un incremento en el espesor de pared  $\delta$  (DRX de ángulos bajos y fisisorción de  $\text{N}_2$ ). Sin embargo en el caso de la muestra preparada por impregnación (12TiMCM (I)), es posible la existencia de cristales de anatasa en la superficie externa de MCM-41 debido a que ésta fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  se detecta por DRX y por Raman, lo que indica que el tamaño de cristal es mayor de 40Å, y el diámetro de poros del soporte está entre 20 y 30Å.

4. La impregnación de Mo en los soportes tipo MCM-41 produce una disminución del grado de ordenamiento de poros (DRX de ángulos bajos) y de las características texturales, lo que no ocurre en las mezclas mecánicas de  $\text{MoO}_3$  con el soporte mesoporoso. Esto permite suponer que las especies de Mo oxidadas producen un taponamiento de los poros de MCM-41.

5. La dispersión de las especies de Mo depositadas en MCM-41 depende de la cantidad de titanio en el soporte y del método utilizado para su

incorporación. La mejor dispersión de Mo fue obtenida sobre los soportes con 12 y 16% en peso de  $\text{TiO}_2$  preparadas por injertado químico (CG).

6. La caracterización de los catalizadores por TPR indica que la incorporación de Titania en el soporte mesoporoso mejora la reducibilidad de Mo, así como disminuye la temperatura de reducción. En los catalizadores soportados en MCM-41 con Titania incorporada por injertado químico (12TiMCM (G)), fue detectada la presencia de un solo tipo de las especies de Mo octaédrico para las cargas de hasta 18% en peso de  $\text{MoO}_3$ . Al contrario, en los catalizadores soportados en 12TiMCM(I) para todas las cargas de Mo se observan 2 picos de reducción (en 464 y en 505°C); el primer pico se puede atribuir a la reducción de las especies de Mo soportados en titanía y el segundo a la reducción de las especies de Mo soportados en sílice.

7. En cuanto a la actividad catalítica en HDS de DBT, los catalizadores de Mo soportados en MCM-41 modificada con Titania demostraron que la actividad era varias veces mayor que en los catalizadores similares soportados en  $\text{TiO}_2$  pura o en MCM-41 de sílice pura. El máximo de la actividad catalítica en éste caso (soportes Ti-MCM-41), corresponde a la carga de Mo de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$ . El incremento subsecuente del contenido de Mo (a 18 y 24% de  $\text{MoO}_3$ ) ya no se refleja en el aumento de la actividad catalítica, probablemente debido a la aglomeración de la fase activa, sin embargo, lleva al incremento de la relación CHB/DF en los productos de la reacción.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Sayari A.  
Chemical Mater.8  
1996
2. Smith M.J.  
Cecsa  
1986
3. Ciesla Ulrike, Demuth, D., Leon R.  
J. Chem. Soc.  
1994
4. Zhao Xiv S., Lu Gao Q., Millar G.  
Catalysis Letters, 38  
1996
5. Biz S., occelli M.  
Catalysis Reviews, 40 (3).  
1998
6. Ng K and Gudari E.  
Journal of Catalysis, 95 (33)  
1985
7. Okamoto J., Aeazawa A. and Imanaka T.  
Journal of Catalysis., 120 (29)  
1989
8. Beck J.S.  
U.S. Patent 5,057,296  
1991
9. Beck J.S., Vartulli J.C., Roth W.J., Leonowic, etc.  
Am Chem. Soc., 114, 10834  
1992
10. Corma A.  
Chemical Review, 972373-2419  
1997
11. Corma A., Fornes V., Navarro M.T. and Perez-Pariente J.,  
Journal of Catalysis 148,569  
1994
12. Kloestra K.R. and H. Van Bekkum,  
Journal Chem. Res. (S), 26  
1995
13. Aufdembrink B.A., Chester A.W., Herbst J.A. and Kresge C.T.  
U.S. Patent 5,258,114  
1993
14. Apelian M.R., Degnan T.F., Marler D.O. and Mazzone D.N.  
U.S. Patent 5,227,353  
1993

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

15. Del Rossi, Hatzikos G., Huss A.  
U.S. Patent 5,256,277  
1993
16. Girgis M., Tsao Y.,  
Ind. Eng. Chem. Res.,35,386  
1996
17. Michael Girgis J. and Gates Bruce  
Ind. Eng. Chem. Res., 30,2021-2038  
1991
18. Gates B.C. Katzer J.R. and Schort A.C.A.  
Chemistry of Catalytic Process, Mc Graw Hill,N.Y.  
1979
19. H.L. Hoffman  
Hydrocarbon Processing, 79,53  
1990
20. R.A. Corbett  
Oil Gas J., 8,77 ; 13,39; 5,41; 2,49  
1984,1986,1987,1989
21. I.B. McKinley  
In Catalysis (P.P.H. Emmett,ed.), Reinhold,N.Y.  
1957
22. S.Harris and R.R. Chianelli  
In Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis  
Van Nostrand Reinhold, New York, p206.
23. K.I. Zamaraev, V.M. Nekipelov, and E.P. Talsi  
Catalysis Letter 5,127  
1990
24. V.D. Sokovskii  
Catalysis Review-Sci. Eng.,32,1  
1990
25. Anatolii N. Startsev  
Catal.Rev. -Sci. Eng., 37 (3),353-423  
1995
26. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, w.j.Roth, J.C.Vartuli and J.S. Beck, Nature  
J. Am. Chem. Soc., 114,10834  
1992
27. G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs. P.Gränge  
Elsevier Science B.V.  
1995
28. Brunauer, S.; Emmett, P.H. and Teller, E.  
J. Am. Chem. Soc. 60,309-319  
1938
29. Mc Clellan, A.L. and Harnsberger, H.F.  
J. Colloid and Interface Sci. 23,577-599  
1967
30. Barrett E.P., Joyner L.G. and Halenda P.P.  
J. Am. Chem. Soc., 73,373.

1951.  
31. Análisis Instrumental  
Skoog Douglas A.  
Ed. interamericana
32. Lee, J.S. and Rhee, C.H.  
Catalysis Today. 38, 213-219  
1997
33. B.Witchterlova, Z. Trvaruzkova, and J.Novakova  
J. Chem. Soc., Faraday I.,79:1573  
1983
34. Klaas, J. et. Al. Stud. Surf.  
Sci. Catal. 84, 2261-2268  
1994
35. Weber, R.S.  
Journal of Cataysis 151, 470-.474  
1995
36. M. Houalla. N.Y. Nag. A.V. Sapre. D.H. Broderick. B.C. Gates.  
AIChE J. 24, 1015  
1978
37. G.H. Singhal, R.L. Espino, J.E. Sobel, G.A. Huff  
Journal of Catalysis 67,457  
1981
38. V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat  
Journal of Cataysis. 170, 29  
1997
39. S. Kasztelan  
Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. 39  
1994
40. Campostrini R, et. Al.  
Materials Chemistry and Physics 38, 277-283  
1994
- 41.S. Rajagopal, H.J. Marini, J.A. Marzari, R. Miranda  
Journal of Catalysis 197, 417-428  
1994
- 42.F.E.Massothe, G.Muralidhar, and Joseph Shabtai  
Journal of Catalysis 85, 53-62  
1984
43. S.Srinivasan, A.K. Datye, M.H. Smith and C.H.F. Peden  
Journal of Catalysis 145, 565-573  
1994
- 44.Ryong Ryoo, Shinae Jun, Ji Man Kim and Mi Jeong Kim  
Chem. Commun  
1997
45. W.S. Ahn, D.H. Lee, T.J. Kim, J.H. Kim, G.Seo, R.Ryoo  
Applied Catalysis 181, 39-49  
1999.



APÉNDICE A

PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

SOPORTE 1 (6TiMCM (G))

Para el catalizador de 6% de MoO<sub>3</sub>.

0.94 g de 6TiMCM(G) ——— 0.06 g de MoO<sub>3</sub> que es lo que queremos  
que es lo restante al 100% que contenga el catalizador.

1 g de 6TiMCM(G) ——— x (= ? g de MoO<sub>3</sub>)  
que se tiene de muestra  
x = 0.0638 g de MoO<sub>3</sub>

(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>\*4H<sub>2</sub>O=HMA(heptamolibdato de amonio)

P.M= 1235.86 g/gmol de HMA ——— P.M= 1007.5 g/gmol de 7MoO<sub>3</sub>  
x (= ? g de HMA) ——— 0.0638 g de MoO<sub>3</sub>  
x=0.07826 g de HMA

0.07826 g HMA ——— 2.5 ml H<sub>2</sub>O volumen de impregnación  
x (= ? g de HMA) ——— 5 ml H<sub>2</sub>O, para poder hacer la solución  
x=0.1566 g de HMA

x=0.1566 g de HMA éstos se colocaron en 5 ml de H<sub>2</sub>O desmineralizada hasta que se disolviera bien. De la solución resultante se agregaron 2.5 ml a 1 g de catalizador porque éste fue el volumen de impregnación.

Y así se prepararon los demás catalizadores soportados en éste soporte que tienen diferentes cargas de MoO<sub>3</sub>.

SOPORTE 2 (16TiMCM (G))

Para el catalizador de 6% de MoO<sub>3</sub>.

0.94 g de 16TiMCM(G) ——— 0.06 g de MoO<sub>3</sub> que es lo que queremos  
que es lo restante al 100% que contenga el catalizador.

2 g de 16TiMCM(G) ——— x (= ? g de MoO<sub>3</sub>)  
que se tiene de muestra

$$x = 0.1277 \text{ g de MoO}_3$$

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{HMA}$  (heptamolibdato de amonio)

$$\begin{array}{l} \text{P.M} = 1235.86 \text{ g/gmol de HMA} \quad \text{P.M} = 1007.58 \text{ g/gmol de } 7\text{MoO}_3 \\ x \text{ (= ? g de HMA)} \quad \quad \quad 0.1277 \text{ g de MoO}_3 \\ x = 0.1566 \text{ g de HMA} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 0.1566 \text{ g HMA} \quad \quad \quad 4.4 \text{ ml H}_2\text{O volumen de impregnación} \\ x \text{ (= ? g de HMA)} \quad \quad \quad 10 \text{ ml H}_2\text{O, para poder hacer la solución} \\ x = 0.3559 \text{ g de HMA} \end{array}$$

$x = 0.3559 \text{ g de HMA}$  éstos se colocaron en 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  desmineralizada hasta que se disolviera bien. De la solución resultante se agregaron 4.4 ml a 2 g de catalizador porque éste fue el volumen de impregnación.

Y así se prepararon los demás catalizadores soportados en éste soporte que tienen diferentes cargas de  $\text{MoO}_3$ .

SOPORTE 3 (12 TiMCM(G))

Para el catalizador de 6% de  $\text{MoO}_3$ .

$$\begin{array}{l} 0.94 \text{ g de } 12\text{TiMCM(G)} \quad \quad \quad 0.06 \text{ g de MoO}_3 \text{ que es lo que queremos} \\ \text{que es lo restante al } 100\% \quad \quad \quad \text{que contenga el catalizador.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ g de } 12\text{TiMCM(G)} \quad \quad \quad x \text{ (= ? g de MoO}_3\text{)} \\ \text{que se tiene de muestra} \\ x = 0.0638 \text{ g de MoO}_3 \end{array}$$

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{HMA}$  (heptamolibdato de amonio)

$$\begin{array}{l} \text{P.M} = 1235.86 \text{ g/gmol de HMA} \quad \text{P.M} = 1007.5 \text{ g/gmol de } 7\text{MoO}_3 \\ x \text{ (= ? g de HMA)} \quad \quad \quad 0.0638 \text{ g de MoO}_3 \\ x = 0.07826 \text{ g de HMA} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 0.07826 \text{ g HMA} \quad \quad \quad 1.9 \text{ ml H}_2\text{O volumen de impregnación} \\ x \text{ (= ? g de HMA)} \quad \quad \quad 5 \text{ ml H}_2\text{O, para poder hacer la solución} \\ x = 0.2060 \text{ g de HMA} \end{array}$$

$x=0.2060$  g de HMA éstos se colocaron en 5 ml de  $H_2O$  desmineralizada hasta que se disolviera bien. De la solución resultante se agregaron 1.9 ml a 1 g de catalizador porque éste fue el volumen de impregnación.

Y así se prepararon los demás catalizadores soportados en éste soporte que tienen diferentes cargas de  $MoO_3$ .

SOPORTE 4 (12TiMCM(I))

Para el catalizador de 6% de  $MoO_3$ .

0.94 g de 12TiMCM(I) ——— 0.06 g de  $MoO_3$  que es lo que queremos  
que es lo restante al 100% que contenga el catalizador.

0.7 g de 12TiMCM(I) ——— x (= ? g de  $MoO_3$ )  
que se tiene de muestra  
x = 0.0446 g de  $MoO_3$

$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O = HMA$  (heptamolibdato de amonio)

P.M = 1235.86 g/gmol de HMA ——— P.M = 1007.5 g/gmol de  $7MoO_3$   
x (= ? g de HMA) ——— 0.0446 g de  $MoO_3$   
x = 0.0547 g de HMA

0.0547 g HMA ——— 1.35 ml  $H_2O$  volumen de impregnación  
x (= ? g de HMA) ——— 5 ml  $H_2O$ , para poder hacer la solución  
x = 0.2026 g de HMA

$x=0.2026$  g de HMA éstos se colocaron en 5 ml de  $H_2O$  desmineralizada hasta que se disolviera bien. De la solución resultante se agregaron 1.35 ml a 0.7 g de catalizador porque éste fue el volumen de impregnación.

Y así se prepararon los demás catalizadores soportados en éste soporte que tienen diferentes cargas de  $MoO_3$ .

Todos los catalizadores se calcinaron a  $500^\circ C$  por 4 horas, a una velocidad de  $3^\circ C/min$ .

APÉNDICE B

Tarjetas clasificadas (Powder Diffraction File, PDF) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S., actualmente sustituido por el International Center of Diffraction Data (ICDD))

35-609

C

MoO <sub>3</sub>		$d$ Å	Int	hkl	$d$ Å	Int	hkl
Molybdenum Oxide		6.921	36	020	1.7203	2	240
		3.808	77	110	1.4822	5	221
		3.464	38	040	1.4626	10	112
Ref. CoKa <sub>1</sub> 1.540598 Filter		3.440	31	120	1.4301	9	042
Cu K $\alpha$ 22.1 Int. Calculated $\chi^2$ 4-mp Calculated		3.259	100	021	1.4285	9	122
Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 29 118 (1964)		3.008	7	150	1.5949	12	171
		2.709	15	101	1.5889	3	180
		2.453	26	111	1.5745	2	151
Syn. Orthorhombic S.G. Pbam (62)		2.408	3	140	1.5682	11	081
a = 3.9630 b = 13.856 c = 3.6966 A = 0.2860 C = 0.2668		2.5367	7	041	1.5079	7	142
Z = 4		2.3329	8	131	1.5039	3	260
D <sub>x</sub> 4.710 D <sub>m</sub> 4.870		2.3088	21	060	1.4776	10	251
		2.2787	13	150	1.4588	1	181
		2.1311	2	141	1.4432	7	082
		1.9952	2	160	1.4337	8	152
This pattern is calculated from published crystal structure data of Kihlborg, L., Ark. Kemi, 7, 357 (1963), CAS# 1313-27-5. The peak intensities differ from those on PDF card 5-308, especially at hkl's 040, and 060. Experimental intensity measurements for a spray-dried sample support the intensity values in this calculated pattern. The original published values (a = 3.9628, b = 13.855 and c = 3.6964) that were used by Kihlborg (op. cit.) in his structure determination were altered to make them consistent with the revised values of Iamba (CoKa <sub>1</sub> ) = 1.540598. Monoclinic (calculated) = 4.80, for the scale reduction hkl = 0 2 1. F <sub>00</sub> = 127.7(0.007,34).		1.9812	8	200	1.4004	4	270
		1.9585	12	061	1.3811	1	281
		1.9349	7	151	1.3804	3	040
		1.9051	1	220	1.3558	1	162
		1.8483	15	002	1.3518	3	202
		1.8286	9	230	1.3493	3	312
		1.7840	2	022	1.3380	2	191
		1.7785	2	170	1.3096	1	221
		1.7529	4	161	1.2975	6	232
		1.7324	13	211	1.2788	1	172

CJCPDS 1983

654

21-1272

$d$	1.00	1.00	1.12	1.12	1.12	TiO <sub>2</sub>		
I/I <sub>1</sub>	100	26	70	100	100	Titanium Oxide		
						(Anatase)		
Ref. CoKa <sub>1</sub> 1.540598 Filter Mono. Dia. Cuoff 1/2, diffractometer	Ref. National Bureau of Standards, Monogr. 25, Sec. 7 (1962)	Syn. Tetragonal S.G. I4 <sub>1</sub> /amd (141)	a = 3.7651 b = 9.5129 c = 3.8129	Z = 4	Oct 1.903	$d$ Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
						1.53	100	101
						1.431	26	102
						1.375	26	004
						1.332	19	112
						1.292	35	200
						1.2000	20	106
						1.1645	20	211
						1.1038	4	212
						1.0700	14	204
						1.0411	6	116
						1.0378	6	220
						1.0295	42	107
						1.0249	10	213
						1.0209	4	201
						1.0194	42	008
						1.0125	2	203
						1.1664	6	224
						1.1600	4	214
						1.0600	2	217
						1.0517	4	205

from 7-0