

101



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"ESTUDIO DEL EFECTO DE CONTENIDO DE  
TITANIA EN EL COMPORTAMIENTO DE  
CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN  
NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :  
**INGENIERO QUÍMICO**  
P R E S E N T A :  
**ISRAEL MONTES RODRÍGUEZ**



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F.

2002





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

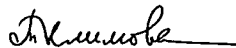
**Jurado Asignado:**

Presidente	Prof. Antonio Reyes Chumacero
Vocal	Prof. Caritino Moreno Padilla
Secretario	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
1er suplente	Prof. Ma. De Los Ángeles Vargas Hernández
2do suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

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:  
Israel Montes Rodriguez



A la **Dra. Tatiana Klimova Berestneva** por su confianza y enseñanzas durante el desarrollo de este trabajo.

A la **Dra. Aída Gutiérrez Alejandro** por su apoyo en la realización de las pruebas de DRS y FT-Raman.

A la **Q. I. María Cecilia Salcedo Luna** por la realización de las pruebas de DRX de polvos y en ángulos bajos.

Al proyecto CONACyT 31215-U por el apoyo económico brindado durante la realización del trabajo experimental.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: ISRAEL MONTES

RODRIGUEZ

FECHA: 13/11/2012

FIRMA: [Firma]

## DEDICATORIAS

A mis padres que me dieron su apoyo total para haber realizado y concluido esta etapa de mi vida. Por sus consejos, amor y preocupación gracias.

A Pamela que fue la persona que siempre estuvo a mi lado, en los momentos buenos y malos, aconsejándome, escuchándome, apoyándome e impulsándome a salir adelante. Porque fue la persona que le dio un rumbo especial a mi vida y me hizo saber la importancia de hacer las cosas con amor. Por su paciencia y amor gracias.

A mi tía Marcela que es mi ejemplo a seguir, ejemplo de triunfo, de coraje y de bondad. Agradezco su apoyo y cariño incondicional que me dio y sigue dando.

A mis abuelos que me hicieron sentir como a su hijo, dándome techo, sustento y consejos. Indudablemente sin su ayuda mi paso por la Universidad hubiera sido mucho más difícil. Gracias doña Jose por todo.

A mis hermanos Omar, Toño y Beto les dedico este trabajo y se los dejo como constancia de esfuerzo, para que no se les olvide que el estudio es el único camino seguro al triunfo.

A mis amigos Lorena, Javier, Víctor, Edgar, Cynthia, Verónica, Víctor Menéndez, Romeo, Yara, Andrés y Luzselene, porque me brindaron su amistad sincera e hicieron agradable mi estancia en la Facultad

A mis compañeros de UNICAT, en especial a Dora, Mere, Karina, Gaby y José Manuel, porque hicieron amena mi estancia en el Laboratorio.

A la señora Lupita Padilla, Ethel, Vanesa y Citlalli, que me hicieron sentir parte de la familia.

## ÍNDICE

<b>I. Introducción</b> .....	1
<b>II. Antecedentes</b> .....	3
II.1 Incorporación de $\text{TiO}_2$ en $\text{SiO}_2$ -MCM-41 .....	4
II.2 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno .....	5
II.3 Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno .....	6
II.4 Catalizadores de Mo .....	7
<b>III. Objetivo</b> .....	9
<b>IV. Desarrollo Experimental</b> .....	11
IV.1 Precursor (Si-MCM-41) .....	11
IV.1.1 Precursor sintetizado .....	11
IV.1.2 Método de síntesis del precursor .....	11
IV.2 Soportes $\text{TiO}_2$ /Si-MCM-41 .....	12
IV.2.1 Caracterización de soportes .....	14
IV.3 Catalizadores .....	14
IV.3.1 Método de preparación de catalizadores .....	14
IV.3.2 Caracterización de catalizadores .....	16
IV.4 Pruebas de la actividad catalítica .....	16
IV.4.1 Preparación de las soluciones de DBT y 4,6-DMDBT .....	16
IV.4.2 Sulfuración del catalizador .....	17
IV.4.3 Reacciones con DBT y 4,6-DMDBT .....	17
IV.4.4 Análisis de muestras .....	18
IV.5 Técnicas de caracterización .....	18
IV.5.1 Fisisorción de $\text{N}_2$ .....	18
IV.5.2 Difracción de Rayos X .....	21
IV.5.3 Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (TPD) .....	27
IV.5.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR) .....	31
IV.5.5 Espectroscopía FT-Raman .....	32
IV.5.6 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) .....	32

<b>V. Resultados</b> .....	35
<b>V.1 Soportes</b> .....	35
V.1.1 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	35
V.1.2 Difracción de rayos X en ángulos bajos .....	39
V.1.3 Difracción de rayos X de polvos .....	40
V.1.4 FT Raman .....	42
V.1.5 Espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa (DRS) .....	43
V.1.6 Migración electroforética .....	46
V.1.7 Desorción de NH <sub>3</sub> a temperatura programada (TPDA) .....	48
<b>V.2 Catalizadores</b> .....	49
V.2.1 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	49
V.2.2 Difracción de rayos X en ángulos bajos .....	51
V.2.3 Difracción de rayos X de polvos .....	53
V.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR) .....	54
V.2.6 Actividad catalítica .....	59
V.2.6.1 Reacción de HDS del DBT .....	59
V.2.6.2 Reacción de HDS del 4,6-DMDBT .....	62
<b>VI. Discusión de Resultados</b> .....	66
<b>VII. Conclusiones</b> .....	73
<b>VIII. Bibliografía</b> .....	74
<b>IX. Apéndice</b> .....	76

# I. INTRODUCCIÓN



Es bien sabido que desde el inicio de la Revolución Industrial hasta nuestros días, la concentración de gases contaminantes en la atmósfera ha ido en aumento, debido a las reacciones de combustibles fósiles que son fundamentales para la generación de energía. Como consecuencia, se han originado fenómenos ambientales adversos a la vida como el efecto invernadero, la lluvia ácida y la formación de ozono al nivel de la biosfera.

Como una respuesta a este grave problema, el contenido permitido de azufre en los combustibles ha ido restringiéndose cada día, debido a la creación de normatividades ecológicas más estrictas en todo el mundo. En muchos países industrializados han bajado el límite del contenido de azufre en el gasóleo a 0.05% en peso a mediados de los años 90's y han de bajar el límite a 0.005% (50 ppm) en un futuro próximo<sup>1</sup>.

Además el crudo promedio utilizado ha cambiado a uno de menor calidad con respecto al contenido de azufre. Por ejemplo, los crudos más dulces de los Estados Unidos (promedio de azufre = 0.87% en peso) han sido en su mayor parte reemplazados por crudos amargos de Sudamérica (promedio de azufre = 2.2% en peso). En Europa la calidad de los crudos ha permanecido bastante constante en los últimos 10 años (promedio de azufre = 1.02% en peso). Sin embargo, puede ser anticipado que la misma tendencia hacia un aumento de los crudos con mayor contenido de azufre ocurrirá debido al decremento de la disponibilidad de los crudos del mar del norte. En México, también se observa la tendencia del incremento de la proporción de crudo Maya (promedio de azufre = 3.6% en peso) en el petróleo a tratar.

Es en este marco donde la tecnología existente para la hidrodesulfuración (HDS) es cada vez menos satisfactoria para la producción de combustibles con contenidos de azufre tan bajos, haciéndose evidente la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de refinamiento. Hay por lo tanto, un interés considerable en investigar los procesos de HDS, particularmente de moléculas menos reactivas que contienen azufre, tales como dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)<sup>2</sup>.

Con el objeto de mejorar el desempeño de catalizadores de hidrodesulfuración, en años recientes se ha intentado establecer relaciones fundamentales entre la estructura de los catalizadores y la actividad en el proceso de hidrodesulfuración, esto se ha logrado a través del uso de moléculas modelo. Para catalizadores no promovidos la actividad se ha relacionado con sitios de borde de MoS<sub>2</sub>, mientras que para catalizadores promovidos con

níquel y cobalto, se sabe que la presencia de átomos del promotor en el borde de estructuras Co-Mo-S ó Ni-Mo-S juegan un papel muy importante.

El diseño y síntesis de catalizadores que contienen óxidos de metales de transición soportados demandan un adecuado control de la dispersión del óxido metálico, estado de oxidación, características de fase y estabilidad durante el tratamiento o utilización<sup>3</sup>. A la fecha se ha encontrado que el soporte también es un componente importante del catalizador sólido, ya que éste puede modificar sustancialmente el comportamiento catalítico (actividad y selectividad).

En los intentos por mejorar los procesos de HDS, el TiO<sub>2</sub> ha atraído la atención debido a la alta actividad intrínseca de catalizadores de Mo soportados sobre este óxido en HDS<sup>4</sup>. Adicionalmente, la titania aumenta la reducción y sulfuración de especies de óxido de Mo<sup>6+</sup> favoreciendo la formación de MoS<sub>2</sub> catalíticamente activo. Sin embargo, los soportes de titania presentan una importante desventaja que es su baja área superficial.

Por otro lado, existen materiales con áreas superficiales muy grandes. Por ejemplo, materiales mesoporosos tipo MCM-41 los cuales tienen:

- Estructura de poro bien definida con aperturas en el intervalo de 15 a 100 Å, que puede ser controlada por la selección cuidadosa de los surfactantes, químicos auxiliares y parámetros de reacción.
- Alta estabilidad térmica.
- Acidez ligera.
- Grandes áreas superficiales y volumen de poro.

Sin embargo, la base química de estos materiales es SiO<sub>2</sub>, el cual al ser utilizado como soporte para catalizadores de Mo, no permite una buena dispersión de especies de Mo y por lo tanto se obtienen catalizadores de baja actividad.

Se han realizado trabajos previos en donde se estudia el comportamiento de los catalizadores de Mo promovidos por Ni, soportados en compuestos mesoporosos MCM-41 modificados con TiO<sub>2</sub>. El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto que tiene el contenido de TiO<sub>2</sub> en el soporte MCM-41, sobre el comportamiento catalítico de catalizadores de Mo promovidos con Ni, en la HDS de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

## **II. ANTECEDENTES**

Los crudos de petróleo poseen azufre en su composición y al ser quemados desprenden grandes cantidades de  $\text{SO}_2$ , que al ser emitidos a la atmósfera provocan problemas de contaminación ambiental. Las legislaciones ambientales más rigurosas con respecto a las emisiones dañinas, han propiciado un aumento del interés en investigaciones básicas y aplicadas sobre los catalizadores de hidrot ratamiento.

Los legisladores europeos introdujeron nuevas especificaciones para las emisiones de combustibles diesel y se espera que Estados Unidos y muchos otros países sigan esta disposición. En 1998, la comunidad Europea acordó especificaciones para la calidad del combustible de transporte diesel para años futuros<sup>5</sup>. De acuerdo a estas especificaciones el contenido máximo permisible de azufre en el diesel es de 350 ppm en el año 2000 y 50 ppm para el año 2005.

En los Estados Unidos, la EPA (Environmental Protection Agency) propone reducir aún más el contenido de azufre en el diesel<sup>6</sup>. En opinión de la EPA se requieren niveles de azufre extremadamente bajos para el buen funcionamiento de los futuros tubos de escape de  $\text{NO}_x$ , particularmente para los que funcionan con sistemas de filtrado. Aunado a esto, en algunos países europeos tales Reino Unido, Alemania y Dinamarca, promueven incentivos fiscales para el uso de diesel de contenido de azufre ultra bajo.

La reducción requerida en los contenidos de azufre tendrá grandes consecuencias para las refinerías, ya que se tendrá que destinar mayores recursos para mejorar los procesos, así como introducir nuevos catalizadores más activos.

Para lograr niveles más bajos de azufre en los productos del petróleo es necesario remover el azufre de los compuestos más difíciles de desulfurar. Diferentes compuestos de azufre presentan una reactividad diferente hacia la desulfuración, dependiendo de la estructura de la molécula. La reactividad depende del ambiente local del átomo de azufre en la molécula y de la forma completa de la molécula. Los compuestos de azufre están presentes en el petróleo principalmente en la forma de tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos<sup>7</sup>. Los compuestos más refractarios a la eliminación de azufre son los dibenzotiofenos de más alto peso molecular, que contienen cadenas laterales en posición cercana al átomo de azufre.

## **II.1 Incorporación de TiO<sub>2</sub> en SiO<sub>2</sub>-MCM-41**

Es bien sabido que el soporte tiene un papel fundamental y determina la estructura y la actividad del catalizador soportado. Para las reacciones de hidrotratamiento, el  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el soporte que es generalmente usado para aplicaciones comerciales. Sin embargo, en la reglamentación se ha notado una mayor rigurosidad en la regulación ambiental, por lo que es necesario crear catalizadores con una actividad significativamente mayor a la de los catalizadores actuales. Varios métodos han sido aplicados para lograr esta meta y la variación de soportes es una alternativa en esta dirección.

El soporte juega un importante papel en la determinación de la naturaleza y en el número de sitios activos, y consecuentemente, en la actividad de los catalizadores. Con una visión para encontrar el mejor material como soporte para los materiales activos, tales como Mo y W, una gran variedad de materiales han sido examinados por sus propiedades como soportes especiales con referencia a la hidrogenación y reacciones relacionadas. Los soportes tales como: ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, carbonos, zeolitas y óxidos mixtos de varias combinaciones, como son; SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>, han sido investigados.

Tales investigaciones han revelado que la TiO<sub>2</sub> (titania) soporta al óxido de molibdeno exhibido alrededor de 4.4 veces por arriba de lo que lo hace el soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además: 1) la titania presenta una morfología favorable al MoS<sub>2</sub>; 2) la titania incrementa la dispersión de la fase activa; 3) la formación de pequeños cristales MoS<sub>2</sub> es favorecida sobre el soporte de titania y 4) la titania incrementa la reducción y sulfuración de la fase soportada<sup>7</sup>.

Por su parte, el precursor SiO<sub>2</sub>-MCM-41 presenta propiedades texturales muy atractivas como son: 1) estructura de poro bien definida con aperturas en el intervalo de 15 - 100 Å; 2) presenta una alta estabilidad térmica, factor muy importante ya que el catalizador se somete a reacciones a altas temperaturas (300°C); 3) tiene acidez ligera y 4) presenta grandes áreas superficiales y volumen de poro.

Las propiedades de Si-MCM-41 pueden ser modificadas por la incorporación de diferentes elementos (Al, Ti, Zr, etc.). La incorporación de Ti vía sintética, durante la síntesis hidrotérmica, permite incorporar al material solamente cantidades pequeñas de TiO<sub>2</sub> (menos de 5% en peso).

Una vía post-sintética de incorporar Ti a la Si-MCM-41 es el método de impregnación incipiente por volumen de poro, usando una solución de etanol e isopropóxido de Ti (IV), lo que resulta en la formación de aglomerados de TiO<sub>2</sub>, una menor dispersión de la titania y a altas cargas de TiO<sub>2</sub> en la formación de cristales de anatasa.

## II.2 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

En general, existen dos trayectorias de reacción posibles para la remoción de azufre del dibenzotiofeno. La primera trayectoria es la prehidrogenación de un anillo aromático seguido de la extracción del átomo de azufre. La segunda trayectoria es la extracción directa (hidrogenólisis) del átomo de azufre de la molécula.

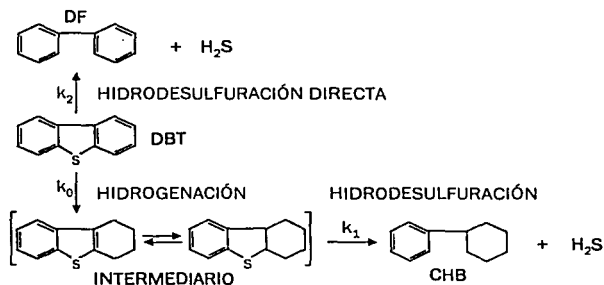


Figura II.1 Mecanismos de reacción del DBT\*

Con respecto a la distribución de productos e intermediarios durante la hidrogenólisis, una reacción de HDS de DBT fue hecha por Houalla y col.<sup>9</sup>. Concluyendo en este 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 mecanismo en el cual el DBT es primeramente hidrogenado y entonces desulfurado, lo que corresponde a la ruta vía hidrogenación (HYD).

Los catalizadores preparados a partir de níquel-molibdeno tienen una alta actividad hidrogenante, por lo que presentan una selectividad relativamente mayor por la desulfuración vía la ruta de hidrogenación. El grado de eliminación de azufre por un catalizador dado por una ruta u otra está determinado por los efectos en la actividad catalítica de la presión parcial de hidrógeno, por la presión parcial del sulfuro de hidrógeno y las propiedades de la alimentación<sup>5</sup>.

En varios estudios se observó que la selectividad en la hidrogenación de dibenzotiofenos asciende con el incremento de la presión parcial de H<sub>2</sub>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. así como Meille y col.<sup>10</sup> recientemente demostraron que las diferencias en las reactividades de varios alquildibenzotiofeno pueden ser únicamente relacionados con la influencia de los anillos aromáticos en la adsorción de dihidrodibenzotiofenos en la fase activa del MoS<sub>2</sub>. Sobre los sitios activos del catalizador éste intermediario puede ser hidrogenado o desulfurado. Estas dos reacciones toman un lugar como según Kasztelan<sup>11</sup>, a través de la adición de H y una reacción de eliminación, respectivamente.

### 11.3 Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno

Se han descubierto diversos mecanismos para la hidrodesulfuración eficiente de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). La primera trayectoria es la hidrogenación selectiva en los anillos aromáticos del 4,6-DMDBT con la eliminación posterior del azufre. La segunda trayectoria es la reacción de HDS después de la migración de los grupos metilo sustituyentes en los anillos del compuesto. La tercera ruta es la desulfuración directa. En los catalizadores que contienen como soportes titania y Si-MCM-41, se llevan a cabo principalmente dos trayectorias: la hidrogenación y la hidrodesulfuración directa.

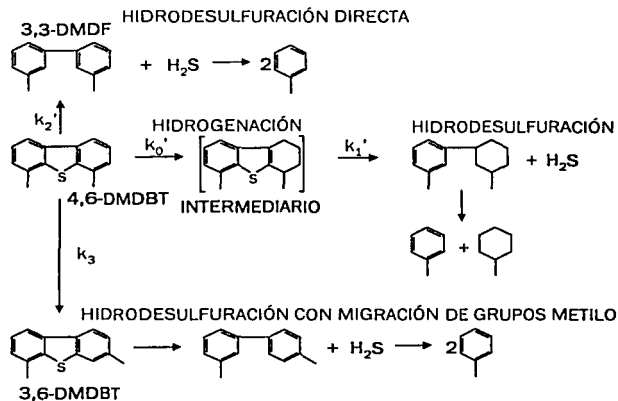


Figura 11.2 Mecanismos de reacción del 4,6-DMDBT\*

La extracción directa del azufre lleva principalmente a la obtención de derivados de difenilos. En cuanto a la ruta vía una pre-hidrogenación se forma tetrahidro-dibenzotiofeno como un intermediario, el cual es desulfurado a derivados de ciclohexilbenceno<sup>12</sup>. Lo que sucede en esta última ruta es que uno de los anillos es hidrogenado, lo que provoca que el anillo cambie su morfología de una forma planar a una forma tridimensional, reduciendo así el impedimento estérico causado por los grupos metilo (figura II.3).

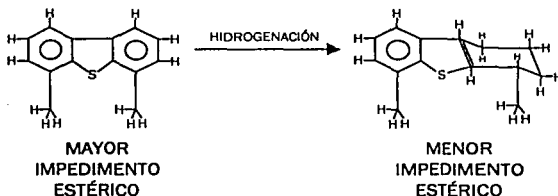


Figura II.3 4,6-DMDBT antes y después de la hidrogenación

Se han presentado datos que muestran que la reacción de HDS ocurre 100 veces más rápido vía hidrogenación que por la ruta de desulfuración directa<sup>13</sup>.

Haciendo una comparación cinética entre las reacciones de HDS del DBT y 4,6-DMDBT, se tienen las siguientes conclusiones:

- La constante de velocidad en el paso de hidrogenación ( $k_0'$ ), es dos veces mayor que en el caso de DBT, confirmando que en la HDS del 4,6-DMDBT el principal mecanismo de reacción es vía la hidrogenación<sup>14</sup>.
- La constante de velocidad de la reacción de desulfuración directa ( $k_2'$ ), es dos ordenes de magnitud más pequeña que en el caso de DBT, señalando que los sustituyentes metilo en las posiciones 4 y 6 disminuyen la reactividad de la molécula.

#### II.4 Catalizadores de Mo

Con el objetivo de ayudar al desarrollo de nuevos catalizadores de hidrodesulfuración, se realizan grandes esfuerzos para establecer relaciones fundamentales entre las características del catalizador y su actividad para la transformación de diferentes moléculas. Para catalizadores de molibdeno no promovidos la



actividad se relaciona con los sitios de borde de sulfuro de Molibdeno, mientras que para catalizadores promovidos de Cobalto y Níquel la presencia de átomos de borde del promotor en las estructuras Co-Mo-S y Ni-Mo-S juegan un papel muy importante. Para muchos sistemas catalíticos se han podido establecer relaciones directas entre la actividad catalítica y el número de los átomos de borde. Este tipo de relaciones ha sido muy útil en el desarrollo de nuevos catalizadores.

Existen tres modelos que describen la interacción del promotor y la fase activa en los catalizadores sulfurados: 1) el modelo de intercalación, en el cual se propone que el Ni o Co es intercalado en los sitios octahédricos, en el borde entre los MoS<sub>2</sub> externos y el soporte<sup>15</sup>; 2) el modelo del contacto sinérgico, en el que se propone que el metal sulfurado del grupo VIII existe como una fase separada (NiS<sub>2</sub>)<sup>16,17</sup>; 3) finalmente está el modelo que propone la existencia de una fase mixta llamada "Ni-Mo-S" que es la especie activa predominante en los catalizadores promovidos; este modelo es similar en algunos aspectos al de intercalación, pero aquí se considera que el Ni está localizado en el mismo plano que los átomos de Mo, posiblemente en posiciones sustitucionales o intersticiales<sup>18,19</sup>.

La morfología dominante de las especies superficiales de MoS<sub>2</sub> soportadas en sílica es en forma de hojuelas de MoS<sub>2</sub> de entre una y seis capas, localizadas verticalmente a la superficie del soporte. Cuando el Mo es soportado sobre cristales de titanía (anatasa), las especies superficiales de MoS<sub>2</sub> consisten en estructuras en forma de balsas asentadas horizontalmente en el soporte<sup>20</sup>.

### **III. OBJETIVO**

El objetivo general planteado para el presente trabajo de investigación es el siguiente:

Evaluar el efecto que presenta el contenido de titanio en el soporte mesoporoso MCM-41 sobre las características de las especies activas (Mo y Ni) y su comportamiento catalítico en la hidrosulfuración del dibenzotiofeno y el 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Como objetivos particulares cabe mencionar:

- Preparar y caracterizar materiales MCM-41 modificados con diferentes cantidades de  $\text{TiO}_2$  vía post-sintética y los catalizadores Ni-Mo correspondientes. Se espera que la incorporación de titanio en el material cambiará sus propiedades texturales, ácidas y electrónicas, lo que puede tener un efecto sobre la interacción del soporte obtenido con las fases metálicas depositadas (Mo y Ni) promoviendo una mejor dispersión de ellas.
- Estudiar el efecto que tiene el contenido de titanio en el soporte sobre la actividad y selectividad del catalizador en hidrosulfuración de dibenzotiofenos.
- Determinar el contenido óptimo de titanio que se debe de incorporar al soporte MCM-41 para poder lograr una buena dispersión de las fases activas y, por lo tanto, una alta actividad catalítica.

Para cumplir con los objetivos planteados se realizaron siguientes actividades:

1. Preparación del precursor MCM-41 de sílice pura.
2. Preparación de soportes mesoporosos tipo MCM-41 modificados con diferentes cantidades de titanio vía post-sintética (Impregnación incipiente).
3. Caracterización de los soportes preparados mediante las siguientes técnicas :
  - Fisisorción de  $\text{N}_2$  (caracterización de textura).
  - Difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos (caracterización estructural).
  - Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, propiedades electrónicas de los soportes).

- TPD de amoniaco (propiedades ácidas de los soportes).
  - Espectroscopía FT-Raman (caracterización estructural).
  - Migración electroforética (caracterización superficial).
4. Preparación de catalizadores Ni-Mo mediante la impregnación sucesiva por volumen de poros.
5. Caracterización de catalizadores Ni-Mo preparados mediante las siguientes técnicas :
- Fisisorción de  $N_2$  (caracterización de textura).
  - Difracción de rayos X de polvos (formación de especies cristalinas de NiO y  $MoO_3$ ) y ángulos bajos.
  - Reducción a temperatura programada (caracterización de las fases metálicas de Ni y Mo).
6. Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores Ni-Mo preparados en la hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT.

## **IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### IV.1 Precursor (Si-MCM-41)

##### IV.1.1 Precursor sintetizado

Se han desarrollado trabajos experimentales en los cuales se ha preparado un precursor con diferentes grados de hidroxilación (cantidad de OH en la superficie del precursor). El tipo de precursor que se utiliza en este trabajo es el llamado Si-MCM-41 calcinado, debido al tratamiento de calcinación que se le da en la última etapa de preparación.

##### IV.1.2 Método de síntesis del precursor

En un vaso de polipropileno se vacían 19.26 g de Ludox AS-40 (Du-Pont, 40% en peso de sílica coloidal en agua) y se agita a una velocidad de 1200 rpm con un agitador magnético. Al recipiente de polipropileno se agregan 18.52 g de solución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Merck 20% en peso en solución acuosa) y 48 g de cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMACl, 25% en peso en solución acuosa, Fluka). Esta mezcla reaccionante se agita a 1000 rpm por un periodo de 5 minutos.

Después de cumplido el periodo de agitación, la mezcla reaccionante se pone en una autoclave en donde se dejará durante 24 horas a una temperatura de 104°C, con una agitación lenta de 150 rpm.

El sólido en suspensión obtenido de la autoclave, se recupera por filtración y se lava con 200 ml de agua y 100 ml de etanol. Se deja secando el filtrado a las condiciones del ambiente durante 1 h.

El sólido seco se vacía en 300 ml de una solución de HCl y alcohol etílico absoluto para su lavado. La mezcla del sólido con la solución se agita vigorosamente durante 1 hora, posteriormente se filtra y se deja secando a las condiciones del ambiente. Este procedimiento de lavado se repite 4 veces.

Después del último lavado, el sólido se deja secando a 100°C durante 24 h, para posteriormente ser calcinado a una temperatura de 600°C durante 22 h a una rapidez de calentamiento de 3°C/min.

De la calcinación se obtiene el precursor Si-MCM-41, compuesto que se utilizará para preparar los soportes. Cabe mencionar que todo el procedimiento se realizó dos veces para lograr obtener 14 g de Si-MCM-41 en total.

#### IV.2 Soportes TiO<sub>2</sub>/Si-MCM-41

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento que tienen los catalizadores de hidrodesulfuración, variando el contenido de titanio en los mismos, por lo que se prepararon 7 diferentes soportes, cada uno con diferente cantidad de titanio.

Todos los soportes fueron preparados por el método de impregnación incipiente, debido a que es posible depositar una cantidad de TiO<sub>2</sub> mayor que la capacidad de monocapa del precursor<sup>21</sup>.

En la Tabla IV.A se muestran las características de los soportes preparados, los porcentajes usados son porcentajes en peso:

Precursor	% TiO <sub>2</sub> usado	Método de preparación	Nombre del soporte
Si-MCM-41	10	Impregnación incipiente	Sop-10
Si-MCM-41	20	Impregnación incipiente	Sop-20
Si-MCM-41	25	Impregnación incipiente	Sop-25
Si-MCM-41	30	Impregnación incipiente	Sop-30
Si-MCM-41	38.45	Impregnación incipiente	Sop-38

TABLA IV.A Características de los soportes.

Los otros dos soportes son:

1. El mismo precursor sin agregar titanio (Sop-00).

2. Un soporte hecho de pura titania sin Si-MCM-41 (Sop-100).

Para realizar la impregnación incipiente de titania, es necesario conocer el volumen de impregnación o volumen de poro del precursor, para ello, se toma una muestra de precursor de masa conocida (0.5 g).

A la muestra de precursor (Sop-00) se le adiciona agua gota a gota hasta que queda completamente mojado, es decir, se agrega la cantidad de líquido que los poros de la muestra pueden retener. De esta forma se obtuvo un volumen de impregnación de 2.8 ml/g.

Se prepararon 5 diferentes soportes modificados con titania con las siguientes cargas en por ciento en peso: 10%, 20%, 25%, 30% y 38.45%; esta última carga es la máxima de titania que se puede impregnar en el precursor.

Para la preparación de cada soporte se tomaron 2 g de Si-MCM-41 y se midió la cantidad de butóxido de titanio  $[\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)]$  necesario, para lograr la concentración de  $\text{TiO}_2$  deseado (ver apéndice 1). En el caso de los soportes que contienen 10%, 20%, 25% y 30% de  $\text{TiO}_2$ , fue necesario mezclar el butóxido de titanio (BT) con alcohol etílico absoluto para lograr el volumen de impregnación requerido.

La solución de BT y etanol es adicionada al precursor y mezclada perfectamente. Se deja secar el precursor a las condiciones ambientales durante 24 h, para finalmente calcinar el precursor a temperatura de  $550^\circ\text{C}$  durante 5 horas, con una velocidad de calentamiento de  $0.8^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Para la preparación del soporte de pura titania, se mezcla en un vaso de precipitados 9 ml de BT con 100 ml de etanol y 20 ml de agua desionizada, la mezcla resultante se agita lentamente durante 24 h. Después de cumplir el tiempo de agitación, la mezcla es filtrada y el sólido recuperado se deja secar a las condiciones ambientales. Finalmente, el sólido seco es calcinado a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$  durante 5 horas, con una rapidez de calentamiento de  $0.8^\circ\text{C}/\text{min}$ . El producto de la calcinación es el soporte de titania.



#### IV.2.1 Caracterización de soportes

Las técnicas de caracterización utilizadas para cada uno de los soportes preparados son las siguientes:

- > Fisisorción de N<sub>2</sub>.
- > Difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos.
- > Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).
- > TPD de amoníaco.
- > Espectroscopía FT-Raman.
- > Migración electroforética.

#### IV.3 Catalizadores

Se prepararon 7 catalizadores de molibdeno y níquel por impregnación incipiente sucesiva. Primero se depositó el molibdeno en los soportes y después el níquel. La carga de metales depositados fue de 12% en peso de MoO<sub>3</sub> y 3% en peso de NiO.

En la Tabla IV.B se muestran las características de los catalizadores preparados, los porcentajes usados son porcentajes en peso:

Precursor	Soporte	%MoO <sub>3</sub>	%NiO	Nombre
Si-MCM-41	Sop-00	12	3	Cat-00
Si-MCM-41	Sop-10	12	3	Cat-10
Si-MCM-41	Sop-20	12	3	Cat-20
Si-MCM-41	Sop-25	12	3	Cat-25
Si-MCM-41	Sop-30	12	3	Cat-30
Si-MCM-41	Sop-38	12	3	Cat-38
Ninguno	Sop-100	12	3	Cat-100

TABLA IV.B Características de los catalizadores.

##### IV.3.1 Método de preparación de catalizadores

Para la preparación de los catalizadores se mide el volumen de impregnación de cada uno de los soportes por la técnica ya descrita anteriormente. El resultado fue el siguiente:

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Soporte	Volumen de impregnación (ml/g)
Sop-00	2.80
Sop-10	2.00
Sop-20	1.72
Sop-25	1.70
Sop-30	1.66
Sop-38	1.66
Sop-100	1.06

TABLA IV.C Capacidad de impregnación de los soportes.

Para 1 g de soporte, se calcula la cantidad de heptamolibdato de amonio (HMA,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) que es necesario para lograr una depositación de 12% (w/w) de  $\text{MoO}_3$  en el catalizador (ver apéndice 2). Se pesa la masa necesaria de HMA y se disuelve en agua desionizada hasta el punto en que se tiene el volumen de impregnación. Cuando el soluto está completamente disuelto, la solución de HMA se agrega al soporte de manera uniforme. El soporte impregnado se deja secar a las condiciones ambientales durante 24 h, para posteriormente calcinar a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas, a una rapidez de calentamiento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Una vez que se ha terminado la calcinación, a los catalizadores con Mo se les mide nuevamente el volumen de impregnación, los resultados son los siguientes:

Soporte con Mo	Volumen de impregnación (ml/g)
Sop-00	2.38
Sop-10	1.70
Sop-20	1.46
Sop-25	1.45
Sop-30	1.41
Sop-38	1.41
Sop-100	0.90

TABLA IV.D Capacidad de impregnación de los catalizadores con Mo.

Para 0.97 g de soporte, se calcula la cantidad de nitrato de níquel (NN,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) que es necesario para lograr una depositación de 3% (w/w) de  $\text{NiO}$  en el catalizador (ver apéndice 2). Se pesa la masa necesaria de NN y se disuelve en agua desionizada hasta el punto en que se tiene el volumen de impregnación. Cuando el soluto está completamente disuelto, la solución de NN se agrega al soporte de manera uniforme. El soporte impregnado se deja secar a las condiciones ambientales durante un día, para posteriormente calcinar a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas, a una rapidez de calentamiento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Al terminar la calcinación, los catalizadores quedan listos para se caracterizados y probados.

#### **IV.3.2 Caracterización de catalizadores**

Las técnicas de caracterización utilizadas para cada uno de los catalizadores preparados son las siguientes:

- Fisisorción de  $N_2$ .
- Difracción de rayos X de polvos.
- Reducción a temperatura programada (TPR).

#### **IV.4 Pruebas de la actividad catalítica**

##### **IV.4.1 Preparación de las soluciones de DBT y 4,6-DMDBT**

Los catalizadores fueron probados en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), para evaluar la actividad catalítica de cada catalizador.

Para preparar la solución de DBT se pone en un vaso de precipitados 500 ml de hexadecano (Aldrich; 99% de pureza; PM = 226.45) y se agrega 5.8995 g de DBT (Fluka, Chemika, 42990; pureza>98%; PM = 184.26 g/mol). La solución se agita con un agitador magnético para disolver completamente el DBT en el hexadecano. Esta solución contiene 0.26% (w/w) de azufre.

Para preparar la solución de 4,6-DMDBT se pone en un vaso de precipitados 190 ml de hexadecano (Aldrich; 99% de pureza; PM = 226.45) y se agrega 1 g de 4,6-DMDBT (Fluka, Chemika, 42990; pureza>96%; PM = 184.26 g/mol). La solución igualmente se agita con un agitador magnético para disolver completamente el soluto en el hexadecano. Esta solución contiene 0.1% (w/w) de azufre.

### IV.4.2 Sulfuración del catalizador

Se ponen a secar 0.2 g de catalizador a 100°C durante 24 h para eliminar las moléculas de agua que pueda haber en el catalizador. Se pesan 0.15 g del catalizador seco y se introducen en un reactor tubular donde se lleva a cabo la sulfuración.

El reactor se conecta al sistema correspondiente y se hace pasar por él un flujo de 20 ml/min de N<sub>2</sub>. En una primera etapa, el reactor se calienta hasta 150°C, temperatura a la cual se hace pasar un flujo de 9 ml/min de H<sub>2</sub>S y el flujo de nitrógeno se cancela. Posteriormente se incrementa la temperatura del reactor hasta 400°C manteniendo el flujo de H<sub>2</sub>S hasta el final de la reacción de sulfuración. La temperatura de 400°C se mantiene durante 4 horas.

Al concretarse las 4 horas de reacción, el reactor es enfriado hasta 100°C, temperatura a la cual se hace pasar nuevamente 20 ml/min de N<sub>2</sub> y se cancela el flujo de H<sub>2</sub>S. El reactor se deja enfriar hasta la temperatura ambiente junto con el flujo de N<sub>2</sub> para evitar la oxidación del catalizador.

### IV.4.3 Reacciones con DBT y 4,6-DMDBT

En un reactor tipo batch se colocan 40 ml de la solución de DBT y el catalizador previamente sulfurado. El reactor se presuriza con H<sub>2</sub> de alta pureza hasta 700 psi a temperatura ambiente, para posteriormente calentar el reactor hasta 300°C. Cuando el reactor llega a la temperatura deseada su presión es de 1100 lb/in<sup>2</sup> y en ese momento se establece que la reacción da comienzo. La reacción de hidrodesulfuración (HDS) se lleva a cabo durante 8 horas, tiempo en el cual se toman 9 muestras de la mezcla reaccionante, una cuando el reactor llega a 300°C (muestra cero) y las ocho restantes cada hora.

Análoga a la reacción de HDS del DBT, en la reacción con 4,6-DMDBT se lleva a cabo en un reactor tipo batch, cuya mezcla reaccionante está compuesta de 40 ml de solución de 4,6-DMDBT y el catalizador previamente sulfurado. Las condiciones de presurizado, calentamiento y muestreo son las mismas que en la reacción de DBT.

### IV.4.4 Análisis de muestras

Para analizar las muestras tomadas de cada una de las reacciones se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC con inyección automática. Las condiciones de operación del equipo cuenta con las siguientes características:

- Temperatura inicial del horno: 90°C
- Temperatura final del horno: 200°C
- Velocidad de calentamiento del horno: 20°C/min
- Temperatura del inyector: 180°C
- Temperatura del detector: 225°C
- Flujo de aire: 400 ml/min
- Flujo de N<sub>2</sub>: 14 ml/min
- Flujo de H<sub>2</sub>: 40 ml/min
- Flujo de He: 1ml/min
- Presión de la columna: 150 kPa

De los resultados que se obtuvieron del cromatógrafo se pudo conocer el porcentaje de conversión tanto del DBT como del 4,6-DMDBT (ver apéndice 3).

### IV.5 Técnicas de caracterización

#### IV.5.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

Para determinar el área específica, el volumen de poro y el diámetro de poro de los catalizadores y soportes, se utilizó el equipo ASAP-2000 Micromeritics, con el cual se determina la cantidad de nitrógeno adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal de N<sub>2</sub> (-195.8°C) y presiones inferiores a una atmósfera.

La técnica utilizada consiste de dos etapas que son; la etapa de pretratamiento que consiste en la desgasificación de la muestra, en la cual se eliminan gas y agua que pueden estar adsorbidos en la muestra por medio de una desgasificación a 270°C y una disminución de la presión de vacío; la segunda etapa consiste en la medición, para lo cual se realiza el proceso de inyección de N<sub>2</sub> a una presión determinada, se espera a que se alcance el equilibrio y se determina la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbida, obteniéndose el primer

punto de la isoterma de adsorción. Se prodigue en forma similar hasta completar la isoterma de adsorción y finalmente se procede a una disminución de presión para determinar la isoterma de desorción.

El análisis de la información se realiza por medio del método de BET (Brunauer, Emmett y Teller<sup>22</sup>). En el método de BET se supone que la adsorción es física de muchas capas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores. Basándose en estas consideraciones se obtiene la ecuación para la isoterma de BET:

$$\frac{P/P_s}{V_a * (1 - P/P_s)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C-1}{V_m * C} * \frac{P}{P_s} \quad (1)$$

En donde:

$V_a$  es el volumen de gas adsorbido a la presión P en condiciones STP;

$V_m$  es el volumen de gas que se necesita para cubrir la superficie con una monocapa completa (a condiciones STP);

$P_s$  es la presión de saturación del adsorbato y

C es una constante que depende de la temperatura ( $C = K_1/K$ ; donde  $K_1$  es la constante de equilibrio de adsorción de la primera capa y K es la constante de equilibrio de licuefacción).

En la ecuación (1) hay tres constantes:  $P_s$  es característica del adsorbato; C y  $V_m$  se calculan a través de los datos experimentales trazando  $(P/P_s)/[V_a(1-P/P_s)]$  ante  $(P/P_s)$ , a la recta resultante se le calcula la pendiente la ordenada al origen dando:

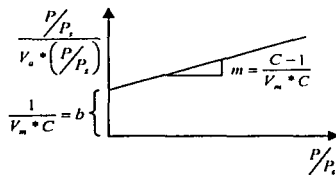


Figura IV.1 Forma lineal de la ecuación de BET

El valor obtenido de  $V_m$  puede ser utilizado para calcular el área específica de un sólido. Si se conoce el área transversal de un molécula adsorbida en la superficie de la muestra, el área específica del adsorbente se puede calcular de acuerdo a la ecuación:

$$A = \frac{\sigma * N_A * V_m}{V} \quad (4)$$

En donde:

A = Área específica en m<sup>2</sup>/g.

$\sigma$  = Área transversal de la molécula de nitrógeno (16.2x10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup> o 16.2 Å<sup>2</sup>).

N<sub>A</sub> = Número de Avogadro 6.023x10<sup>23</sup> moléculas por mol.

V<sub>m</sub> = Volumen de una monocapa completa de N<sub>2</sub> en ml/g.

V = Volumen del gas adsorbido a STP.

Al sustituir los valores conocidos para el nitrógeno en la ecuación (4), quedará como:

$$A = \frac{4.35}{S + 1} \quad (5)$$

El área específica de un adsorbente está formada por el área de las regiones planas que presentan al sólido catalítico, y por el área de las paredes de los poros. El área específica de los poros de un adsorbente es muy importante en muchos casos, ya que ahí es donde se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico. Por lo anterior es necesario conocer si los poros tienen el tamaño adecuado que pueda permitir a los reactantes viajar a su interior. Esta información se obtiene al calcular la distribución del diámetro de poros.

La distribución de diámetro de poros se calcula con la parte de desorción de la isoterma. Los poros se toman como si fueran pequeños cilindros<sup>23</sup>. Si un poro de radio r<sub>c</sub> no está lleno completamente, entonces sus paredes están cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor t, y de aquí el espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre, el cual será:

$$r = r_c - t \quad (6)$$

El radio libre está relacionado con la presión relativa del gas a través de la ecuación de Kelvin:

$$r_c - t = - \frac{2 * r * \omega * \cos \alpha}{R * T * \rho * \ln \left( \frac{P}{P_s} \right)} \quad (7)$$

En donde:

$\tau$  representa la tensión superficial del adsorbato.

$\omega$  es el peso molecular del adsorbato

$\rho$  es la densidad del adsorbato

$\alpha$  es el ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero).

Cuando el adsorbato es nitrógeno la ecuación (7) se reduce a:

$$r_c - t = -\frac{9.53}{\ln\left(\frac{P}{P_s}\right)} \quad (8)$$

Para calcular  $t$  se puede usar la siguiente relación empírica entre el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa:

$$t = 3.54 * \sqrt{\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_s}\right)}} \quad (9)$$

#### IV.5.2 Difracción de Rayos X

Para obtener los difractogramas se utilizó un difractómetro de polvos SIEMENS D 5000, con radiación de Cu  $K_{\alpha}$ , 35 kV, 20 mA y  $\lambda = 1.5406$ , usando rejilla de divergencia de 1 mm, de convergencia de 1 mm y del detector de 0.1 mm con un monocrómador secundario de grafito, el barrido se realizó en un intervalo de  $3^{\circ}$  a  $80^{\circ}$  para difracción de polvos y de  $0^{\circ}$  a  $10^{\circ}$  para ángulos bajos, en una escala de 20.

De acuerdo con la longitud de onda, los Rayos X se encuentran en el intervalo de aproximadamente 0.1 a 100 Å. Al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial de algunas decenas de kV, sobre un trozo de metal, este emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. El espectro de Rayos X emitido por el metal anódico, depende de la naturaleza del metal. La radiación característica se debe a un rearrreglo de los electrones orbitales del elemento de anticátodo; reordenamiento necesario después de la expulsión de uno o más electrones en el proceso de excitación<sup>24</sup>.



## Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X se hace pasar a través de una muestra la distribución de las partículas difractadas no es uniforme en el espacio. Su distribución es discreta: hay regiones donde se concentran, alternadas con regiones de intensidad casi nula<sup>25</sup>. Esta distribución discreta está ordenada con una regularidad que esta relacionada con el orden espacial de los átomos que la originaron.

Las distancias entre los átomos o iones en los sólidos son típicamente de unos pocos cientos de picómetros (equivalente a pocos Angstroms), que son comparables con la longitud de onda producidos por el bombardeo de metales con electrones.

La difracción de rayos X de un sólido cristalino se puede ver al considerar la difracción de los puntos de una familia de planos, como se muestra en la figura IV.2.

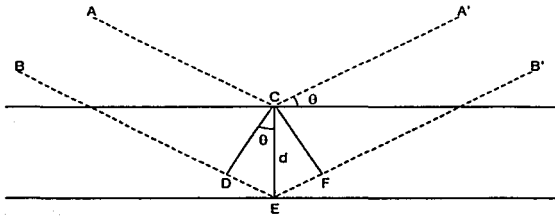


Figura IV.2 Difracción de los rayos X por los átomos en planos paralelos.

Considerando que:

- La dispersión es elástica (la longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión).
- Los planos paralelos son equidistantes.
- La distancia interplanar es  $d$ .

Los rayos X emitidos están en fase en las ondas AB. La onda ACA' esta dispersa o reflejada por un átomo en la primera capa del sólido, mientras que la onda BEB' está reflejada por un átomo en la segunda capa. Si estas dos ondas se encuentran en fase en A'B' la distancia extra cubierta por BEB' debe ser un número entero múltiplo de longitud de onda  $\lambda$ . El triángulo CDE es un triángulo rectángulo, por lo que se puede demostrar que la

distancia DE es  $d \cdot \sin \theta$ , en donde  $d$  es la distancia entre los planos y  $\theta$  es el ángulo entre las ondas que han sido reflejadas y el plano. Debido a que la distancia DEF es el doble de DE, tenemos:

$$DEF = n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (10)$$

Puede demostrarse que la ecuación general para la interferencia constructiva es:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (11)$$

en donde  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Esta relación se conoce como la Ley de Bragg y es el fundamento de la radiocristalografía, que permite determinar el espacio que existe entre los planos cristalinos haciendo medidas de difracción, siempre y cuando se conozcan la longitud de onda de la radiación utilizada.

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:

$$a_0 = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}}$$

La diferencia entre éste parámetro y el diámetro de poro ( $d_p$ ) obtenido por la adsorción de  $N_2$ , da un espesor ( $ep$ ) aproximado de la pared del material mesoporoso ordenado<sup>35</sup>. (Ver figura IV.3).

La aplicación más importante en la actualidad es en el análisis cualitativo pues el difractograma es una especie de huella dactilar, permitiendo la identificación de fases cristalinas así como una caracterización de la cristalinidad, periodicidad y simetría.

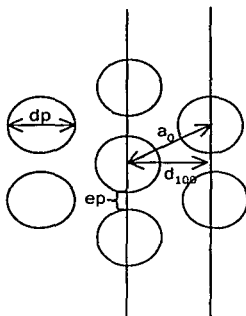


Figura IV.3 Material mesoporoso ordenado

Cuando la muestra por la que se hace pasar un haz de rayos X es policristalina, sus cristales se encuentran orientados al azar y el difractograma no es un conjunto de puntos discretos (monocristal), sino que por cada uno de los puntos en el caso del monocristal se genera un círculo con un radio que corresponde a la distancia en el centro del difractograma y la posición del punto de difracción. Este último caso se conoce como difracción de rayos X de polvos<sup>26</sup>.

#### La Celda Unidad

Los cristales son partículas sólidas con un alto grado de orden interno. Cada cristal se deriva de un bloque de construcción básico que se repite una y otra vez en todas direcciones. Este bloque de construcción se conoce como celda unidad. La estructura molecular se puede determinar si se conoce la posición de los átomos en la celda unidad. La ubicación de los átomos puede definirse en términos de vectores:

$$R = xa + yb + zc \quad (12)$$

en donde:

a, b, c son los vectores de la celda unitaria.

y, x, z son las coordenadas que especifican un punto en la celda unidad.

Actualmente el concepto de celda recíproca (Figura IV.4) es más usado que el de celda real. El concepto de celda recíproca permite la representación de un plano bidimensional por una normal unidimensional, donde la orientación de la normal especifica la orientación del plano y su longitud es proporcional al recíproco de la distancia interplanar. Los planos normales que reemplazan a los planos reflejantes en la descripción de la red cristalina se han adoptado idealmente para representar las direcciones de los rayos difractados y también las magnitudes del espacio interplanar.

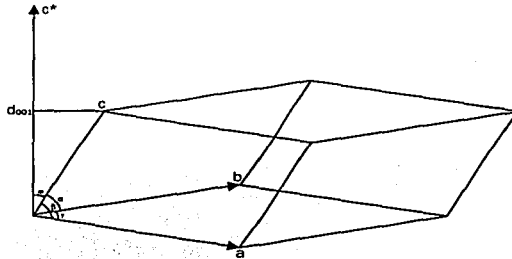


Figura IV.4 Celda recíproca

Siendo  $r$  el vector que une el origen de una celda unitaria con la esquina de la celda

$$r = ua + vb + wc \quad (13)$$

en donde:

$u, v$  y  $w$  son coeficientes enteros.

$a, b$  y  $c$  son vectores que definen las dimensiones de la celda unitaria.

En la celda recíproca el vector correspondiente es:

$$r^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad (14)$$

en donde:

$a^*, b^*$  y  $c^*$  son los ejes recíprocos.

$a^*$  es normal a los ejes  $b$  y  $c$ .

$b^*$  es normal a los ejes  $c$  y  $a$ .

$c^*$  es normal a los ejes  $b$  y  $a$ .

Los enteros  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller, los cuales designan un plano en la celda real o un punto en la celda recíproca, como la longitud  $c^*$  está determinada por  $c^*(c)=1$ , significa que  $c^*(c)(\cos w)=1$  ó  $(c \cos w)$  es el espacio interplanar real  $d_{1001}$ , de lo cual se deduce que  $c^*$  es  $1/d_{1001}$ .

### Índices de Miller

La forma más común de designar planos en una estructura cristalina es mediante los índices de Miller. Para una celda unidad tridimensional se requieren tres índices para designar un plano y se designa convencionalmente como  $h$ ,  $k$  y  $l$ . Los índices de Miller para una familia particular de planos son  $(h, k, l)$  donde  $h$ ,  $k$  y  $l$  son enteros positivos, negativos o cero. En el caso de una estructura tridimensional la obtención de los índices de Miller se puede hacer considerando los dos planos adyacentes de la red que cortan los ejes  $a$ ,  $b$  y  $c$  en el origen y en la distancia más corta a lo largo de las direcciones de la celda. Los índices de Miller de esta familia de planos están dados por los recíprocos de las intercepciones fraccionarias a lo largo de cada dirección de la celda. El recíproco de la intercepción con la celda unitaria en la dirección  $a$  da  $h$ , en la dirección  $b$  da  $k$  y en la dirección  $c$  da  $l$ . Para los planos que son paralelos a una de las direcciones de la celda la intercepción es infinito, y por tanto, el índice de Miller para este eje es  $1/\infty = 0$ . La separación de los planos se conoce como el espaciamento  $d$  y se representa normalmente como  $d_{hkl}$ .

### Identificación de Compuestos

Al resultado de la difracción de rayos X de un material, obtenido por el método de DRX de polvos, se le denomina difractograma. Este diagrama es producido por el arreglo cristalino de la muestra, y por tanto, cada compuesto químico presenta un diagrama distinto y único. Para identificar la fase o fases cristalinas de un compuesto, la lista de distancias interplanares 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 más de 45000 datos de difracción de rayos X sobre diversos materiales clasificados y ordenados.

IV.5.3 Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (TPD)

El modelo teórico más simple que describe la adsorción química de un gas sobre un sólido es la isoterma de adsorción de Langmuir. Si se considera que ocurre una adsorción no disociativa (primer orden), el proceso de adsorción de un gas G en un sólido S puede ser considerado como una reacción química entre una molécula gaseosa o átomo con algún sitio de adsorción S\* presente en la superficie sólida :



El modelo de Langmuir está basado en la hipótesis de que un número de sitios N están presentes en el sólido y que la entalpía de adsorción,  $\Delta H_a$ , es independiente de la fracción de sitios de adsorción ocupados. También se supone que N y  $\Delta H$  son independientes de la temperatura.

Si N es el número de sitios ocupados a un tiempo t, la rapidez de adsorción se da con la igualdad:

$$\frac{dN}{dt} = p \cdot k_{na} \cdot (N^* - N) - k_d \cdot N \quad (16)$$

donde p es la presión del adsorbato sobre el sólido,  $k_{na}$  es la constante de adsorción no asociativa y  $k_d$  es la constante cinética de desorción. La constante k se deriva de la teoría cinética de los gases:

$$k = \sigma \cdot (2 \cdot \pi \cdot M \cdot R \cdot T)^{1/2} \quad (17)$$

donde  $\sigma$  es la superficie ocupada por un sitio de adsorción ( $\text{cm}^2/\text{mol}$ ); M es el peso molecular del adsorbato ( $\text{g}/\text{mol}$ ); R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta (K). Si es la concentración del adsorbato en la fase gaseosa ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), aceptando comportamiento de gas ideal:

$$P = C \cdot R \cdot T \quad (18)$$

La constante  $k_a$  es la fracción de moléculas de adsorbato que reaccionan en un sitio de adsorción cuando chocan con el adsorbente. Si el proceso de adsorción es activado térmicamente,  $k_a$  obedece a una ecuación de Arrhenius:

$$k_a = A_a * \exp\left(-\frac{E_a}{R * T}\right) \quad (19)$$

donde  $A_a$  es el factor entrópico y  $E_a$  la energía de activación del proceso de adsorción. Similarmente, la constante cinética  $k_d$  está relacionada con la temperatura como sigue:

$$k_d = A_d * \exp\left(-\frac{E_d}{R * T}\right) \quad (20)$$

donde  $A_d$  ( $s^{-1}$ ) es el factor de frecuencia y  $E_d$  es la energía de activación del proceso de desorción. Hay que notar que:

$$\Delta H_a = E_a - E_d \quad (21)$$

La ecuación 16 expresa la rapidez global de adsorción-desorción como un balance entre dos procesos competitivos: el proceso de adsorción, el cual se supone proporcional al número de sitios vacantes ( $N^*-N$ ) (adsorción de primer orden), y el proceso de desorción, proporcional al número de moléculas adsorbidas  $N$  (desorción de primer orden). La adsorción de primer orden corresponde generalmente a adsorción no disociativa. El caso de adsorción disociativa, resulta en adsorción de segundo orden.

En el curso de una investigación de TPR, la cantidad medida es la concentración del adsorbato en el gas acarreador. En el caso de un reactor ideal (en el cuál no existen gradientes axiales o laterales),  $C$  se relaciona a la rapidez de adsorción por la siguiente ecuación:

$$C = -\frac{S}{F} * \frac{dN}{dt} \quad (22)$$

donde  $S$  es el área específica ( $cm^2/g$ ) del sólido y  $F$  es el flujo específico del gas acarreador [ $cm^3$  STP/(s\*g)]. Combinando las ecuaciones 16 y 22, se obtienen la siguiente ecuación:

$$C(t) = \frac{S * N * k_d}{F + S * \sigma * \left( \frac{R * T}{2 * \pi * M} \right)^{1/2} * n_s * (N - N)} \quad (23)$$

si el experimento de TPD se conduce bajo una velocidad de calentamiento lineal, la temperatura T esta dada por:

$$T = T_0 + \beta * t \quad (24)$$

donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento (K/s) y  $T_0$  la temperatura inicial de la corrida.

Se acostumbra expresar la fracción ocupada de los sitios de adsorción en términos del cubrimiento superficial  $\theta$ :

$$\theta = \frac{N}{N^*} \quad (25)$$

Combinando las ecuaciones 22 a la 25 y expresando el resultado como una función de la temperatura, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$C(t) = \frac{S * N^* * \theta * A_{ii} * e^{\left( \frac{-E_i}{R * T} \right)}}{F + S * N^* * (1 - \theta) * \sigma * \left( \frac{R * T}{2 * \pi * M} \right)^{1/2} * A_a * e^{\left( \frac{-E_a}{R * T} \right)}} \quad (26)$$

$$\frac{d\theta}{dT} = - \frac{F}{S * \beta * N^*} * C(t) \quad (27)$$

Estas ecuaciones son equivalentes a las desarrolladas por Cvetanovic y Amenomiya<sup>27</sup>. A partir de ellas, estos autores desarrollaron un procedimiento analítico que permite la deducción de los parámetros cinéticos del proceso de desorción, o la entalpia de adsorción, en los siguientes casos límite :

1. Para la ecuación 26, el flujo F es más grande que  $S * N^* * k_a * (1 - \theta)$ , así que prácticamente no ocurre readsorción (control cinético).
2. Para la ecuación 27, F es mucho más pequeño que el denominador, por lo que la muestra está en equilibrio con el gas vecino (control termodinámico).



Hasta este punto, la difusión del adsorbato en los poros del sólido adsorbente ha sido despreciada. Sin embargo, la difusión lenta en los poros puede algunas veces controlar la rapidez de desorción en materiales altamente porosos. Desafortunadamente, un tratamiento matemático general de la difusión en los poros de un sólido es extremadamente difícil. Cvetanovic y Amenomiya<sup>27</sup> han desarrollado una ecuación para curvas de TPD controladas por difusión, en las bases de un modelo simplificado (poros rectos de longitud y radio uniforme). Aparentemente las formas de las curvas de TPD obtenidas bajo control difusional o control cinético puro en el modelo de desorción de primer orden, son prácticamente idénticas.

Cuando la temperatura de desorción se incrementa linealmente, la rapidez de desorción mostrará un máximo con la temperatura y/o el tiempo. En condiciones ideales (es decir, cuando no existe readsorción del gas durante el proceso de desorción y cuando las moléculas son adsorbidas en una superficie homogénea sin interacciones mutuas) la temperatura a la cual aparece el máximo del pico (TM) está relacionada con la energía de activación de desorción ( $E_d$ )<sup>28-30</sup>.

$$2 * \log(TM) - \log \beta = \frac{E_d}{2.303 * R * TM} + \log \left( \frac{E_d * am}{R * K_o} \right) \quad (28)$$

en la cual  $\beta$  es la razón de incremento lineal de temperatura,  $am$  la cantidad adsorbida a saturación y  $K_o$  el factor preexponencial en la expresión de rapidez de desorción. Cuando se varía  $\beta$ ,  $T_m$  cambia y una gráfica de  $2 * \log(TM) - \log(\beta)$  contra  $1/T$  permite la determinación de  $E_d$  si la cinética de desorción es de primer orden. Aunque la heterogeneidad de la superficie, alta área específica y microporosidad presente en los catalizadores reales causan desviaciones de este comportamiento ideal, cada pico de TPD representa un grupo de sitios cuya distribución de energía es continua en un intervalo finito<sup>28</sup>.

En este trabajo se realizó el experimento de TPD utilizando amoniaco como adsorbato. El intervalo de temperaturas estudiado fue de temperatura ambiente a 500°C. Se empleó un equipo ISRI modelo RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica.

#### IV.5.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica usada para la caracterización química de sólidos. La esencia de la técnica es la reducción de un sólido por un gas al mismo tiempo que la temperatura del sistema es cambiada en una dirección predeterminada. La información es obtenida a partir del registro del análisis del flujo gaseoso saliente del reactor.

En los aparatos más comúnmente encontrados, el sólido es reducido por un flujo de hidrógeno, la concentración es monitoreada después del reactor. Un perfil típico de reducción, consiste de una serie de picos, donde cada pico representa un proceso de reducción distinto involucrando un componente químico particular del sólido. La posición de un pico en el perfil es determinada por la naturaleza química de la especie que se reduce. El área del pico refleja el consumo de hidrógeno de cada componente presente en el sólido. Esta técnica es altamente sensible y depende sólo de la reducibilidad del o de los componentes de la muestra.

La reacción entre un óxido metálico (MO) e hidrógeno para formar metal (M) y vapor de agua puede ser representado por la ecuación general:



La reducción a temperatura programada se efectuó en el equipo ISRI RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica. Antes de la reducción a temperatura programada la muestra se pretrató desde temperatura ambiente hasta 500°C en flujo de aire y se mantuvo por dos horas más así, con la finalidad de eliminar todas las impurezas adsorbidas, posteriormente se enfrió con argón hasta temperatura ambiente.

Finalmente se hace pasar una corriente de hidrógeno en argón (flujo de 25 ml/min) con una composición de 70/30 vol/vol; se calienta con una velocidad de 10°C/min hasta 1000°C, al llegar a esta temperatura se mantiene así por una hora. El consumo de hidrógeno se evaluó cuantitativamente por integración de la señal correspondiente a la termorreducción.

#### **IV.5.5 Espectroscopía FT-Raman**

Cuando la radiación electromagnética  $h\nu$  irradia a una molécula, la energía puede ser transmitida, absorbida o dispersa. En 1928 se describió un tipo de dispersión conocida como efecto Raman. En un espectrómetro de Raman, la muestra se irradia con una fuente intensa de radiación monocromática, usualmente en la parte visible del espectro. Generalmente, la frecuencia de la radiación es más alta que las frecuencias vibracionales, pero menor a las frecuencias electrónicas. La radiación dispersada por la muestra es analizada en el espectrómetro.

El efecto Raman puede ser visto como un choque inelástico entre el fotón incidente y la molécula, dando como resultado de este choque un cambio en la energía vibracional o rotacional por una cantidad  $\Delta E_m$ .

El láser ha demostrado ser la fuente de luz ideal para la espectroscopia Raman. La intensidad del rayo puede enfocarse a volúmenes pequeños de muestra y se encuentra en longitudes de onda disponibles, haciendo que la fluorescencia se minimice. El equipo empleado para la realización de estas pruebas fue un espectrómetro Nicolet Raman 950 FT.

#### **IV.5.6 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)**

La interacción de la luz con partículas catalíticas es y ha sido muy utilizada como la principal herramienta en la caracterización de catalizadores. La Espectroscopia de Reflectancia Difusa cubre las regiones del espectro de infrarrojo cercano (NIR), visible y ultravioleta (UV) y se puede estudiar, en principio, propiedades del seno y de la superficie de los catalizadores. Para poder hacer un análisis cuantitativo se requiere una teoría de la Interacción de la luz con un medio que absorbe, emite y dispersa.

En el intervalo de frecuencia de 5000 a 50,000  $\text{cm}^{-1}$ , la información acerca de las propiedades de los catalizadores se puede obtener de transiciones vibracionales y electrónicas en moléculas adsorbidas, de transiciones electrónicas dentro de orbitales "d" de iones de metales de transición, de transiciones electrónicas entre ligandos e iones de metales de transición y de transiciones electrónicas que involucran defectos y el "band gap" de los catalizadores. El "band gap" es la diferencia en energía entre la banda de

conducción y la banda de valencia y se presenta como una adsorción continua empezando en una frecuencia característica y se extiende a números de onda mayores.

Las dimensiones de las partículas catalíticas son comparables a la longitud de onda. Esto hace imposible distinguir los fenómenos de reflexión, refracción y difracción: la luz es dispersada. En DRS la intensidad de la luz dispersada a una longitud de onda dada de un grosor "infinitamente delgado" de una capa de un catalizador estrechamente empacado se compara con la dispersión de una capa infinitamente delgada de una referencia no adsorbente (blanco). La proporción de la intensidad de la luz dispersada por el catalizador a aquella de la referencia se registra como una función de la longitud de onda. Esto constituye el espectro de reflectancia difusa.

Los espectros experimentales contienen una parte de adsorción y una parte de dispersión. Para partículas estrechamente empacadas el rayo de luz se somete a una múltiple dispersión en un gran número de partículas. Si al mismo tiempo, se dan las relaciones de fase e interferencias entre los rayos de luz dispersada, se hace imposible una solución general cuantitativa al problema de múltiple dispersión. Existen dos aproximaciones; en la aproximación del continuo (por mucho la más popular) no se toman en cuenta las características de las partículas individuales. En la aproximación estadística se caracterizan las partículas individuales. La validez de esta aproximación depende de la exactitud con la cual se puedan caracterizar dichas partículas.

La teoría más popular, la del continuo, es la teoría de Schuster-Kubelka-Munk (SKM). El Flux I de iluminación monocromática difusa y el flux J de la luz difusa dispersada se aproximan a dos fluxes opuestos, perpendiculares a la superficie de una película infinitamente delgada de catalizador. La ecuación SKM es:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 * R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (29)$$

$$R_{\infty} = \frac{\text{Intensidad de la luz reflejada de la muestra}}{\text{Intensidad de la luz reflejada de la referencia}}$$

$R_{\infty}$  se obtiene directamente del espectrómetro. K y S son los coeficientes de adsorción y dispersión de la ecuación SKM, respectivamente, y son característicos del sistema en investigación. El coeficiente real de adsorción,  $\alpha_v$ , y el coeficiente real de dispersión,  $\sigma_v$ , a la frecuencia  $\nu$  están relacionados con K y S como sigue:

$$\alpha_v = \eta K \quad \sigma_v = \chi S \quad (30)$$

combinando las ecuaciones 29 y 30 se obtiene:

$$\frac{\alpha_v}{\sigma_v} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 * R_\infty} = \frac{\eta}{\chi} \quad (31)$$

Las ecuaciones 30 y 31 fueron desarrolladas por Klier<sup>31,32</sup>. Generalmente la proporción  $\eta/\chi$  es constante e igual a 3/8 para valores de K/S entre 0 y 0.3. Para muestras fuertemente adsorbentes ( $K/S > 0.3$  ó  $R_\infty < 0.5$ ) ( $\eta/\chi$ ) decrece. Así a bajas concentraciones de centros adsorbentes la ecuación SKM es una buena representación del espectro de adsorción.

Los espectros de soportes y catalizadores se tomaron en el intervalo de longitud de onda de 200 a 2500 nm, tomando como referencia BaSO<sub>4</sub> para los soportes, y para los catalizadores fue el soporte correspondiente. El análisis se efectuó en un espectrómetro Cary 500 UV-VIS-NIR.

## **V.RESULTADOS**

**V.1 Soportes**

**V.1.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>**

Se realizó la caracterización textural de los soportes, de donde se obtuvo el área del soporte, el volumen de poro y el diámetro de poro de cada uno de los soportes. En la tabla V.A se resumen los resultados para cada catalizador, cabe señalar que el valor correspondiente al diámetro de poro, corresponde al máximo en la curva de distribución de volumen de poro :

Soporte	Área (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>poro</sub> (Å)
Sop-00	721.9	0.679	37.64
Sop-10	644.5	0.588	36.52
Sop-20	627.1	0.547	34.89
Sop-25	615.6	0.513	33.35
Sop-30	584.9	0.506	34.60
Sop-38	477.7	0.436	36.50
Sop-100	21.5	0.066	121.92

TABLA V.A Resultados de las propiedades texturales de los soportes.

En primer lugar se analizan la propiedades texturales de los soportes puros, los cuales son las referencias para analizar los otros cinco soportes. El soporte Sop-00 que es el precursor de Si-MCM-41 tiene una gran área superficial, característica que lo hace atractivo para soportar mayor cantidad de catalizador. El área de este soporte es 34 veces mayor al del soporte Sop-100, que corresponde a pura titania.

Como se mencionó en los antecedentes, la Si-MCM-41 tiene propiedades texturales muy atractivas pero no permite una buena dispersión del Mo, en cambio, la titania es un magnífico dispersante de Mo pero con área superficial baja.

En la tabla V.A se aprecia que el área superficial del soporte disminuye conforme aumenta la carga de titania, esto se debe al aumento de la densidad del material como resultado de la depositación de titania en el interior de los poros de la Si-MCM-41, lo cual concuerda con la también disminución del volumen de poro. En la figura V.1 se esquematiza el fenómeno de impregnación de la titania sobre la superficie de los poros de la Si-MCM-41.

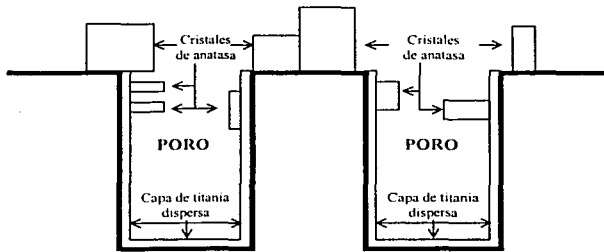


Figura V.1 Esquema de la superficie de Si-MCM-41 impregnada de titanio.

Para el soporte Sop-10 la reducción del volumen de poro con respecto al Sop-00 es de 13%, lo que significa que la titanio se dispersa sobre la Si-MCM-41 formando una monocapa en las paredes de los poros. Para el Sop-20 la reducción del volumen de poro con respecto al Sop-10 es de sólo 7%, lo que hace suponer que comienzan a formarse pequeños cristales de titanio (anatasa), los cuales a su vez, contribuyen a amortiguar el efecto de disminución del área superficial.

El diámetro de poro también sigue una tendencia a disminuir conforme aumenta la carga de titanio, lo cual es razonable, ya que la monocapa de titanio formada reduce el diámetro de poro, tal como se esquematiza en la figura V.1.

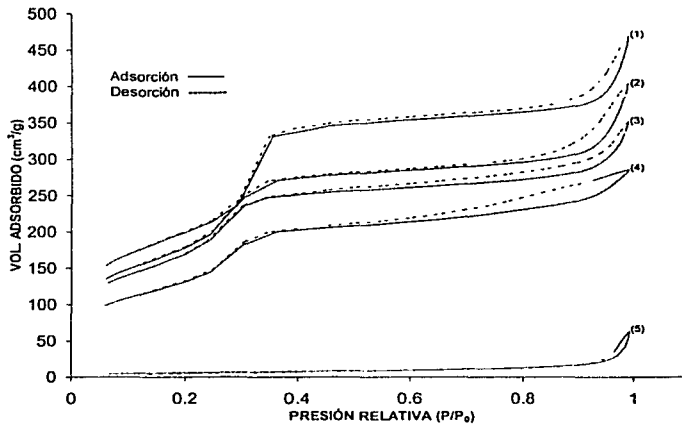


Figura V.2 Isotermas de adsorción/desorción de los soportes : (1) Sop-00; (2) Sop-10; (3) Sop-25; (4) Sop-38 y (5) Sop-100.



En la figura V.2 se muestran las isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  de cinco de los soportes preparados. Los otros dos catalizadores que faltan también presentan las mismas tendencias y características. Su omisión en la gráfica se debe únicamente a que con cinco isothermas es suficientes para mostrar la tendencia que siguen los soportes.

Se aprecia que todos los soportes presentan isothermas del tipo IV de acuerdo a la clasificación que señala IUPAC. Los soportes de Si-MCM-41 no presentan histéresis en el intervalo de presiones relativas  $P/P_0$  entre 0.15 y 0.35 (región que corresponde a la adsorción/desorción en mesoporos), pero si presentan una capilaridad que corresponde a poros muy largos. Estas características en las isothermas representan una estructura ordenada y definida de poros cilíndricos paralelos y con un diámetro uniforme en toda su longitud. La histéresis observada a  $P/P_0$  entre 0.9 y 1.0 se debe a presencia de poros de tamaño irregular entre las partículas de  $SiO_2$ .

Por otro lado, el volumen adsorbido en el intervalo de presiones parciales  $P/P_0$  que va de 0.05 a 0.3 (región que corresponde al llenado de los poros), se disminuye a medida que se incrementa el contenido de  $TiO_2$  en la muestra, lo que indica que la titanía se va depositando dentro de los poros. Sin embargo, la ausencia de histéresis indica que la forma regular de los poros no se ve afectada por la depositación de titanía en las paredes de los mismos.

En la isoterma del Sop-100 se observa una histéresis a  $P/P_0$  entre 0.9 y 1.0, lo que indica que este material no cuenta con una estructura uniforme de poros. El Sop-100 es el resultado de una aglomerado irregular de cristales de anatasa, que no cuentan con una estructura uniforme de poros. Lo que se mide como poros en este soporte son espacios de forma irregular que quedan entre los cristales de anatasa en el momento de aglomerarse.

En la figura V.3 se aprecia el comportamiento del volumen y diámetro de poro para tres diferentes soportes. La distribución de poros para los soportes con Si-MCM-41 es monomodal. La Si-MCM-41 presenta un máximo en un diámetro de poro de 37.64 Å y conforme aumenta la carga de titanía la intensidad del pico disminuye.

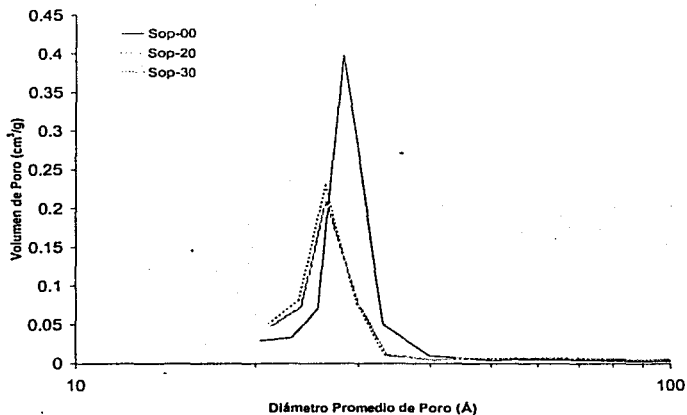


Figura V.3 Distribución de diámetros de poro de soportes.

Se ha mencionada que la titania no presenta una distribución de poros uniforme, y éstos a su vez, son de tamaño y volumen irregular. En la figura V.4 se puede confirmar que efectivamente no hay una forma regular de los poros presentes en la titania (Sop-100), ya que en la gráfica se presentan varios picos a diferentes diámetros de poro.

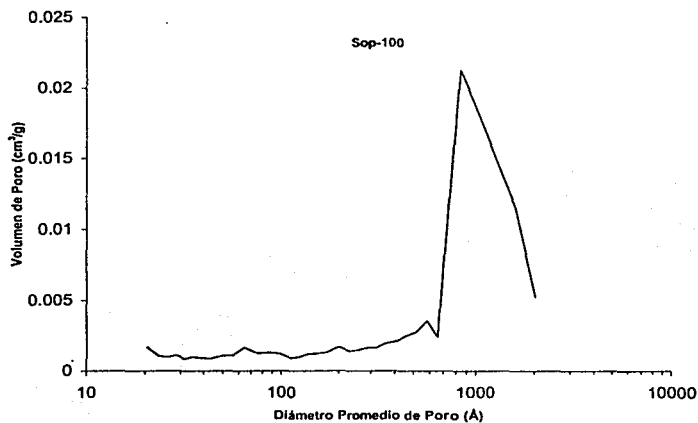


Figura V.4 Distribución del diámetro de poro de Sop-100.

### V.1.2 Difracción de rayos X en ángulos bajos

En la figura V.5 se muestran los difractogramas correspondientes a cada uno de los soportes, en donde se observa, para los primeros soportes, cuatro picos en la región  $2\theta$  de ángulos bajos. Estos picos dan información acerca del arreglo regular de los poros en el precursor Si-MCM-41.

Dado que los materiales Si-MCM-41 no son estructuras cristalinas perfectamente ordenadas, sino solamente tiene un pseudo orden debido a su arreglo hexagonal de canales de poros, no presentan todos los picos de una celda unitaria hexagonal, solo los cuatro picos que corresponden a las reflexiones de los planos  $[h,k,0]$   $(100, 110, 200, 210)^{21}$ .

De los difractogramas es posible deducir que se pierde progresivamente el ordenamiento de los poros de Si-MCM-41, esta conclusión sale de la disminución de la intensidad de los picos de los difractogramas, conforme aumenta la carga de titanía. La pérdida del ordenamiento se da debido al incremento de la carga de titanía que se va depositando en las paredes de los poros, o al taponamiento de los mismos debido a la aparición gradual de cristales de anatasa.

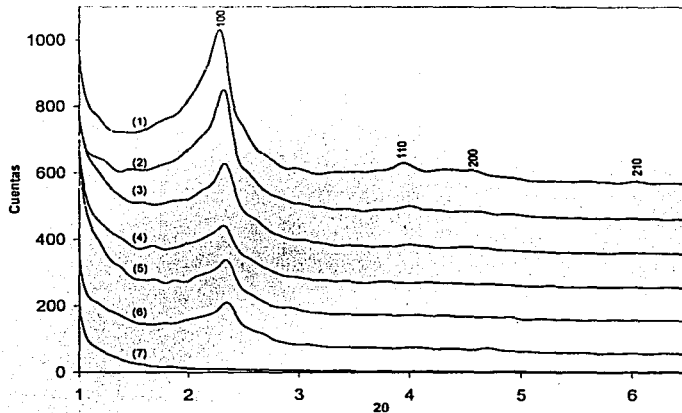


Figura V.5 Difracción de rayos X en ángulos bajos : (1) Sop-00; (2) Sop-10; (3) Sop-20; (4) Sop-25; (5) Sop-30; (6) Sop-38 y (7) Sop-100.

Es posible calcular cuantitativamente el espesor de pared ( $\delta$ ) entre los poros adyacentes de Si-MCM-41 en cada soporte, a partir de los datos de cada difractograma, con el fin de analizar los cambios que sufre el espesor conforme aumenta la carga de titanía, de esta manera se da un seguimiento de la depositación de titanía en las paredes de los poros.

En la tabla V.B se tabulan los resultados del espesor de pared entre los poros para los soportes:

Soportes	Distancia interplanar, $d_{100}$ (Å)	Diámetro de poro BJH máximo, (Å)	Parámetro de red, $a_0$ (Å)	Angulo del pico más alto, $2\theta$ (°)	Espesor de pared, $\delta$ (Å)
Sop-00	38.8	28.4	44.8	2.38	16.4
Sop-10	38.2	26.5	44.1	2.32	17.6
Sop-20	38.0	26.4	43.8	2.32	17.4
Sop-25	38.3	27	44.2	2.31	17.2
Sop-30	37.8	26.5	43.7	2.33	17.2
Sop-38	37.7	26.1	43.5	2.34	17.4

TABLA V.B Parámetros estructurales de los soporte determinados por DRX de ángulos bajos.

De la tabla V.B se observa que el espesor de pared se incrementa conforme se adiciona mayor cantidad de titanía, lo que viene a confirmar que la titanía se deposita en las paredes de los poros. En el soporte Sop-10 se incrementa 1.2 Å el espesor de pared con respecto a la Si-MCM-41 (Sop-00) y a partir de ahí, para los demás soportes, el espesor se mantiene casi constante, lo que nos hace suponer que la titanía se va acumulando afuera de los poros.

Finalmente, con esta técnica es posible reafirmar que la titanía (Sop-100) no tiene un grado de ordenamiento de sus poros, por lo que no es posible calcular un espesor de pared para este material.

### V.1.3 Difracción de rayos X de polvos

Se realizó la caracterización de los siete soportes por difracción de rayos X de polvos, para poder identificar la formación de cristales en la superficie del precursor, debido a la acumulación de titanía (anatasa). Con esta técnica es posible detectar cristales con tamaños mayores a 4 nm.

En la figura V.6 se muestran el condensado de los difractogramas de los soportes, en donde se tiene como referencia el que corresponde a la titania (Sop-100). En este difractograma el pico de difracción más intenso se da cerca de los 25° de la escala 2θ, que corresponde a la difracción originada por el plano con índices de Miller (1,0,1) del sistema tetragonal de TiO<sub>2</sub> (Tarjeta J.C.P.D.S., actualmente sustituido por el International Center of Diffraction Data (ICDD)). Este mismo pico se empieza a distinguir a partir del soporte Sop-20 y se va haciendo más intenso a medida que aumenta la carga de titania.

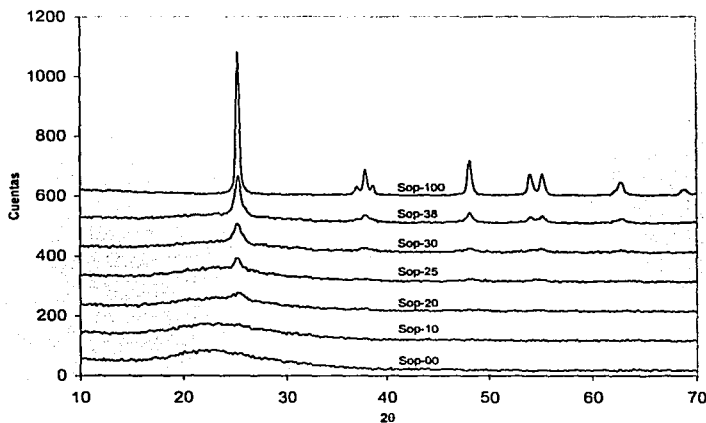


Figura V.6 Difracción de rayos X de polvos para los soportes.

De los difractogramas de DRX de polvos es posible determinar ciertas características de los cristales formados en el soporte, tales como tamaño de cristal, sus índices de Miller, entre otros. En la tabla V.C se reportan datos correspondientes al tamaño promedio del cristal (ver apéndice 4) de los soportes que presentan señales de cristales de anatasa. El cálculo está hecho tomando los datos del pico más intenso.

Soporte	Ancho de pico a media altura (Å)	Angulo del pico más alto, 2θ(°)	Diámetro promedio de cristal (Å)
Sop-20	1.0158	25.326	91
Sop-25	0.6037	25.254	168
Sop-30	0.743	25.308	131
Sop-38	0.6207	25.386	163
Sop-100	0.3783	25.363	315

TABLA V.C Diámetro promedio de cristales de anatasa.

De la tabla anterior se concluye que a partir del soporte Sop-20, la adición de mayor cantidad de titanía se acumula para dar paso a la formación de cristales de anatasa. Además, por la magnitud del tamaño de los cristales se puede pensar que la formación de éstos es afuera de los poros, ya que el diámetro promedio de los poros oscila alrededor de los 37Å, inclusive algunos cristales pudieran estar tapando algunos poros. Sin embargo, puede existir la presencia de algunos cristales más pequeños que si puedan estar dentro de los poros.

En la figura V.7 se muestra la tendencia en general del tamaño de cristal a aumentar conforme aumenta la cantidad de  $\text{TiO}_2$  en el soporte.

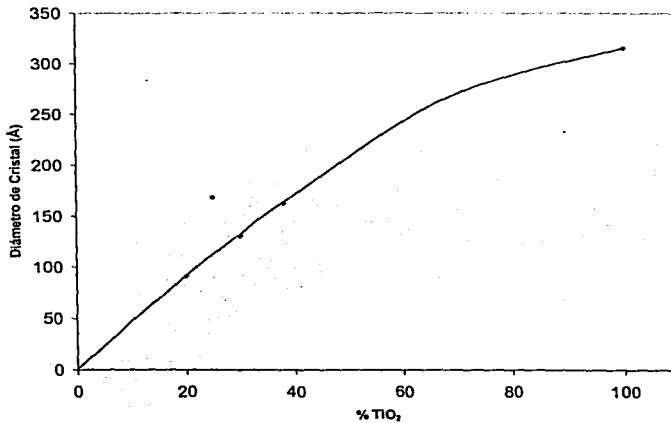


Figura V.7 Tendencia del tamaño de cristal en función de la carga de  $\text{TiO}_2$ .

#### V.1.4 FT Raman

En el presente trabajo se utiliza la espectroscopia Raman como un apoyo a la caracterización estructural de los soportes, con el fin de averiguar la presencia de  $\text{TiO}_2$  cristalina. Lo anterior se logra a través de la vibración de enlaces en la titanía cristalina, de donde se obtienen bandas a bajas frecuencias. Para el sistema cristalino tetragonal del  $\text{TiO}_2$ , se reportan las siguientes bandas: 147, 398, 515 y 640  $\text{cm}^{-1}$ .

Cada uno de los picos que se presentan en los espectros de Raman, corresponden a un tipo específico de movimiento en los enlaces de las moléculas que forman el cristal. En la figura V.8 se muestran los espectros de Raman de los soportes preparados, en los cuales se presentan picos en las frecuencias de 147, 398, 515 y 640  $\text{cm}^{-1}$ , siendo el más intenso el de 147  $\text{cm}^{-1}$ .

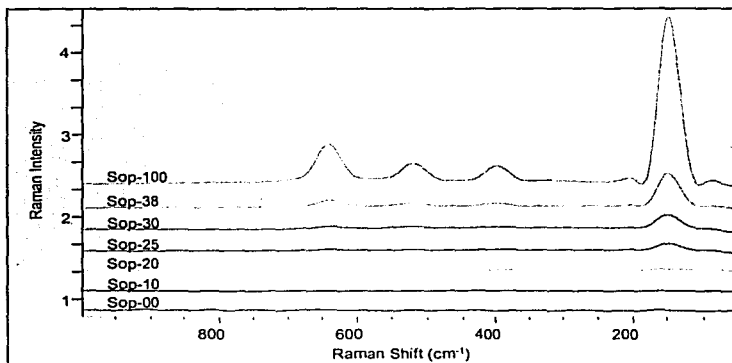


Figura V.8 Espectros de FT Raman de los soportes.

En la figura V.8 se puede ver que no hay señal alguna en los soportes Sop-00 y Sop-10, lo que manifiesta una buena dispersión de la titania en este último soporte. El soporte Sop-20 se observa una tenue señal a 147  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indica que a esa carga de titania comienzan pequeñas aglomeraciones. En los soportes subsecuentes la señal a 147  $\text{cm}^{-1}$  se va haciendo más intensa conforme aumenta la carga de titania, e inclusive van apareciendo otras señales.

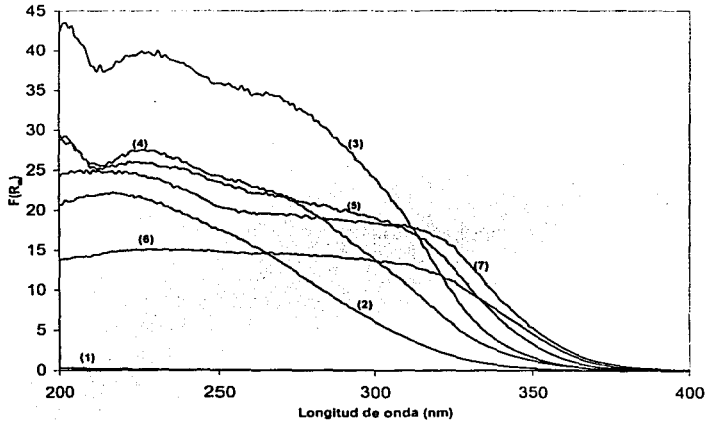
Es claro que la capacidad de Si-MCM-41 de dispersar titania, disminuye considerablemente a cargas mayores de 20% en peso, a partir de la cual comienzan a aparecer cristales de anatasa.

#### V.1.5 Espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa (DRS)

La espectroscopia DRS nos permite identificar la presencia de diversos tipos de  $\text{TiO}_2$  en el soporte. Como se puede apreciar en la figura V.9, a medida que la carga de

titanía aumenta en el precursor, aumenta el número de especies de  $TiO_2$ , que se registran en el espectro como señales a mayores longitudes de onda.

En la figura V.9 se puede observar que a menor contenido de  $TiO_2$ , la banda de adsorción se encuentra a longitudes de onda pequeños (220 nm), lo que indica que el  $TiO_2$  se encuentra aislado en coordinación tetraédrica. A mayor carga de  $TiO_2$  las bandas de adsorción se corren hacia longitudes de onda mayores, indicando que se empiezan a formar oligómeros hasta formar casi cristales, en los cuales la coordinación de Ti es octaédrica.



De la figura V.9 se observa que los espectros de los soportes, con carga igual o mayor a 20% en peso de titanía, presentan dos máximos, lo que indica que en esos soportes hay tanto  $TiO_2$  aislada dispersa, como  $TiO_2$  aglomerado forman cristales.

Un método que nos permite identificar la especie de titanía de menor energía, es por el cálculo de la energía de borde. En la figura V.10 se presenta las energías de borde de cada uno de los soportes. Estas energías fueron calculadas según la función de KubelKa-Munk.



La desventaja de este método es que sólo se puede ver una especie, la de mayor longitud de onda, pero en cambio, este método permite analizar el comportamiento de la titania conforme aumenta la carga en el soporte.

En la figura V.10 se observa que el distanciamiento entre las curvas se hace menor conforme aumenta el contenido de titania ; el distanciamiento entre los soportes Sop-10 y Sop-20 es mayor que entre los soportes Sop-30 y Sop-38. La razón es que la titania se va aglomerando conforme aumenta su carga, moviendo la energía de borde hacia energías menores debido a la formación de nuevas especies, hasta llegar a la energía de borde del soporte Sop-100, que representa la máxima aglomeración de cristales de anatasa.

A partir del soporte Sop-20, en donde ya hay especies cristalinas, el desplazamiento de la energía de borde es menor, debido sólo al crecimiento de las especies cristalinas que tienen desplazamientos de energía de poca magnitud, no así las especies aisladas, que tienen un desplazamiento de energía mucho mayor.

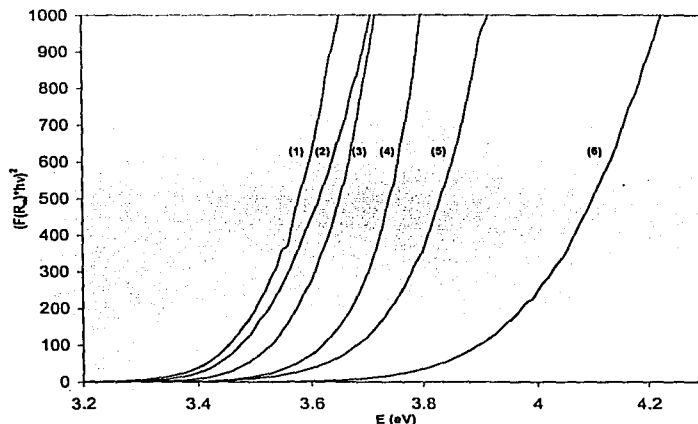


Figura V.10 Energía de borde de soportes : (1) Sop-100; (2) Sop-38; (3) Sop-30; (4) Sop-25; (5) Sop-20; (6) Sop-10.

Con base en la figura V.10 es posible obtener el borde de adsorción o energía de borde, que se determina como el punto de intersección de la energía por una línea recta ajustada en las gráficas de energía de borde. En la tabla V.D se muestran los bordes de adsorción de cada soporte.

Soporte	Energía de borde (eV)
Sop-10	3.67
Sop-20	3.48
Sop-25	3.45
Sop-30	3.37
Sop-38	3.34
Sop-100	3.3

TABLA V.D Energías de borde.

Como se puede apreciar en la tabla, los valores de las energías de borde se acercan al valor que corresponde al soporte Sop-100, lo que demuestra el crecimiento gradual de cristales en los distintos soportes.

#### V.1.6 Migración electroforética

Esta técnica nos permite caracterizar más profundamente la superficie del soporte, midiendo el potencial zeta de 50 mg de soporte ultrasónicamente suspendida en 80 ml en de una solución  $1 \times 10^{-3}$  M de LiCl. Para cada soporte se hacen varias mediciones con un pH distinto en cada una.

Con la medición del potencial zeta es posible encontrar el punto cero de carga (ZPC, por sus siglas en inglés, Zero Point of Charge) para cada soporte, el cual nos permite, por medio de la ecuación de Smoluchowski<sup>33</sup>, conocer el porcentaje de cobertura de titania sobre la superficie del precursor. En la siguiente tabla se muestran los datos de ZPC de los siete soportes:

Soporte	Composición (TiO <sub>2</sub> % w/w)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	ZPC (pH)
Sop-00	0	721.9	2.94
Sop-10	10	644.5	4.17
Sop-20	20	627.1	4.8
Sop-25	25	615.6	5.07
Sop-30	30	584.9	5.16
Sop-38	38	477.7	5.2
Sop-100	100	21.5	6.13

TABLA V.E Valores del punto cero de carga de los soportes.

Con los datos anteriores, se calcula el porcentaje de cobertura de superficie aparente (%ASC, por sus siglas en inglés, Apparent Surface Coverage) de titanía (ver apéndice 5). Los resultados finales se muestran en la tabla V.F.

Soporte	ZPC (pH)	ASC	Area específica de TiO <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Sop-00	2.94	0%	0
Sop-10	4.17	45%	293.1
Sop-20	4.8	65%	407.8
Sop-25	5.07	73%	447.9
Sop-30	5.16	75%	440.2
Sop-38	5.2	76%	364.8
Sop-100	6.13	100%	21.5

TABLA V.F Cobertura de TiO<sub>2</sub> sobre el precursor.

De la tabla V.F se puede ver que el porcentaje de cobertura de titanía sobre el precursor llega a un límite de 76%, lo que significa que si hubiera un soporte con una carga de titanía de 50% en peso, este soporte también tendría una cobertura de titanía de 76%.

En la figura V.11 se muestra gráficamente lo que se acaba de señalar. En los soportes Sop-10 y Sop-20 la cobertura se incrementa considerablemente, pero en los soportes Sop-25, Sop-30 y Sop-38 el incremento de la cobertura se va reduciendo hasta permanecer casi constante.

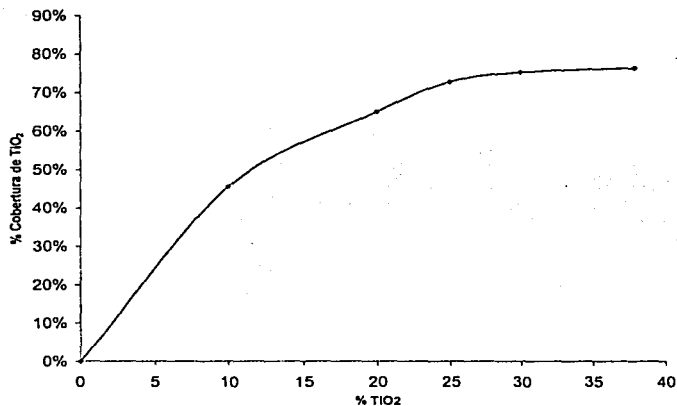


Figura V.11 Tendencia de la cobertura de titanía conforme aumenta su carga.

Otro aspecto muy importante que resalta de la tabla V.F, es el incremento del área superficial de la titania soportada en Si-MCM-41. El área superficial de  $TiO_2$  puro es 21.5  $m^2/g$  (Tabla V.A), en cambio, la titania al ser impregnada en Si-MCM-41 su área superficial aumenta hasta un máximo de 447.9  $m^2/g$  para el soporte Sop-25, con lo cual se tiene una mayor área para soportar y dispersar el Mo. Por lo tanto, se esperaría que el catalizador soportado sobre Sop-25 tenga una mayor actividad catalítica sobre los demás catalizadores.

### V.1.7 Desorción de $NH_3$ a temperatura programada (TPDA)

Se realizó esta caracterización a los siete soportes para analizar la relación que hay entre la acidez y la carga de titania. En esta técnica se adsorbe una base, amoníaco en nuestro caso, y se monitorea la desorción de la base cuando la muestra se somete a un programa de temperatura, en donde se llega a una temperatura máxima a la cual se mantiene hasta que toda la base se desorba.

Existen dos formas de analizar esta caracterización, la primera es midiendo la acidez total, que corresponde a todos los sitios que desorben amoníaco en el intervalo de temperatura ambiente a 500°C. En todo este intervalo se dan dos tipos de desorción: sobre la adsorción física y sobre la adsorción química. Son sitios ácidos débiles (adsorción física) los que desorben amoníaco entre la temperatura ambiente y 200°C. Por consiguiente, los sitios ácidos fuertes (adsorción química) son los que desorben entre 200°C y 500°C. Para este trabajo interesa la parte de desorción de sitios ácidos fuertes, que es fundamental para el estudio de la química de superficie de los soportes.

En la tabla V.G se resumen los resultados de la acidez total y de los sitios ácidos fuertes que se obtuvieron para cada catalizador :

Soporte	Acidez total ( $\mu mol NH_3$ )		Sitios ácidos fuertes ( $\mu mol NH_3$ )	
	por 50 mg	por $m^2$	por 50 mg	Por $m^2$
Sop-00	126.0	2.30	57.0	1.03
Sop-10	329.2	7.52	72.3	1.65
Sop-20	340.5	8.33	101.3	2.48
Sop-25	315.9	8.29	100.2	2.63
Sop-30	344.0	9.20	109.3	2.92
Sop-38	281.1	11.76	78.1	3.27
Sop-100	93.6	33.45	41.6	14.90

TABLA V.G Acidez de los soportes

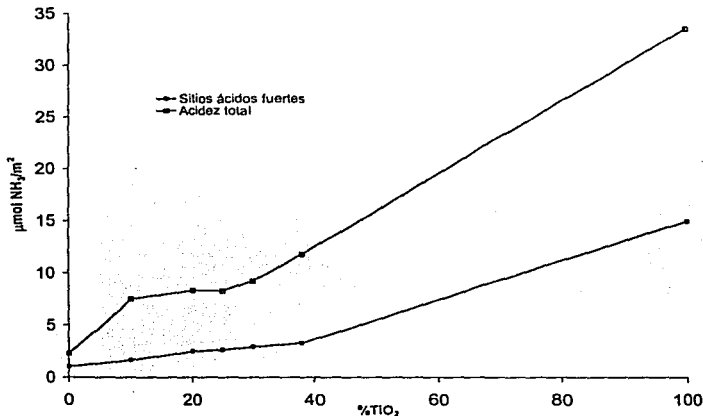


Figura V.12 Densidad de sitios ácidos en soportes

De la tabla se aprecia claramente que tanto la acidez total como los sitios ácidos fuertes, aumentan de magnitud conforme aumenta la carga de titanio. En la figura V.12 se muestra gráficamente la relación que guarda la acidez con respecto a la carga de TiO<sub>2</sub>. Se grafican como referencia los puntos correspondiente a Si-MCM-41 y TiO<sub>2</sub> puros.

## V.2 Catalizadores

### V.2.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

Al igual que con los soportes, los catalizadores fueron caracterizados por esta técnica, ya que la adición de los metales Mo y Ni afectan las condiciones texturales del catalizador. En la figura V.13 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de cinco de los catalizadores preparados, sin olvidar que los otros dos catalizadores tienen características semejantes, tal como se aprecia en la tabla V.H.

Catalizador	Área (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>poro</sub> (Å)
Cat-00	446.7	0.389	34.85
Cat-10	347.8	0.302	34.72
Cat-20	339.3	0.274	32.25
Cat-25	373.0	0.284	30.49
Cat-30	364.7	0.291	31.90
Cat-38	299.6	0.256	34.24
Cat-100	18.6	0.060	128.70

TABLA V.H

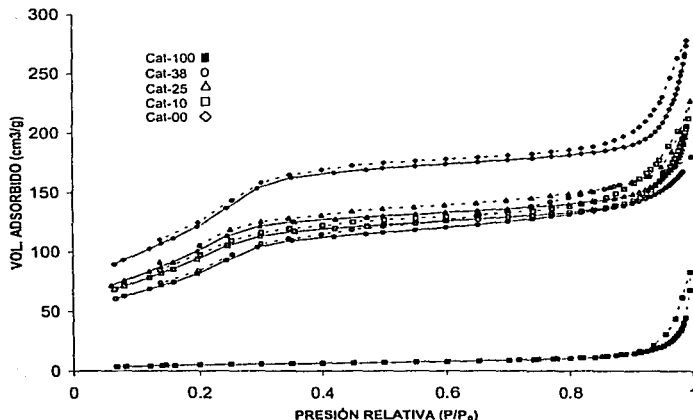


Figura V.13 Isotermas de Adsorción/desorción de catalizadores.

Se aprecia claramente que las isotermas de los catalizadores, siguen el mismo patrón que las isotermas de los soportes, la diferencia radica en que con la adición de Mo y Ni se vuelven a alterar las magnitudes de las propiedades texturales. Es de suponer que si se agregan nuevos compuestos al soporte, las propiedades texturales disminuyan su magnitud, tal como sucede con los catalizadores. En la tabla V.I se hace un análisis de la reducción del área de los catalizadores con respecto a los soportes correspondientes.

Catalizador	Área (m <sup>2</sup> /g)	Soporte	Área (m <sup>2</sup> /g)	Reducción de área %
Cat-00	446.7	Sop-00	721.9	38.1
Cat-10	347.8	Sop-10	644.5	46.0
Cat-20	339.3	Sop-20	627.1	45.9
Cat-25	373.0	Sop-25	615.6	39.4
Cat-30	364.7	Sop-30	584.9	37.6
Cat-38	299.6	Sop-38	477.7	37.3
Cat-100	18.6	Sop-100	21.5	13.5

TABLA V.I Comparación de áreas entre soportes y catalizadores

De la tabla V.I se observa que los catalizadores que reducen su área en mayor proporción son Cat-10 y Cat-20. La razón puede ser que los soportes que conforman a estos catalizadores tienen una menor área superficial de titania (tabla V.F), por lo que hay una mayor aglomeración de cristales de MoO<sub>3</sub>, los cuales pudieran estar tapando una mayor cantidad de poros. Siguiendo con la misma lógica se puede deducir que los catalizadores Sop-25, Sop-30 y Sop-38 debieran tener un menor porcentaje de reducción en su área, debido a que tienen alta área superficial y carga de titania.

De la tabla V.H también se observa la disminución del volumen y diámetro de poro, debido a la depositación de la capa dispersada de MoO<sub>3</sub> sobre la monocapa de titania. El porcentaje de reducción del diámetro de poro es muy parejo para todos los soportes, a excepción del Sop-100. Todos los soportes presentan alrededor del 8% de reducción en su diámetro de poro.

### V.2.2 Difracción de rayos X en ángulos bajos

A continuación se muestran los resultados de esta técnica que se practicó a los catalizadores, en donde se analiza como afecta la impregnación de metales al espesor de pared final.

En la figura V.14 aparecen los difractogramas resultantes de los catalizadores, en donde se puede ver que gradualmente se pierde el ordenamiento de los poros. Esta conclusión sale de ver que el pico que se encuentra a 2.3° en la escala de 2θ, va desapareciendo en los catalizadores que tienen alta carga de titania. En los catalizadores Cat-30 y Cat-38 definitivamente el ordenamiento desaparece, ya que no se alcanza apreciar pico alguno.

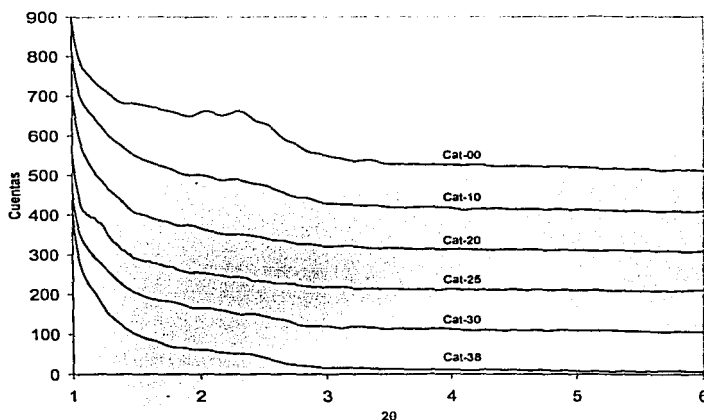


Figura V.14 DRX de ángulos bajos de catalizadores

En la tabla V.J se pueden apreciar los resultados que se obtuvieron al calcular el espesor de pared ( $\delta$ ) entre poros. Para los catalizadores Cat-30 y Cat-38 no hay resultados, ya que el ordenamiento de poros se pierde en estos materiales.

Catalizador	Distancia interplanar, $d_{100}$ (Å)	Diámetro de poro BJH máximo, (Å)	Parámetro de red, $a_0$ (Å)	Ángulo del pico más alto, $2\theta$ (°)	Espesor de pared, $\delta$ (Å)
Cat-00	38.2	27.9	44.1	2.31	16.2
Cat-10	38.26	23	44.2	2.28	21.2
Cat-20	38.06	23	43.9	2.32	20.9
Cat-25	38.2	23.1	44.1	2.31	21.0

Tabla V.J Parámetros estructurales de los catalizadores determinados por DRX de ángulos bajos.

De los resultados observamos que el espesor de pared en los catalizadores Cat-10, Cat-20 y Cat-25 es mayor que el de sus respectivos catalizadores, de lo cual se deduce que en el interior de los poros hay una capa dispersa de  $\text{MoO}_3$  sobre la monocapa de  $\text{TiO}_2$ , que hace que se incremente el espesor de pared.

En el catalizador Cat-00 se aprecia que el espesor de pared permanece casi constante en comparación con el de su soporte, lo que confirma que la Si-MCM-41 es un mal dispersante de Mo, y las moléculas de  $\text{MoO}_3$  se aglomeran formando cristales fuera de los poros.



Soporte del catalizador	Espesor de pared del catalizador, $\delta$ (Å)	Espesor de pared del soporte, $\delta$ (Å)	Diferencia
Sop-00	16.2	16.4	-0.2
Sop-10	21.2	17.6	3.6
Sop-20	20.9	17.4	3.5
Sop-25	21.0	17.2	3.8

TABLA V.K Comparación del espesor de pared.

### V.2.3 Difracción de rayos X de polvos

En los difractogramas de los catalizadores es posible identificar la presencia de cristales de óxidos. Los cristales de óxidos que es posible identificar son  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{NiO}$  para analizar su comportamiento en los diferentes catalizadores. Los difractogramas resultantes se muestran en la figura V.15.

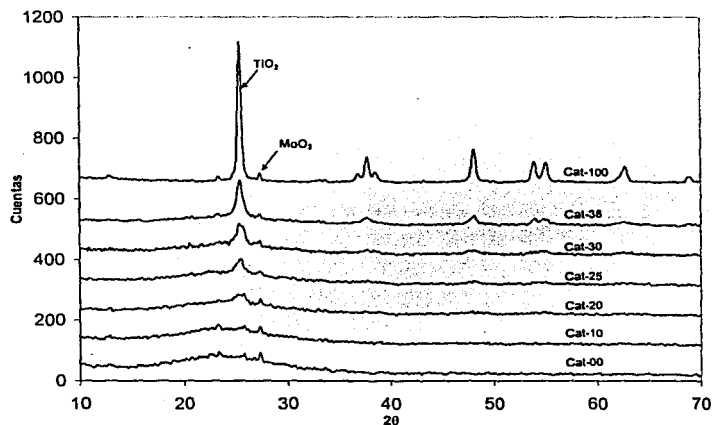


Figura V.15 DRX de polvos para catalizadores

En la figura anterior se señalan los picos más intensos que corresponden a dos fases cristalinas:  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MoO}_3$ . En el apartado V.1.3 ya habían sido identificados los picos correspondientes a los cristales de anatasa, los cuales nuevamente vuelven a salir en los difractogramas de los catalizadores.

Se puede observar que en todos los catalizadores aparece la fase cristalina de  $\text{MoO}_3$ , cuyo pico se encuentra a  $27^\circ$  en la escala de  $2\theta$  y se identifica en la figura V.15. Se observa claramente que la intensidad del pico de la fase cristalina de  $\text{MoO}_3$ , va disminuyendo conforme aumenta la carga de  $\text{TiO}_2$ , del catalizador Cat-00 al Cat-25 y, a partir de este último, nuevamente se incrementa la intensidad del pico conforme aumenta la carga de  $\text{TiO}_2$ , por lo tanto, existe un catalizador en donde la intensidad del pico del cristal de  $\text{MoO}_3$  es mínimo.

No se olvide que la intensidad de los picos es proporcional al tamaño de cristales, entre más intenso es el pico mayor es el tamaño de los cristales presentes en el catalizador, por lo tanto, el catalizador que tienen menor tamaño de cristal de  $\text{MoO}_3$  es el Cat-25. Lo que significa que este catalizador es el que mejor dispersa al Mo.

Cuando los soportes son Si-MCM-41 modificados con  $\text{TiO}_2$ , los átomos de Mo se pueden pegar entres sitios diferentes, en grupos OH sobre Si, en grupos OH sobre Ti disperso y en grupos OH sobre cristales de anatasa. La cantidad de átomos de Mo pegados en cada uno de los tres sitios puede ser distinta en cada catalizador, pero debe tenerse en cuenta que la capacidad de Si-MCM-41 (1 sitio por Si superficial) para dispersar Mo es menor que la capacidad de los Ti aislados (3 sitios por Ti) y aun menor que la de los cristales de anatasa (varios sitios por cristal)\*. Por esta razón, a pesar de que el catalizador Cat-10 tienen la mejor dispersión de titanía, no es en este catalizador donde se tiene la mejor dispersión de  $\text{MoO}_3$ , ya que solamente está cubierto el 45% de la superficie de Si-MCM-41 con titanía, en cambio, en el catalizador Cat-25 que tiene cristales de anatasa en la superficie y una mayor área superficial de cubierta con titanía, es el catalizador que mejor dispersa Mo.

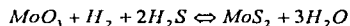
#### **V.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR)**

En este apartado se muestran los resultados de la técnica de TPR, los cuales dan información sobre la reducibilidad de las especies oxidadas de Mo. La temperatura a la que se reducen las especies de Mo dependen de su coordinación, grado de aglomeración e interacción con la superficie del soporte.

Una medida cuantitativa que se puede obtener de los estudios de TPR es el grado de reducción que se define a continuación:

$$\alpha = \frac{\text{moles de Mo reducido}}{\text{moles de Mo inicial}} * 100$$

El criterio en TPR de un buen catalizador puede ser la facilidad de reducción de las especies de Molibdeno, esto es, una  $T_{max}$  de reducción lo más baja posible y mayor proporción de las especies que se reducen a esta temperatura. En este caso, las especies susceptibles de reducirse a las condiciones de sulfuración (400°C) son las especies de molibdeno en coordinación octaédrica, que requieren sulfurarse para poder obtener el sitio activo, sulfuro de molibdeno. La reacción es la siguiente:



La sulfuración se acompaña por un proceso de reducción de  $Mo^{6+}$  en  $MoO_3$  a  $Mo^{4+}$  en  $MoS_2$ . Por lo tanto, una mayor proporción de molibdeno octaédrico asociado a un alto grado de reducción es un indicio de un buen catalizador.

En la figura V.16 se muestran los termogramas de tres de los catalizadores, en los cuales se observa que los tres presentan un pico máximo con hombro y pico de menor tamaño. El pico más alto corresponde a una primera reducción de  $Mo^{6+}$  a  $Mo^{4+}$  de molibdeno octaédrico, el segundo pico corresponde a la segunda etapa de reducción de  $Mo^{4+}$  a  $Mo^0$  de la misma especie de molibdeno. El hombro que se observa cerca del pico más alto pudiera corresponder a la reducción del óxido mixto  $NiMoO_4$  o especies de Ni.

Para los tres catalizadores de la figura V.16 se tienen los siguientes resultados:

- Para el catalizador Cat-10, la primera reducción tiene un máximo a 420°C, el hombro tiene un máximo a 482°C y la segunda reducción ocurre a un máximo de 646°C.
- Para el catalizador Cat-20, la primera reducción tiene un máximo a 398°C, el hombro tiene un máximo a 478°C y la segunda reducción ocurre a un máximo de 630°C.
- Para el catalizador Cat-25, la primera reducción tiene un máximo a 386°C, el hombro tiene un máximo a 475°C y la segunda reducción ocurre a un máximo de 618°C.

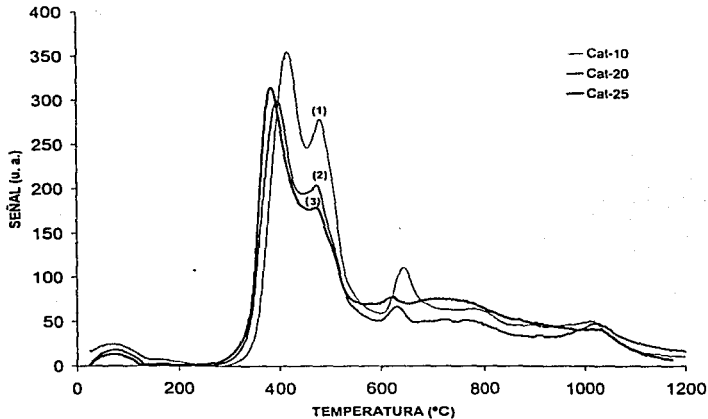


Figura V.16 Termogramas de reducción de los catalizadores : (1) Cat-10; (2) Cat-20 y (3) Cat-25

Como se puede notar, la temperatura a la que se reduce el Mo disminuye conforme aumenta la carga de titanio. El área bajo la curva corresponde al consumo de  $H_2$  durante la reducción.

En la figura V.17 se observan los termogramas de otros tres catalizadores, cuyas características son las siguientes:

- Y Para el catalizador Cat-25, la primera reducción tiene un máximo a  $386^{\circ}C$ , el hombro tiene un máximo a  $475^{\circ}C$  y la segunda reducción ocurre a un máximo de  $618^{\circ}C$ .
- Y Para el catalizador Cat-30, la primera reducción tiene un máximo a  $392^{\circ}C$ , el hombro tiene un máximo a  $463^{\circ}C$  y la segunda reducción ocurre a un máximo de  $646^{\circ}C$ .
- Y Para el catalizador Cat-38, la primera reducción tiene un máximo a  $395^{\circ}C$ , el hombro tiene un máximo a  $463^{\circ}C$  y la segunda reducción ocurre a un máximo de  $643^{\circ}C$ .

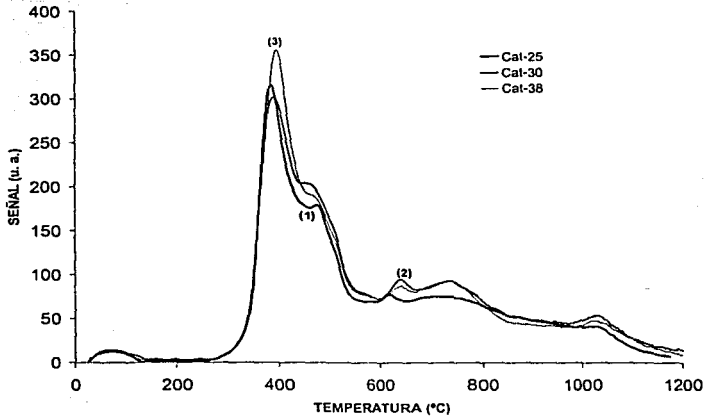


Figura V.17 Termogramas de reducción de los catalizadores : (1) Cat-25; (2) Cat-30 y (3) Cat-38

Finalmente, en la figura V.18 se compara el termograma del catalizador Cat-25 con los catalizadores Cat-00 y Cat-100. Los resultados fueron los siguientes:

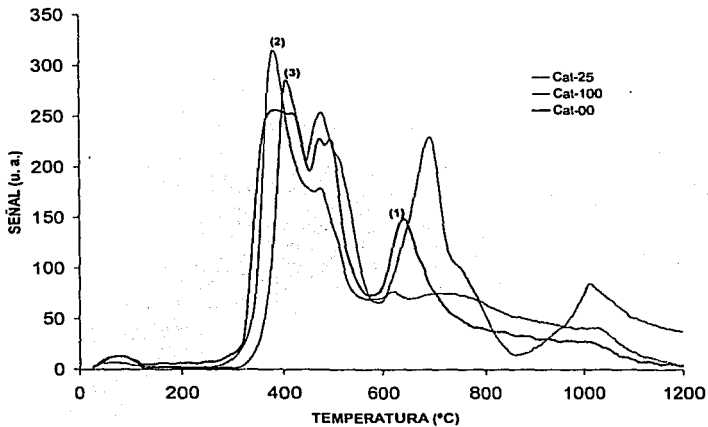


Figura V.18 Termogramas de reducción de los catalizadores : (1) Cat-00; (2) Cat-25 y (3) Cat-100

- Para el catalizador Cat-00, la primera reducción tiene dos picos a 389°C y 420°C, el hombro también tiene dos máximos a 469°C y 494°C. La segunda reducción ocurre a un máximo de 646°C.
- Para el catalizador Cat-25, la primera reducción tiene un máximo a 386°C, el hombro tiene un máximo a 475°C y la segunda reducción ocurre a un máximo de 618°C.
- Para el catalizador Cat-100, la primera reducción tiene un máximo a 410°C, el hombro tiene un máximo a 476°C y la segunda reducción ocurre a un máximo de 695°C.

En el catalizador Cat-00 se menciona que en la primera reducción hay dos picos juntos, uno a 389°C y otro a 420°C. La razón es que el primer pico corresponde a Mo disperso en la sílica (389°C), el segundo pico corresponde a Mo aglomerado (cristales).

En los catalizadores Cat-00, Cat-10, Cat-20 y Cat-25 se observa que conforme aumenta la carga de titanía, la  $T_{max}$  de la primera reducción se disminuye hasta una temperatura de 386°C. Para los catalizadores Cat-30, Cat-38 y Cat-100, la temperatura de la primera reducción vuelve aumentar a medida que aumenta la carga de titanía. Es claro que el catalizador Cat-25 tiene un mejor grado de reducibilidad, ya que reduce el Mo por debajo de los 400°C (temperatura de sulfuración) y a la menor temperatura, por lo que tiene la capacidad de reducir mayor número de partículas de Mo.

Los catalizadores Cat-10, Cat-20, Cat-25, Cat-30 y Cat-38 tienen una  $T_{max}$  sobre la primera reducción por debajo de los 400°C, por lo tanto, también tienen la capacidad de reducir una gran cantidad de moléculas durante la sulfuración.

Catalizador	$T_{max}$ de la primera reducción, (°C)	T de la segunda reducción, (°C)
Cat-00	389 y 420	646
Cat-10	420	646
Cat-20	398	630
Cat-25	386	618
Cat-30	392	646
Cat-38	395	643
Cat-100	410	695

TABLA V.I. Resultados de temperatura de reducción para los catalizadores.

**V.2.6 Actividad catalítica**

**V.2.6.1 Reacción de HDS del DBT**

El análisis de la actividad catalítica es sin duda, la prueba más importante a la que se someten los catalizadores, ya que su razón de ser es la de aumentar el rendimiento de una reacción en el menor tiempo posible.

Como se mencionó en los antecedentes, los siete catalizadores fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración del DBT, en la cual se monitoreo el porcentaje de conversión del compuesto azufrado. En la tabla V.M se muestran los resultados que tuvo cada catalizador durante el tiempo de reacción. El cálculo del porcentaje de conversión se puede ver en el apéndice 3.

Catalizador	TIEMPO(H)			
	2	4	6	8
Cat-00	11.26	22.47	35.76	46.39
Cat-10	21.40	43.09	60.64	73.92
Cat-20	19.59	49.57	64.93	78.52
Cat-25	24.82	50.52	70.18	83.91
Cat-30	21.35	45.21	65.00	79.07
Cat-38	21.72	43.61	61.89	75.84
Cat-100	9.07	21.12	32.11	41.78

TABLA V.M Conversión de DBT a diferentes tiempos de reacción.

La figura V.19 muestra una gráfica de la actividad catalítica de cada catalizador, la cual representa gráficamente a la tabla V.M.

En la figura V.19 se observa claramente que los catalizadores soportados en titania y Si-MCM-41 puros, tienen la menor actividad catalítica. En el caso del catalizador Cat-100 la baja actividad (41.8% a 8 horas) se debe a la aglomeración de especies de Mo, por la baja área superficial que tiene el soporte. En el catalizador Cat-00 la actividad es ligeramente mayor (46.4% a 8 horas), debido a que tiene una cierta cantidad de especies de Mo disperso sobre su superficie, sin llegar a compararse con la dispersión que hay en los catalizadores SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>, donde se aprecia que las actividades son mucho mayores. Además el catalizador de Si-MCM-41 presenta una T<sub>max</sub> de reducción menor que el catalizador de titanio.

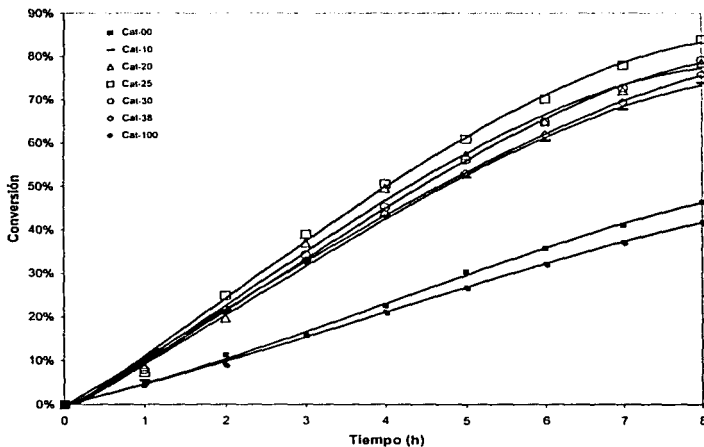


Figura V.19 Conversión de DBT vs. el tiempo de reacción

El catalizador que tuvo el mejor rendimiento en esta reacción de hidrodesulfuración es el Cat-25. En la tabla V.M se muestra que en todos los tiempo el catalizador Cat-25 tuvo la más alta actividad catalítica, lo cual es razonable, ya que es el catalizador que mejor dispersa el Mo (Sección V.2.3).

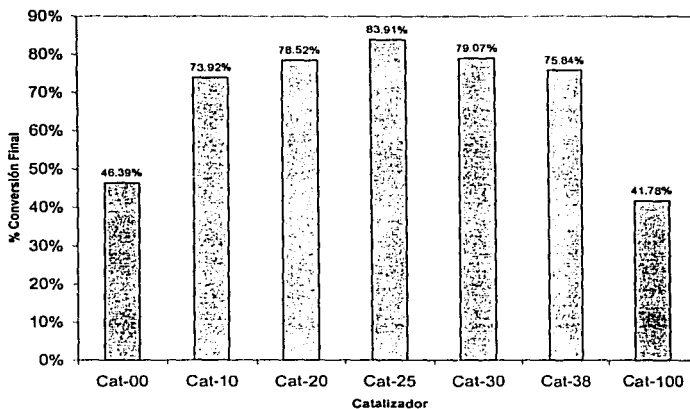


Figura V.20 Comparación de la actividad de los catalizadores a 8 horas de reacción.



Los catalizadores que tienen mayor grado de dispersión de Mo, también son los catalizadores con mayor actividad catalítica. Con estas pruebas se realiza la importancia de tener soportes que dispersen mejor el Mo.

Otro aspecto importante es analizar la concentración de los productos que se encuentran presentes en la mezcla de reacción a diferentes tiempos, para determinar el mecanismo de reacción que se está llevando a cabo. Entre los productos en mayor cantidad están el ciclohexilbenceno (CHB) y el difenilo (DF), que son productos finales de reacción. Como ya se había mencionado, ambos productos se obtienen por diferentes mecanismos de reacción: el ciclohexilbenceno se obtiene por la ruta de hidrogenación-hidrodesulfuración, en cambio, el difenilo se obtiene por la ruta de hidrodesulfuración directa.

Catalizador	CHB/DF
Cat-00	1.68
Cat-10	1.56
Cat-20	1.57
Cat-25	1.43
Cat-30	1.74
Cat-38	1.53
Cat-100	0.84

TABLA V.N Relación de productos  
a una conversión de 40% de DBT

En la figura V.21 se muestra la relación que guardan las concentraciones de los productos durante el desarrollo de las reacciones.

De la gráfica se deduce que la concentración de DF es mayor que la de CHB, lo que hace suponer que los catalizadores tienen una mayor afinidad por la ruta de hidrodesulfuración directa. Sin embargo, conforme avanza el tiempo la relación CHB/DF aumenta gradualmente en todos los catalizadores. También se observa que en los catalizadores que contienen Si-MCM-41 con TiO<sub>2</sub> la relación CHB/DF es mayor que en los catalizadores Cat-00 y Cat-100, debido a que estos últimos tienen nula dispersión y cristales de gran tamaño de Mo.

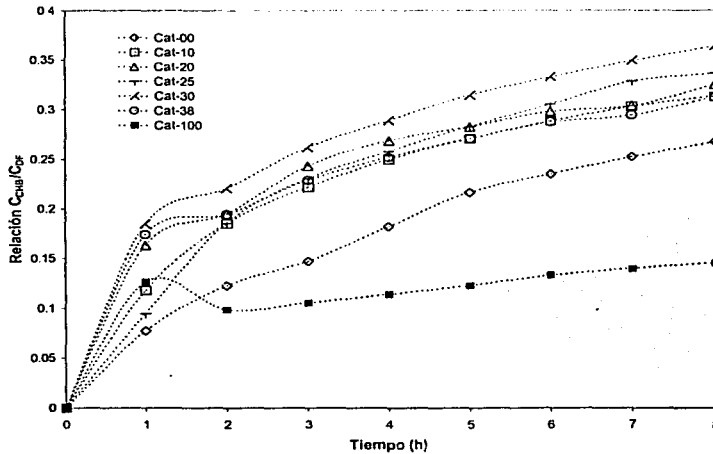


Figura V.21 Relación de concentraciones del CHB y DF vs. el tiempo

En la tabla V.N se muestra que la relación de las fracciones masa de los productos, a una conversión constante de 40% de DBT, es menor para el catalizador Cat-25 (de los catalizadores  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ ), debido a que es el catalizador que tiene la mejor dispersión de Mo, lo cual favorece la ruta de hidrodesulfuración directa. En cambio, el catalizador Cat-30 tiene la mayor relación, lo que significa que la ruta de hidrogenación-hidrodesulfuración se favorece en este catalizador.

#### V.2.6.2 Reacción de HDS del 4,6-DMDBT

Los catalizadores también fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno, para comparar la actividad catalítica de los catalizadores entre la HDS de DBT y 4,6-DMDBT. Los resultados en esta ocasión fueron los siguientes:

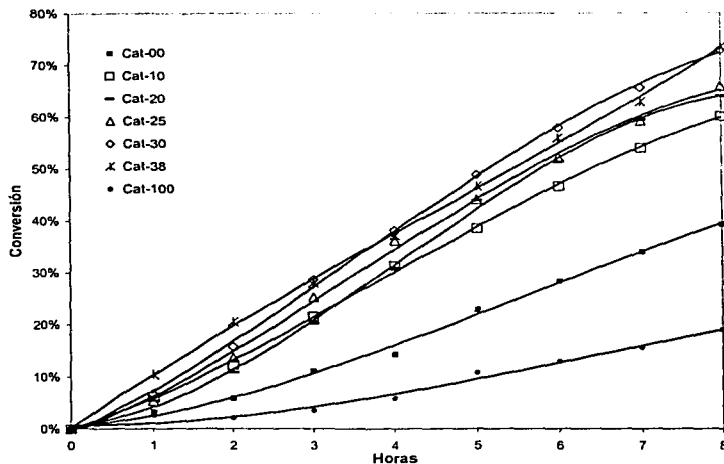


Figura V.22 Conversión de 4,6-DMDBT vs. el tiempo de reacción

Catalizador	TIEMPO (h)			
	2	4	6	8
Cat-00	5.87	14.30	28.31	39.25
Cat-10	12.16	31.29	46.56	59.98
Cat-20	10.84	30.95	51.26	63.94
Cat-25	13.56	36.15	52.09	65.81
Cat-30	15.69	38.13	57.78	72.73
Cat-38	20.43	37.11	55.78	73.38
Cat-100	2.04	5.84	12.87	18.91

TABLA V.M Conversión de 4,6-DMDBT a diferentes tiempos de reacción.

La figura muestra que los catalizadores Cat-00 y Cat-100 tienen baja actividad catalítica, comparados con el resto de los catalizadores. En general, la actividad catalítica de los catalizadores es menor en esta reacción que en la de DBT, porque los grupos metilo que tiene el compuesto son un impedimento estérico en la adsorción de los dihidrointermediarios. Otras causas propuestas son : a) el impedimento estérico de los grupos metilo en la división del enlace C-S; b) el hecho de que sólo un átomo de H está disponible para la división del enlace C-S. También se han hecho propuestas concernientes a los centros catalíticos involucrados, en el paso de hidrogenación<sup>34</sup>. Lo que es claro es que los grupos metilo son responsables directos de la baja actividad catalítica del 4,6-DMDBT.

Tanto en la figura V.22 como en la tabla V.M, se observa que los catalizadores que tuvieron mejores resultado fueron Cat-30 y Cat-38, cuyas conversiones son muy parejas a lo largo de la reacción, a diferencia de la reacción de DBT, donde el catalizador Cat-25 fue mejor durante toda la reacción.

Estos resultados hacen suponer una relación entre la actividad catalítica y el contenido de titanio. Como ya se había mencionado, la HDS del 4,6-DMDBT se lleva a cabo por tres rutas : 1) hidrodesulfuración directa (DDS), 2) Hidrogenación-hidrodesulfuración (HYD) e 3) hidrogenación con migración de grupos metilo. En la reacción de DBT, la ruta de DDS contribuye con aproximadamente 80% de la HDS, en el caso de 4,6-DMDBT la ruta de DDS contribuye con aproximadamente el 20% de la HDS, ésto es debido, como ya se dijo, al impedimento estérico.

Por esta razón, la ruta de HYD se vuelve muy importante para está reacción, ya que la hidrogenación de la molécula se lleva a cabo tanto en el Mo disperso como en los cristales de Mo. Recientemente, se ha propuesto que la HYD de uno de los anillos aromáticos se lleva a cabo, principalmente sobre los sitios activos en los bordes y esquinas de los cristales de  $\text{MoO}_3$ . Esta puede ser la razón por la que los catalizadores Cat-30 y Cat-38 tienen los mejores rendimiento, los cuales tienen en su morfología mayor cantidad de cristales de  $\text{MoO}_3$  que el Cat-25.

Los productos de reacción obtenidos en cada una de las reacciones son los siguientes:

- 2 isómeros de dimetilfenilciclohexano (DMFCH), como el producto más abundante.
- Tetrahidro 4,6-dimetildibenzotiofeno, como un intermediario.
- 3,3-dimetildifenilo (DMDF) como el segundo producto en abundancia.
- 3,3-dimetildiciclohexano como el producto menos abundante.

En la tabla V.O se muestran los resultados del cociente de las fracciones masa de dimetilfenilciclohexano (DMFCH, 2 isómeros) y el dimetilfenilo (DMDF), productos de la ruta de hidrogenación e hidrodesulfuración directa, respectivamente. Los valores del cociente corresponden a una conversión de 10% de 4,6-DMDBT.

Catalizador	DMFCH/D MDF
Cat-00	1.28
Cat-10	0.75
Cat-20	1.56
Cat-25	2.04
Cat-30	2.45
Cat-38	3.01
Cat-100	3.22

TABLA V.O Resultados de la relación de los productos de reacción a una conversión de 10% de 4,6-DMDBT.

Se observa que a partir del catalizador Cat-10, el cociente de las fracciones masa aumenta a menudo que aumenta la carga de  $TiO_2$ , es decir, la ruta de hidrogenación se favorece a altas cargas de titania, debido a la presencia de cristales de  $MoO_3$ .

De acuerdo a estos resultados, se confirma que el principal mecanismo de reacción para 4,6-DMDBT es por vía HYD.

## **VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Se ha mencionado que el precursor Si-MCM-41 tiene excelentes propiedades texturales, comenzando con una gran área superficial de 721.9 m<sup>2</sup>/g y una distribución ordenada de poros cilíndricos. La adición de titanía (TiO<sub>2</sub>) promovió la formación de una capa de este compuesto sobre la superficie en el precursor, provocando la disminución del área superficial, el volumen y el diámetro de poro.

El área superficial disminuyó debido a que la formación de la capa de titanía, fue sobre la superficie y paredes de los poros, haciéndolas más gruesas, tal como se aprecia en los resultados de DRX de ángulos bajos. Aunado al fenómeno de depositación de titanía, la variación en el área superficial se debió también a la formación de cristales de TiO<sub>2</sub> (anatasa), los cuales aumentaban su tamaño conforme aumentaba la carga de titanía en el precursor, ocasionando un incremento del área debido al área superficial de los cristales, pero también ocasionando el taponamiento de los poros, trayendo como consecuencia la disminución de área.

A diferencia de la Si-MCM-41, la titanía tiene una muy baja área superficial y no tiene uniformidad de poros. El soporte Sop-100 está constituido básicamente de una aglomeración de cristales de anatasa, cuyos espacios libres conforman la porosidad del soporte.

El aumento de la carga de titanía en el soporte no sólo altero el área, sino también el ordenamiento de los poros y la morfología del precursor en general, debido a la formación de la capa de titanía, al taponamiento de los poros, e inclusive, a la destrucción de la estructura del precursor. El ordenamiento de la Si-MCM-41 se representa por la intensidad de los picos en los espectros de DRX de ángulos, a medida que disminuía la intensidad, disminuía el ordenamiento.

De los espectros DRX de ángulos bajos, se pudo cuantificar la variación del espesor de pared entre poros, para confirmar la reducción del diámetro de los poros a medida que aumentaba la carga de titanía. Los resultados muestran que efectivamente el espesor de pared aumenta al agregar mayores cantidades de titanía, lo que confirma la formación de la capa de TiO<sub>2</sub> en las paredes de los poros.

La técnica DRX de polvos aplicada a los soportes, muestra la formación de cristales de anatasa a partir del soporte Sop-20, y aumentan de tamaño conforme aumenta la carga

de titanía. La intensidad de los picos que se muestran en los espectros, es directamente proporcionales al tamaño de los cristales. Obviamente, se toma como referencia el soporte de titanía pura para comparar la intensidad de los picos en los demás soportes.

Con esta técnica se confirman dos cosas, la primera es que en el soporte Sop-10 la dispersión de  $\text{TiO}_2$  es total, ya que su correspondiente espectro no muestra señales de anatasa. La segunda cuestión es la existencia de cristales de anatasa en algunos soportes, los cuales pueden ser cuantificables. El análisis cuantitativo muestra que el aumento del tamaño del cristal se va dando progresivamente al aumentar la carga de titanía. Por los tamaños de cristales promedio que presenta cada soporte, se deduce que la anatasa no está dentro de los poros pero sí está tapando varios de ellos, o se encuentra en la superficie externa de las partículas.

Cabe mencionar que el resultado cuantitativo obtenido para el soporte Sop-25, sale de la tendencia que siguen los demás soportes, ya que se esperaba que el tamaño de cristal fuera menor. Este hecho se puede deber a un error de medición.

La técnica de Raman nos permite ver la presencia de cristales pequeños de  $\text{TiO}_2$ , que en la técnica de DRX de polvos no se pudo apreciar, debido al límite de su sensibilidad. En este caso los resultados de Raman confirman los resultados de DRX de polvos, ya que se observa que la formación de cristales se empieza a dar a partir del soporte Sop-20, y se va incrementando conforme aumenta la carga de titanía. En el soporte Sop-100, que sirvió como referencia, se observan cuatro picos de diferente intensidad a 147, 398, 515 y 640  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a cristales de anatasa. A diferencia de DRX de polvos, con la espectroscopia de Raman no es posible cuantificar el tamaño de cristal.

Con la técnica de DRS es posible analizar cualitativamente el comportamiento que va teniendo la titanía, a medida que aumenta su cantidad en el catalizador. Conforme se va impregnando, la titanía pasa de una especie aislada (dispersa) a una especie cristalina (anatasa), teniendo como especie intermedia una especie polimérica. Cada una de estas especies presenta una banda de adsorción en el espectro.

El espectro del soporte Sop-10 presenta un máximo a 220 nm de longitud de onda, lo que representa la existencia de especies de  $\text{TiO}_2$  aisladas (dispersas), a partir del soporte Sop-20 se empiezan a presentar dos picos, uno es de  $\text{TiO}_2$  aislado y el otro es de  $\text{TiO}_2$  polimérico (270 nm). En los subsecuentes soportes el segundo pico empieza a



correrse a longitudes de onda mayores, lo cual representa existencia de cristales de anatasa.

Con estos resultados es irrefutable que el soporte que contiene totalmente dispersa la titania es el Sop-10, a partir del Sop-20 se empiezan a formar pequeños cristales de titania, los cuales van aumentando de tamaño conforme va aumentando el contenido de titania.

Una de las cuestiones que es importante analizar acerca del soporte, es el área que cubre la titania sobre el precursor, ya que una de las razones por la que se impregna titania sobre Si-MCM-41 es la de aumentar el área superficial. Para esto se utilizó la técnica de migración electroforética, basada en el principio de que las partículas del precursor tienen una densidad de carga que cambia al ir aumentando la cantidad de titania.

De esto modo fue posible cuantificar el porcentaje de cobertura de titania en cada uno de los soportes, y por consiguiente, fue posible saber el área superficial de titania. Sólo para tener una referencia, el soporte de pura titania tiene un área superficial de 21.5 m<sup>2</sup>/g, en los soportes de Si-MCM-41 impregnados de TiO<sub>2</sub> se llegó a tener un área superficial máxima de titania de 447.9 m<sup>2</sup>/g para el soporte Sop-25, lo cual representa aumentar 21.8 veces el área del soporte Sop-100.

Todos los catalizadores Si-MCM-41:TiO<sub>2</sub> tienen áreas grandes de titania, lo cual resulta conveniente, ya que este óxido tiene una química superficial fuertemente atractiva para dispersar Mo. Con esta técnica es posible darse cuenta que la cobertura máxima de la capa de TiO<sub>2</sub> es de aproximadamente 76% sobre la Si-MCM-41.

Con estos resultados es lógico pensar que el soporte que tendrá la mejor dispersión de Mo es el Sop-25, que a pesar de que cuenta con cristales de anatasa, es el que tiene la mayor superficie de titania.

Una última caracterización en la parte de soportes fue la de TPDA, en la cual se analiza la acidez de los soportes y su relación con la carga de titania. Se observa que la acidez total y el número de sitios ácidos fuertes, aumenta conforme aumenta la carga de titania, sin embargo, el incremento de la acidez no es directamente proporcional a la carga de TiO<sub>2</sub>.

Los catalizadores fueron preparados por impregnación sucesiva de Mo como especie activa y Ni como promotor. Los catalizadores contienen 85% en peso de soporte, 1.2% de  $\text{MoO}_3$  y 3% de NiO. En la bibliografía se reporta que este porcentaje de óxidos, soportados en los materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ti, presentan mayor actividad en HDS de DBT<sup>38</sup>, por esta razón se toma estos porcentajes.

La impregnación de nuevas especies en el soporte para formar el catalizador, vuelven a cambiar las propiedades texturales, ya que la dispersión de Mo sobre la titania genera una segunda capa que reduce aún más el diámetro de poro y, por consiguiente, el área superficial del catalizador (ver figura VI.1). En el apartado de resultados se aprecia una comparación del área entre soportes y catalizadores; se observa que la reducción del área se da en mayor proporción en los catalizadores Cat-10 y Cat-20, debido, quizá, a que son los catalizadores que dispersan en menor grado al Mo, propiciando la formación de cristales de gran tamaño que pudieran estar tapando los poros.

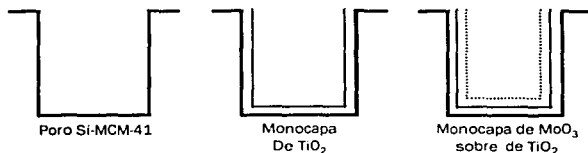


Figura IV.1 Esquema de la formación de las capas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MoO}_3$  sobre las paredes de los poros.

Los catalizadores que presentan el menor porcentaje de reducción son Cat-30 y Cat-38, cuyas superficies cuentan con cristales de anatasa. A pesar de esto, el catalizador Cat-25 es el que tiene la mayor área superficial de los catalizadores Si-MCM-41 con  $\text{TiO}_2$ .

Para analizar con más detalle la superficie de los catalizadores, se hicieron las pruebas de DRX de ángulos bajos y de polvos. De los espectro de DRX de ángulos bajos es posible observar que el ordenamiento estructural del precursor, se ve afectado ahora por la adición de Mo y Ni, debido a la formación de una nueva capa de Mo en los poros y la formación de cristales fuera de los poros. Fue posible obtener el espesor de pared entre poros para cuatro de los catalizadores; se observa la influencia de la formación de la capa de Mo, ya que el espesor crece un promedio de 3.6 Å en los catalizadores Cat-10, Cat-20 y Cat-25. En el catalizador de pura sílica (Cat-00) el espesor prácticamente se mantiene constante, lo que significa que no hay formación de una capa de Mo, por lo tanto, se confirma que la sílica es un mal dispersante de Mo.

Con DRX de polvos es posible darse cuenta de la formación de cristales de  $\text{MoO}_3$ , en la superficie de los catalizadores. Se puede analizar cualitativamente, por medio de los espectros, el comportamiento del tamaño de cristal. La intensidad del pico que está a  $27.3^\circ$  en la escala de  $2\theta$  es proporcional al tamaño del cristal de  $\text{MoO}_3$ , por tal razón, el tamaño de cristal tiene la siguiente tendencia :

Cat-00 > Cat-10 > Cat-20 > Cat-25 < Cat-30 < Cat-38 < Cat-100

de la secuencia anterior, se aprecia que el catalizador que tiene el menor tamaño de cristal es el Cat-25, por lo tanto este catalizador tiene la mejor dispersión de Mo. Este resultado confirma el resultado obtenido en la fisiorción de  $\text{N}_2$ , donde el catalizador tuvo la mayor área superficial de BET debido a la buena dispersión de Mo. Además, es lógico pensar que este catalizador tiene la mejor dispersión de Mo, porque también es el catalizador que tuvo la mayor área superficial de titania.

En esta misma técnica se observa que los catalizadores Cat-30 y Cat-38 tienen tamaños de cristal menores que en los catalizadores Cat-10 y Cat-20, debido a que los dos primeros tienen mayor área específica de titania y mayor tamaño de cristales de anatasa.

La técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR), permite el análisis cualitativo de la calidad de dispersión de Mo, para corroborar los resultados obtenidos en DRX. Existe una relación entre la calidad de la dispersión de Mo y la temperatura ( $T_{\text{max}}$ ) a la cual se reduce el  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  y el  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$ ; conforme la especie de Mo está mejor dispersa en el catalizador la  $T_{\text{max}}$  disminuye, es decir, la buena dispersión hace que el Mo se reduzca a menores temperaturas. Es importante analizar este detalle, ya que para activar el catalizador es necesario una sulfuración a  $400^\circ\text{C}$ , por lo tanto, a esta temperatura se deben reducir (sulfurar) la mayor cantidad de átomos de Mo.

En el termograma del catalizador Cat-00 se aprecian dos picos para la reducción de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  (pico más alto), lo que hace pensar que el de menor temperatura corresponde a Mo disperso y el segundo a Mo aglomerado. Por esta razón, este catalizador tiene mejor actividad catalítica que el Cat-100, cuya  $T_{\text{max}}$  está por arriba de los  $400^\circ\text{C}$ .

El catalizador que tiene la menor  $T_{\text{max}}$  de la primera reducción es el Cat-25, le sigue el Cat-30, después el Cat-38, Cat-20 y al finalmente el Cat-10. Con estos resultados se vuelve a confirmar que el catalizador Cat-25 tiene la mejor dispersión de Mo, por consiguiente, se esperaría que fuera el catalizador con la mayor actividad catalítica. Cabe

señalar que los catalizadores que tienen Si-MCM-41 y  $\text{TiO}_2$  tiene  $T_{\text{max}}$  por debajo de los  $400^\circ\text{C}$ , por lo que se espera que tengan altas actividades catalíticas.

Los catalizadores Cat-30 y Cat-38 tienen bajas  $T_{\text{max}}$  de reducción, a pesar de que en el análisis de DRX se observa que tiene cristales de  $\text{MoO}_3$ , la razón es que la mayoría de estos cristales están sobre titania, ya sea dispersa o aglomerada.

Los catalizadores se probaron en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En ambas reacciones los catalizadores Cat-00 y Cat-100 tuvieron muy baja actividad, a pesar de que la actividad del Cat-00 fue ligeramente mayor que la del Cat-100. La razón es porque el Cat-00 tiene Mo disperso en su superficie, como se vio en el análisis de TPR. Ninguno de los dos catalizadores rebasó el 50% de conversión en ambas reacciones, y la actividad de ambos fue menor en la HDS de 4,6-DMDBT que en la de DBT.

Los catalizadores soportados en Si-MCM-41 impregnados con  $\text{TiO}_2$ , presentaron actividades mucho más altas que los dos catalizadores anteriores, debido a la buena dispersión del Mo. El catalizador que tuvo la mayor actividad catalítica en la HDS de DBT fue Cat-25, y la razón es porque tuvo la mejor dispersión de Mo (mayor número de sitios activos).

Se hizo un análisis de la relación de ciclohexilbenceno (CHB) y difenilo (DF), ambos productos de reacción de DBT, para saber cual es el mecanismo de reacción que se está llevando a cabo. Se observó que en todos los catalizadores prevaleció el DF, por lo que reacción se lleva a cabo prioritariamente por hidrodesulfuración directa (DDS). La razón es que las moléculas de DBT que se adsorben de manera perpendicular en los sitios activos de la capa dispersa, se ven favorecidas por la DDS. Sin embargo, en los catalizadores que tienen Si-MCM-41 y  $\text{TiO}_2$  la relación CHB/DF fue aumentando hasta el catalizador Cat-30, en donde se dan los valores más altos de la relación. La razón es que en este catalizador hay varios cristales de  $\text{MoO}_3$ , los cuales favorecen el mecanismo de reacción de hidrogenación-hidrodesulfuración (HYD), cuyo producto es CHB.

En la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se observa que la actividad catalítica de todos los catalizadores se ve reducida, debido a que la molécula tiene un grupo metilo en cada anillo aromático y cerca del azufre, lo que trae como consecuencia que la molécula se tenga que adsorber paralela a la superficie, tapando varios sitios activos. Pero los grupos

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

metilo no sólo hacen que la molécula se adsorba de diferente manera, sino que además reducen la acidez de la molécula. Por estas razones el mecanismo DDS se vuelve lento.

En estas circunstancias, el mecanismo HYD se vuelve fundamental para llevar a cabo la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Como ya se mencionó, este mecanismo se favorece sobre los cristales de  $\text{MoO}_3$ , explícitamente en las esquinas y bordes. Por esta razón, los catalizadores que tienen Mo disperso y mayor número de cristales de  $\text{MoO}_3$ , tienen las más altas actividades catalíticas (Cat-30 y Cat-38) en esta reacción.

## **VII. CONCLUSIONES**

El desarrollo de este trabajo experimental, ha dejado ver las siguientes conclusiones:

La impregnación de  $\text{TiO}_2$  en Si-MCM-41, propicia la disminución del ordenamiento de poros del precursor, debido a la formación de la capa y cristales de  $\text{TiO}_2$ .

A una carga de 10% en peso de  $\text{TiO}_2$  no hay formación de cristales de anatasa, lo que significa que se tiene una buena dispersión de  $\text{TiO}_2$ .

A una carga de 20% en peso de  $\text{TiO}_2$  sobre Si-MCM-41, comienzan a aparecer pequeños cristales de anatasa en la superficie del soporte, e incrementan su tamaño a medida que aumenta la carga de titanía.

La máxima capacidad de cobertura de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de Si-MCM-41 es de 76%, la cual comienza a darse a una carga de 25% en peso.

A una carga de 25% en peso de  $\text{TiO}_2$ , se tiene la máxima área superficial de titanía, lo que promueve una mayor dispersión de especies de Mo.

El catalizador que tiene 25% en peso de  $\text{TiO}_2$ , es el que tiene la mayor actividad catalítica, en la reacción de hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno, debido a que es el catalizador que tiene la mejor dispersión de Mo.

En el catalizador que tiene 30% en peso de  $\text{TiO}_2$ , es donde más se favorece el mecanismo de reacción de hidrodesulfuración por hidrogenación, debido a la presencia de pequeños cristales de  $\text{MoO}_3$ , que es donde se favorece este tipo de reacción.

Los catalizadores que tienen 30% y 38% en peso de  $\text{TiO}_2$ , son los que tienen la mayor actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno, debido a la presencia de cristales de  $\text{MoO}_3$  que favorecen el mecanismo de reacción por hidrogenación, la cual es la principal vía de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno.

## **VIII. BIBLIOGRAFÍA**



- (1) Kokichi Segawa, Kazushige Takahashi, Shinobu Satoh; *Catal. Today*, 63 (2000) 123.
- (2) Raheel Shafi, Graham J. Hutchings; *Catal. Today*, 59 (2000) 423.
- (3) Rajagopal, S., Marini, H. J., Marzari, J. A. y Miranda, R.; *J. Catálisis*, 147 (1994) 417.
- (4) Yoshinaka S. Y col.; *Catal. Today*, 45 (1998) 293.
- (5) Knudsen, K. G., Cooper, B. H., Topsoe, H.; *Appl. Catal.* 189 (1999) 205.
- (6) Mestl, G., & Srinivasan, T., *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 40 (1998) 451-570.
- (7) Maity, S. K., Rana, M. S., Bej, S. K., Ancheyta-Juárez, J., Murali Dhar, G., Prasada Rao, T. S. R.; *Appl. Catal.* 205 (2001) 215-225.
- (8) Michaud, P., Lemberon, J. L., Pérot, G.; *Appl. Catal.* 169 (1998) 343-353.
- (9) Houalla, M., Broderik, D.H., Sapre, A. V., Nag, N. K., Beer, V. H. J. D.; *J. Catal.* 61 (1980) 523.
- (10) Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M.; *J. Catal.* 170 (1981) 29.
- (11) Kasztelan, S.; *Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.* 39 (1994).
- (12) Pophal, C., Kameda, F., Hoshino, K., Yoshinaka, S., Segawa, K.; *Catal. Today* 39 (1997) 21-23.
- (13) Isoda, T., Ma, X., Mochida, I., Sekiyu Gakaichi; *Chem. Intermediates* 37 (1994) 368.
- (14) Yumoto, M., Usui, K., Watanabe, K., Idei, K., Yamazaki, H.; *Catal. Today* 35 (1997) 45-50.
- (15) Farragher, A., Cossee, P.; "Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Congress on Catalysis Palm Beach" (1972) 1301.
- (16) Delmon, B.; "Proceedings of the 3th International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum" (1979) 73.
- (17) Delmon, B.; *React. Kinet. Catal. Lett* 13 (1980) 203.
- (18) Topsoe, H., Candia, R., Topsoe, N-Y, Clausen, B.; *Bull. Soc. Chem.* 93 (1984) 783.
- (19) Topsoe, H., Topsoe, N-Y, Clausen, B., Pedersen, E.; *Ind. Eng. Chem. Fund.* 25 (1986) 243.
- (20) Pratt, K., Sanders, J., Chritov, V.; *J. Catal;* 124 (1990) 416-432.
- (21) Silva, P. S.; "Desarrollo de nuevos soportes para catalizadores de HDT: MCM-41 modificado con TiO<sub>2</sub> vía post-sintética" UNAM (2001) 88.
- (22) Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- (23) Brunauer, S., Mikhail, R. S., Bodor, E.; *J. Colloid and Interface Sci.* 25 (1967) 253-258.
- (24) Theodore L. Brown, H. Eugene Lemay J. R.; *Química la Cinecia Central*, Prentice Hall (1987) 321-323.
- (25) L. V. Azaroff, R. Kaplow, N. Kato, A. J. Wilson, R. Young; *X-ray Diffraction*, Mc Graw Hill Book Co., Nueva York, E.U.A., (1974).

- (26) B. E. Warren, X-ray Diffraction, Addison Wesley Pub. Co., Reading Mass, E.U.A. (1969).
- (27) Cvetanovic, R. J., Amenomiya, Y.; Adv. Catal 17 (1967) 67.
- (28) Amenomiya, Y.; Chem. Tech. 6 (1972) 21.
- (29) Cvetanovic, R. J., Amenomiya, Y.; Adv. Catal 17 (1967) 103.
- (30) Cvetanovic, R. J., Amenomiya, Y.; Catal. Rev. 6 (1972) 21.
- (31) K. Klier, in Vibrational Spectroscopies for adsorbed Species, ACS. Symp. Ser. (1980) 137-141.
- (32) K. Klier; J. Opt. Soc. Amer., 62 (1972) 882.
- (33) Gil Lliambas, F. J., Bouyssieres, L.; Appl. Catal. 65 (1990) 45-52.
- (34) Frédéric Bataille and col., Michel Vrinat, Marc Lemaire, Emmanuelle Schulz, Michele Bresse and Slavik Kasztelan; J. Catal. 191 (2000) 409-422.
- (35) Lee, J. S., Rhee, C. H.; Catalysis Today 38 (1997) 213-219.
- (36) Esquivel, J. A.; "Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores de NiMo, soportados en MCM-41 recubierta con titania" UNAM (2001) 56-57.
- (37) Chan Kwak, Mi Young Kim, Kyungil Choi, Sang Heup Moon; Appl. Catal. 185 (1999) 19-27.
- (38) Landau, M. V., Berger, D., Herskowitz, M.; J. Catal. 159 (1996) 236-245.
- (39) Franke, O., Rathousky, J., Schulz-Ekloff, G., Zukał, A.; "Preparation of catalysts VI, (1995).

## **IX. APÉNDICE**

Apéndice 1

*IMPREGNACIÓN DE BUTÓXIDO DE TITANIO*

En este apartado se muestran los cálculos matemáticos para determinar la cantidad de butóxido de Ti (BT) que se necesita, para la preparación de los soportes. En cada uno de los soportes varía la cantidad de BT a utilizar, dependiendo del porcentaje de TiO<sub>2</sub> que se requiere en el soporte.

Como ejemplo, se hará el cálculo para la preparación del soporte con 10% en peso (w/w) de TiO<sub>2</sub> :

La cantidad de precursor a utilizar para preparar cada uno de los soportes son 2 g .

$$2gSi - MCM - 41 * \left( \frac{10\%}{90\%} \right) = 0.222 g TiO_2$$

de cada mol de BT se obtiene una mol de TiO<sub>2</sub>. La densidad del BT es 0.98 g/ml y su pureza es de 97% :

$$0.222gTiO_2 * \left( \frac{1molTiO_2}{79.898gTiO_2} \right) * \left( \frac{340.36gBT}{1molBT} \right) * \left( \frac{1mlBT}{0.98gBT} \right) * \left( \frac{100}{97} \right) = 0.9958 ml BT$$

Es decir, para preparar el soporte Si-MCM-41 al 10% (w/w) TiO<sub>2</sub> se necesitan 0.9958 ml de BT, cantidad a la cual se le adicionará alcohol etílico absoluto hasta alcanzar el volumen de impregnación. La mezcla resultante se adiciona al precursor directamente y posteriormente se calcina, tal como indica el método de impregnación incipiente.

Para la preparación del soporte de 38.45% se agregó 5.6 ml (volumen de impregnación) de BT a 2 g de precursor, es decir, el volumen de saturación, lo que corresponde a :

$$5.6 \text{ ml BT} * \left(\frac{97}{100}\right) * \left(\frac{0.980 \text{ g BT}}{1 \text{ ml BT}}\right) * \left(\frac{1 \text{ mol BT}}{340.36 \text{ g BT}}\right) * \left(\frac{79.898 \text{ g TiO}_2}{1 \text{ mol TiO}_2}\right) = 1.2496 \text{ g TiO}_2$$

$$x = \frac{1.2496 \text{ g TiO}_2 * 100}{2 * \left(1 + \left(\frac{1.2496 \text{ g TiO}_2}{2}\right)\right)} = 38.4546\%$$

Después de este porcentaje, ya no es posible adicionar mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$  al precursor por medio de BT.

## Apéndice 2

## PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En este apartado se muestran los cálculos matemáticos para determinar la cantidad necesaria de heptamolibdato de amonio (HMA) y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (NN) para preparar los catalizadores.

1. Cálculo de la cantidad requerida de HMA para impregnar 12% (w/w) de  $\text{MoO}_3$ :

Se requiere 1 g de cada soporte para preparar los catalizadores correspondientes, cada catalizador tendrá 12% (w/w) de  $\text{MoO}_3$  y 3% (w/w) de  $\text{NiO}$ .

$$1\text{gSoporte} * \left( \frac{12\%}{85\%} \right) = 0.141\text{ g MoO}_3$$

además, de cada mol de HMA se obtienen 7 moles de  $\text{MoO}_3$ :

$$0.141\text{gMoO}_3 * \left( \frac{1\text{molMoO}_3}{143.937\text{gMoO}_3} \right) * \left( \frac{1\text{molHMA}}{7\text{molMoO}_3} \right) * \left( \frac{1235.86\text{gHMA}}{1\text{molHMA}} \right) = 0.1731\text{ g HMA}$$

Los 0.1731 g de HMA son disueltos en agua desionizada, de acuerdo al volumen de impregnación de cada uno de los soportes. La solución resultante es agregada directamente al soporte.

2. Cálculo de la cantidad requerida de NN para impregnar 3% (w/w) de  $\text{NiO}$ :

Para esta etapa, se toman 0.97 g de cada uno de los catalizadores con  $\text{MoO}_3$  para preparar 1 g de catalizador con  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiO}$ . Por lo tanto, a cada catalizador se le debe agregar 0.03 g de  $\text{NiO}$ . Además, de cada mol de NN se obtiene 1 mol de  $\text{NiO}$ :

$$0.03\text{gNiO} * \left( \frac{1\text{molNiO}}{74.699\text{gNiO}} \right) * \left( \frac{1\text{molNN}}{1\text{molNiO}} \right) * \left( \frac{290.81\text{gNN}}{1\text{molNN}} \right) = 0.1168\text{ g NN}$$

Los 0.1168 g de NN son disueltos en agua desionizada, de acuerdo al volumen de impregnación de cada uno se los catalizadores. La solución resultante es agregada directamente al soporte.

**ESTA TESIS NO SALIR  
DE LA BIBLIOTECA**

## Apéndice 3

**CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN DE DBT Y 4,6-DMDBT**

La forma de monitorear el avance de la reacción de hidrodesulfuración, es con ayuda del cromatógrafo que se describe en el apartado de desarrollo experimental. Los resultados que arroja el equipo son áreas que representan a cada uno de los compuestos de la mezcla reaccionante. Con los datos de áreas es posible calcular el porcentaje de conversión de los compuestos azufrados.

Los cálculos se hacen con base al área que representa al hexadecano, compuesto que sirve como solvente para preparar las soluciones de los compuestos azufrados (DBT y 4,6-DMDBT). La suposición es que la concentración de hexadecano se puede considerar constante, de esta manera es posible determinar la conversión de una reacción a cada hora. Como ejemplo de cálculo se tomará la reacción de HDS del DBT con el catalizador Cat-25.

Compuesto	Muestra de la solución de DBT	Muestra a las 8 horas
Hexadecano	$4.15233 \times 10^4$	$3.99010 \times 10^4$
DBT	559.97809	86.58773

Conversión :

$$\% \text{Conversión} = \frac{559.97809 - \left[ \left( \frac{4.15233 \times 10^4}{3.99010 \times 10^4} \right) * 86.58773 \right]}{559.97809} * 100$$

$$\% \text{Conversión} = 83.91\%$$



## Apéndice 4

*CÁLCULO DEL TAMAÑO DE CRISTAL*

En los espectrogramas aparecen varios picos que representan cristales de anatasa. Para calcular el tamaño de cristal en cada soporte se elige el pico más alto, del cual se obtiene el ángulo en el cual se encuentra el máximo del pico, además del ancho del pico a media altura.

La ecuación que se utiliza es la siguientes :

$$D = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos \theta} * 57.3$$

los valores de la variables que aparecen son los siguientes :

$$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$$

$$\beta = (\text{Ancho de pico a media altura}) - 0.12$$

$\theta$  es el ángulo en el que se encuentra el máximo del pico

$$k = 0.9$$

Como ejemplo se pone el cálculo para el soporte Sop-20 :

$$2\theta = 25.326^\circ$$

$$\theta = 12.663^\circ$$

$$\beta = 1.0158 - 0.12 = 0.8958$$

$$D = \frac{0.9 * 1.5406}{0.8958 * \cos 12.663} * 57.3 = 91 \text{ \AA}$$

Apéndice 5

CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE COBERTURA DE TITANIA

Para desarrollar el cálculo es necesario conocer el punto isoeléctrico (ZPC) de cada soporte (Tabla V.E). La ecuación que se utiliza es la siguiente :

$$\% ASC = \frac{M_s^{-1} * ((IEP)_s - ZPC)}{(M_a^{-1} - M_s^{-1}) * (ZPC - (IEP)_s) + M_a^{-1} * ((IEP)_s - (IEP)_a)} * 100$$

donde :  $M_a$  y  $M_s$  son los pesos moleculares de  $TiO_2$  y  $SiO_2$  respectivamente.

$(IEP)_a$  y  $(IEP)_s$  son los puntos isoeléctricos de  $TiO_2$  y  $SiO_2$  respectivamente.

ZPC es el punto isoeléctrico de cada soporte.

Como ejemplo, a continuación se hace el cálculo del porcentaje de cobertura para el soporte Sop-10 :

$$\% ASC = \frac{(60.0843)^{-1} * (2.94 - 4.17) * 100}{((79.8788)^{-1} - (60.0843)^{-1}) * (4.17 - 2.94) + (79.8788)^{-1} * (2.94 - 6.13)} = 45\%$$