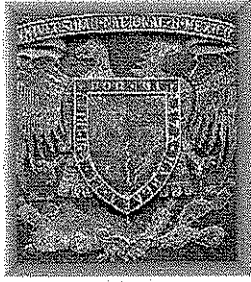


00582
19



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO.**

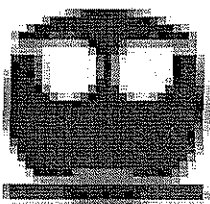
FACULTAD DE QUÍMICA

**Diseño de Materiales Mesoporosos Tipo
MCM-41 Modificados con Ti para Reacciones de
Hidroprocesamiento**

T E S I S
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Presenta:

MC. Merced Martínez Rosales



MEXICO, D.F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO:

| | |
|------------------|---|
| Presidente | Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ-UNAM) |
| Primer Vocal | Dr. Ricardo Gómez Romero (UAM-I) |
| Segundo Vocal | Dr. Jorge Cervantes Jáuregui (U de Gto.) |
| Tercer Vocal | Dra. María Elena Llanos Serrano (IMP/PEMEX) |
| Secretario | Dr. Marcos Martínez García (IQ) |
| Primer Suplente | Dra. María de Lourdes Chávez (FQ) |
| Segundo Suplente | Dra. Julia Aguilar Pliego (UAM-A) |

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

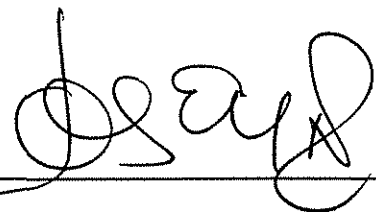
Unidad de Investigación en Catálisis
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química, UNAM

ASESORA DEL TEMA:



Dra. Tatiana Klimova Berestneva

ALUMNO:

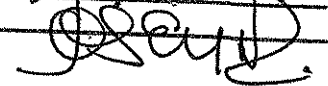


M C Merced Martínez Rosales

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

NOMBRE: Merced
Martínez Rosales

FECHA: 26/sep/02

FIRMA: 

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por su infinita bondad en mi manifestada

A mis padres: Merced Martínez

Francisca Rosales (+)

A mis Tíos: Miguel Rosales (+)

Nicolasa Robledo

Con especial afecto para mi prima Amelia Rosales

A mi querida familia

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Dra. Tatiana Klimova, reciba mi patente agradecimiento por su amistad e incansable labor en la orientación de mis actividades para concluir este trabajo

Dr. Jorge Ramírez, le agradezco su amistad y su marcado interés por mi formación académica

A todos los amigos compañeros de la UNICAT: Memo, Dora, Angel, Rogelio, Perla, Aída, Verónica, Horacio, Luis Cedeño, Luis Carlos, Roberto, Ivan, Pablo, Mario, Argelia, Azeneth, Allan, Javier, Alejandra, Ricardo, José, Javier, Alejandra, Argelia, Alma, Bety, Ericka, perdón por posibles omisiones.

A MC Leticia Baños, Instituto de Materiales/UNAM, Patricia Altuzar y Cecilia Salcedo USAI/UNAM, por su contribución en los análisis de rayos-X.

A los Drs.: Guadalupe Gómez, Roberto Contreras y Patricia Catalina Martínez, cada uno de los cuáles me otorgaron su apoyo en su paso por el Depto. de Superación Académica de a UG. A través del convenio UG/PROMEP

Al CONACYT por su apoyo a través del proyecto 31215-U

Al IMP por el apoyo otorgado a través de FIES 98-116-II

CONTENIDO

| | |
|-----------------------------------|-----|
| I. Glosario de Abreviaciones..... | I |
| II. Lista de Figuras..... | III |
| III. Lista de Tablas | VII |
| IV. Resumen | IX |

| | |
|--|----|
| 1. Introducción..... | 1 |
| 2. Antecedentes..... | 6 |
| 2.1 Métodos de preparación de sólidos porosos | 6 |
| 2.2 Materiales mesoporosos ordenados | 7 |
| 2.3 Tensoactivos templadores | 8 |
| 2.4 Tipos de tensoactivos | 9 |
| 2.5 Obtención de mesofases inorgánicas-tensoactivo | 10 |
| 2.6 Mecanismos de formación | 11 |
| 2.7 Materiales mesoporosos modificados | 16 |
| 2.8 Aplicaciones catalíticas | 17 |
| 2.9 Materiales mesoporosos modificados con Ti | 19 |
| 2.10 Catalizadores de HDT | 22 |
| 2.11 Modelos estructurales de catalizadores de HDT | 22 |

| | |
|--|-----------|
| 2.12 Catalizadores de Mo/TiO ₂ | 27 |
| 2.13 Objetivo | 31 |
| 3. Desarrollo Experimental | 33 |
| 3.1 Preparación de soportes vía sintética | 33 |
| 3.2 Preparación de soportes vías post-sintéticas | 34 |
| 3.3 Preparación de catalizadores de Mo | 35 |
| 3.4 Caracterización | 35 |
| <i>a) Textura</i> | 35 |
| <i>b) Fluorescencia de rayos-X (FRX)</i> | 38 |
| <i>c) Difracción de rayos-X (DRX)</i> | 39 |
| <i>d) Espectroscopia Raman (FT-Raman)</i> | 41 |
| <i>e) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible (DRS)</i> | 42 |
| <i>f) Microscopia electrónica de alta resolución (HREM)</i> | 44 |
| <i>g) Potencial Z</i> | 46 |
| <i>h) Determinación de grupos OH superficiales</i> | 46 |
| <i>i) Reducción a temperatura programada (TPR)</i> | 47 |
| <i>j) Actividad catalítica (HDS de DBT)</i> | 49 |
| <i>k) Adsorción de NO</i> | 51 |
| 4. Resultados y Discusión..... | 54 |
| 4.1 Soportes obtenidos vía sintética (Ti-MCM-S) | 54 |
| 4.2 Soportes obtenidos vía post-sintética (Ti-MCM-G y TI-MCM-I) | 69 |
| <i>a) Injertado Químico</i> | 69 |

CONTENIDO

| | |
|---|------------|
| <i>b) Impregnación Incipiente</i> | 79 |
| 4.3 Catalizadores Mo/Ti-MCM-S | 90 |
| 4.4 Catalizadores Mo/Ti-MCM-G y Mo/Ti-MCM-I | 103 |
| 5. Conclusiones..... | 122 |
| 6. Conclusiones Generales | 126 |
| 7. Bibliografía..... | 128 |
| 8. Anexo..... | 135 |

Publicaciones:

- a) J. M. Martínez R., T. Klimova B. y J. Ramírez S. “Factores que afectan a textura y estructura de Ti@-MCM-41”. *Acta Universitaria* (2001)11, 1. Guanajuato, Mexico
- b) T. Klimova. E. Rodríguez, M. Martínez y J. Ramírez. “Synthesis and Characterization of hydrotreating Mo catalysts supported on titania-modified MCM-41”. *Microporous and Mesoporous Materials* (2001), 44-45, 357-365.
- c) T. Klimova, M. Martínez y M. Calderón. “Nuevos catalizadores de hidrodesulfuración: Mo soportado en Ti-MCM-41” *Revista Latinoamericana de Química* (2001),29/1, 51.

GLOSARIO DE ABREVIACIONES

| | |
|-----------------------------------|---|
| HDS | Hidrodeshulfuración |
| M41S | Familia de materiales mesoporosos ordenados |
| MCM-41 | Material mesoporoso con ordenamiento hexagonal de poros |
| MCM-48 | Material mesoporoso con estructura cúbica |
| MCM-50 | Material mesoporoso con estructura laminar |
| Si-MCM-41 | Material mesoporoso de sílice con ordenamiento hexagonal de poros |
| Ti-MCM-S | Material mesoporoso modificado con titanía siguiendo la vía sintética |
| Ti-MCM-G | Material mesoporoso modificado con titanía siguiendo la vía post-sintética de injertado químico |
| Ti-MCM-I | Material mesoporoso modificado con titanía siguiendo la vía post-sintética de impregnación incipiente |
| $S_{(BET)}$ | Area superficial específica determinada por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) |
| FRX | Fluorescencia de Rayos-X |
| DRX | Difracción de Rayos-X |
| HREM | Microscopía electrónica de alta resolución |
| DRS | Espectroscopia de reflectancia difusa |
| FT-Raman | Espectroscopia Raman con transformadas de Fourier |
| ZPC | Potencial de cero carga |
| TPR | Reducción a temperatura programada |
| NO | Oxido nítrico |
| DBT | Dibenzotiofeno |
| HDT | Hidrotratamiento |
| UV | Ultravioleta |
| TEOS | Tetraetilortosilano |
| TMOS | Tetrametoxisilano |
| LCT | Mecanismo de cristal-líquido templador |
| CTMABr | Bromuro de cetiltrimetilamonio |
| HDN | Hidrogenación |
| HC | Hidrocraqueo |
| NiMo-MCM-41 | Catalizador de Ni y Mo soportados en material mesoporoso ordenado |
| Mo/Ti-MCM-41 | Catalizador de Mo soportado en materia mesoporoso modificado con Ti |
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| ρ | Relación de radios iónicos catión/anión |
| Mo/Al ₂ O ₃ | Catalizador de hidrotratamiento tradicional de Mo soportado en alúmina |
| EXAFS | Absorción de Rayos-X de estructura fina |
| IR | Espectroscopia infrarroja |
| DF | Difenilo |
| THDBT | Tetrahidrodibenzotiofeno |

GLOSARIO DE ABREVIACIONES

| | |
|------------------------|--|
| 4-MDBT | 4-metidibenzotiofeno |
| 4,6-DMDBT | 4,6-dimetildibenzotiofeno |
| TEAOH | Hidróxido de tetraetilamonio |
| CTMACl | Cloruro de cetiltrimetilamonio |
| Ti(n-BuO) ₄ | Tetrabutóxido de Ti |
| n-PrOH | n-propanol |
| HMA | Heptamolíbdate de amonio |
| BJH | Barret, Joiyner y Halenda |
| FWHM | Ancho del pico de difracción a la mitad de la altura máxima |
| TEM | Microscopía electrónica de transmisión |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| IEP | Punto isoeléctrico |
| CHB | Ciclohexilbenceno |
| TMS | Sulfuro de metal de transición |
| CUS | Sitios de coordinación insaturados |
| JCPDS | Comité unido de estándares de difracción de polvos |
| LMCT | Transferencia de carga metal-ligando |
| ASC | Cobertura superficial promedio |
| D _P | Diámetro de poro |
| a ₀ | Parámetro de celda |
| δ | Espesor de pared |
| V _P | Volumen de poro |
| d ₁₀₀ | Distancia interplanar asignada a la reflexión 100 |
| eV | Electrón volts |
| M _M | Peso molecular de fase soportada |
| M _S | Peso molecular del soporte |
| α | Relación entre consumo real de hidrógeno respecto al consumo teórico |
| S | Soporte |
| C | Catalizador |

FIGURAS

Antecedentes

| Numero | Titulo |
|-----------|--|
| Figura 1 | Diagrama de fases para el tensoactivo, bromuro de cetiltrimetilamonio $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-)]$ en agua. |
| Figura 2 | Tipos de estructuras observadas en mesofases de sílice-tensoactivo: (a) hexagonal; (b) cúbica y (c) laminar. |
| Figura 3 | Mecanismo de cristal-líquido templador (LCT) propuesto para la formación del arréglo poroso. En la etapa 1, el cristal-líquido es iniciador y en la etapa 2, es iniciador el anión silicato. |
| Figura 4 | Modelo de corrugado en la formación paulatina de la estructura hexagonal. |
| Figura 5 | Modelo de ensamble de rodillos de silicato. |
| Figura 6 | Modelo de nucleación cooperativa. |
| Figura 7 | Modelo de monocapa de catalizador de HDS. |
| Figura 8 | Modelo de intercalación. |
| Figura 9 | Modelo de contacto sinérgico. |
| Figura 10 | Modelo Co-Mo-S. |
| Figura 11 | Modelo (rim/edge) de dos sitios. |

Experimentación

| Numero | Titulo |
|-----------|--|
| Esquema 1 | Mecanismo de reacción propuesto para HDS de DBT. |
| Figura 12 | Modos de adsorción del óxido nítrico. |

Resultados

| Numero | Título |
|-----------|--|
| Figura 13 | Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11.4) y (d) Ti-MCM-S (35). |
| Figura 14 | Curvas de distribución de tamaño de poro: (a) Si-MCM-41 y (b) Ti-MCM-S (5.2). |
| Figura 15 | Curvas de distribución de tamaño de poro: (a) Ti-MCM-S (11.4) y (b) Ti-MCM-S (35) |
| Figura 16 | (A) DRX de ángulos bajos de soportes: Si-MCM-41. (B) (a) Ti-MCM-S (5.2), (b) Ti-MCM-S (11.4) y (c) Ti-MCM-S (35). |
| Figura 17 | DRX de polvos de soportes: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11.4) y (d) Ti-MCM-S (35). |
| Figura 18 | Espectros Raman de soportes: a) Ti-MCM-S (5.2), b) Ti-MCM-S (11.4), c) Ti-MCM-S (35) y d) TiO ₂ Anatasa. |
| Figura 19 | Espectros DRS de soportes obtenidos vía sintética con diferentes proporciones de Ti: (a) Ti-MCM-S (5.2), (b) Ti-MCM-S (11.4), (c) Ti-MCM-S (35) y (d) TiO ₂ . |
| Figura 20 | Microscopia electrónica (HREM) de soportes mesoporosos modificados con Ti vía sintética: Ti-MCM-S (5.2) |
| Esquema 2 | Incremento en el gap de banda de TiO ₂ a TiO ₂ -SiO ₂ . |
| Figura 21 | Pared de Ti-MCM-S con bajas proporciones de TiO ₂ . |
| Figura 22 | Isoterma de adsorción de TiO ₂ . |
| Figura 23 | Forma lineal de la isoterma de Langmuir en la adsorción de TiO ₂ sobre Si-MCM-41 vía Injertado. |
| Figura 24 | Isotermas de adsorción-desorción de soportes modificados vía Injertado Químico: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-G (6.3), (c) Ti-MCM-G (12.9) y (d) Ti-MCM-G (17) |
| Figura 25 | Curvas de distribución de tamaño de poro de soportes: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-G (6.3), (c) Ti-MCM-G (12.9) y (d) Ti-MCM-G (17). |
| Figura 26 | Patrones DRX de ángulos bajos de soportes: (a) Ti-MCM-G (6.3), (b) Ti-MCM-G (12.9) y (c) Ti-MCM-G (17) |
| Figura 27 | Patrones DRX de polvos de soportes: (a) Ti-MCM-G (6.3), (b) Ti-MCM-G (12.9) y (c) Ti-MCM-G (17) |
| Figura 28 | Espectros DRS: (a) Ti-MCM-G (6.3), (b) Ti-MCM-G (12.9) y (c) Ti-MCM-G (17). |

- Esquema 3 Formas de fijación de las especies de Ti en la superficie de Si-MCM-41 vía Injertado Químico.
- Figura 29 SEM de Ti-MCM-G (17): (a) Micrografía de una sección de la pastilla, (b) Análisis lineal de Ti elemental
- Esquema 3 Formas de fijación posibles de las especies de Ti en la superficie de Si-MCM-41 vía Injertado Químico.
- Figura 30 Isotermas de adsorción: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-I (8.7), (c) Ti-MCM-I (16), (d) Ti-MCM-I (27.7) y (e) Ti-MCM-I (38.2).
- Figura 31 Curvas de distribución de poros: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-I (8.7), (c) Ti-MCM-I (16), (d) Ti-MCM-I (27.7) y (e) Ti-MCM-I (38.2).
- Figura 32 DRX de ángulos bajos A: Si-MCM-41 y B: (a) Ti-MCM-I (8.7), (b) Ti-MCM-I (16), (c) Ti-MCM-I (27.7) y (d) Ti-MCM-I (38.2) (Ay B)
- Figura 33 DRX de polvos: (a) Ti-MCM-I (8.7), (b) Ti-MCM-I (16), (c) Ti-MCM-I (27.7) y (d) Ti-MCM-I (38.2).
- Figura 34 Espectros Raman: (a) Ti-MCM-G (17), (b) Ti-MCM-I (8.7), (c) Ti-MCM-I (16) y (d) Ti-MCM-I (27.7).
- Figura 35 Espectros DRS: (a) Ti-MCM-I (8.7), (b) Ti-MCM-I (16) y (c) Ti-MCM-I (27.7)
- Figura 36 SEM de Ti-MCM-I (16): (a) Micrografía de una sección de pastilla; (b) Análisis lineal de Ti elemental
- Figura 37 Fotografía de partículas de TiO_2 aglomeradas en Ti-MCM-I
- Figura 38 Isotermas de adsorción/desorción de N_2 de catalizadores de Mo: (a) Mo/Si-MCM-41, (b) Mo/Ti-MCM-S (5.2), (c) Mo/Ti-MCM-S (11.4) y (d) Mo/Ti-MCM-S (35).
- Figura 39 Distribución de poros de catalizadores de Mo soportado en: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11.4) y (d) Ti-MCM-S (35)
- Figura 40 Patrones DRX de polvos de catalizadores de Mo soportado en: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11) y (d) Ti-MCM-S (35)
- Figura 41 Espectros Raman de catalizadores de Mo soportados en: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11.4) y (d) Ti-MCM-S (35)
- Figura 42 Resultados de la microscopía electrónica de barrido (SEM) de Mo/Si-MCM-41: (a) Micrografía , (b) Análisis lineal elemental de Mo

- Figura 43 Microscopía electrónica SEM de Mo/Ti-MCM-S (11.4): (a) Micrografía , (b) Análisis lineal elemental de Mo
- Figura 44 TPR de catalizadores de Mo soportado en: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11.4) y (d) Ti-MCM-S (35)
- Figura 45 Isotermas de adsorción/desorción de N₂ de catalizadores de Mo soportados en: (a) Ti-MCM-G (17); (b) G (6.3) y (c) G (12.9).
- Figura 46 Curva de distribución de poros de catalizadores de Mo soportados: (a) Ti-MCM-G (6.3); (b) G (12.9) y G (17).
- Figura 47 DRX de ángulos bajos de catalizadores de Mo: (a) Mo/Ti-MCM-G(17); (b) Mo/Ti-MCM-I (27.7) y (c) Mo/Ti-MCM-I (38.2).
- Figura 48 Isotermas de adsorción/desorción de N₂ de catalizadores de Mo soportado en: (a) Ti-MCM-I (16); (b) Ti-MCM-I (27.7) y (c) Ti-MCM-I (38.2)
- Figura 49 Curvas de distribución de poros de catalizadores de Mo soportado en: (a) Ti-MCM-I (16); (b) Ti-MCM-I (27.7) y (c) Ti-MCM-I (38.2).
- Figura 50 Patrones DRX de polvos de catalizadores de Mo soportados en: (a) Ti-MCM-G (17); (b) Ti-MCM-I (27.7) y (c) Mo/Ti-MCM- I (38.2).
- Figura 51 Espectros Raman de catalizadores de Mo soportados en: (a) Si-MCM-41; (b) Ti-MCM-G (17); (c) Ti-MCM-I (27.7) y (d) Ti-MCM-I (38.2).
- Figura 52 TPR de catalizadores de Mo soportados en: (a) Si-MCM-41; (b) Ti-MCM-G (17); (c) Ti-MCM-I (27.7) y d) Ti-MCM-I (38.2).
-

TABLAS

Antecedentes

| Numero | Titulo |
|---------|---|
| Tabla 1 | Tamices moleculares M41S con composición variada. |

Resultados

| Numero | Titulo |
|----------|--|
| Tabla 2 | Propiedades estructurales y texturales de los soportes Ti-MCM-S |
| Tabla 3 | Energías por transferencia de carga Ligando-Metal (LMCT) de Ti-MCM-S. |
| Tabla 4 | Propiedades de soportes Ti-MCM-S. (ZPC de SiO ₂ = 2.78 y de TiO ₂ = 5.45). |
| Tabla 5 | Cantidad de grupos OH superficiales en Si-MCM-41 y Ti-MCM-S |
| Tabla 6 | Propiedades estructurales y texturales de los soportes Ti-MCM-G |
| Tabla 7 | Resultados de la determinación de ZPC y ASC de soportes Ti-MCM-G. |
| Tabla 8 | Concentración de Ti por nm ² en los soportes Ti-MCM-G. |
| Tabla 9 | Propiedades fisicoquímicas de soportes Ti-MCM-I |
| Tabla 10 | Tamaños de cristal de TiO ₂ anatasa en soportes Ti-MCM-I. |
| Tabla 11 | Propiedades de soportes Ti-MCM-I (ZPC de SiO ₂ = 2.78 y de TiO ₂ = 5.45). |
| Tabla 12 | Propiedades fisicoquímicas de Catalizadores de Mo soportados en Ti-MCM-S. |

TABLAS

| | |
|----------|---|
| Tabla 13 | Consumo de H ₂ en TPR de catalizadores de Mo/Si-MCM-41 y Mo/Ti-MCM-S . |
| Tabla 14 | Propiedades texturales y actividad catalítica en HDS de DBT de catalizadores de Mo. |
| Tabla 15 | Adsorción de NO y la actividad catalítica de catalizadores Mo/Si-MCM-41 y Mo/Ti-MCM-S |
| Tabla 16 | Propiedades fisicoquímicas de soportes y catalizadores de Mo. |
| Tabla 17 | Propiedades fisicoquímicas de soportes y catalizadores de Mo correspondientes. |
| Tabla 18 | TPR de catalizadores de Mo |
| Tabla 19 | Actividad catalítica en HDS de DBT de catalizadores de Mo soportados en Si-MCM-41, Ti-MCM- G y Mo/Ti-MCM-I. |

RESUMEN

La creciente demanda de combustibles más limpios; la refinación de crudos con mayor proporción de componentes indeseables y una legislación ecológica más exigente a escala mundial han motivado el diseño de nuevos materiales catalíticos más selectivos y resistentes al envenenamiento que los catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) tradicionales ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Recientemente, los catalizadores Mo/TiO_2 han despertado interés debido a su mayor actividad intrínseca. Sin embargo, los soportes de titania tienen muy baja área específica y estabilidad térmica comparadas con las de la alúmina. En este trabajo se han retomado los avances sobre la preparación de una novedosa familia de materiales mesoporosos ordenados (M41S) con propiedades texturales inusuales, los cuales se han considerado como base para incorporar Ti siguiendo esencialmente dos rutas denominadas como vía sintética (soportes Ti-MCM-S) y vías post-sintéticas: injertado químico (soportes Ti-MCM-G) e impregnación incipiente (soportes Ti-MCM-I). En la preparación de catalizadores, los soportes se impregnaron con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio en una proporción equivalente al 12 % en peso de MoO_3 . Tanto los soportes, como los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas: fisisorción de N_2 (S_{BET}); fluorescencia y difracción de rayos-X (FRX y DRX); microscopía electrónica de alta resolución (HREM); espectroscopía de reflectancia difusa de UV-visible (DRS); espectroscopía Raman (FT-Raman); potencial Z (ZPC); reducción a temperatura programada (TPR); quimisorción de NO y actividad catalítica en HDS de dibenzotiofeno (DBT). Los resultados indican que al incorporar al soporte MCM-41 más de 5 % en peso de TiO_2 por la vía sintética, las propiedades texturales de los soportes Ti-MCM-S decrecen drásticamente. Al incorporar Mo, se nota que la dispersión de las especies de Mo aumenta con el contenido de TiO_2 , sin embargo la actividad máxima de los catalizadores $\text{Mo}/\text{Ti-MCM-S}$ no supera el 30 % de conversión de DBT. Siguiendo la vía post-sintética de injertado químico de especies de Ti sobre el material mesoporoso de sílice (Si-MCM-41), es posible incorporar la titania en la superficie del soporte alcanzado un máximo del contenido de TiO_2 injertado equivalente al 17 % en peso de TiO_2 , cantidad que corresponde a la relación de un átomo de Ti por cada OH superficial. En este caso fue posible conservar propiedades texturales atractivas y mantener el ordenamiento hexagonal de poros. Sobre estos soportes el Mo incorporado se dispersa homogéneamente y en ningún caso se detectan especies de Mo aglomeradas, lo que resulta en la actividad catalítica de 51 % de conversión de DBT. Por la vía de impregnación se puede incorporar más de 30 % en peso de TiO_2 sin modificar drásticamente sus propiedades texturales. Sin embargo, cuando el contenido de TiO_2 es equivalente a 28 % en peso de TiO_2 , este catalizador muestra la mayor actividad catalítica de 54 % de conversión de DBT. Lo anterior permite afirmar que utilizando vías post-sintéticas es posible diseñar materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ti con proporciones suficientes para dispersar homogéneamente el equivalente al 12 % en peso de MoO_3 , conservándose propiedades texturales atractivas y una actividad catalítica superior al grado de conversión de DBT que el catalizador tradicional de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con una conversión máxima de 32 %.

INTRODUCCIÓN

Los procesos industriales que comprenden etapas rigurosas y complejas en el tratamiento del petróleo tienden a modificarse por las exigencias de competitividad en todos los ámbitos. Ante esto, se tienen que desarrollar nuevas metodologías que estén de acuerdo con el avance científico y tecnológico.

En México como en otros países con yacimientos de petróleo, éste recurso natural y la industria relacionada con su procesamiento, significan una fuente de divisas de vital importancia para el desarrollo económico. Sin embargo, de acuerdo a la tendencia de incremento en la cantidad y calidad de los productos derivados de petróleo, desde décadas pasadas, esta industria ha venido enfrentando retos que igualmente se han venido incrementando. Entre los principales retos figuran la legislación ecológica con criterios de regulación unificados a escala mundial y el procesamiento de mezclas con mayor proporción de componentes indeseables, tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales [1].

Los procesos de hidroprocesamiento o hidrotratamiento (HDT), englobados en la industria de refinación, donde usualmente se lleva a cabo la separación de la mayor proporción de contaminantes, han venido utilizando catalizadores que han sido extensamente estudiados. Los catalizadores de HDT tradicionales están constituidos por una fase activa, usualmente Mo o W, promotores Ni y/o Co y diversos soportes.

Los principales componentes de los soportes han variado desde óxidos sencillos (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , etc.), óxidos mixtos (SiO_2 - TiO_2 , SiO_2 - Al_2O_3 , Al_2O_3 - TiO_2 , Al_2O_3 - ZrO_2 , Al_2O_3 - MgO , etc.), zeolitas naturales y sintéticas.

INTRODUCCIÓN

Durante mucho tiempo, la reacción más importante de HDT ha sido la remoción de azufre o hidrosulfuración (HDS) de varias fracciones de combustibles. En estudios recientes sobre esta reacción, la titanía (TiO_2) ha llamado la atención debido a que se ha probado que el catalizador de Mo soportado en este óxido, presenta mayor actividad intrínseca que el catalizador tradicional de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, el soporte de titanía presenta limitantes, baja área específica e inestabilidad térmica.

Con la finalidad de optimizar las características de la titanía, en la literatura se han reportado varios trabajos orientados hacia este fin, sin embargo, continua la búsqueda de nuevas variantes. Recientemente han aparecido reportes sobre una familia de materiales con características estructurales y texturales superiores a los soportes mencionados con alta área específica y con tamaño de poro variable según las condiciones de síntesis. El componente representativo ha sido nominado MCM-41. Este material ha sido caracterizado por una gran variedad de técnicas, entre las que destacan el área superficial específica (S_{BET}), RMN de ^{29}Si y difracción de Rayos-X (DRX). Sus principales características son: arreglos hexagonales de poros uniformes, con dimensiones variables desde $\cong 15$ hasta ≥ 100 Å de diámetro, el área específica típica de esta familia de materiales varía desde 700 hasta valores arriba de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, y su capacidad de sorción de hidrocarburos es mayor de $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$. La síntesis de estos materiales incluye un mecanismo de templado de un cristal líquido, en el cual la estructura del cristal líquido tensoactivo sirve como templador orgánico.

Generalmente, la composición del material comprende únicamente SiO_2 , el material con la superficie “inerte”, es decir que prácticamente no tiene grupos de carácter básico o ácido. Sin embargo, variando los parámetros de síntesis, se puede llegar a diferentes composiciones químicas de las muestras sintetizadas según se muestra en la Tabla 1 [2-11]. Lo anterior permite visualizar la obtención de una gran variedad de materiales con características estructurales y texturales útiles para una aplicación específica como soportes y/o catalizadores. Por ejemplo, se han incorporado pequeñas cantidades de algunos metales como Al, Ti, Zr, Va, Ni y otros a la red estructural, lográndose resultados atractivos desde el punto de vista catalítico.

INTRODUCCIÓN

De la experimentación realizada en estas especies permanecen aspectos aún sin estudio, por ejemplo, la mayoría de los trabajos siguen un mismo esquema de síntesis, es decir, toman precursores de óxidos, forman un gel, agregan el agente director de la estructura (tensoactivo) que forma poros tubulares característicos de MCM-41, dejan en autoclave a una temperatura y tiempo dados, después extraen el tensoactivo, secan y calcinan, etc.

De acuerdo a la información bibliográfica, en los estudios que involucran la combinación SiO_2 - TiO_2 en MCM-41, una parte de titanía puede estar incorporada a la sílice incluida en la estructura de tetraédros de SiO_4 ; al aumentar la proporción de titanía en la formulación, se han detectado especies de Ti dispersas en la superficie interna de los poros del sólido ó hasta se forman cristalitas de titanía que se pueden detectar por DRX. La proporción de diferentes especies de Ti presentes en la muestra sintetizada depende de muchos factores, entre los cuales se puede mencionar la naturaleza de los precursores de óxidos de Si y Ti, relación $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, condiciones de síntesis y el tensoactivo utilizado.

En el presente trabajo, por un lado, se han retomado los avances reportados sobre la metodología denominada vía sintética [2-4, 6, 10], utilizada para preparar materiales mesoporosos modificados con Ti (muestras Ti-MCM-S), además, se han adicionando una serie de estudios sistemáticos para la incorporación de diferentes proporciones Ti a los materiales tipo MCM-41. Por otro lado, se han abordado novedosas rutas denominadas post-sintéticas (injertado químico, muestras Ti-MCM-G e impregnación incipiente, muestras Ti-MCM-I) que han permitido dilucidar una serie de factores que afectan las características finales de los materiales mesoporosos modificados con Ti.

Con la finalidad de estudiar el efecto que tiene el método de preparación de los nuevos materiales mesoporosos modificados con Ti (Ti-MCM-41) por diferentes rutas, sobre las características de las especies de Mo soportadas, los soportes preparados se han impregnado con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio

INTRODUCCIÓN

en proporción definida equivalente al 12 % en peso como MoO_3 . Finalmente, la actividad de los catalizadores formulados (Mo/Ti-MCM-41) ha sido probada en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT). En esta reacción en algunos casos se ha detectado una mayor actividad que del catalizador tradicional (Mo/ Al_2O_3 con un 32 % de conversión de DBT).

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas: fisisorción de N_2 (S_{BET}); fluorescencia y difracción de rayos-X (FRX y DRX); microscopía electrónica de alta resolución (HREM); espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Visible (DRS); espectroscopía Raman (FT-Raman); potencial Z (ZPC); reducción a temperatura programada (TPR); quimisorción de NO y actividad catalítica (HDS de DBT).

Los resultados obtenidos indican que mediante la ruta sintética solo es posible incorporar cantidades menores del 5 % en peso de TiO_2 . Al adicionar mayores proporciones de titania, las propiedades texturales propias de los materiales mesoporosos tipo MCM-41 decrecen drásticamente y se pierde el ordenamiento hexagonal de poros. En consecuencia, al incorporar Mo a los soportes así preparados, aunque se nota una mejor dispersión de especies de Mo en razón directa del contenido de titania, la máxima actividad en HDS de DBT no supera el 30 % de conversión de DBT.

Por otro lado, al utilizar la ruta post-sintética de injertado químico, es posible incorporar especies de Ti en la superficie del material mesoporoso de sílice (Si-MCM-41), hasta una proporción equivalente a 17 % en peso de TiO_2 , cantidad correspondiente a la relación de un átomo de Ti por cada OH superficial. En este caso, es posible conservar las propiedades texturales atractivas y el ordenamiento hexagonal de poros. Sobre estos materiales el Mo se dispersa homogéneamente, lo cual se refleja en una mayor actividad catalítica que los catalizadores antes mencionados (51 % de conversión de DBT). Por la ruta de impregnación incipiente es posible incorporar Ti en proporciones superiores a 30 % en peso de TiO_2

INTRODUCCIÓN

conservándose las propiedades texturales de los materiales mesoporosos. Particularmente, en el soporte que contiene 28 % en peso de TiO_2 una vez que fue incorporado el Mo, resultó con mayor área específica que los demás catalizadores soportados en materiales mesoporosos modificados con Ti por esta ruta de impregnación y la actividad catalítica fue superior a los demás casos (54 % de conversión de DBT).

Con base en estos resultados, es posible afirmar que mediante las rutas post-sintéticas es posible preparar materiales mesoporosos modificados con Ti con proporciones suficientes para dispersar homogéneamente el equivalente a 12 % en peso de MoO_3 , conservándose propiedades texturales que propician una mayor actividad catalítica en HDS de DBT que la del catalizador tradicional.

ANTECEDENTES

Los soportes que forman parte de los catalizadores heterogéneos utilizados en procesos de HDT, en su mayoría son sólidos porosos y sus propiedades texturales son factores que dependen de los métodos de preparación.

2.1 Métodos de preparación de sólidos porosos

Entre los principales métodos de preparación de sólidos porosos se pueden resumir los siguientes [13]:

- La precipitación de una solución que origina partículas precursoras (primarias) que se aglomeran y forman una estructura porosa.
- La cristalización hidrotérmica que produce zeolitas u otros compuestos microporosos cristalinos, donde el arreglo peculiar de las unidades construidas genera cavidades intracristales de tamaño molecular.
- La eliminación de material volátil durante el tratamiento térmico que produce cavidades tanto por el rearrreglo del sólido, como por el camino de salida del material removido.
- La disolución selectiva de algunos componentes que puede producir poros.
- Las diferentes técnicas de moldeado, empleadas para obtener el catalizador disponible para reactores industriales (tabletas, extrudados, etc.), que dan agregados de partículas estables que contienen una estructura porosa correspondiente a huecos intrapartículas.

Los poros pueden tener formas regulares e irregulares. Las formas geométricas más comunes son usadas para representar la forma de los poros: cilíndricas, formas de rejilla y huecos entre esferas sólidas conectadas.

En muchos casos, se considera que cada poro tiene un tamaño uniforme a lo largo de su longitud, pero comúnmente están en forma de tintero (el diámetro del cuerpo del poro de mayor tamaño que el diámetro de la boca), o en forma de embudo; la interpretación física del término tamaño de poro depende del método usado para investigar la textura porosa. En los gránulos del catalizador, se puede considerar que existen poros de diferente tamaño, por lo tanto, la distribución de tamaño de poro, será el volumen de poro contra su tamaño.

Los sólidos porosos tienen una superficie total mucho más alta que la correspondiente a la superficie externa, debido a la contribución de las paredes de los poros. Los catalizadores más comunes tienen áreas superficiales específicas entre 1-1000 m²/g, mientras que su área superficial externa está en intervalo de 0.01-10 m²/g, es decir, representa la centésima parte del área total.

El conocimiento de los parámetros texturales permite entender la evolución del catalizador durante los procedimientos de preparación y proporciona información necesaria para modificar el método y obtener los resultados deseados.

2.2 Materiales mesoporosos ordenados

A partir de 1992 cuando los investigadores de la Mobil oil reportaron sus logros sobre la obtención de una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados M41S [14], se estableció una nueva metodología que incorpora la aplicación de los tensoactivos para obtener lo más novedoso en mesoestructuras. Uno de los miembros de esta familia identificado como MCM-41 muestra un arreglo hexagonal de mesoporos uniformes oscilando entre 2 y 10 nm de diámetro, dependiendo de las

condiciones de síntesis utilizadas. Por lo tanto, la posibilidad de variar las propiedades tanto texturales como la composición química mediante la inclusión de otros elementos químicos durante la síntesis de estos nuevos materiales abre un campo ilimitado de posibles aplicaciones.

Esta nueva familia de compuestos ha ocasionado un explosivo crecimiento en investigaciones sobre tamices moleculares mesoporosos. Los avances en la explicación de los protocolos de síntesis y mecanismos de formación de estos materiales ha permitido diseños a la medida de su composición, tamaño de poro, estructura y textura.

2.3 Tensoactivos templadores

Los tensoactivos son moléculas bifuncionales que contienen una cabeza liofílica y un tallo liofóbico. Como un resultado de su naturaleza anfifílica, los tensoactivos pueden formar arreglos supramoleculares intemos.

El grado de micelación, la forma de las micelas, y la agregación de micelas al interior de los cristales líquidos depende de la concentración del tensoactivo. En la Figura 1 se muestra un diagrama de fases para un tensoactivo catiónico en agua.

A muy baja concentración, el tensoactivo está presente como moléculas libres disueltas en solución y adsorbidas a interfases. A concentraciones ligeramente más altas, llamada concentración micelar crítica, las moléculas individuales de tensoactivo forman pequeños agregados esféricos (micelas).

Por ejemplo, el bromuro de cetiltrimetilamonio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$) en soluciones acuosas diluidas forma micelas esféricas que contienen ~ 90 moléculas [15]. En la micela, la cabeza hidrofílica forma la superficie externa y el tallo hidrofóbico apunta hacia el centro. Este arreglo minimiza la interacción desfavorable de los tallos con el agua, pero introduce una interacción de competencia desfavorable,

es decir, repulsión entre las cabezas. El balance entre estos factores de competencia determina la relativa estabilidad de las micelas.

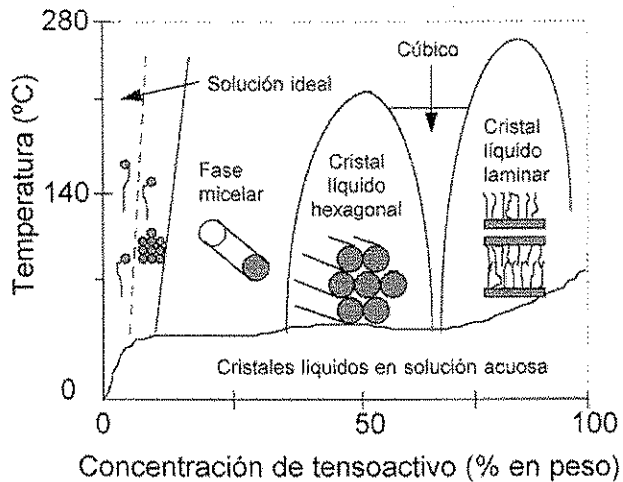


Figura 1. Diagrama de fases para el tensoactivo, bromuro de cetiltrimetilamonio $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-)]$ en agua [15].

A más altas concentraciones, donde la cantidad de solvente disponible entre las micelas disminuye, las micelas esféricas pueden coalescer para formar micelas cilíndricas alargadas.

A concentraciones ligeramente mayores, se forman fases de líquido cristalino. Inicialmente, agregados micelares en forma de rodillos que evolucionan para formar arreglos hexagonales empacados. Al incrementar la concentración, se forman fases cúbicas bicontinuas seguidas por fases laminares.

2.4 Tipos de tensoactivos

Para formar mesofases se han usado una amplia variedad de tensoactivos, de diferentes tamaños, formas, funcionalidades, y cargas. Basados en el grupo químico y la carga del extremo hidrofílico, los tensoactivos están clasificados en [16-19]:

- **Aniónicos.**- el grupo hidrofílico contiene una carga negativa; entre los ejemplos se incluyen **sulfatos** ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3$ ($n=12, 14, 16, 18$)), **sulfonatos** ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{H}$

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

y $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- Na$), **fosfatos** ($C_{12}H_{25}OPO_3H_2$, $C_{14}H_{29}OPO_3K$), y ácidos carboxílicos ($C_{17}H_{35}COOH$ y $C_{14}H_{29}COOH$).

- **Catiónicos.**- el grupo hidrofílico tiene una carga positiva; los ejemplos incluyen **sales de aquilamonio**, como $(C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NX)$, $n = 6, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$; y $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3NX$, $n = 12, 14, 16, 18$) $X = OH/Cl, OH, Cl, Br, HSO_4$, **tensoactivos geminales** como $[C_mH_{2m+1}(CH_3)_2N-C_sH_{2s}-N(CH_3)_2C_mH_{2m+1}]Br_2$, ($m = 16, s = 2-12$), **sales de cetiletilpiperidinium** ($C_{16}H_{33}N(C_2H_5)(C_5H_{10})^+$); y **sales de doble cadena** (dialquildimetilamonio).
- **Neutros.**- el grupo hidrofílico no está cargado; en estos ejemplos se incluyen **aminas primarias** ($C_nH_{2n+1}NH_2$) y **poli(óxidos de oxietileno)**, **octaetilenglicol de monodecil eter** ($C_{12}EO_8$), y **octaetilenglicol de monohexadecil eter** ($C_{16}EO_8$), donde E representa el grupo etilénico.

2.5 Obtención de mesofases inorgánicas-tensoactivo.

Para la síntesis de mesofases periódicas de sílice generalmente se requieren cuatro reactivos: agua, un tensoactivo, un precursor de sílice y un catalizador. El precursor de sílice dicta las condiciones de reacción. Para precursores de sílice no-moleculares, entre los cuales se incluyen, humo de sílice, sílice precipitada o vidrio líquido, se forma un gel que contiene todos los reactivos a partir de una solución no-homogénea y enseguida es tratado hidrotérmicamente entre 75 y 180 °C desde varias horas a varios días [14, 24]. Las concentraciones de sílice utilizadas usualmente están entre 15 a 30 % en peso.

Cuando se usan precursores moleculares de sílice [16], entre los que se incluyen alcoxisilanos, tales como tetraetilortosilano (TEOS) o tetrametoxisilano (TMOS), se usan, agua, tensoactivo, y catalizador los cuales se combinan para formar una solución micelar homogénea. A esta solución se le adiciona el precursor molecular.

La mesofase por lo general se forma entre segundos o minutos a temperaturas más bajas de $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$. La concentración del tensoactivo puede ser menor de 0.5 % en peso. A la solución del precursor se le puede adicionar un cosolvente como metanol para asegurar la homogeneidad y maximizar el rendimiento del producto [22].

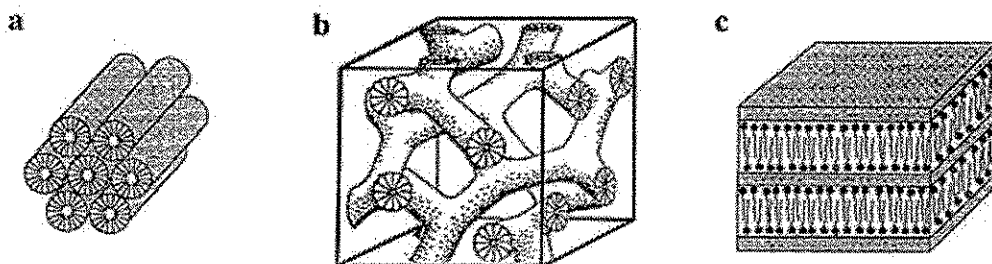


Figura 2. Tipos de estructuras observadas en mesofases de sílice-tensoactivo: (a) hexagonal; (b) cúbica y (c) laminar [14].

Las mesofases de sílice pueden exhibir tres tipos de estructuras, éstas se muestran en la Figura 2, hexagonal (a), un sistema en una dimensión de poros cilíndricos arreglados hexagonalmente; cúbico (b), un sistema en tres dimensiones bicontinuo de poros; laminar (c), un sistema en dos dimensiones de hojas de óxido del metal interligadas por doble capa del tensoactivo. Este último de menor interés, debido a que la estructura se colapsa cuando el tensoactivo es removido. En cada tipo hay un arreglo periódico de poros, pero las paredes entre los poros son amorfas [14].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.6 Mecanismos de formación de mesofases de sílice-tensoactivo

Existen dos teorías principales que explican la formación de mesofases sílice-tensoactivo: (1) ensamblado del precursor de sílice alrededor de los arreglos del tensoactivo; (2) intercalación de los iones del tensoactivo al interior de los silicatos ordenados en capas. En el primer caso general, los científicos de la Mobil [14] observaron que las mesofases resultantes sílice-tensoactivo ensamblan mesofases vistas en sistemas simples agua-tensoactivo. Esto los condujo a postular un

mecanismo de cristal-líquido templador (LCT) (ver Fig. 3) [23]. En este mecanismo, ellos proponen dos posibles etapas. En la primera etapa, una fase de cristal líquido tensoactivo, existe en solución y sirve como el templador. Las especies de silicato son depositadas entre los tubulos del tensoactivo y se condensan para formar la red inorgánica. En la segunda, la interacción entre las especies silicato con los tensoactivos sirve de intermediario para el ordenamiento hexagonal.

Debido al impacto científico provocado por los materiales novedosos mesoporosos ordenados, el mecanismo LCT propuesto ha sido cuestionado. Chen y col. (1993) [24], basados en estudios in situ de RMN de ^{14}N mostraron que bajo las condiciones usadas por los investigadores de la Mobil, no está presente la prefase líquido-cristalina en el medio de la síntesis y por lo tanto no existe el agente director de la estructura. En efecto, los investigadores de la Mobil llegaron a las mismas conclusiones en un trabajo posterior [25]. Más adelante, en trabajos subsecuentes [26], quedó demostrado que la etapa en cuestión se puede realizar cuando la concentración del tensoactivo empleada es mayor de 30 % en peso. Sin embargo, los detalles del mecanismo continúan siendo controversiales.

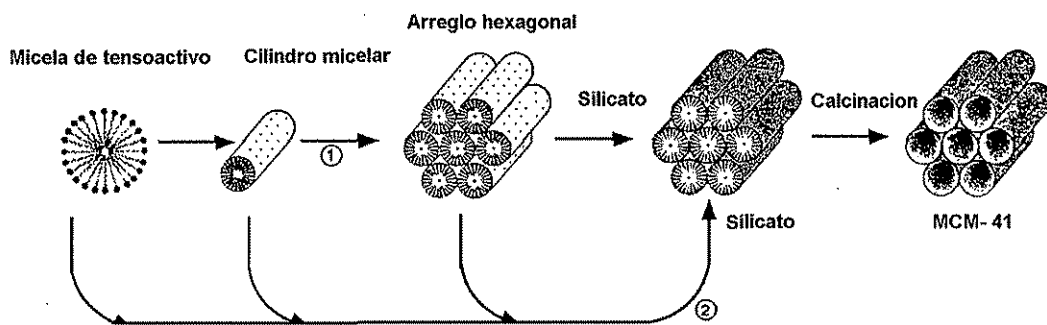


Figura 3. Mecanismo de cristal líquido templador (LCT) propuesto para la formación del arreglo poroso de MCM-41 [23]. En la etapa 1, el cristal líquido es iniciador, y en la etapa 2, es iniciador el anión silicato

De las diferentes aportaciones respecto a mecanismos de formación de mesoestructuras, se han postulado tres modelos:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- Modelo de corrugado de capas propuesto por Steel y col. (1994) [27].
- Modelo de ensamble de rodillos de silicato propuesto por Chen y col. (1993) [24].
- Modelo que considera la interacción cooperativa de la densidad de carga propuesto por Monnier y col. (1993) [28].

El modelo de Steel y col. [27] esta basado en datos de espectroscopia de RMN de ^{14}N y DRX de polvos, asume que la mesofase hexagonal del tensoactivo está presente y que el precursor de sílice se disuelve en el interior de la región acuosa que rodea el arreglo del tensoactivo. Las hojas del silicato y las fases hexagonales del tensoactivo arriban vía corrugado de las hojas de silicato a la mesofase hexagonal sílice-tensoactivo (ver Fig. 4).

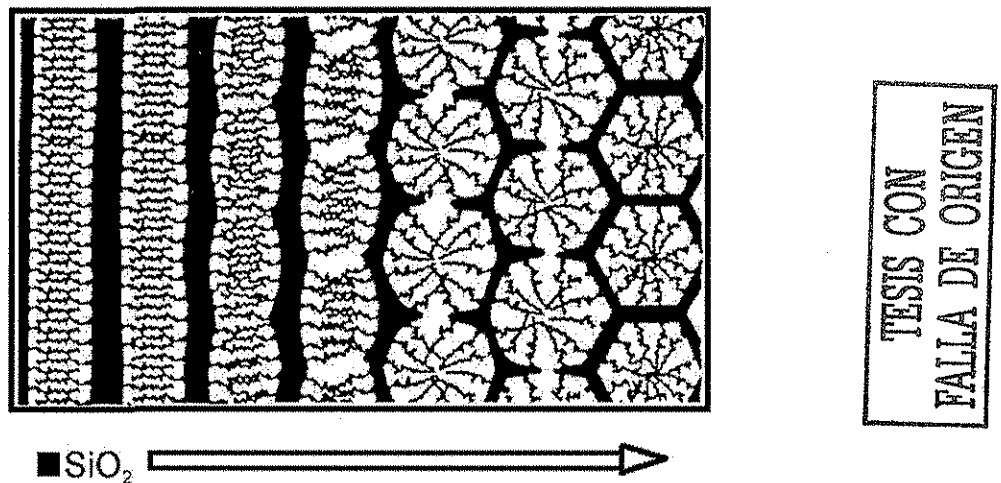


Figura 4. Modelo de corrugado en la formación paulatina de la estructura hexagonal [27].

El modelo de Chen y col. [24] está basado en DRX de polvos, análisis termogravimétrico, RMN de ^{29}Si , y espectroscopia in situ de RMN de ^{14}N de soluciones precursoras concentradas. Aquí se propone que las micelas tipo rodillo ordenadas al azar, interactúan con las especies de silicato para formar rodillos

encapsulados por 2-3 monocapas de sílice; éstas especies se ensamblan espontáneamente en el interior de una estructura hexagonal que tiene un amplio intervalo de orden. Las especies de silicato continúan la condensación con el tiempo y el calentamiento (ver Fig. 5).

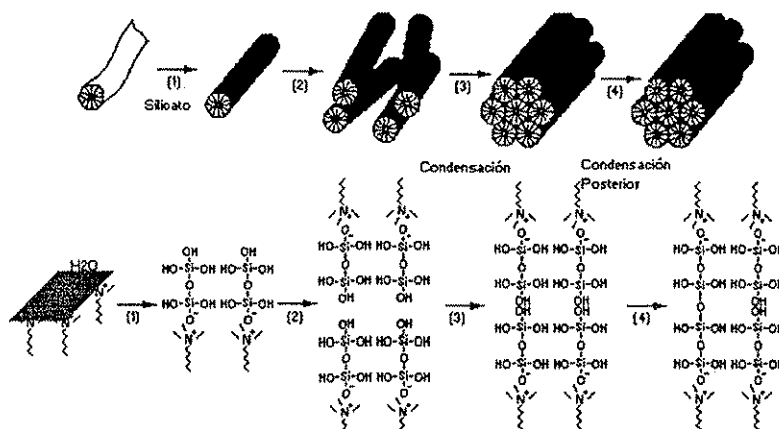


Figura 5. Modelo de ensamble de rodillos de silicato [24].

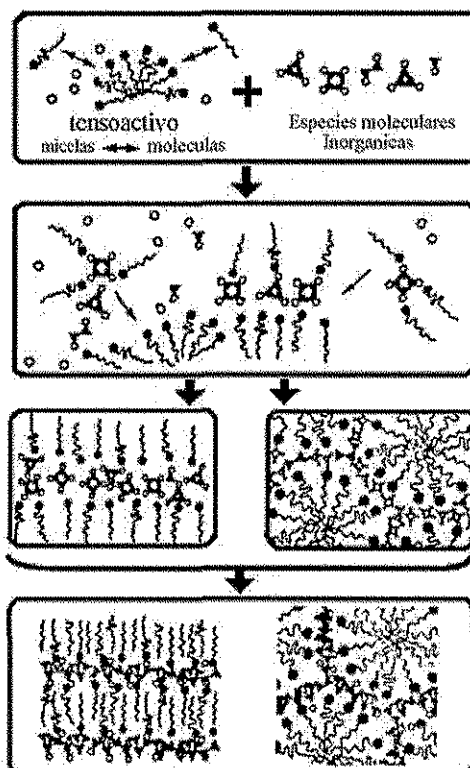


Figura 6. Modelo de nucleación cooperativa [28].

El tercer modelo se postuló con base en estudios de soluciones sintéticas de baja concentración, éste modelo ha sido modificado varias veces [28, 17, 29]. El mecanismo comprende (1) nucleación cooperativa de especies orgánicas e inorgánicas, (2) formación de cristal líquido con moléculas inorgánicas, y (3) condensación y polimerización inorgánica (ver Fig. 6).

En los estudios realizados sobre los mecanismos ligados a la síntesis de materiales mesoporosos ordenados tipo MCM-41, los científicos de la Mobil Oil han definido el papel de la química de tensoactivos en la formación de tamices micro y mesoporosos para validar su mecanismo LCT [25]. De sus estudios han concluido lo siguiente: los productos preparados bajo idénticas condiciones partiendo de una serie de tensoactivos alquilamonio C_n TMABr, $n = 6, 8, 10, 12, 14, 16$, mostraron que (1) a temperaturas entre 100-200 °C, se forman materiales amorfos o microporosos (tipo zeolita) cuando $n = 6$, (2) a 100 °C se forman materiales tipo MCM-41 cuando $n = 8-16$, (3) a 150 °C se forman materiales tipo MCM-41 cuando $n = 10-16$, en estas condiciones, se produjeron fases zeolíticas cuando $n = 8$, y (4) a 200 °C se obtienen fases zeolíticas y amorfas cuando $n = 8-16$.

Al concluir las discusiones sobre las etapas de LCT, es importante apuntar que ninguno de los modelos está explícitamente dirigido al caso donde las interacciones electrostáticas están ausentes, tal es el caso de los tensoactivos neutros. Los tensoactivos neutros tienen una mayor tendencia a formar agregados en agua que los tensoactivos cargados. Aparentemente la fuerte tendencia de los tensoactivos a agregarse en combinación con las interacciones a través de enlaces de hidrogeno es suficiente para conseguir la formación de mesofases. En paralelo con los materiales templados electrostáticamente, los silicatos templados neutralmente, con altas concentraciones de tensoactivo muestran mayor intervalo de ordenamiento que a bajas concentraciones.

El segundo mecanismo general de formación asume la intercalación del tensoactivo al interior de las capas de la estructura tipo kanemita seguida por la conversión interna a estructuras tipo MCM-41[30-32]. Aquí pueden tomar lugar conversiones similares en estructuras laminares sintetizadas a partir de soluciones que son convertidas a estructuras hexagonales.

En general se puede concluir que los sistemas micro y mesoporosos de sílice son representativos fundamentalmente de dos diferentes procesos mediados por templadores. Para el caso de sílice mesoporosa vía tensoactivo-templador, los precursores inorgánico y orgánico se organizan cooperativamente (pero independientemente), de acuerdo a contactos electrostáticos, puentes de hidrógeno, e interacciones de Van der Waals que permiten un moldeo preciso de la red estructural alrededor del ensamble del tensoactivo.

Respecto a futuros prospectos, existen muchos retos en el campo de materiales tensoactivo-templador. Obviamente hay muchas estructuras de óxidos y no-óxidos que pueden formar mesofases. La clave aquí es desarrollar métodos eficientes en la remoción del templador sin sacrificar la porosidad y la regularidad de los poros.

2.7 Materiales mesoporosos modificados

Fundamentalmente, la base de la síntesis de MCM-41 descrita anteriormente es la sílice. Pero en muchos casos la sílice no es un buen soporte o catalizador. Por lo tanto muchos investigadores tratan de modificar la composición del material.

Con el conocimiento previo de distintos factores que intervienen en la obtención de materiales mesoporosos tipo MCM-41 y la caracterización por diferentes técnicas, se ha incrementado el interés por hacer investigaciones con estos materiales hacia la obtención de nuevas composiciones. Varios óxidos de metales de transición se han incorporado a estos materiales. Al incorporar elementos catalíticamente activos en las

estructuras mesoporosas, se abre una gama atractiva para estudios de su actividad catalítica.

En la Tabla 1 se muestra una lista de materiales mesoporosos de diferentes composiciones que se han reportado [2-11].

Tabla 1. Tamices moleculares M41S con composición variada.

| Estructura | Composición | Asignación |
|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| MCM-41 (hexagonal) | Si | Mobil (1992) |
| | M, Si, M = Ni, Cr, Fe, Co, Ti, Al | Mobil (1992) |
| | M = V | Reddy (1994) |
| | M = Mn | Goldfarb (1995) |
| | W | Mallouk (1993), Stucky (1994) |
| | Fe | Stucky (1994) |
| | Pb, Sb | Stucky (1994) |
| | V | Luca (1995) |
| | V, P | Abe (1995) |
| | Ti | Ying (1995) |
| | Zr | Schuth (1995), Kim (1997) |
| | Al | Pinnavaia (1996), Davis (1996) |
| | MCM-48 (cúbica) | Si |
| Si, Al | | Mobil (1992) |
| Si, Ti | | Mobil (1992), Koyano (1996) |
| Sb | | Stucky (1994) |
| Si, Mn | | Goldfarb (1995) |
| Si, V | | Stucky (1996) |
| MCM-50 (Laminar) | Si | Mobil (1994) |
| | Si, Ti | Mobil (1994) |
| | Al, W, Sb, Fe, Pb, Zn-P, Mg, Mn, Co. | Stucky (1994) |
| | Si, Mn | Goldfarb (1995) |

2.8 Aplicaciones catalíticas

Los materiales mesoporosos tanto en su forma ácida como impregnados con sustancias activas catalíticamente presentan un interés creciente en transformaciones de moléculas grandes.

Se ha demostrado que el hidrotratamiento (HDS, HDN y HC) de gasóleos de vacío fue superior con Ni y Mo soportados en MCM-41, comparado con catalizadores con los mismos componentes activos soportados en un silicoaluminato amorfo y en una zeolita USY. El mejor desempeño del catalizador es explicado por las propiedades del soporte: alta área superficial, presencia de poros uniformes y estabilidad [33]. En otro estudio relacionado [34], se ha examinado la remoción de asfaltenos y demetalización de residuos sobre NiMo-MCM-41 de varios tamaños de poros variando desde 30 a 80 Å. El catalizador soportado en MCM-41 con poro de 80 Å resultó más activo que un catalizador convencional de demetalización (Ni (2.6 % en peso), Mo (12 % en peso)/Al₂O₃).

Otro trabajo sobre la incorporación de metales incluyó la introducción de heteropoliácidos tales como H₃PW₁₂O₄₀ en la etapa de síntesis [35]. Aquí fue mostrado que al incorporar el ácido se obtiene una alta selectividad en la alquilación de *terbutilfenol* con estireno. Este efecto fue asociado con las dimensiones internas del poro, lo cual favorece la formación de productos menos voluminosos, que aquellos productos más grandes formados normalmente sobre sustratos amorfos completamente abiertos conteniendo las mismas especies ácidas.

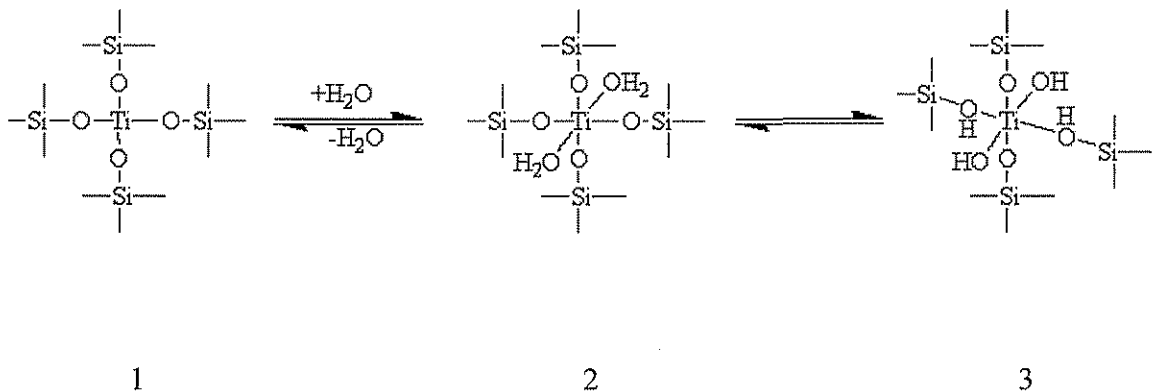
Los silicatos mesoporosos han sido utilizados para la polimerización controlada de estireno, metilmeta-acrilato y vinil acetato [36]. En este estudio se usaron materiales MCM-41 de 25 y 40 Å como anfitriones de monómeros. Se observó que las propiedades de los huéspedes polimerizados varían con el grado de confinamiento. Se observó también un incremento en la masa molecular promedio del polimetil-meta-acrilato con un incremento en el confinamiento sobre la polimerización al interior de poros de 40 y 25 Å, respectivamente. Los autores indican que el incremento en el confinamiento permite el incremento en cantidades de pequeñas cadenas de polímeros, las cuales están disponibles para interactuar, resultando la formación de cadenas más grandes.

2.9 Materiales mesoporosos modificados con Ti.

En la literatura se ha reportado una gran cantidad de trabajos sobre éstos materiales mesoporosos ordenados que han revolucionado el campo de los materiales con aplicaciones en adsorción y catálisis. Sin embargo, es de mayor interés para éste trabajo, los materiales mesoporosos modificados con Ti, razón por la cual se hará un poco más de énfasis en los avances que se han reportado sobre los materiales Ti-MCM-41.

Por ejemplo, la oxidación parcial selectiva de moléculas orgánicas grandes sobre MCM-41 ha recibido mucha atención. Corma y col. (1994) [3] encontraron que los materiales mesoporosos que contienen titanio (2.2 % en peso de TiO₂), sintetizados con tetraetóxido de Ti como precursor de Ti, oxidan selectivamente al 1-hexeno (usando H₂O₂ como oxidante), hasta epóxido. Similarmente, se ha estudiado la oxidación de moléculas más grandes en este tipo de estructuras Ti-MCM-41, se ha encontrado que el norborneno puede transformarse a su epóxido correspondiente con THP (terbutilhidroperóxido) como oxidante. Blasco y col. (1995) [37], sintetizaron, caracterizaron y probaron materiales Ti-MCM-41 (2.5 % en peso de TiO₂) en la oxidación de α-terpineol, detectando una mayor conversión y rapidez en comparación con otros materiales zeolíticos modificados con Ti. María de Alba y col. (1996) [38] al obtener y caracterizar materiales tipo Ti-MCM-41 (2.5 % en peso de TiO₂), han concluido que al sustituir isomórficamente Ti por Si, se origina una distorsión en la estructura, debido a la diferencia en dimensiones entre Ti (IV) y Si (IV), y/o por la presencia de H₂O en la esfera de coordinación de Ti (IV), de acuerdo a lo que se

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Rhee y Lee (1996) [39], probaron la estabilidad térmica y química de los materiales Ti-MCM-41 (2 % en peso de TiO_2) en diferentes condiciones. Concluyeron que éstos materiales se mantienen estables bajo condiciones de reacción en fase gas de la deshidrogenación de etanol (con flujo de helio). Sin embargo, en condiciones de reacción de la hidroxilación de fenol (fenol /35 % H_2O_2 /acetona) se pierde la estructura MCM-41 y el titanio es lixiviado fuera de la red estructural. Reddy y col. (1997) [40] probaron con diferentes técnicas la presencia de especies de Ti (IV) en la red estructural de Ti-MCM-41 (3 % en peso de TiO_2), aisladas y en coordinación tetraédrica. Estos materiales Ti-MCM-41 resultaron activos en la oxidación de aromáticos, olefinas y alcoholes. Yamashita y col. (1998) [41] probaron materiales tipo MCM-41 con especies de titania altamente dispersas (1.5 % en peso de TiO_2), que mostraron una alta actividad y selectividad para la reducción fotocatalítica de CO_2 con H_2O para formar CH_3OH . En este trabajo se concluye que las especies tetraédricas de Ti, los complejos excitados de transferencia de carga ($\text{Ti}^{3+}\text{-O}^*$), formados bajo radiación UV juegan un significativo papel en la formación de CH_3OH .

En conclusión, el común de todos los trabajos citados sobre la obtención de materiales Ti-MCM-41, coincide con la denominada ruta sintética del presente trabajo, en todos los casos los precursores de Si y Ti se adicionan en una sola etapa, sin embargo, las proporciones de TiO_2 no van más allá de 4 % en peso. Por tanto las estructuras reportadas, mantienen en su mayor parte el ordenamiento hexagonal de poros típico de MCM-41.

Bruno Notari (1998) [41] en un trabajo extenso, establece ciertas bases que según sus anotaciones se deben considerar al intentar obtener vía sintética materiales tipo Ti-MCM-41. En lo que concierne a la estructura, para que cualquier sustitución tome lugar, es necesario que el ion huésped asuma la misma coordinación del ion que se va a desplazar, en este caso, la coordinación tetraédrica de Si (IV)-O. Por un lado, la creencia más difundida, según Notari, fue que la sustitución en la red estructural de

silicio por titanio, no ocurre particularmente en aluminosilicatos debido a la preferencia del titanio a estar enlazado octaédricamente antes que enlazarse tetraédricamente [43]. En realidad, en los minerales zorita y vinogradovita, que consisten de óxidos de Na, Ti, y Si, el Ti (IV) tiene coordinación tetraédrica. Por otro lado, aplicando la regla de coordinación de Pauling basada en la relación del radio iónico del catión y del anión, el valor para Ti y O ($\rho = 0.515$) está fuera del intervalo (0.225-0.414) para la cuál es esperada la coordinación tetraédrica; y por lo tanto, la sustitución de Si (IV) por Ti(IV) parece improbable [44]. Esto refuerza la conclusión según la cuál solo se pueden esperar pequeños reemplazos de Si por Ti, y solamente se puede dar la sustitución con elementos comparables en tamaños y propiedades químicas para obtener sólidos termodinámicamente estables.

Considerando los trabajos citados, no se encontraron estudios sobre aplicaciones de materiales mesoporosos tipo Ti-MCM-41 como soportes de catalizadores de HDT. Por tanto, el objetivo del presente trabajo fue orientado hacia el **diseño de materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ti para ser utilizados en HDS de dibenzotiofeno (DBT), estudiando el efecto que tienen el método de incorporación y cantidad de Ti adicionado sobre el comportamiento catalítico.**

Para tal fin, por un lado, se han retomado los avances sobre la metodología reportada, adicionando una serie de estudios sistemáticos para la incorporación de diferentes proporciones Ti a los materiales tipo MCM-41. Por otro lado, se han abordado novedosas rutas metodológicas denominadas post-sintéticas: injertado químico (Chemical Grafting) e impregnación incipiente (Incipient Wetness Impregnation) que han permitido identificar una serie de factores que afectan las características finales de los materiales Ti-MCM-41. En complemento, con la finalidad de estudiar el efecto que tiene el método de preparación de los nuevos materiales Ti-MCM-41 por diferentes rutas, sobre las características de las especies de Mo soportadas, los soportes preparados se han impregnado con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio en proporción definida y la actividad de los catalizadores obtenidos (Mo/Ti-MCM-41) ha sido probada en la reacción de HDS de

DBT. En esta reacción se ha detectado una mayor actividad que el catalizador tradicional (Mo/Al₂O₃).

2.10 Catalizadores de HDT

De acuerdo a las anotaciones de Topsoe y col. (1996) [1], los procesos de hidrotratamiento o hidroprocesamiento se refieren a una variedad de procesos de hidrogenación catalítica en los cuales se saturan hidrocarburos y se remueven S, N, O y metales de diferentes corrientes de petróleo. La información estructural de los catalizadores de HDT ha sido interpretada en función de varios modelos.

2.11 Modelos estructurales de catalizadores de HDT

Tradicionalmente, los catalizadores de HDT están constituidos con Mo y W como fases activas, Ni y/o Co como promotores y Al₂O₃ como soporte, por tanto, los modelos que se han propuestos han sido sobre esta base de componentes.

El **modelo de monocapa** que fue desarrollado por Shuit y col. (1973) [45] (ver Fig. 7), asume que las especies de molibdeno están enlazadas a la superficie de la alúmina formando una monocapa. La interacción del Mo con la alúmina ocurre vía puentes de oxígeno, que resultan de la reacción de las especies precursoras de Mo con los grupos OH superficiales del soporte. En este modelo, se ha propuesto que la incorporación de los iones Mo⁶⁺ está compensado por una capa de iones O²⁻. El cobalto, presente como Co²⁺ está ocupando posiciones tetraédricas cerca de la superficie del bulto (soporte), reemplazando iones Al³⁺. El efecto promocional se manifiesta como un incremento en la estabilidad de la monocapa de Mo causada por la presencia de cationes de aluminio reemplazados en la capa superficial adyacente a la monocapa.

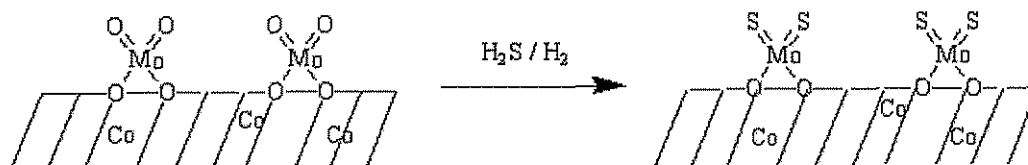
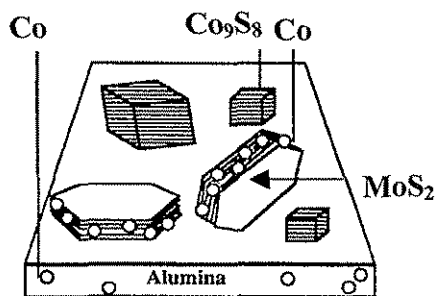


Figura 7. Modelo de monocapa de catalizador de HDS [45].

De acuerdo a este modelo, al sulfurar el catalizador, los aniones sulfuro (S^{2-}) reemplazan los iones oxígeno (O^{2-}). En presencia de hidrógeno, bajo condiciones de sulfuración y del proceso catalítico, se provoca la remoción de algunos iones S^{2-} y esto conduce a la reducción de los iones de molibdeno adyacentes hasta Mo^{3+} . En ésta etapa se pensaba que se formaba el sitio catalítico. Posteriormente Massoth [46] propuso que las especies de molibdeno forman una cadena unidimensional sobre la superficie de la alúmina. En esta propuesta el Co no se incluye. En otro trabajo [47], se sugiere que el Co puede estar presente en la capa superficial. En este modelo, según las anotaciones de de Beer [48] el modelo de monocapa solamente describe las etapas iniciales de existencia de un catalizador durante la sulfuración y que las estructuras de intercalación se pueden desarrollar durante la operación.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 8. Modelo de intercalación [49]

El **modelo de intercalación** inicialmente fue propuesto por Voorhoeve and Stuvier (1971) [49]. En éste modelo se supone que el catalizador sulfurado contiene MoS_2 sobre la superficie del soporte (Al_2O_3). Las estructuras del MoS_2 consisten de bloques, cada uno de los cuales contiene un plano de átomos de Mo entre dos planos hexagonales estrechamente empaçados de átomos de azufre (ver Fig. 8), formando

estructuras tipo sandwich. Los iones de Co y/o Ni, según este modelo ocupan posiciones octaédricas de intercalación. Más adelante, Farragher (1977) [50] manifestó su desacuerdo con este modelo argumentando que la intercalación de Co y/o Ni en cristales ideales de MoS₂, no es energéticamente posible, por lo cual este modelo fue modificado, sugiriendo que la intercalación está restringida solo a los bordes superficiales (intercalación superficial mostrada en la Fig. 8) de la red estructural de MoS₂. El efecto de promoción fue relacionado a una reconstrucción superficial producida por un incremento en la concentración de iones Mo³⁺ causada por la presencia de los átomos del promotor, según la reacción: $\text{Co}^0 + 2 \text{Mo}^{4+} \rightarrow 2 \text{Mo}^{3+} + \text{Co}^{2+}$. Como resultado se formaban pequeños cristales de MoS₂. Así, este modelo podría explicar la relativamente alta proporción Co/Mo necesaria para lograr una máxima actividad catalítica.

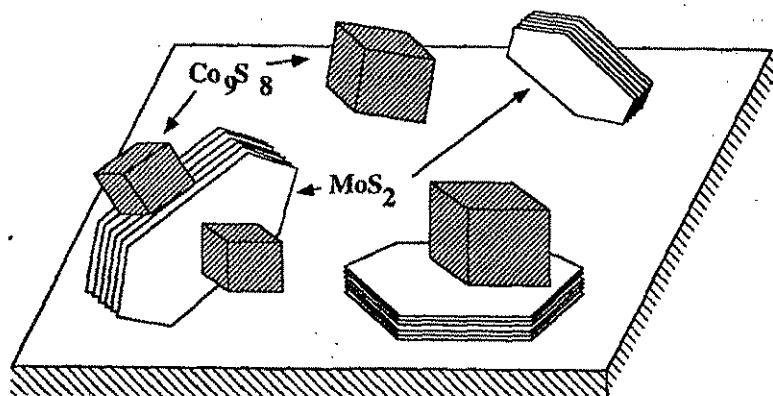


Figura 9. Modelo de contacto sinérgico [51].

Delmon y col. (1979) [51] propusieron el **modelo de contacto sinérgico**, (ver Fig. 9). Los estudios de estos investigadores están basados en catalizadores de CoMo no soportados, los cuáles exhiben efectos de promoción comparables a los catalizadores soportados. En los catalizadores no soportados se detectó la presencia de Co₉S₈ y fases de MoS₂, con lo que se propuso que éstas fases deben estar presentes en los catalizadores soportados. El efecto promotor del Co fue atribuido a un contacto entre las fases Co₉S₈ y MoS₂. De éste contacto, se sugiere que resulta una derrama (spill-over) de hidrógeno de Co₉S₈ a MoS₂ aumentando con ello la actividad intrínseca del MoS₂. Como adición a éste modelo, es necesario hacer notar que según

otros estudios [52], Co_9S_8 y MoS_2 son termodinámicamente estables bajo las condiciones de reacción.

Con apoyo de técnicas espectroscópicas (Mössbauer, EXAFS e IR) Topsoe y col. (1983) [53], identificaron la presencia de fases mixtas Co-Mo-S en catalizadores CoMo. Basados en observaciones in-situ, propusieron el **modelo Co-Mo-S**. En sus aportaciones establecen que la estructura de Co-Mo-S es similar a la de MoS_2 con el átomo promotor localizado en el borde de cinco sitios coordinados (ver Fig. 10). Este modelo ha sido el más favorecido en términos generales, en éste se han combinado la caracterización in-situ con las técnicas espectroscópicas y la actividad catalítica. La principal ventaja es que este modelo permite ligar cuantitativamente el efecto promotor con la cantidad de átomos de Co en Co-Mo-S.

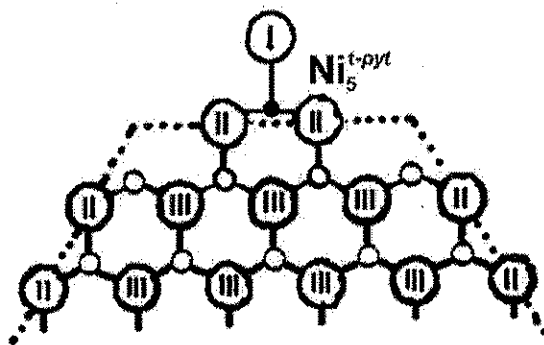


Figura 10. Modelo Co-Mo-S [53].

Existen otros modelos que también han atraído la atención. Wise y col. (1976) [54], realizando mediciones de conductividad eléctrica en monocristales de MoS_2 encontraron que la conductividad cambia al adicionar Co^{2+} , y estos autores relacionaron la actividad catalítica con la creación de vacancias de electrones (electron-hole). En los estudios de RMN de ^{59}Co Ledoux y col. (1985) [55], observaron evidencias de coordinación octaédrica y tetraédrica de los átomos de Co en los catalizadores sulfurados de CoMo. Estos investigadores sugieren que las especies de Co activas se encuentran en tetraédros distorsionados estabilizados en la fase MoS_2 . Con base en los cálculos teóricos Harris y Chianelli (1984) [56] demostraron que hay una transferencia de electrones de fases octaédricas de Co hacia

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

los átomos de Mo, resultando en una activación de los átomos superficiales de S entre el Co y los átomos de Mo.

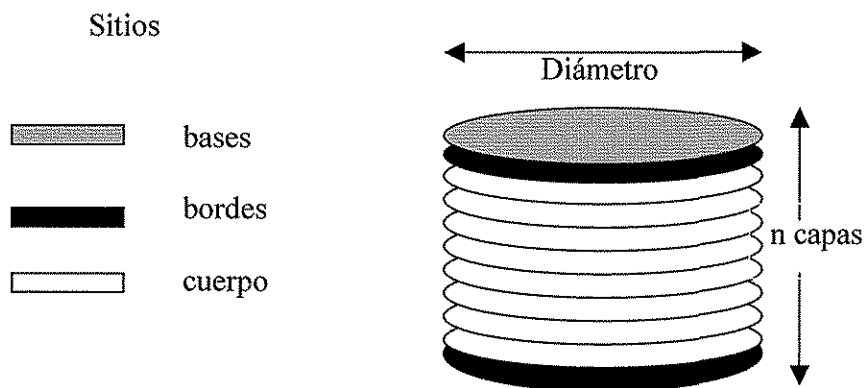


Figura 11. Modelo (bordes/cuerpo) de dos sitios [56].

De los estudios más recientes sobre materiales catalíticos basados en sulfuros de metales de transición se debe de mencionar el trabajo de Chianelli, Daage y Ledoux (1994) [56]. Se hace especial énfasis en el papel que juega la estructura del cristal de MoS_2 en la actividad y selectividad del catalizador. En este trabajo se aborda la teoría sobre la presencia de dos tipos de sitios activos para HDS sobre MoS_2 . Se supone que un sitio es el encargado de la remoción del azufre, cuando otro actúa como un sitio de hidrogenación. Esta teoría explica bien la formación de dos productos primarios difenilo (DF) y tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) en la reacción de HDS de DBT. Los mismos autores con anterioridad habían encontrado [57] que al utilizar microcristales de MoS_2 , solo se observó como producto DF y que no ocurrió hidrogenación. Según sus anotaciones, a pesar de que hay contraste con los resultados que generalmente se obtienen utilizando MoS_2 pobremente cristalino, donde están presentes ambos productos en cantidades variables, los resultados obligaron a realizar más estudios sobre la técnica para preparar MoS_2 . En condiciones definidas prepararon estructuras con capas mayores de 3 y menores de 1000 y se probaron en la reacción de HDS. Los resultados con estos catalizadores reflejaron que el producto THDBT disminuye más dramáticamente que el DF conforme aumenta la

crystalinidad. En base a estos estudios, se propuso el **modelo (bordes/cuerpo) de dos sitios** (ver Fig. 11).

En este modelo, ambos sitios están en los bordes del MoS₂ y la cantidad total de sitios está determinada por el área total de borde de acuerdo al dibujo mostrado en la Figura 11. Según el modelo, los dos sitios se distinguen por su localización sobre el borde. Uno de ellos está en el borde de las capas exteriores (sitio “rim o borde”), adyacente a los planos basales y expuestos a la reacción. En los sitios “rim” ocurre tanto la hidrogenación como la desulfuración. En el segundo sitio “edge o cuerpo”, localizado en los bordes de las capas interiores que no tienen contacto con los planos basales, ocurre solamente la desulfuración. Este modelo asume que las partículas del catalizador están hechas de n capas con un diámetro d. Así, la relación de sitios “rim” al total de sitios se puede deducir por la expresión

$$\frac{r}{r + e} = \frac{2\pi d}{\pi d n} = \frac{2}{n}$$

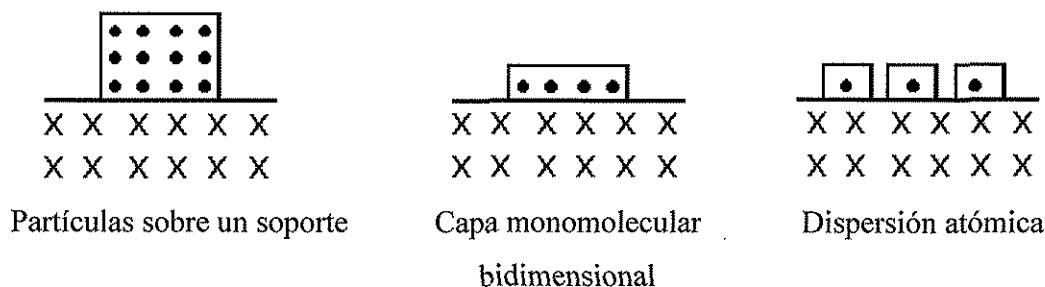
donde r son los sitios “rim” y e los sitios “edge”. De acuerdo a ésta expresión, la proporción de sitios no depende del diámetro de la partícula, sino, del número de capas. Por lo tanto, la actividad está determinada por el diámetro del disco y la selectividad por el número de capas. El modelo predice que los catalizadores formados por bajo número de capas llevan a la formación en mayor proporción de los productos hidrogenados, a diferencia de los catalizadores formados por alto número de capas, que son más selectivos hacia la desulfuración directa.

En este trabajo [57] se concluye que el efecto del soporte consiste en afectar la dispersión del sulfuro y reducir el costo del metal en un catalizador comercial.

2.12 Catalizadores de Mo/TiO₂

Los estudios sobre el efecto del soporte sobre las características de la fase activa, han incluido aspectos sobre la influencia que tiene la naturaleza del soporte sobre el

grado de agregación del componente activo. Fransen y col. (1976) [58] establecieron una clasificación esquemática de varios tipos de catalizadores binarios, dependiendo del grado de agregación del componente activo (MoO_3):



En este trabajo [58], al estudiar los catalizadores de Mo soportados en diferentes óxidos, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y CeO_2 , los autores encontraron que los catalizadores soportados tanto en alúmina como en titania presentan menor grado de sinterización, reflejándose en la menor pérdida de área específica, mientras que el área superficial del catalizador sobre sílice, disminuyó más drásticamente (300 a 30 m^2/g). Por otro lado, se probó que la TiO_2 y Al_2O_3 adsorbieron mayor cantidad de molibdeno, sin embargo, en la Al_2O_3 se detectaron sales de molibdato de aluminio, indicando que el Mo reacciona fuertemente con el soporte y se incorpora a la red estructural de la alúmina. La conclusión del trabajo citado, establece que la interacción débil de una monocapa de las especies oxidadas de Mo^{6+} con el soporte permite su más fácil reducción a $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$, especies que resultaron más activos en la descomposición de 2-propanol.

Los catalizadores de Mo/TiO_2 han sido probados en distintas reacciones, otro ejemplo es la foto-oxidación de metanol, reportado por Liu y col. (1985) [59]. En esta aportación se hace énfasis sobre la cantidad de MoO_3 que corresponden a la monocapa. El soporte de TiO_2 usado fue de 50 m^2/g , compuesto por 60 % de fase anatasa y 40 % de fase rutilo. Con éstas características, la monocapa de MoO_3 se logró con una carga equivalente a 4 átomos de Mo por nm^2 de la superficie de TiO_2 (4 % en peso de MoO_3). Con ésta composición no se detectaron reflexiones características de MoO_3 (DRX) y en los espectros Raman de tales muestras aparece una banda ancha entre 900-1000 cm^{-1} , notoria desde cargas equivalentes a 0.8 % en

peso de MoO_3 ($\cong 0.7$ átomos de Mo/nm^2). En este trabajo se concluye que el mayor rendimiento del producto de interés en ésta reacción (dimetóxi-metano) resultó cuando el contenido de MoO_3 en el catalizador es equivalente a la monocapa.

Los reportes sobre aplicaciones en HDS de los catalizadores Mo/TiO_2 son diversos. Uno de los mas citados, el trabajo de Shimada y col. (1988) [60] es ilustrativo, en este trabajo se hace un estudio comparativo de catalizadores NiMo sobre diferentes soportes (Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , SiO_2). Por medio de espectroscopía Raman, identificaron una banda ancha entre $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (antes mencionada) que fue asignada a vibraciones de estrechamiento Mo-O, originada por la presencia de especies molibdato bidimensionales en catalizadores Mo/TiO_2 que contienen entre 4-6 átomos de Mo/nm^2 (\cong equivalente a la monocapa). Para contenidos de MoO_3 superiores a la monocapa, detectaron dos bandas mucho más intensas (998 y 820 cm^{-1}), asignadas a MoO_3 cristalino previamente detectado por DRX. Se concluye que en HDS de DBT, el catalizador soportado sobre titania, mostró una mayor actividad, lo cual se atribuyó a la presencia de especies de Mo altamente dispersas.

De manera similar, Okamoto y col. (1989) [61], realizaron un estudio comparativo para HDS de tiofeno sobre catalizadores de Mo soportados en TiO_2 y Al_2O_3 . Por diferentes técnicas, encontraron que el catalizador Mo/TiO_2 es totalmente sulfurado con la formación predominante de la fase tipo MoS_2 , en cambio, el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ solo se sulfuró parcialmente, encontrándose especies Mo(V) y fases tipo MoS_2 . Adicionalmente, se utilizó óxido nítrico como molécula sonda para caracterizar los sitios activos de sulfuro de molibdeno. Se encontró que la relación NO/Mo fue mayor para Mo/TiO_2 que para $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Considerando las limitantes del óxido de Ti (su baja área específica y estabilidad térmica), Pophal y col. (1997) [62] han reportado el uso de compósitos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferentes relaciones $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 como soportes para catalizadores de HDS de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT. La actividad de los catalizadores en HDS de DBT, disminuía en el siguiente orden: $\text{Mo}/\text{TiO}_2 > \text{Mo}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (soportes con 3.54-

13.22 % en peso de TiO_2 > $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En los resultados, la relación CHB/DF en todos los casos fue del orden de 0.05, lo cual indica que la ruta de desulfuración directa es predominantemente preferida. Las conclusiones de éste trabajo son similares a las del trabajo anterior [61], las especies de Mo(VI)O_3 situadas sobre TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se transforman más fácilmente a Mo(IV)S_2 durante la sulfuración y reducción que sobre alúmina.

En un trabajo más reciente sobre reacciones de HDS de tiofeno, Ramírez y col. (1999) [63] estudiaron el papel que desempeña la titania en catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. A partir de sus resultados concluyen que la presencia de la titania en los catalizadores de HDS $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ induce un efecto sinérgico, el cual mejora la actividad catalítica. Este efecto lo relacionan con la presencia de especies de Ti^{3+} , las cuales se forman bajo las condiciones de reacción y actúan promoviendo la formación de la fase sulfurada MoS_2 catalíticamente activa.

Ante el panorama mostrado se puede resumir los siguientes puntos:

- El hidroprocesamiento del petróleo deberá ser optimizado, existe mayor demanda de combustibles, una legislación ecológica más restringida sobre emisión de contaminantes y aumento en la proporción de mezclas de crudo con mayor contenido de componentes indeseables.
- Los catalizadores tradicionales de HDT ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) deberán ser mejorados para cumplir las exigencias marcadas.
- Se ha probado que los catalizadores soportados en TiO_2 y en compositos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ superan las propiedades de los catalizadores de HDS tradicionales. Sin embargo, la titania pura tiene desventajas, baja área superficial e inestabilidad térmica.

- Los materiales mesoporosos ordenados tipo MCM-41 con propiedades texturales atractivas pueden ser modificadas con bajas proporciones de diferentes elementos, conservando sus características principales.
- En la incorporación de Ti a la estructura de materiales mesoporosos tipo MCM-41 se ha seguido una ruta tradicional y repetitiva, lográndose incorporar solo bajas proporciones de TiO_2 (menores de 4 % en peso de TiO_2).
- No existen reportes sobre obtención de materiales mesoporosos modificados con altas proporciones Ti y con las características de ordenamiento estructural propio de MCM-41.
- Igualmente no hay reportes sobre la aplicación de materiales Ti-MCM-41 como soportes de catalizadores de Mo para reacciones de HDT.

2.13 Objetivo

El objetivo general del presente trabajo es el diseño de materiales mesoporosos ordenados tipo MCM-41 modificados con titanio los cuáles, al ser utilizados como soportes para catalizadores de HDT, proporcionen una buena dispersión a las especies de Mo catalíticamente activas, y como resultado llevarán a una alta actividad catalítica.

Resumiendo lo anterior, la variación en las propiedades fisicoquímicas del soporte permitirá influir sobre el comportamiento catalítico de la fase activa de Mo.

Para cumplir con este objetivo, se ha desarrollado la metodología que a continuación se puntualiza:

- Preparación de soportes mesoporosos MCM-41, con diferentes contenidos de TiO_2 y la identificación de sus características (localización, dispersión, estado de coordinación, etc.). En este caso se utilizarán:

- i) la incorporación del precursor de titania durante la síntesis hidrotérmica de MCM-41 (método sintético), así como
 - ii) la incorporación de especies de titania sobre las estructuras de MCM-41 ya formadas por impregnación incipiente o injertado químico (métodos post-sintéticos).
- Posteriormente se realiza la caracterización de los soportes preparados con el fin de determinar como influye el método de preparación utilizado sobre la cantidad de titania incorporada y sus características.
 - Teniendo los materiales MCM-41 con Ti caracterizados, estos se utilizan como soportes para depositar las especies de Mo. En esta parte del trabajo se busca la relación entre la cantidad y características de la titania en el soporte y las características de especies de Mo y su actividad catalítica en la reacción modelo de HDS de DBT.
 - Finalmente, se concluye que método de incorporación de Ti da mejores resultados en cuanto al comportamiento catalítico de las formulaciones obtenidas.
-

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de soportes vía sintética

Si-MCM-41

El procedimiento seguido para la preparación del soporte mesoporoso Si-MCM-41 de pura sílice fue de acuerdo a un trabajo anterior [14], a continuación se describe. En un recipiente de polipropileno con agitación constante se adicionaron soluciones acuosas en cantidad y orden como se anotan: 19.26 g de sílice coloidal (LUDOX TM 40, Aldrich) al 40 %; 18.25 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Aldrich) al 20 % y finalmente, 16.0 g de (tensoactivo) cloruro de cetiltrimetilamonio (CTMACl, Aldrich) al 25 %. La mezcla se agitó durante un minuto, enseguida, el recipiente de polipropileno con los reactantes se introdujo en una autoclave, se calentó a 104 °C, manteniéndose a esta temperatura y con agitación durante 24 h. El gel formado se filtró y lavó con alcohol etílico absoluto. Luego, el sólido se mezcló con una solución diluida de ácido sulfúrico en etanol (0.05 M) y se calentó a ebullición con reflujo 4 h. El sólido resultante se recuperó por filtración a vacío, se lavó con agua destilada, luego se secó a 100 °C, 24 h y se calcinó a 600 °C, 22 h.

Ti-MCM-S

Los soportes mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ti vía sintética (Ti-MCM-S), se obtuvieron siguiendo una secuencia similar a la descrita anteriormente, la principal diferencia consiste en que la adición de todos los componentes se realizó

en frío (temperatura entre 5-10 °C), incluyendo butóxido de titanio (IV) ($\text{Ti}(\text{n-BuO})_4$) como fuente de titania y n-propanol (n-PrOH) como disolvente. Por ejemplo, en el recipiente de polipropileno se adicionaron en frío 9.63 g de LUDOX, 9.26 g de TEA, 24 g de CTMA y 1 g de $\text{Ti}(\text{n-BuO})_4$ disuelto en 1 g de 2-propanol. La mezcla se agita vigorosamente, luego se introduce a la autoclave durante 22 h a 104 °C. El tratamiento posterior de filtración; lavados, secado y calcinación fue idéntico al descrito en la sección anterior, el sólido resultante corresponde a la relación molar 0.043 equivalente a 5.2 % en peso de TiO_2 . En estas condiciones, se prepararon muestras con relación molar $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) = 0.100$ y 0.267 (muestras Ti-MCM-S, con 5.2, 11.4 y 35.0 % en peso de TiO_2). Estas muestras se llamarán en adelante Ti-MCM-S (5.2); Ti-MCM-S (11.4) y Ti-MCM-S (35).

3.2 Preparación de soportes vías post-sintéticas

Ti-MCM-G

La modificación de MCM-41 con Ti por la vía post-sintética denominada injertado químico (Chemical Grafting), se realizó de acuerdo a la siguiente metodología. El soporte Si-MCM-41 (3 g) calcinado se suspendió en etanol (50 ml) y se calentó a 40 °C y se mantuvo a reflujo 2 h. Enseguida, el sólido se filtró y lavó con etanol absoluto. La muestra seca se mezcló con una solución de $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ (0.8 g) en etanol (50 ml) y se mantuvo con agitación 1 h, el sólido resultante fue equivalente a 6.3 % de TiO_2 . Las etapas posteriores de filtración, secado y calcinación fueron iguales a las descritas en la primera sección. Siguiendo esta secuencia, se prepararon muestras con diferentes proporciones de titanio (muestras Ti-MCM-G con 6.3 12.9 y 17 % en peso de TiO_2). Muestras Ti-MCM-G (6.3); Ti-MCM-G (12.9) y Ti-MCM-G (17).

Ti-MCM-I

Los soportes MCM-41 modificados con Ti vía impregnación incipiente (Incipient Wetness Impregnation), se prepararon de acuerdo a la siguiente secuencia: 1 g de soporte Si-MCM-41 calcinado se impregnó con 2.9 ml de $\text{Ti}(\text{n-BuO})_4$ disuelto en un 3 ml de n-propanol. Las etapas posteriores fueron de acuerdo a lo descrito anteriormente. El sólido resultante corresponde a la muestra con 38.2 % de TiO_2 . Por esta vía, se prepararon muestras con diferentes cantidades de titania (muestras Ti-MCM-I (9), (16), (28) y (38)), con 8.7, 16.0, 27.7 y 38.2).

3.3 Preparación de catalizadores de Mo

Mo/Ti-MCM-41

Los soportes preparados fueron impregnados a pH 5.5 con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Heptamolibdato de Amonio, HMA), hasta una composición nominal de 12 % en peso de MoO_3 . Por ejemplo, a 0.88 g de soporte Ti-MCM-G (6.3), se adicionó 0.251 g de HMA disuelto en 2 ml de agua. Los catalizadores se secaron a 120 °C, 24 h y se calcinaron a 500 °C, 4 h.

3.4 Caracterización

a) Textura

Las propiedades texturales están referidas a las características morfológicas que son de interés en el campo de la catálisis como son: área superficial, volumen y distribución de tamaño de poro.

Existe una variedad de técnicas para determinar éstas características. Para medir el área superficial, el modelo desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) [64], permanece como la herramienta más difundida para determinar el volumen de monocapa (V_m) del adsorbato, y en base a ello, el área superficial (S_{BET}) de sólidos por la ecuación [65]:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22414} (N_a \sigma) \quad (1)$$

donde: N_a es el número de Avogadro y σ el área cubierta por una molécula de nitrógeno (el valor generalmente aceptado es 0.162 nm^2) [65, 66-68].

De acuerdo al modelo, el volumen adsorbido (V_{ads}) está relacionado con la presión relativa (p/p_s), volumen de monocapa (V_m), un parámetro (c) relacionado con el calor de adsorción y licuefacción (cuyo valor varía en proporción directa con la fuerza de interacción adsorbato-adsorbente), un parámetro n relacionado al número promedio de capas que se pueden formar sobre el sólido. Así, ésta ecuación BET de tres parámetros tiene la forma:

$$V_{ads} = V_m \left[\frac{\frac{cp}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} \right] \left[\frac{1 - (n+1)\left(\frac{p}{p_s}\right)^n + n\left(\frac{p}{p_s}\right)^{n+1}}{1 + (c-1)\left(\frac{p}{p_s}\right) - c\left(\frac{p}{p_s}\right)^{n+1}} \right] \quad (2)$$

Si $n \rightarrow \infty$, la ecuación de BET toma la forma conocida como ecuación de dos parámetros:

$$V_{ads} = \frac{V_m \left(\frac{cp}{p_s}\right)}{\left[\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + (c-1) \frac{p}{p_s}\right) \right]} \quad (3)$$

En la práctica, esta ecuación es confiable para $n > 6$ (sólidos meso y macroporosos), en este intervalo, la ecuación de BET no excede el error

DESARROLLO EXPERIMENTAL

experimental. Para $n \leq 6$ la ecuación de dos parámetros da valores de área superficial más bajos (arriba del 20 %) que la ecuación de tres parámetros [65, 69].

El modelo de BET ha sido sometido a muchas críticas debido a que la superficie real no sigue las consideraciones del modelo [65, 69, 70]. Sin embargo, en el intervalo de la presión relativa 0.05 - 0.35 es confiable para interpolar los datos experimentales de muchos sólidos, resultando valores de área superficial cercanos a la marca. Por tanto, el método BET es el más ampliamente utilizado para determinar área superficial de sólidos y puede ser considerado como un método de referencia.

Existen varios métodos basados en la ecuación de Kelvin para medir el volumen y distribución de mesoporos, entre estos, el método de Barret, Joiyner y Halenda (BJH) (1953) [71], que según Leofanti y col., (1998) [12], representa la técnica más ampliamente usada por los instrumentos comerciales para desarrollar cálculos sobre estructuras meso y macroporosas. En la región de la condensación capilar ($p/p_s > 0.4$), cada incremento en la presión causa un incremento en el espesor de la capa adsorbida (δ) sobre las paredes del poro y la condensación capilar en poros que tienen un hueco o espacio vacío tamaño r_c definido por la ecuación de Kelvin:

$$r_c - \delta = - \frac{2\gamma W_m \cos \theta}{RT \ln \left(\frac{p}{p_s} \right)} \quad (4)$$

donde: r_c representa el radio de poros cilíndricos; $\delta = 4.3(5/\ln p/p_s)^{1/3}$ (según Wheeler); γ la tensión superficial; W_m , el volumen molar y θ , el ángulo de contacto de nitrógeno líquido y la pared del poro.

La consideración de un modelo geométrico (generalmente cilíndrico), permite calcular la contribución del espesor de la película adsorbida (δ) a la adsorción total y con ello, calcular el volumen de poros de radio r_c . Enseguida, examinando etapa por etapa la isoterma en el intervalo $0.42 < p/p_s < 0.98$, se pueden obtener el volumen y la distribución de tamaño de mesoporo.

Las propiedades texturales de los soportes y catalizadores preparados fueron determinadas en un analizador automático Micromeritics ASAP 2000. Las áreas específicas fueron calculadas a partir de las isotermas de adsorción por el método BET, y la distribución del tamaño de poros a partir de las isotermas de desorción por el método BJH. El error experimental en esta técnica es del orden de 3 a 5 %.

b) Fluorescencia de rayos-X (FRX)

La espectroscopia de rayos-X, al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan información útil sobre la composición y la estructura de la materia [72].

Los rayos-X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos-X abarca desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta cerca de 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos-X convencional abarca la región entre 0.1 a 25 Å. Los espectros de líneas (K y L) de rayos-X son el resultado de transiciones electrónicas que implican a los orbitales atómicos más internos. Las series K de longitud de onda más corta se producen cuando los electrones de más energía que provienen del cátodo arrancan electrones de los orbitales más cercanos al núcleo del átomo del blanco. La colisión da lugar a la formación de iones excitados, los cuales emiten cuantos de radiación X cuando los electrones de los orbitales externos sufren transiciones hacia el orbital vacío.

Es importante señalar que para todos los elementos excepto los más ligeros, las longitudes de onda de las líneas de rayos-X características son independientes del estado físico y químico del elemento, ya que la transición responsable de estas líneas

implica electrones que no intervienen en el enlace. Así, la posición de las líneas K es la misma independientemente de si el blanco es el metal puro, su sulfuro o su óxido.

Los instrumentos modernos de FRX son capaces de proporcionar análisis cuantitativos de materiales complejos con una precisión igual o mejor que la de los métodos químicos clásicos por vía húmeda o por otros métodos instrumentales. Sin embargo, para que la precisión sea de este nivel, se requiere disponer de estándares de calibrado que se aproximen lo más posible a las muestras tanto en su composición química como física o bien de métodos adecuados para considerar los efectos de matriz.

En la actualidad se han desarrollado técnicas para compensar los efectos mencionados: calibrado frente a estándares, utilización de estándar interno y dilución de la muestra y de los estándares.

La composición química de los soportes sintetizados fue determinada en un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos-X (fuente de excitación de rodio) Siemens SRS 3000, bajo las siguientes condiciones: 40 Kv, 30 mA, sensibilidad 1×10^4 , $\tau = 4$ y aire. El error experimental en el análisis cuantitativo de esta técnica es del orden de 0.05 %, determinado utilizando un estándar interno, y la detección mínima de un componente es del orden de ppm.

c) Difracción de rayos-X (DRX)

Al igual que con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos-X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

Cuando un rayo-X ($\lambda = 0.5 - 2 \text{ \AA}$) alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo Θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie de acuerdo a la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\Theta. \quad (5)$$

donde d , es el espaciamiento entre los planos atómicos en la fase cristalina.

La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos-X son: 1) que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Los estudios de DRX de la familia de materiales mesoporosos tipo MCM-41 realizados por Beck y col., (1992) [14] reportan un patrón de difracción de MCM-41 típico con 3 a 5 picos a valores bajos de 2Θ , indexados a una red hexagonal de poros. En sus estudios concluyen que la naturaleza estructural de la red de silicato en las paredes de los poros es aún incierta; la presencia de distintas reflexiones $hk0$ en los datos de DRX sugieren una red estructural de gran regularidad. Las reflexiones $hk0$ obtenidas han sido asignadas a una red hexagonal, pero la observación solamente de reflexiones $hk0$ en los datos experimentales no es usual para materiales ordenados en tres dimensiones. Por lo tanto, para proponer el ordenamiento hexagonal con sus reflexiones $hk0$ fue necesario recurrir a otros estudios basados en modelos de estructuras tipo zeolita y modelos matemáticos, respectivamente [74, 75].

En adición, de acuerdo a las aportaciones de estudios anteriores [76], contando con los patrones de difracción, se ha determinado el tamaño de cristalitas que

componen los polvos utilizando una ecuación que relaciona el diámetro promedio de los cristalitas y la anchura de los picos de difracción, denominada ecuación de Sherrer [77]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} (F) \quad (6)$$

donde: D es la dimensión media de los cristalitas que componen el polvo; k es una constante aproximadamente igual a la unidad (0.9); λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (1.5415 Å); β es la anchura de la difracción más intensa a la mitad de la altura máxima (full width at half maximum o FWHM); θ es la posición angular correspondiente al máximo del pico de difracción más intenso y F es un factor de conversión de radianes a unidades lineales (57.3).

Los patrones de difracción de polvos (DRX) de las muestras (soportes y catalizadores) obtenidas han sido medidos en un difractor Siemens D 5000 con ánodo de cobre (35 Kv y 30 mA), con una velocidad de barrido de 1 ° (2 Θ)/min. En el caso de materiales mesoporosos se han obtenido patrones DRX de ángulos pequeños en el intervalo entre 0 - 10 ° 2 Θ y patrones DRX de polvos entre 2 - 70 ° 2 Θ. La técnica DRX de polvos alcanza a detectar desde el 2 % de fases cristalinas presentes y dimensiones de cristalito cercanas a 60 Å.

d) Espectroscopia Raman

Cuando una radiación se hace pasar a través de un medio transparente, una fracción del haz se dispersa en todas direcciones por acción de las especies presentes. C. V. Raman (físico hindú, premio Nobel en 1930), descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y, además que los desplazamientos de longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión.

En la espectroscopia Raman la muestra es irradiada por un rayo láser intenso en la región UV-visible, y la luz dispersada es observada generalmente en la dirección perpendicular al rayo incidente. La luz dispersada es de dos tipos: la llamada dispersión Rayleigh, que es fuerte y tiene la misma intensidad del rayo incidente (ν_0), y la otra, llamada dispersión Raman, la cual es muy débil ($\approx 10^{-5}$ del rayo incidente) y tiene frecuencias $\nu_0 \pm \nu_m$, donde ν_m es la frecuencia vibracional de la molécula. Las líneas $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$ son llamadas líneas de Stokes y anti-Stokes, respectivamente. Entonces, mediante ésta técnica, se mide la frecuencia vibracional ν_m como un cambio de la frecuencia del rayo incidente ν_0 [78].

Los espectros Raman de los soportes y catalizadores se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet 950 FT, con detector de InGaAs y fuente láser Nd:YAG en la zona de frecuencia de 50 a 3000 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} .

e) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible (DRS)

La absorción de radiación ultravioleta o visible por una especie atómica o molecular M se puede considerar que es un proceso en dos etapas, la primera de las cuales implica una excitación electrónica como se muestra por la ecuación



El producto de la reacción entre M y el fotón $h\nu$ es una especie electrónicamente excitada que se representa por M^* . El tiempo de vida de la especie excitada es breve (de 10^{-8} a 10^{-9} s), su existencia acaba por alguno de los dos diversos procesos de relajación. El tipo de relajación más común implica la conversión de la energía de excitación en calor; esto es,



La relajación puede también tener lugar por descomposición de M^* dando nuevas especies; un proceso de este tipo se denomina *reacción fotoquímica*.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La absorción de radiación ultravioleta o visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia, las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace que existen en las especies en estudio. La espectroscopia de absorción es valiosa para la identificación de los grupos funcionales de una molécula, pero, son más importantes las aplicaciones de esta técnica para la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes.

Para este caso, es útil distinguir tres tipos de transiciones electrónicas y clasificar las especies absorbentes en base a ellas. Las tres transiciones consideradas implican (1) electrones π y σ , (2) electrones d y f y (3) electrones de transferencia de carga; estos últimos de mayor interés para nuestro estudio, y del cual hacemos referencia.

Para que un complejo presente transferencia de carga, es necesario que uno de sus componentes tenga propiedades de donador de electrones y el otro componente tenga características de aceptor de electrones. La absorción de la radiación implica entonces la transferencia de un electrón desde el donador hasta un orbital que está muy asociado con el aceptor. En consecuencia, el estado excitado es el producto de un tipo de proceso de oxidación/reducción interno.

En la mayoría de los complejos de transferencia de carga que implican un ion metálico (M) y uno o varios componentes ligando (L), el metal (M) sirve de aceptor de electrones y el o los ligando (L), como donadores de electrones.

Las transiciones $L \rightarrow M$, pueden distinguirse por la forma en que la energía cambia cuando el ion metálico (o su estado de oxidación) es alterado. Para este tipo de transferencias de carga, la energía disminuye cuando el metal se vuelve más fácilmente reducible (ejemplo: cambio de ambiente tetraédrico \rightarrow ambiente octaédrico, entre metal/ligandos) [78].

Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en un espectrómetro Cary (5E) UV-Visible-NIR, utilizando como referencia BaSO₄. La reproducibilidad de los experimentos se ha probado utilizando óxidos puros y esta dentro del intervalo de ± 0.5 nm.

f) Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)

Entre las técnicas de caracterización de materiales, la microscopia electrónica de transmisión (TEM), se considera como una técnica esencial, tanto en la examinación simultánea de características microestructurales con una muy alta resolución, así como en la adquisición de información química y cristalográfica de pequeñas regiones (submicrométricas) del espécimen [79].

Un microscopio electrónico analítico es un instrumento óptico electrónico clásico. El instrumento esta construido a base de la columna de electrones, la cual se puede dividir en dos subensambles principales: el cañón de electrones, o fuente de electrones de alta energía, y los lentes electromagnéticos, los cuales se usan para controlar el haz y así generar una imagen.

El microscopio electrónico de transmisión convencional generalmente opera a voltajes de 60, 100, 120 o 200 Kv, que son los más comunes para muestras inorgánicas; aunque hay disponibilidad de instrumentos que operan entre 300 y 400 Kv.

Las señales generadas, colectadas, y analizadas en el microscopio electrónico analítico son producidas por las interacciones entre los electrones de alta energía del haz incidente y la muestra.

El microscopio electrónico de transmisión puede ser operado para obtener patrones de difracción o varios tipos de imágenes. El patrón de difracción y las

DESARROLLO EXPERIMENTAL

imágenes están íntimamente relacionadas en que el haz transmitido o algunos de los rayos difractados pueden ser usados para formar la imagen.

Las imágenes son formadas por el barrido del haz monoenergético de electrones alrededor de la muestra y colectando los electrones transmitidos o dispersados.

Las imágenes obtenidas pueden ser desde 1000 hasta más de 400,000 aumentos con resolución detallada de menos de 1 nm. Proporciona un análisis elemental cuali y cuantitativo de microestructuras menores de 30 nm. Se puede determinar la orientación y estructura cristalina de microestructura. Y, se logran obtener también imágenes de cristales con espacimientos interplanares mayores de 0.12 nm.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) opera típicamente entre 2 y 50 Kv, por lo general es el primer instrumento analítico que se usa cuando se requiere una vista rápida de la muestra.

En el SEM, un haz de electrones es enfocado a la muestra y subsecuentemente se hace un barrido sobre una pequeña área rectangular de la muestra. Al interactuar el haz de electrones con la muestra se crean varias señales (electrones secundarios, corrientes internas, fotoemisiones, etc.), las cuales pueden ser detectadas apropiadamente. Estas señales son localizadas en el área bajo el haz. Usando estas señales para modular la brillantez de un tubo de rayos catódicos, el cual es barrido en sincronía con el haz de electrones y se forma una imagen sobre la pantalla.

Este instrumento con detectores auxiliares es capaz de realizar análisis elemental (mapeo). El rango de resolución puede ser desde 10 hasta más 100 000 aumentos en un intervalo típico de operación.

La morfología de arreglos porosos fue observada en un microscopio electrónico de alta resolución TEM 2010 Jeol, con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

El análisis elemental por mapeo de las muestras fue obtenido en un microscopio electrónico de barrido SEM Jeol 5900 LV.

g) Potencial Z

Los sólidos en suspensión acuosa están generalmente cargados eléctricamente tal como puede ser observado más directamente en experimentos de electroforésis. La carga ha sido atribuida principalmente a dos mecanismos aparentemente indistinguibles: (a) disociación anfotérica de grupos MOH superficiales; y (b) adsorción de hidroxocomplejos metálicos derivados de productos de hidrólisis de materiales disueltos del sólido.

Ambos mecanismos explican cualitativamente la dependencia del pH de la carga superficial y la existencia de un pH resultante en carga cero neta, llamada punto isoeléctrico (IEP) o punto de cero carga (ZPC). El término “punto isoeléctrico” es usado para representar tanto el pH al cual la superficie de un óxido sólido inmerso tiene carga cero neta y el pH resultante en concentración equivalente de complejos positivos y negativos, en un sistema de hidroxocomplejos, $M^{z+}(OH)_n^{z-n}$. Por tanto, los términos IEP y ZPC tienen definición idéntica [80].

El potencial Z de los soportes fue obtenido midiendo las velocidades de migración electroforética en un equipo Z-meter System 3.0 utilizando la ecuación de Smoluchowski [81]:

$$\bar{U} = \frac{1}{4} \frac{\epsilon \xi}{\pi \eta} \quad (9)$$

donde: \bar{U} es la movilidad electroforética; ϵ es la permeabilidad; ξ es el potencial zeta, y η es la viscosidad dinámica.

h) Determinación de grupos OH superficiales

El conocimiento sobre la naturaleza y concentración de grupos OH superficiales, han sido motivo de estudio en trabajos encaminados a la modificación de estructuras de soportes con propiedades limitadas para un uso específico. Los soportes de pura sílice tipo MCM-41 (Si-MCM-41), en aplicaciones catalíticas, no muestran actividad significativa [82], sin embargo, con la incorporación de pequeñas cantidades de otros metales (Al, Ti, V, etc.), se pueden utilizar en aplicaciones como catalizador y soporte de catalizadores en diversas reacciones [83, 21, 32]. La incorporación de metales de transición a estructuras mesoporosas Si-MCM-41 requiere de estudios relacionados con la interacción del metal con los grupos OH superficiales y su cuantificación correspondiente. Para los fines de este trabajo, se ha empleado una técnica anteriormente reportada de intercambio de los OH⁻ por F⁻ [84], en base a esta, se determinó la densidad superficial de grupos OH presentes en soportes mesoporosos tipo Si-MCM-41 y en soportes mesoporosos modificados con Ti vía sintética (Ti-MCM-S).

Para medir la cantidad de grupos OH superficiales, 1 g de muestra se mezcla con una solución acuosa de fluoruro de amonio (57.2 mmol/l) y después de 3-4 días, con agitación ocasional, se filtra. Posteriormente con la ayuda de un electrodo sensible a los iones F⁻ únicamente, se determina, la concentración de iones F⁻ en la solución. Al comparar esta concentración con la concentración inicial se puede calcular el número de iones F⁻ que se fijaron en la superficie del sólido. Se supone en esta metodología que cada grupo OH es intercambiado por un anión de F⁻. Por lo tanto, se puede cuantificar los grupos OH superficiales y teniendo el valor del área específica de la muestra determinar la densidad de grupos OH por nm² de la superficie del sólido a examinar.

i) Reducción a temperatura programada

La esencia de la técnica de TPR es la reducción de un sólido por un gas a la vez que la temperatura del sistema se cambia de manera predeterminada. La información química se deriva del registro del análisis de los productos gaseosos [85]. En los

aparatos más comunes, el sólido es reducido por flujo de hidrógeno, la concentración del cual es monitoreada a la salida del reactor.

Un perfil de reducción típico consiste de una serie de picos. Cada pico representa un proceso de reducción distinto que engloba a un componente particular del sólido. La posición de un pico en el perfil está determinada por la naturaleza y ambiente químico del componente, y el área del pico refleja el consumo de hidrógeno durante la reducción de un componente presente en el sólido; por lo tanto esta área es proporcional a la cantidad de las especies que se reducen.

TPR ha sido extensamente aplicada a la caracterización de catalizadores sólidos, y de la información obtenida ha conducido a un mayor entendimiento del desempeño del catalizador.

La reacción entre el óxido metálico (MO) y el hidrógeno para formar metal (M) y vapor de agua se puede representar por la reacción general



Los óxidos metálicos soportados sobre soportes tal como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 pueden mostrar diferentes comportamientos de reducción comparados con el del óxido metálico no soportado. La reducción puede ser obstruida o promovida, dependiendo de la interacción óxido/soporte. Los óxidos metálicos soportados pueden estar distribuidos homogéneamente sobre el soporte o existir en forma de islas del óxido separadas por soporte no cubierto. El soporte puede actuar como agente dispersante y promover la reducción o como agente aglutinante y obstruir la reducción.

La prueba de reducción a temperatura programada de los catalizadores se realizó en un equipo integrado por los siguientes componentes: controlador de flujo másico; bulbo mezclador; reactor de cuarzo; termopar tipo K; horno tubular; controlador de temperatura; trampa de malla molecular para retener el agua producida en la reacción;

detector de conductividad térmica y un integrador. El error experimental en esta técnica es del orden de 1 °C.

j) Actividad catalítica de catalizadores (HDS de DBT)

De acuerdo a estudios anteriores [83, 21, 32], los compuestos poliaromáticos de azufre, tales como el dibenzotiofeno y derivados, son los componentes más difíciles de desulfurar en gasóleos. En la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (HDS de DBT) se ha propuesto el mecanismo de reacción presentado en el esquema 1. En los estudios realizados por Houalla y col., (1978) [86] y Nagai y col., (1980) [87], han concluido que HDS de dibenzotiofeno ocurre a través de dos rutas paralelas, una por la expulsión directa del S llegando a bifenilo (producto mayor), y otra por la hidrogenación hacia hexahidrodibenzotiofeno, seguido por la HDS hacia ciclohexilbenceno (producto menor), tal como se muestra en el Esquema 1.

Por otro lado, Singhal y col., (1981) [88], han propuesto que ambas rutas a y b del Esquema 1, pueden ocurrir dependiendo de la naturaleza del compuesto azufrado. Cuando la densidad electrónica está predominantemente localizada sobre el átomo de S, ocurre la expulsión directa del S, mientras que la hidrogenación precede a la ruptura del enlace C-S cuando la densidad electrónica está más deslocalizada. En suma, las rutas mostradas en el Esquema 1 co-existen, la contribución relativa de cada una está determinada por las condiciones de reacción, especialmente la presión de hidrógeno usada, por el catalizador utilizado y por la estructura del compuesto azufrado.

La etapa de activación (sulfuración) del catalizador es una de las etapas importantes en los procesos de hidrotratamiento, generalmente toma lugar mediante reacciones de intercambio, O-S.

presión llega hasta 1100 psi. En estas condiciones, se considera que la reacción ha comenzado, se toma la muestra 0 y a partir de este momento se toman muestras cada hora durante un tiempo de reacción de 8 hrs.

Las muestras obtenidas se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC System, con inyector automático HP 7683.

k) Adsorción de NO

La quimisorción de NO ha sido aplicada a numerosos sistemas catalíticos incluyendo los catalizadores de sulfuros de metales de transición (TMS), y se ha obtenido información valiosa sobre el área superficial activa o la densidad de sitios activos.

La adsorción de NO es particularmente útil porque sólo se adsorbe en la fase activa y no en el soporte, y los sitios de adsorción son los sitios insaturados coordinativamente (CUS) los cuales presentan la actividad catalítica. El NO se adsorbe en los sitios disponibles (vacancias) de la esfera de coordinación del metal de transición. El enlace entre el metal y el NO se forma con la donación de densidad electrónica del átomo de nitrógeno hacia el metal formando un enlace σ , pero al mismo tiempo con la retrodonación electrónica de los electrones d de los cationes hacia el orbital de antienlace π^* del NO. Esta retrodonación disminuye el orden de enlace del NO y es la responsable del desplazamiento de la frecuencia de vibración en el infrarrojo (1880 cm^{-1}) hacia menores números de onda (1700 cm^{-1}), comparada con la que presenta el NO gaseoso. Además, el electrón que posee el NO en el orbital π^* puede transferirse hacia el metal produciendo NO^+ y por lo tanto elevando la frecuencia de vibración por el incremento de la fuerza del enlace NO. La posición final de las bandas de vibración (1800 cm^{-1}) de este sistema resultará del balance entre los tres factores mencionados.

Cada átomo de Mo acepta dos moléculas de NO. Hasta ahora no ha habido evidencias que indiquen si este par de moléculas se adsorbe como un dímero o como un dinitrosilo ver figura 12 [89].

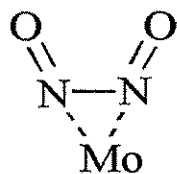
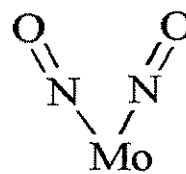
**Dímero****Dinitrosilo**

Figura 12. Modos de adsorción del óxido nítrico [89].

El sulfuro de molibdeno (MoS_2) se encuentra depositado en los soportes como alúmina como cristalitas hexagonales que forman agregados laminares, con un número de capas que va de 1 a 5 y una longitud entre 2 y 30 Å, dependiendo del sistema. La estructura del MoS_2 está constituida por una capa de cationes de Mo entre dos capas de aniones de azufre. Cada Mo está unido a seis S, tres en cada capa. Cada S por su parte está unido a un máximo de tres Mo. En las orillas de estos agregados, los S están unidos a uno o dos Mo. Las especies que adsorben NO en catalizadores sulfurados son sitios de MoS_2 con dobles y triples vacantes aniónicas, que se encuentran fundamentalmente en las orillas de los agregados, ya que es ahí en donde se ve favorecida la formación de sitios coordinativamente insaturados.

Finalmente, cuando el tamaño de los cristales de MoS_2 se hace más pequeño, la proporción de azufre en las orillas aumenta. Considerando la facilidad de la eliminación de azufre es independiente del tamaño del cristal, se debe observar un incremento en la cantidad de sitios capaces de adsorber NO. En el caso de que el NO adsorbido permanezca constante cuando la dispersión está aumentando (determinado por otra técnica) indicaría un cambio en el número de capas del cristal. Por otro lado, si la cantidad de NO adsorbido aumenta a medida que aumenta la dispersión, medida por ejemplo, por quimisorción de pulsos (técnica que aplicamos en nuestro caso),

DESARROLLO EXPERIMENTAL

entonces es probable que el tamaño del cristal este disminuyendo. Topsoe, et al. [90], realizaron experimentos similares y determinaron que la adsorción de NO es una buena herramienta para determinar el grado de dispersión de la fase activa en catalizadores de hidrotratamiento.

En la medición de la dispersión de la fase activa de los catalizadores de Mo soportados en Ti-MCM-41 se utilizó la quimisorción de NO en un PULSECHEMISORB, 2700 MICROMERITICS. La secuencia de la técnica es como sigue: se colocan entre 0.20 a 0.50 g del catalizador en su forma oxidada en un reactor en forma de U, el cual se ensambla en el aparato mencionado, luego se hace pasar una corriente gas de arrastre (He). Luego se calienta el catalizador con flujo de una mezcla de H₂S/H₂ hasta 400 °C durante 4 h. Después que se enfría con flujo de H₂, se hace pasar una cantidad conocida de NO, esta operación se repite hasta que no se presenta variación en las lecturas, las lecturas obtenidas, significan la cantidad de NO fisisorbido. La determinación de la cantidad del NO quimisorbido se calcula a partir de la relación siguiente:

$$53 \mu\text{l} (1 \times 10^{-6} \text{l} / 1 \mu\text{l}) (1 \text{ mol} / 22.4 \text{ l}) (760 \text{ mm Hg} / \text{P atm.}) = \mu \text{ mol de NO quimisorbido}$$

$$\mu \text{ mol de NO} / \text{peso (g) de cat.} = \mu \text{ mol de NO} / \text{g de Cat.}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Soportes obtenidos vía sintética (Ti-MCM-S)

Las propiedades estructurales y texturales de los soportes obtenidos vía sintética se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades estructurales y texturales de los soportes Ti-MCM-S

| Muestra | TiO ₂ ^a (% peso) | S _{BET} (m ² /g) | V _P (cm ³ /g) | D _P (Å) | d ₁₀₀ (Å) | a ₀ ^b (Å) | δ ^c (Å) |
|-----------------|---|---|--|-----------------------|-------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Si-MCM-41 | 0.00 | 1226 | 0.96 | 27 | 38.3 | 44 | 17 |
| Ti-MCM-S (5.2) | 5.25 | 860 | 0.80 | 27 | 35.2 | 41 | 14 |
| Ti-MCM-S (11.4) | 11.40 | 518 | 0.33 | 28 | 36.0 | 41 | 13 |
| Ti-MCM-S (35) | 35.00 | 197 | 0.16 | 37 | --- | --- | --- |

^a Determinado por FRX

^b Parámetro de celda: $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$

^c Espesor de pared: $\delta = a_0 - D_P$

El soporte Si-MCM-41 de pura SiO₂ presenta la más alta área específica (1226 m²/g) y volumen de poro (0.96 cm³/g) que las demás muestras modificadas con Ti por la vía sintética. Es notorio que la incorporación de Ti a la MCM-41 mediante esta vía,

produce un deterioro de las características texturales, y es más significativo a altos contenidos de Ti.

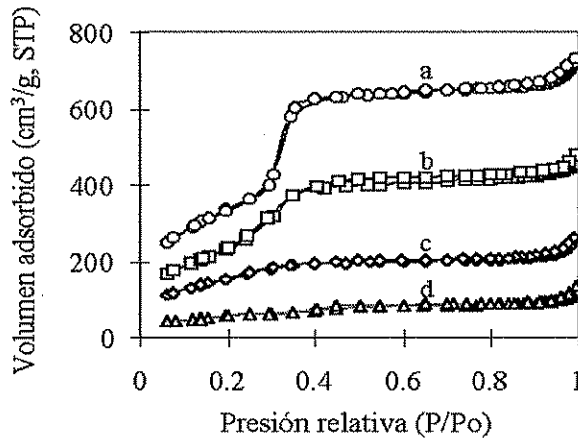


Figura 13. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11.4) y (d) Ti-MCM-S (35).

Las isotermas de adsorción de los soportes Si-MCM-41 y Ti-MCM-S obtenidos vía sintética se muestran en la Figura 1. La isoterma de adsorción de Si-MCM-41 de acuerdo a su forma corresponde al tipo IV asociada a materiales mesoporosos según la clasificación de Brunauer y col., (1940) [91]. Por sus características, Branton y col., (1993) [92] la han catalogado como propia de un adsorbente modelo y según Franke y col., [93] es una isoterma de tipo inusual que describe la condensación capilar sin histéresis. Para su estudio, *Branton* [92] ha identificado tres regiones bien definidas: (A) entre 0.05 y 0.3 de P/P_o definida como la región de adsorción de monocapa-multicapa sobre las paredes de los poros; (B) entre 0.3 y 0.4 la región de la condensación reversible, con un grado de inclinación mucho más pronunciado que las otras regiones, indicando la mayor capacidad de adsorción de nitrógeno en un intervalo muy restringido, asociado a la presencia de poros con diámetro definido; (C) entre 0.4 y 1.0 identificada como la región de la adsorción de multicapa sobre la superficie externa. La isoterma de la muestra Ti-MCM-S (5.2) con el más bajo contenido de Ti es similar a la isoterma de la muestra Si-MCM-41. Sin embargo, conforme aumenta el contenido de Ti (muestras Ti-MCM-S (11.4) y (35)), la región

(B) de las isothermas es menos inclinada, interpretándose como pérdida en la capacidad adsortiva, y este efecto se ve todavía más marcado en la muestra con el más alto contenido de Ti (muestra Ti-MCM-S (35)) (ver Fig. 13).

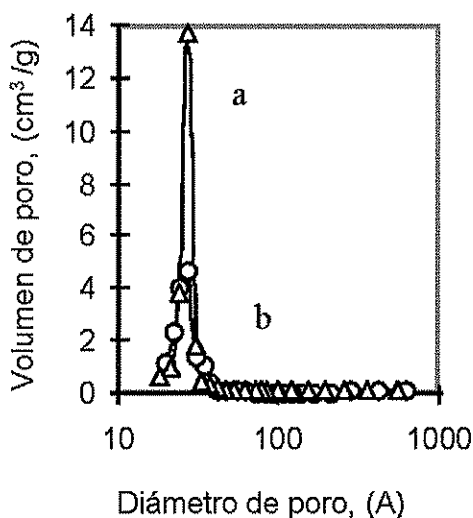


Figura 14. Curvas de distribución de tamaño de poro: (a) Si-MCM-41 y (b) Ti-MCM-S (5.2).

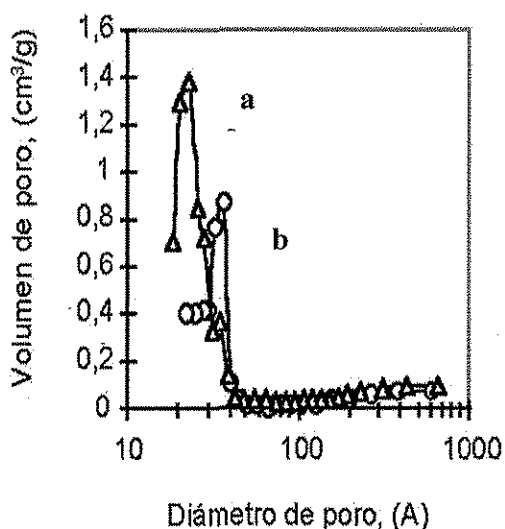
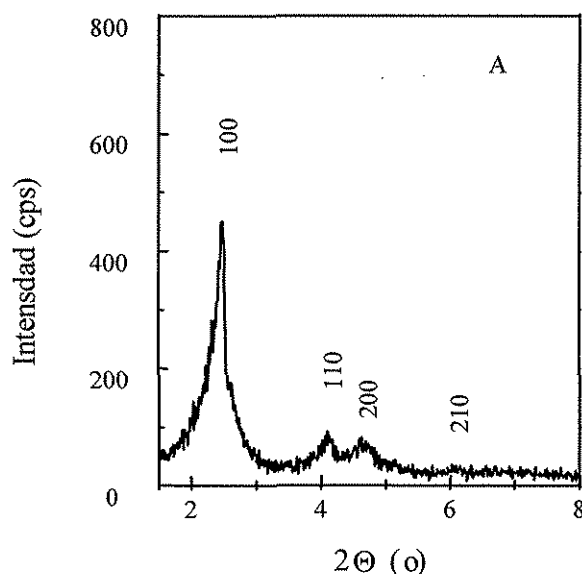


Figura 15. Curvas de distribución de tamaño de poro: (a) Ti-MCM-S (11.4) y (b) Ti-MCM-S (35)

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

En adición, las curvas de distribución de poros de Si-MCM-41 y Ti-MCM-S (5.2) son similares, presentan un máximo en la misma región de tamaño de poro entre 20-30 Å, más intenso en el caso de la muestra Si-MCM-41, indicando la presencia predominante de un tamaño de poro, y menos intenso en la muestra Ti-MCM-S (5.2) debido a un menor número de poros en esta muestra (ver Fig. 14 a) y b)). En la muestra Ti-MCM-S (11.4), se nota que además de los poros en el intervalo 20-30 Å, hay otra contribución de menor intensidad localizada entre 30-40 Å (ver Fig. 15 a)). En la muestra con mayor contenido de Ti (muestra Ti-MCM-S (35)), la curva de distribución de poros presenta su máximo entre 30-40 Å (ver Fig. 15 b)), lo cual ha sido asociado a la presencia de material de diferente naturaleza que el material mesoporoso ordenado tipo MCM-41.

Por tanto, la adición de Ti por la vía sintética en cantidades $\approx 5\%$ en peso como TiO_2 , causa un decremento en el área específica y volumen de poro, mientras que el diámetro promedio de poro permanece constante, sugiriendo que se disminuye la proporción del material mesoporoso de la estructura tipo MCM-41. Probablemente una parte del material $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ existe en las muestras como dominios amorfos sin la estructura porosa ordenada. La proporción de la parte amorfa crece con el incremento en el contenido de titanio en las muestras lo que se observa claramente en un decremento drástico en el área y volumen de poro (muestras Ti-MCM-S (11.4) y (35)), en la forma de la isoterma y en las curvas de distribución de poros.



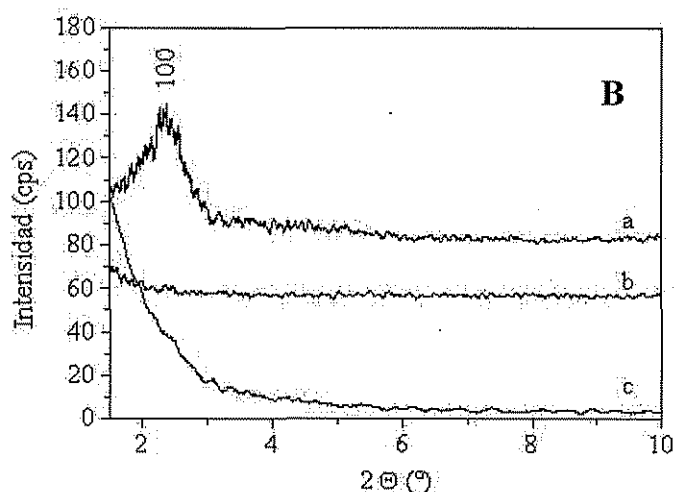
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 16 (A). DRX de ángulos bajos de soportes Si-MCM-41.

El patrón de difracción de rayos-X (DRX) de ángulos bajos de Si-MCM-41 y Ti-MCM-S son mostrados en la Figura 16 (A y B). De acuerdo a Beck y col., (1992) [14], el patrón DRX de ángulos bajos característico de Si-MCM-41 consta de 3 a 5 reflexiones, la presencia de distintas reflexiones $hk0$ en los patrones de difracción sugieren, según los autores citados [14], una estructura con un amplio intervalo de regularidad. Basados en estudios con estructuras modelo y cálculos teóricos, Feuston y col., (1994) [94], han concluido que el patrón de difracción con reflexiones: 100 con la más fuerte intensidad (100 %) y otras (110, 200 y 210), con intensidades

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

menores corresponden a una estructura con arreglo hexagonal de poros cilíndricos largos, con un determinado espesor de pared. Según los investigadores citados [94], estas últimas reflexiones son susceptibles a cambios en el ordenamiento hexagonal de poros y tienden a disminuir en intensidad al aumentar el espesor de pared. En estudios más recientes Willhouse y col., (2001) [95], han encontrado que el arreglo hexagonal de poros y por consecuencia el patrón de difracción puede ser afectado por la orientación entre los canales ordenados, propiciando la desaparición de algunas de las reflexiones de menor intensidad.

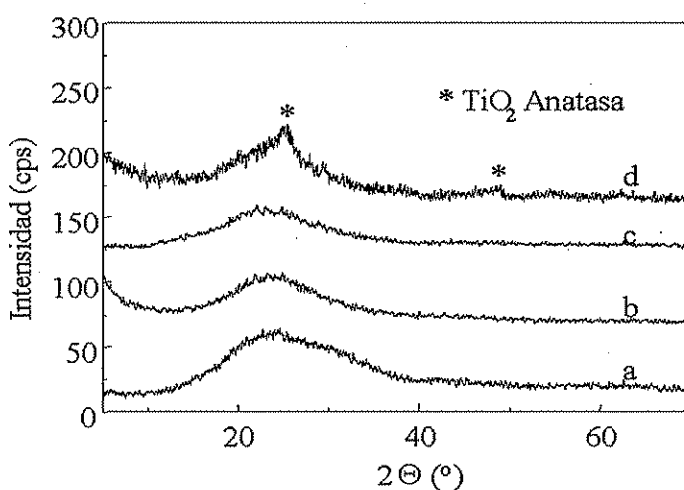


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 16 (B). DRX de ángulos bajos de soportes (a) Ti-MCM-S (5.2), (b) Ti-MCM-S (11.4) y (c) Ti-MCM-S (35)

En los patrones de difracción de ángulos bajos de los soportes obtenidos vía sintética, muestras Ti-MCM-S (Fig. 16 (B)), se nota que la adición de pequeñas proporciones de Ti ($\approx 5\%$ en peso de TiO_2) provoca la desaparición de las reflexiones menos intensas (110, 200 y 210) y una disminución marcada en la intensidad de la reflexión principal (100) característica de Si-MCM-41. El decremento en la intensidad del pico principal es más marcado al aumentar la proporción de Ti (ver Fig. 16 (B) c)). De acuerdo a trabajos anteriores [38-40], en muestras con proporciones $\leq 4\%$ en peso de TiO_2 , el efecto mencionado, se ha asociado a la distorsión de la red estructural por la sustitución isomórfica de Ti (IV) por Si (IV),

debido a la diferencia de tamaño (0.68 Å) del Ti (IV), en comparación con (0.41 Å) del Si (IV). Por otro lado, según otros estudios [96, 97], la reflexión más intensa a ángulos bajos (entre 2 - 3° de 2 Θ) se ha utilizado para determinar otros parámetros estructurales relacionados con la estructura de materiales mesoporosos, es decir, el parámetro de celda ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$) y espesor de pared ($\delta = a_0 - D_p$). Por lo tanto, la ausencia de dicha señal, no permite determinar tales parámetros, como es el caso de la muestra Ti-MCM-S (35) (ver Tabla 2).



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 17. DRX de polvos de soportes: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11.4) y (d) Ti-MCM-S (35).

En complemento, el patrón DRX de polvos (intervalo entre 5-70 ° de 2 Θ) de los soportes Si-MCM-41, Ti-MCM-S (5.2) y (11.4), es similar, no refleja la presencia de material cristalino. Y, en la muestra con la mayor proporción de titania, muestra Ti-MCM-S (35), se han detectado picos de muy baja intensidad en regiones que corresponden a TiO₂ cristalino (anatasa según JCPDS 21-1272) (ver Fig. 17). Lo anterior sugiere que en los soportes preparados vía sintética con proporciones entre 5 y 11 % en peso de TiO₂ es posible que coexistan microdominios de material amorfo con poros ordenados y aglomerados de TiO₂ de tamaño discreto que no son visibles a los rayos-X o silicotitanatos amorfos, luego, en las muestras con proporciones mayores de 30 % de TiO₂, además de la fracción de material mesoporoso, se nota que

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

los aglomerados de TiO_2 han evolucionado a tal grado que son detectados en los patrones de DRX de polvos (ver Fig. 17 d)). La presencia de aglomerados de TiO_2 visibles a los rayos-X, afectan las propiedades texturales (área y volumen de poro) de manera drástica y el diámetro de poro predominante sale del intervalo de los valores obtenidos ($27 \rightarrow 37 \text{ \AA}$) en el soporte de pura sílice (Si-MCM-41) (ver Tabla 2).

Apoyados en los datos de espectroscopía Raman, técnica más sensible que DRX para detectar especies de titanía cristalinas, se ha confirmado la presencia de las especies cristalinas de titanio (anatasa), específicamente en la muestra con más alto contenido de Ti. Lo anterior fue evidenciado por las bandas características de anatasa: $640, 515, 398$ y 147 cm^{-1} (Balachandran y col., (1982) [99] (ver Fig. 18 c)). A partir de los datos obtenidos, se puede inferir que al incorporar Ti en la etapa de síntesis de soportes mesoporosos, en cantidades superiores a 5 % en peso de TiO_2 , pueden estar presentes especies de titanio aglomerado fuera de la red de tamaño menor de 30 \AA inmersos en ambientes de material mesoporoso ó dominios amorfos como sílice-titanía y al aumentar la carga de TiO_2 en proporciones mayores de 30 %, hay indicios de aglomerados de mayor tamaño de titanía en su forma individual del tipo de anatasa que pueden ser detectados tanto por DRX y como por espectroscopía Raman.

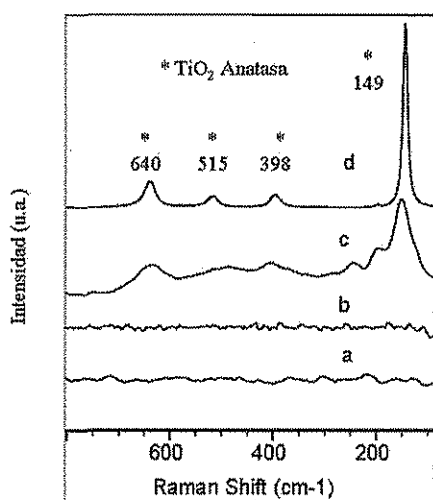


Figura 18. Espectros Raman de soportes: (a) Ti-MCM-S (5.2), (b) Ti-MCM-S (11.4), (c) Ti-MCM-S (35) y (d) TiO_2 Anatasa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros DRS de UV-Vis. de los soportes Ti-MCM-S se muestran en la Figura 19. En la muestra con la más baja proporción de Ti (muestra Ti-MCM-S (5.2)) se nota un máximo de banda centrado a 212-215 nm, asociado a especies de Ti tetraédrico aisladas, y un hombro de banda entre 260-270 nm, ya anteriormente reportados [99]. El espectro con el máximo entre 212-215 nm ha sido asignado a transferencias de carga Ligando-Metal (LMCT) incluyendo átomos de Ti aislado en coordinación octaédrica, en la cual dos moléculas de agua forman parte de la esfera de coordinación. El hombro de la banda entre 260-270 nm ha sido asociado con especies de Ti hexacoordinado parcialmente polimerizadas [97]. Conforme aumenta el contenido de Ti en las muestras, se nota un corrimiento de bandas hacia mayores longitudes de onda, acercándose a la absorbancia en la región a ≈ 330 nm típica de (LMCT) en TiO_2 anatasa (ver Fig. 19 d)).

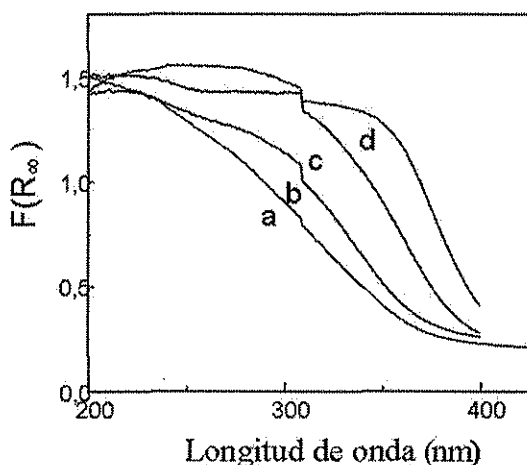


Figura 19. Espectros DRS de soportes obtenidos vía sintética con diferentes proporciones de Ti: (a) Ti-MCM-S (5.2), (b) Ti-MCM-S (11.4), (c) Ti-MCM-S (35) y (d) TiO_2 .

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Aplicando la función de Kubelka-Munk [100], se obtuvieron los valores de energías de borde de absorción de los soportes Ti-MCM-S (5.2), (11.4) y (35) (ver Tabla 3).

Tabla 3. Energías por transferencia de carga Ligando-Metal (LMCT) de Ti-MCM-S.

| Muestra | Ti-MCM-S (5.2) | Ti-MCM-S (11.4) | Ti-MCM-S (35) | TiO_2 anatasa |
|--------------|----------------|-----------------|---------------|------------------------|
| Energía (eV) | 3.7 | 3.5 | 3.2 | 3.0 |

Los valores de energía de borde (eV) disminuyen conforme aumenta el contenido de Ti en las muestras, interpretándose como un cambio en el ambiente del metal (Ti) como ha sido observado anteriormente por Gao y col., (1999) [101] en su estudio sobre las propiedades electrónico-estructurales de compósitos sílice-titania y su actividad como foto-catalizadores. De acuerdo a sus anotaciones [101], el TiO₂ (anatasa) tiene un gap de banda de ~ 3.3 eV, mientras que para mezclas sílice-titania se puede incrementar hasta ~ 4.1 eV. Esta variación ha sido asociada a dos efectos principales: el efecto del tamaño cuántico de TiO₂ en/sobre SiO₂ y debido al efecto por la interacción más estrecha con la sílice [102]. En el primer caso, según varios estudios [102-105] el borde de absorción UV depende fuertemente del tamaño de partícula de TiO₂ con diámetros menores de 4 nm. Estas pequeñas partículas están constituidas de algunos cientos de moléculas de TiO₂, intervalo en el cual se estipula que exhiben el denominado efecto de tamaño cuántico. En el segundo caso, los enlaces Ti-O-Si modifican fuertemente la estructura electrónica de los átomos de Ti tanto en estructuras tipo óxidos mixtos, como en óxidos soportados. De acuerdo a las conclusiones de Gao y col., [101], a bajos contenidos de Ti, tanto en óxidos TiO₂-SiO₂ mezclados atómicamente, como en óxidos TiO₂/SiO₂ molecularmente dispersos, ambos poseen predominantemente sitios TiO₄ aislados. Luego, de acuerdo a los espectros UV-Vis, en estas especies aisladas en la estructura de sílice, ocurren las transferencias de carga O→Ti (IV), a la más alta energía, lo cual indica algunas contribuciones del Si (IV) de los alrededores con una alta electronegatividad. Es decir, la habilidad aceptora de electrones de Ti (IV) en los enlaces Ti-O-Si debe ser mayor que en enlaces Ti-O-Ti.

De acuerdo a las micrografías obtenidas por HREM, los materiales mesoporosos modificados vía sintética con bajos contenidos de titania (muestra Ti-MCM-S (5.2)), conservan el ordenamiento hexagonal de poros (ver Fig. 20).

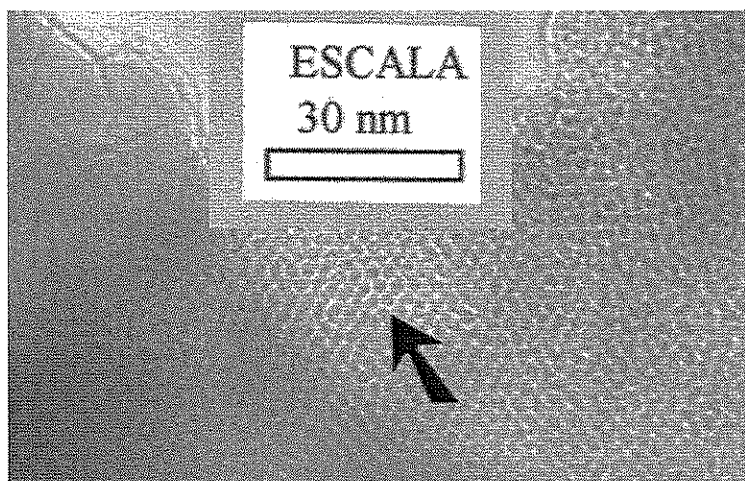


Figura 20.
Microscopia
electrónica (HREM)
de soportes
mesoporosos
modificados con Ti
vía sintética: Ti-
MCM-S (5.2)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los valores del Potencial Z o punto isoelectrico (ZPC) de los soportes mesoporosos modificados con Ti utilizando la vía sintética se muestran en la Tabla 4. El aumento del ZPC de las muestras respecto a SiO₂ (IEP = 2.78), se debe a la presencia de especies de titania sobre Si-MCM-41, la cual (TiO₂) tiene el IEP igual a 5.45. Con los valores de ZPC obtenidos, se determinó la cobertura superficial promedio (ASC) de titania sobre la superficie de Si-MCM-41 aplicando la ecuación siguiente [106]:

$$\%ASC = \frac{M_s^{-1}((IEP)_s - ZPC)}{(M_M^{-1} - M_s^{-1})(ZPC - (IEP)_s) + M_M^{-1}((IEP)_s - (IEP)_M)} \times 100 \quad (10)$$

donde M_M y M_S son los pesos moleculares de la fase soportada (TiO₂) y el soporte (Si-MCM-41), respectivamente. Los valores de ASC aumentan con la carga de Ti en la síntesis, sin embargo, en las muestras con contenidos mayores de 30 % en peso de TiO₂ la cobertura es ligeramente mayor de 10 % (ver Tabla 4). Los resultados obtenidos indican una limitada cobertura superficial, aún con contenidos considerablemente grandes de TiO₂, lo cual indica que al utilizar la vía sintética para incorporar Ti al material mesoporoso, hay una distribución heterogénea del Ti, parte de éste se distribuye en la red estructural de sílice mesoporoso, y otra parte se encuentra formando partículas de titania de tamaño discreto.

Tabla 4. Propiedades de soportes Ti-MCM-S.

| Muestra | Cont. de TiO ₂ (% en peso) | S _{BET} (m ² /g) | ZPC (pH) | ASC (%) |
|------------------|--|---|-------------|------------|
| Si-MCM-41 | 0.00 | 1226 | 2.78 | 0.0 |
| Ti-MCM-S (5.2) | 5.25 | 860 | 2.8 | 1.0 |
| Ti-MCM-S (11.4) | 11.40 | 570 | 2.9 | 5.9 |
| Ti-MCM-S (35) | 35.00 | 197 | 3.0 | 10.7 |
| TiO ₂ | 100.00 | 50 | 5.45 | --- |

La cantidad de grupos OH superficiales en los materiales mesoporosos de pura sílice (Si-MCM-41), y modificados con Ti. vía sintética (Ti-MCM-S) fueron cuantificados mediante el intercambio de OH⁻ por F⁻ [84]. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5. Es notorio que al adicionar Ti en pequeñas proporciones por la vía sintética, aumenta la proporción de OH's superficiales.

Tabla 5. Cantidad de grupos OH superficiales en Si-MCM-41 y Ti-MCM-S

| Muestra | Cont. de TiO ₂ (% en peso) | S _{BET} (m ² /g) | # de grupos OH/nm ² |
|----------------|--|---|-----------------------------------|
| Si-MCM-S | 0.00 | 1226 | 1.10 |
| Ti-MCM-S (5.2) | 5.25 | 860 | 1.27 |

Resumiendo los resultados descritos anteriormente se puede hacer las siguientes conclusiones sobre los soportes de la serie Ti-MCM-S: De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 2, las propiedades texturales (área superficial, volumen y diámetro de poro) del soporte Si-MCM-41 se ven disminuidas cuando se adiciona Ti en la etapa de síntesis (vía sintética). El decremento en dichas propiedades aumenta con el incremento en la carga de Ti. Esta modificación de propiedades texturales se refleja en la modificación de la forma de la isoterma de Si-MCM-41 y en la curva de distribución de poros (ver Figs. 13-15). La presencia de poros con dimensiones

diferentes a las que predominan en el material tipo MCM-41 detectados en las curvas de distribución de poros, sugiere la presencia de aglomerados de TiO_2 o dominios amorfos de sílice-titania, con dimensiones variables dependiendo de la carga de Ti, y con propiedades texturales diferentes coexistiendo con material mesoporoso. Por lo tanto, es posible encontrar huecos o poros de diversos tamaños entre las diferentes formas estructurales.

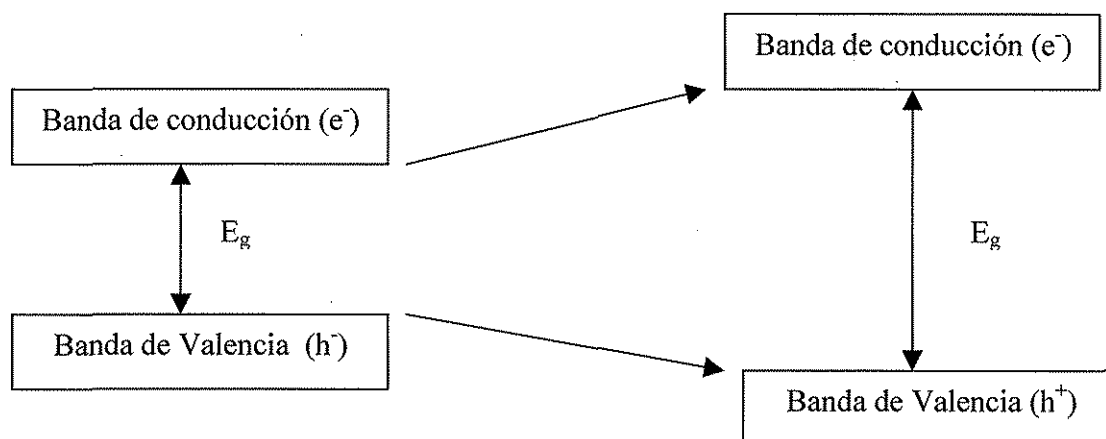
Por un lado, la presencia en las muestras Ti-MCM-S de una fracción de material con poros tubulares de tamaño regular se puede inferir de la forma de las isothermas, en ninguno de los casos se presenta histéresis en el intervalo de las presiones relativas 0.2-0.4 (ver Fig. 13), a pesar del marcado decremento en los valores texturales en las muestras con altos contenidos de TiO_2 . Por otro lado, basados en la anotación de Leofanti y col., (1998) [12], al hacer notar que la mayor proporción del área superficial de un sólido poroso corresponde a los espacios porosos, se puede inferir que el área específica es debida a los microdominios estructurales con poros tubulares, incluso para el caso de las muestras con los más altos contenidos de Ti.

En el patrón de difracción de ángulos bajos del material mesoporoso Si-MCM-41 sintetizado, se han detectado cuatro reflexiones características del arreglo tipo MCM-41 [14], correspondientes a los planos 100, 110, 200, y 210. Basados en diversos estudios [95, 96], se ha determinado que ésta familia de reflexiones está asignada a una celda unitaria de empacamiento hexagonal con un alto grado de ordenamiento, con dimensiones específicas de: parámetro de celda ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), diámetro de poro (D_p) y espesor de pared ($\delta = a_0 - D_p$). La modificación de alguno de estos parámetros, según Feuston y col., (1994) [95], afectará el patrón de difracción de ángulos bajos. En los soportes preparados vía sintética, se ha notado que la reflexión más intensa (100), disminuye en intensidad con proporciones bajas de TiO_2 y las otras reflexiones de menor intensidad desaparecen. Conforme aumenta el contenido de Ti, la intensidad disminuye, a tal grado que no es perceptible en las muestras con los mayores contenidos de titania. Lo anterior sugiere la pérdida gradual en el ordenamiento hexagonal de poros, debido a la introducción de especies de Ti a

la red estructural de sílice y a la formación de aglomerados de TiO_2 y/o dominios amorfos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, respectivamente, de acuerdo al contenido de TiO_2 en la muestra.

La presencia de especies cristalinas de titania detectada en los patrones DRX de polvos y en los espectros Raman de la muestra con el mayor contenido de titania (Ti-MCM-S (35)) (ver Fig. 17), indica que al adicionar cantidades considerablemente grandes Ti por la vía sintética no se logra una distribución homogénea de las especies de Ti en el material observándose la formación de titania aglomerada. En las muestras con menores proporciones de titania (Ti-MCM-S (5.2) y (11.4)), pueden estar presentes aglomerados de titania de menor tamaño que no se detectan por DRX y Raman, pero que afectan las propiedades texturales y el grado de ordenamiento poroso perceptible por medio de fisisorción de N_2 y DRX de ángulos bajos (ver Tabla 2 y Fig. 16).

Los espectros DRS de UV Vis. apoyan la propuesta sobre el crecimiento de aglomerados de titania con el incremento de su contenido en los soportes Ti-MCM-S. El corrimiento de las bandas de absorción de menor a mayor longitud de onda (ver Fig. 19), según Gao y col., (1999) [101], se ha interpretado como una prueba del crecimiento gradual de los aglomerados de TiO_2 conforme aumenta el contenido de titania en el sólido constituido por $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Este efecto ha sido asociado a la variación en el valor de la energía de borde de absorción. Así, la energía por transferencia de electrones ligando metal (L-M) en los soportes con Ti aislados $\text{Ti} \leftarrow \text{O-Si}$ (≈ 4.1 eV), es mayor que en el sistema Ti-O-Ti (≈ 3.3 eV). Este incremento según Lassaletta y col., (1995) [102] puede ser debido a dos posibles efectos, un incremento en el gap de banda (banda prohibida) de las nanopartículas relacionado tanto a la elevación de la banda de conducción, como a la disminución del borde de la banda de valencia. De esta manera, las propiedades electrónicas cambian debido al incremento de energía del gap de banda. El potencial de oxidación del fotón generador de huecos (h^+) y el potencial del fotón generador de electrones (e^-) se incrementará con el incremento del gap de banda según se muestra en el Esquema 2.



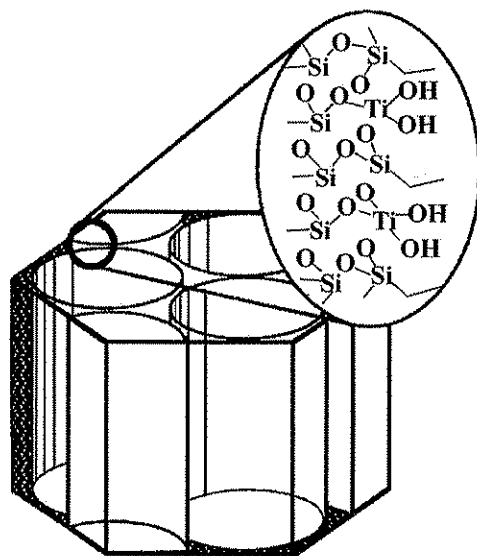
Esquema 2. Incremento en el gap de banda de TiO_2 a $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Las micrografías HREM de los materiales con la más baja proporción de Ti (Ti-MCM-S (5.2)) muestran la presencia del ordenamiento hexagonal de poros, similar al reportado por Beck y col., (1992) [2] en sus materiales de pura sílice. Esta observación concuerda con los valores texturales altos obtenidos en la muestra Ti-MCM-S (5.2) y con los reportados en otros trabajos [96, 97]. En las muestras con mayores proporciones de Ti (muestras Ti-MCM-S (11.4) y (35)) ya no se pudo observar el arreglo poroso ordenado con HREM y los valores texturales son más bajos.

Los resultados obtenidos sobre el grado de cobertura de los materiales mesoporosos modificados con Ti por la vía sintética, mostrados en la Tabla 4, indican que una gran parte de titanía incorporada en los materiales Ti-MCM-S queda ocluida en el interior de las paredes de poros ó como especies aglomeradas (poliméricas ó cristalinas de titanía). Por lo tanto en la superficie de los sólidos obtenidos sale únicamente una fracción pequeña de la titanía adicionada en la síntesis. El máximo grado de cobertura obtenido fue de 10 %. El titanio que se adiciona simultáneamente con los demás reactantes, dependiendo de la proporción adicionada sigue diferentes rutas: al adicionar Ti por vía sintética en proporciones menores al 4 % en peso de TiO_2 , se ha probado la sustitución isomórfica de Ti por Si en la red estructural [96, 97]. A medida que se incrementa la proporción de titanía, se ha reportado la formación de especies de Ti parcialmente polimerizadas en un ambiente

rico en SiO_4 [97] y a mayores cantidades es posible detectar por DRX y Raman aglomerados de titania ≈ 4 nm, formando parte de las partículas secundarias. Por lo tanto se puede concluir que el titanio adicionado por ésta vía, modifica mayormente las propiedades estructurales antes que las propiedades superficiales de Ti-MCM-S.

Para lograr los fines planteados al inicio del trabajo, se considero importante la determinación del número de grupos OH superficiales en el material mesoporoso de pura sílice (Si-MCM-41). Estos grupos OH representan potencialmente los sitios donde se pueden anclar especies activas de Molibdeno durante la preparación del catalizador. En complemento con el trabajo reportado por Jentys y col., (1996) [82], es posible predecir el número de sitios donde se pueden ubicar las especies superficialmente ligadas al material mesoporoso. Además del material mesoporoso de pura sílice, se analizó con la misma técnica una de las muestras con Titanio. Los resultados confirman la hipótesis que la presencia de algunas especies de titania en la superficie del material mesoporoso incrementa el número de grupos OH. Este resultado también indica que a bajos contenidos de TiO_2 , es posible encontrar especies de titanio formando parte de la superficie del sólido, tal como se pretende ilustrar en la Figura 21.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 21. Pared de Ti-MCM-S con bajas proporciones de TiO_2 .

4.2 Soportes obtenidos vías post-sintéticas (Ti-MCM-G y Ti-MCM-I)

a) Injertado químico

Una serie de materiales mesoporosos tipo MCM-41 fue preparada utilizando el método de injertado químico. En este método se hace reaccionar químicamente un precursor de titania (en nuestro caso, n-butóxido de Ti) con los grupos superficiales OH de Si-MCM-41. La máxima cobertura de la superficie con titania se puede obtener cuando todos los grupos OH superficiales tienen especies de Ti injertadas, es decir, obteniendo una monocapa de titania sobre la Si-MCM-41.

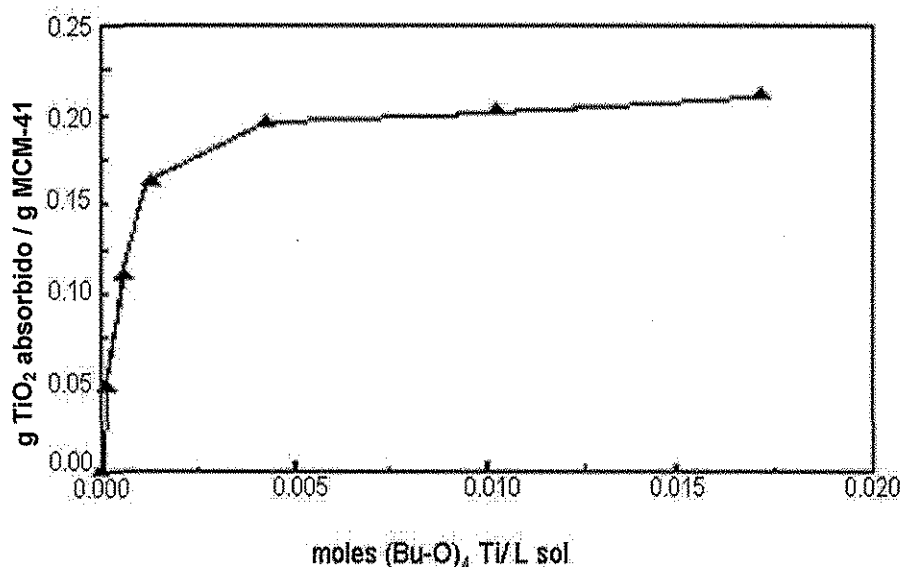


Figura 22. Isoterma de adsorción de TiO₂.

Para definir las condiciones de injertado que llevan a la formación de la monocapa se obtuvo la isoterma de adsorción de titania sobre la Si-MCM-41 (Fig. 22). En cada caso, la cantidad de titania adsorbida fue cuantificada mediante FRX. La forma de esta isoterma concuerda bien con la forma de isoterma de Langmuir, que es aplicable a la adsorción química con el máximo grado de adsorción que corresponde a la monocapa. En complemento, empleando la forma linealizada de la ecuación de Langmuir se construyó la gráfica mostrada en la Figura 23. Basándose en ésta, se determinó la cantidad de TiO₂ correspondiente a la monocapa (0.213 g de TiO₂/g de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

soporte, equivalente a 17.6 % en peso de TiO₂), cantidad cercana a la determinada experimentalmente por FRX.

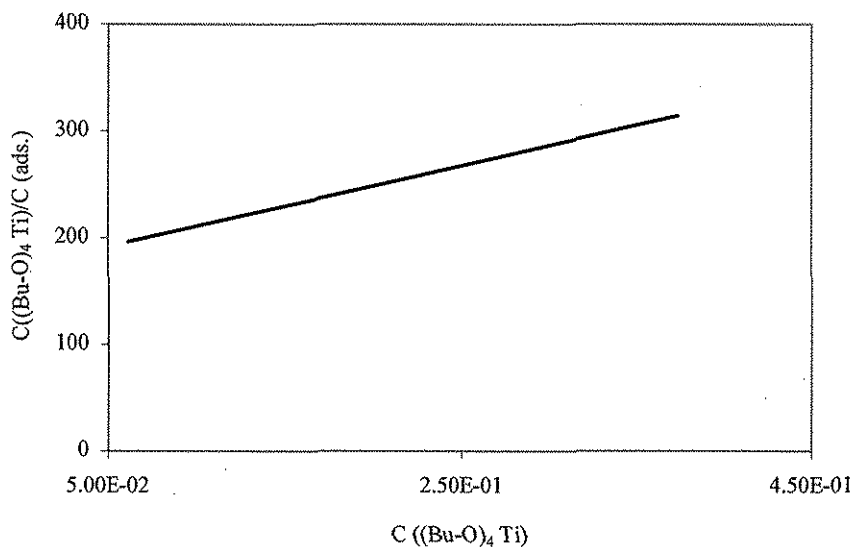


Figura 23. Forma lineal de la isoterma de Langmuir en la adsorción de TiO₂ sobre Si-MCM-41 vía Injertado.

En la Tabla 6 se presentan las propiedades estructurales y texturales de los materiales mesoporosos modificados con Ti por Injertado Químico (Chemical Grafting) (muestras Ti-MCM-G). Para fines de comparación se anotaron también las características del material mesoporoso de pura sílice Si-MCM-41, el cual se utilizó como precursor de los soportes modificados con Ti.

Tabla 6. Propiedades estructurales y texturales de los soportes Ti-MCM-G

| Muestra | TiO ₂ (% peso) | S _{BET} (m ² /g) | V _P (cm ³ /g) | D _P (Å) | d ₁₀₀ (Å) | a ₀ (Å) | δ (Å) |
|-----------------|------------------------------|---|--|-----------------------|-------------------------|-----------------------|----------|
| Si-MCM-41 | 0.00 | 1226 | 0.96 | 29 | 38.3 | 44.0 | 15 |
| Ti-MCM-G (6.3) | 6.30 | 987 | 0.80 | 26 | 37.0 | 43.0 | 17 |
| Ti-MCM-G (12.9) | 12.90 | 935 | 0.75 | 26 | 37.0 | 43.0 | 17 |
| Ti-MCM-G (17) | 17.00 | 898 | 0.69 | 26 | 37.0 | 43.0 | 17 |

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se puede notar que siguiendo la ruta post-sintética de Injertado Químico (muestras Ti-MCM-G), es posible la incorporación de Ti en proporciones hasta de 17 % en peso como TiO_2 al interior de los canales de MCM-41, conservándose áreas superficiales en un intervalo aproximado entre 900-1000 m^2/g y volumen de poro entre 0.7-0.8 cm^3/g .

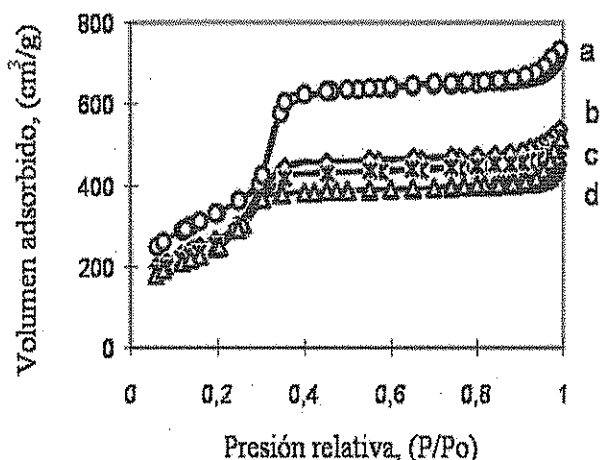


Figura 24. Isotermas de adsorción-desorción de soportes modificados vía Injertado Químico: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-G (6.3), (c) Ti-MCM-G (6.3) y (d) Ti-MCM-G (12.9) (17)

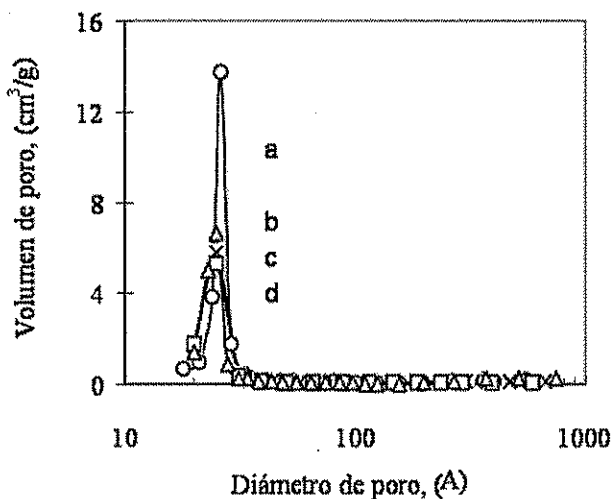


Figura 25. Curvas de distribución de tamaño de poro de soportes: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-G (6.3), (c) Ti-MCM-G (6.3) y (d) Ti-MCM-G (12.9) (17).

Las isotermas de adsorción-desorción de las muestras son muy similares a la del soporte de pura sílice Si-MCM-41. En todos los casos, el consumo de N_2 en el rango de mesoporos (p/p° entre 0.2 y 0.4) de las muestras modificadas con Ti, disminuye discretamente, reflejando la misma tendencia en los valores de área específica

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

anotados en la Tabla 6. Las curvas de distribución de tamaño de poro de los soportes modificados con Ti por esta ruta post-sintética presentan un máximo de menor intensidad que el de Si-MCM-41, ligeramente corrido hacia menores valores de diámetro de poro. Este comportamiento es acorde con la tendencia mostrada en los valores de diámetro de poro anotados en la Tabla 6.

Los valores de las características texturales de los soportes preparados mediante la vía post-sintética de injertado químico mostrados en la Tabla 6, no indican decrementos considerables. La forma de las isotermas de adsorción-desorción en todos los casos son similares a la isoterma de Si-MCM-41, con una menor capacidad adsorptiva, interpretada por la menor inclinación de la sección (B), entre ≈ 0.3 y 0.4 de P/P_0 , señalada por Branton y col., (1993) [92]. Estos resultados se pueden explicar por el incremento de la densidad del material al depositar en la superficie una capa de Titanio. Adicionalmente, las curvas de distribución de tamaños de poro de los materiales Ti-MCM-G son similares a las del soporte precursor (Si-MCM-41) sin modificar, aunque de menor intensidad y con un ligero corrimiento hacia menores diámetros de poro, confirmando que la deposición de especies de titania ocurre como una capa fina que cubre las paredes de poros. Este resultado indica que se obtiene una distribución homogénea de las especies de titania sobre la superficie del material precursor Si-MCM-41.

Los patrones DRX de ángulos bajos de las muestras Ti-MCM-G (6.3), (12.9) y (17) son similares al del soporte de pura sílice Si-MCM-41. Lo que indica que el ordenamiento hexagonal de poros se conserva en todos los casos, aún a concentraciones de 17 % en peso como TiO_2 (ver Fig. 26). Por otro lado, los patrones DRX de polvos no reflejan señales de especies cristalinas típicas de TiO_2 anatasa (ver Fig. 27.)

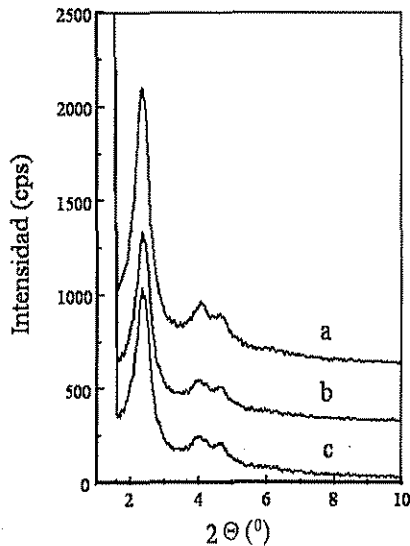


Figura 26. Patrones DRX de ángulos bajos de soportes: (a) Ti-MCM-G (6.3), (b) Ti-MCM-G (12.9) y (c) Ti-MCM-G (17)

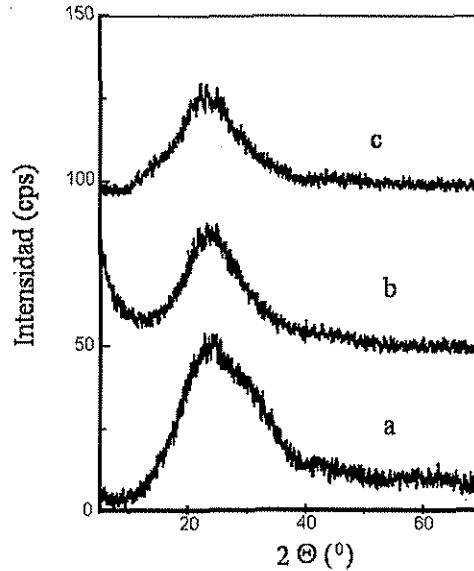


Figura 27. Patrones DRX de polvos de soportes: (a) Ti-MCM-G (6.3), (b) Ti-MCM-G (12.9) y (c) Ti-MCM-G (17)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En lo referente al análisis por rayos-X, por un lado, los patrones DRX de ángulos bajos de los materiales Ti-MCM-G resultaron muy similares al patrón del soporte sin modificar (ver Fig. 26), en éstos, se pueden notar las tres reflexiones principales (100, 110, 200) del patrón de Si-MCM-41. Sin embargo, a medida que aumenta la carga de TiO_2 se nota una ligera disminución en la intensidad de los picos, y que puede asignarse a la modificación, aunque discreta, en las propiedades estructurales (aumento en la densidad del sólido), y propiedades texturales (disminución del diámetro de poro y aumento en el espesor de pared), visualizado por Feuston y col., (1994) [95] (ver Fig. 26 y Tabla 6). Por otro lado, en los patrones DRX de la parte complementaria de la escala 2θ (polvos) (ver Fig. 27) y en los espectros Raman de los mismos soportes Ti-MCM-G, no aparecen señales de TiO_2 cristalino lo que confirma la distribución homogénea de las especies de titanía sobre la superficie de Si-MCM-41 incorporadas por injertado químico.

Los espectros Raman de las muestras Ti-MCM-G, son similares, en ninguno de estos se detectaron señales propias de anatasa cristalina. Para fines de comparación,

más adelante solo se muestra el espectro del soporte con la mayor proporción de Ti (Ti-MCM-G (17)), con el grupo de espectros Raman de los soportes obtenidos vía impregnación incipiente. Lo anterior, indica en parte, que al utilizar la técnica de Injertado se logra una buena dispersión del titanio sobre las paredes de los canales de la MCM-41.

Todos los espectros DRS de los soportes Ti-MCM-G presentan un máximo entre 200-225 nm (ver Fig. 28), asociado a especies de titanio aisladas, tal como se anoto anteriormente para el caso de los soportes sintetizados vía sintética con las más bajas concentraciones de Ti. Las energías de borde calculadas para estos soportes están en el intervalo entre 3.7 – 3.9 eV, a diferencia de los valores reportados para las especies cristalinas de TiO₂ anatasa, cuyo valor de energía es \approx 3.0 eV.

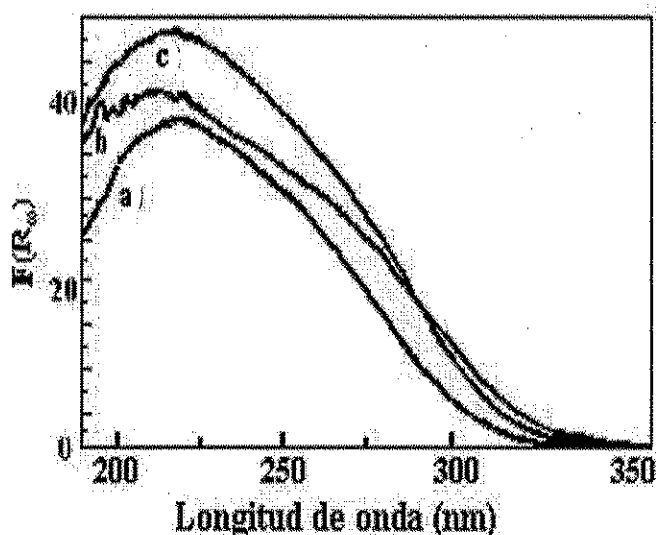


Figura 28. Espectros DRS: (a) Ti-MCM-G (6.3), (b) TiMCM-G (12.9) y (c) Ti-MCM-G (17).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Los espectros DRS de UV Vis. de las muestras Ti-MCM-G son muy similares, los desplazamientos de los bordes de absorción por LMCT conforme se incrementa la carga de TiO₂ son discretos. El intervalo de valores de energía calculados es estrecho y corresponden a los valores reportados anteriormente para especies de titanio aisladas en ambiente tetraédrico [97]. Apoyados en resultados de espectroscopia DRS de UV Vis., Klaas y col., (1997) [107] asignaron bandas de absorción para especies de titanio enlazadas a los silanoles a través de puentes (Ti-O-Si) monofuncionales (\approx

277 nm); bifuncionales (≈ 222 nm) y multifuncionales (≈ 204 nm). El análisis de los espectros DRS de Ti-MCM-G (6.3), (12.9) y (17), desde ésta visión, un poco aventurada desde el punto de vista particular, en las tres muestras se nota un máximo de banda entre 200-225 nm, relacionado a especies de Ti unidas mediante puentes bifuncionales y en el caso de la muestra Ti-MCM-G (12.9), además de éste máximo, se nota un hombro de banda cercano a 270 nm, indicando la posible coexistencia de especies de Ti unidas a través de puentes mono y bifuncionales, de acuerdo al esquema 3. La incorporación de proporciones de titania menores a la cobertura de la monocapa por la vía de injertado químico, donde se supone que la incorporación de las especies de TiO_2 es a través de los grupos OH superficiales, es probable que se formen puentes mono y bifuncionales, debido a una posible competencia por reaccionar, es más probable pensar en la formación de puentes monofuncionales entre Ti-O-Si, lo cual se ve reflejado en los espectros con máximo de banda entre 200-225, y reportado con anterioridad en otros trabajos ya citados para especies de Ti aisladas en coordinación tetraédrica [96, 97].

Por Microscopía Electrónica de barrido, se obtuvieron por mapeo, micrografías y análisis lineal de pastillas preparadas con los soportes obtenidos vía injertado (ver Fig. 29 a) y b). En la micrografía (ver Fig. 29 a)) se puede apreciar que el titanio incorporado por esta ruta se encuentra distribuido de manera homogénea (identificado por los puntos más claros), tal como se detectó en el análisis elemental a lo largo de la pastilla, de acuerdo a la intensidad similar en la mayoría de los picos en la gráfica de la Fig. 29 b).

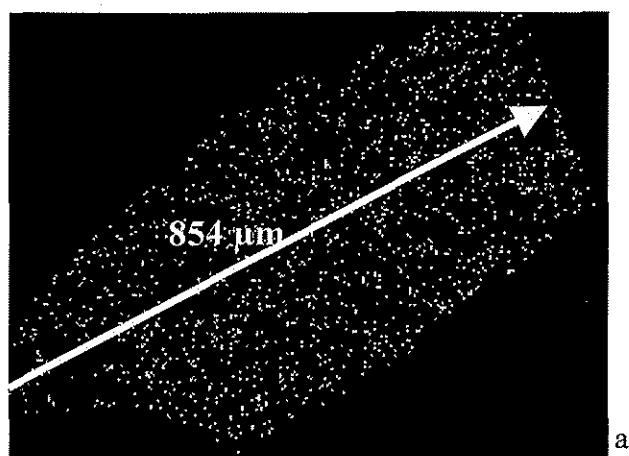
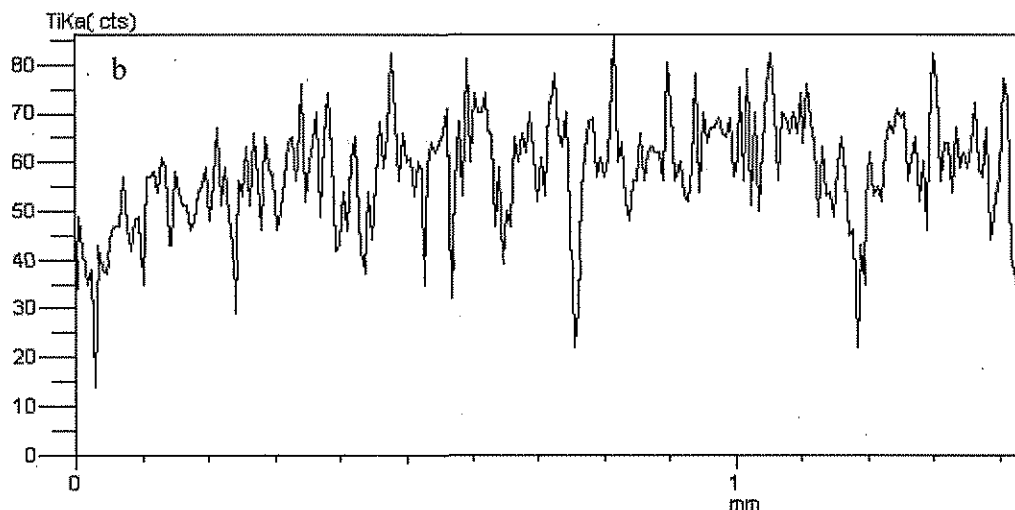


Figura 29. SEM de Ti-MCM-G (17): (a) Micrografía de una sección de la pastilla, (b) Análisis lineal de Ti elemental

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



La muestra en forma de pastilla, con la máxima cantidad de titanía incorporada por injertado químico, Ti-MCM-G (17) fue observada a través del microscopio electrónico y mediante el análisis elemental se logró obtener el perfil del contenido de Ti. En la micrografía se observan partículas de Ti distribuidas homogéneamente en toda la sección de la pastilla, confirmado por la presencia de picos de intensidad similar en la gráfica del análisis elemental (ver Fig. 29 a) y b)).

Tabla 7. Resultados de la determinación de ZPC y ASC de soportes Ti-MCM-G

| Muestra | Cont. de TiO ₂ (% en peso) | S _{BET} (m ² /g) | ZPC (pH) | ASC (%) |
|------------------|--|---|-------------|------------|
| Si-MCM-41 | 0.0 | 1226 | 2.78 | 0.0 |
| Ti-MCM-G (6.3) | 6.3 | 987 | 2.8 | 1.0 |
| Ti-MCM-G (12.9) | 12.9 | 935 | 3.0 | 10.7 |
| Ti-MCM-G (17) | 17.0 | 898 | 3.3 | 24.4 |
| TiO ₂ | 100.0 | 50 | 5.45 | --- |

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores obtenidos tanto de Potencial Z (ZPC), como de cobertura superficial promedio (ASC) de los soportes Ti-MCM-G se muestran en la Tabla 7.

Los datos obtenidos reflejan que al preparar los soportes por esta vía post-sintética, se logra un mayor grado de cobertura de la superficie de MCM-41 con titania que la obtenida en los soportes preparados vía sintética, aún en mayores proporciones de TiO_2 . Al intentar incorporar mayor proporción de Ti por la ruta de injertado, se adicionaron mayores proporciones al 17 % en peso como TiO_2 , sin embargo, en todos los casos se logró fijar solo el equivalente al 17 %.

Referente a los valores de cobertura superficial obtenidos y mostrados en la Tabla 7, se observa un incremento en el grado de cobertura conforme se incrementa la carga de titania y el máximo de cobertura promedio equivalente de 24.4 % corresponde a la monocapa con el 17 % en peso de TiO_2 en el soporte. Este grado de cobertura está acorde con los estudios reportados por Jentys y col., (1996) [82] y Feuston y col., (1994) [94], utilizando diferentes técnicas: mediante estudios de RMN de ^{29}Si de Si-MCM-41 y simulación por dinámica molecular, respectivamente, han encontrado valores entre 17-27 % de la superficie cubierta de silanoles en estructuras tipo MCM-41 y que significan los sitios potenciales donde pueden fijarse las especies de Ti.

Considerando la cantidad de OH's superficiales presentes en el precursor de pura sílice, Si-MCM-41 (1.4 g de OH/nm^2), y expresando la cantidad de TiO_2 que fue incorporada mediante el injertado químico como átomos de Ti/nm^2 (ver Tabla 8). Se puede determinar que la relación Ti /OH , cercano a un átomo de Ti por cada OH superficial cuando el soporte mesoporoso de pura sílice contiene 17 % en peso de TiO_2 (monocapa), lo que indica que en la monocapa se tiene unido un Ti con cada OH superficial presente en el soporte Si-MCM-41.

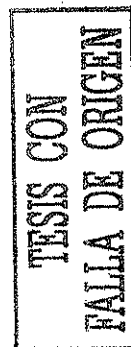
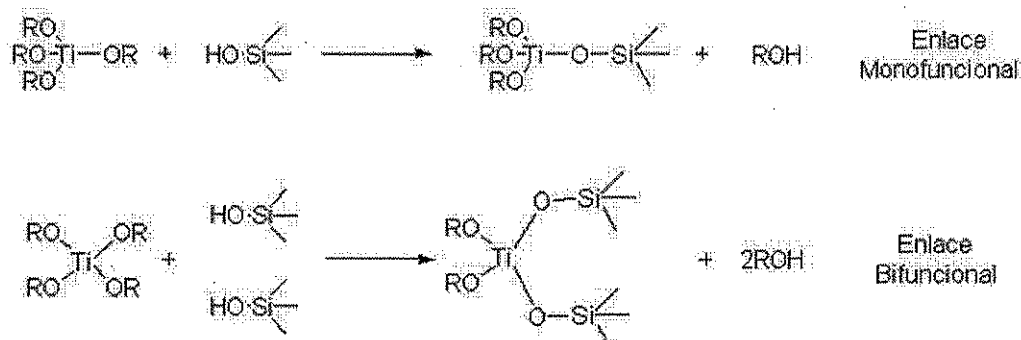


Tabla 8. Concentración de Ti por nm² en los soportes Ti-MCM-G.

| Muestra | Cont. de TiO ₂ (% en peso) | S _{BET} (m ² /g) | Ti/nm ² |
|-----------------|--|---|--------------------|
| Si-MCM-41 | 0.00 | 1226 | 0.0 |
| Ti-MCM-G (6.3) | 6.30 | 987 | 0.41 |
| Ti-MCM-G (12.9) | 12.90 | 935 | 0.91 |
| Ti-MCM-G (17) | 17.00 | 898 | 1.25 |



Esquema 3. Formas de fijación posible de las especies de Ti en la superficie de Si-MCM-41 vía injertado químico

Considerando la concentración de silanoles en la superficie del soporte Si-MCM-41 reportada y determinada en este estudio, el área específica y la cantidad de Ti incorporado, la relación Ti/OH es cercana a un Ti por cada OH superficial y la concentración de Ti/nm² es de 1.25. La relación Ti/OH cercana a la unidad y la concentración de átomos de Ti por nm² contribuyen a confirmar una distribución homogénea de las especies de TiO₂ obtenida siguiendo la vía de injertado químico.

b) Impregnación incipiente

De forma similar, el material mesoporoso Si-MCM-41 previamente calcinado se utilizó como precursor para preparar los soportes Ti-MCM-I siguiendo la ruta de impregnación incipiente. Los valores de las propiedades estructurales y texturales de los soportes así modificados se muestran en la Tabla 9. Las propiedades texturales del soporte Si-MCM-41 (área, volumen y diámetro de poro) decrecen a medida que se incorpora Ti por medio de impregnación incipiente. Por esta ruta post-sintética se han logrado incorporar proporciones superiores a las logradas por las otras rutas estudiadas, conservándose el área específica entre 700 y 1000 m²/g. Comparativamente, las muestras Ti-MCM-G (17) y Ti-MCM-I (16), con proporciones de TiO₂ similares, tienen características texturales muy parecidas (ver Tablas 6 y 9). Esta similitud se puede asociar con una distribución homogénea de las especies de Ti en la superficie de Si-MCM-41, considerando los valores de cobertura superficial (~24 % en ambos casos) (ver Tablas 7 y 10).

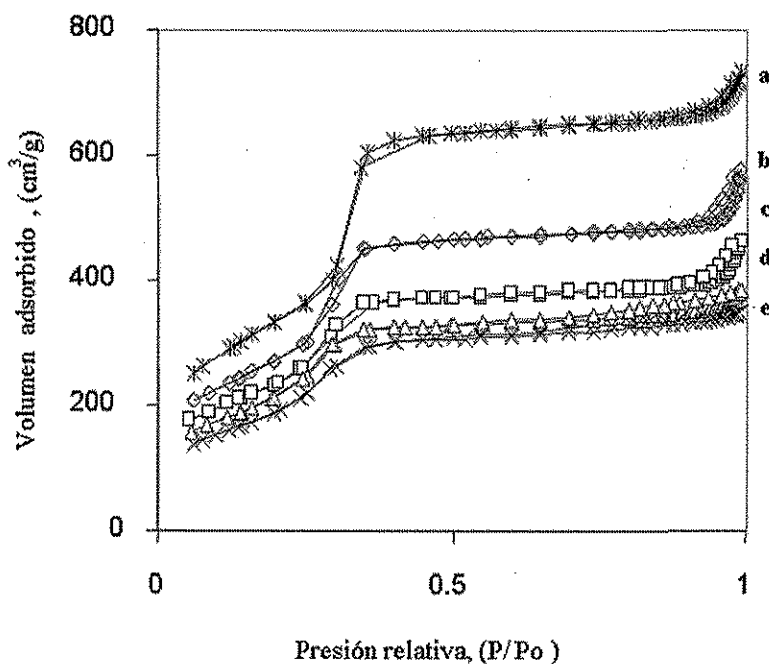
Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas de soportes Ti-MCM-I

| Muestra | TiO ₂ (% peso) | S _{BET} (m ² /g) | V _P (cm ³ /g) | D _P (Å) | d ₁₀₀ (Å) | a ₀ (Å) | δ (Å) |
|-----------------|------------------------------|---|--|-----------------------|-------------------------|-----------------------|----------|
| Si-MCM-41 | 0.00 | 1226 | 0.96 | 29 | 38.3 | 44.0 | 15 |
| Ti-MCM-I (8.7) | 8.74 | 995 | 0.84 | 27 | 38.0 | 44.0 | 17 |
| Ti-MCM-I (16) | 16.08 | 852 | 0.68 | 26 | 37.0 | 43.0 | 17 |
| Ti-MCM-I (27.7) | 27.70 | 782 | 0.59 | 26 | 38.0 | 44.0 | 18 |
| Ti-MCM-I (38.2) | 38.18 | 693 | 0.53 | 25 | 38.0 | 44.0 | 19 |

Las isothermas de adsorción-desorción de los soportes Ti-MCM-I agrupadas en la Figura 30 muestran similitud con la del soporte Si-MCM-41. La incorporación de Ti por impregnación provoca una ligera deformación de la isoterma del precursor,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

conforme aumenta la carga de TiO_2 , pierde inclinación la sección (B) de la isotema asignada por Branton y col., (1993) [92] a la sección de mesoporos responsables de la capacidad adsortiva. El efecto mencionado es más marcado en la muestra con la mayor proporción de TiO_2 (38.2 % en peso), y esto se confirma con los valores más bajos de área específica y diámetro de poro que las demás muestras (ver Tabla 9 y Fig. 30 e)). En el caso de los soportes Ti-MCM-41 es importante señalar que al adicionar cantidades mayores de 30 % en peso de TiO_2 , en ningún caso de las isotermas se presenta histéresis, indicando con ello que las especies de Ti no modifican significativamente la forma de los poros propia del soporte precursor.

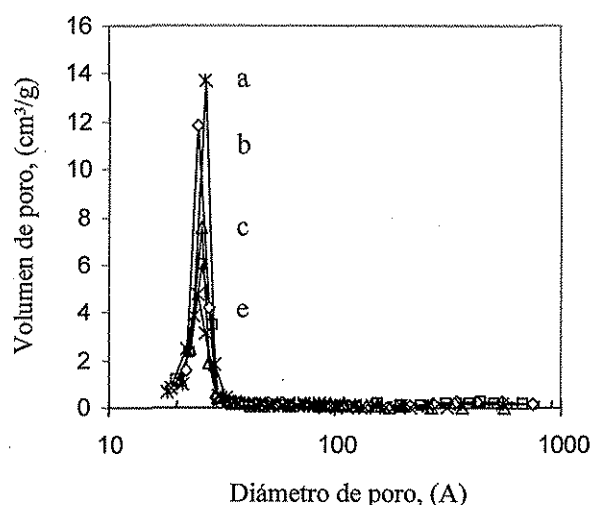


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 30. Isotermas de adsorción: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-I (8.7), (c) Ti-MCM-I (16), (d) Ti-MCM-I (27.7) y (e) Ti-MCM-I (38.2).

Las curvas de distribución de poros de los soportes Ti-MCM-I también son similares a las del soporte Si-MCM-41, aunque la intensidad disminuye con el incremento de Ti y aparecen ligeramente corridas hacia menores valores de tamaño de poro que el soporte precursor. La disminución en intensidad de las curvas de distribución de poros puede deberse a un bloqueo parcial de poros por especies de

titania aglomeradas cuya proporción se incrementa con el contenido de TiO_2 en el soporte precursor (Si-MCM-41). La intensidad de los picos de distribución de poros es menor en los soportes preparados por impregnación en comparación con los soportes preparados por injertado químico.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 31. Curvas de distribución de poros: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-I (8.7), (b) Ti-MCM-I (16), (c) Ti-MCM-I (27.7) y (e) Ti-MCM-I (38.2).

El método post-sintético de impregnación incipiente permite incorporar especies de titania en cantidades muy superiores a las logradas por los métodos sintético y de injertado químico. Al seguir esta ruta de impregnación, las propiedades texturales del soporte precursor Si-MCM-41 decrecen en razón inversa con el incremento en la carga de titania, pero la disminución en los valores texturales no es tan drástica como en el caso de los soportes Ti-MCM-S. En estos soportes Ti-MCM-I con proporciones mayores de 30 % en peso de TiO_2 , se mantienen áreas superficiales en un intervalo considerablemente altos (alrededor de $700 \text{ m}^2/\text{g}$), el volumen de poro disminuye desde 0.96 hasta $0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el diámetro de poro desde 29 hasta 25 \AA . El decremento en estos valores está ligado tanto al aumento de densidad del sólido, en base a que los parámetros citados están relacionados con la unidad de masa, como a la relativa modificación de los parámetros de la celda hexagonal de poros propia de Si-MCM-41, por la incorporación de partículas aglomeradas de TiO_2 en las paredes del sólido mesoporoso.

El leve decremento de las propiedades texturales se detecta por la ligera modificación en la forma de la isoterma del soporte precursor y en la disminución gradual de la intensidad de las curvas de distribución de poros, además de un ligero desplazamiento a menores valores de diámetro de poro.

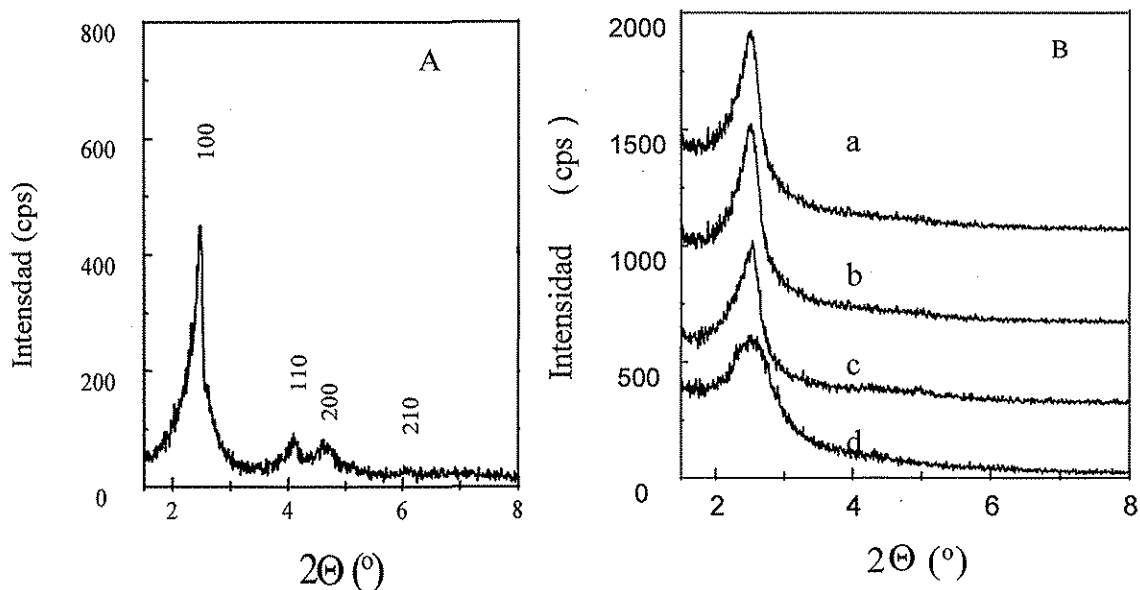


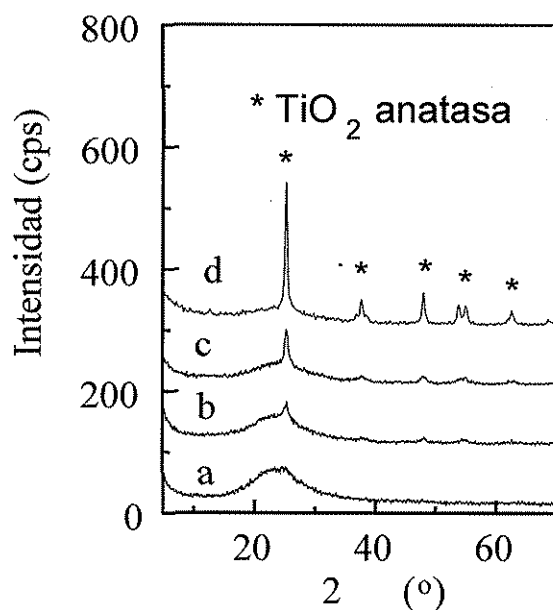
Figura 32 (A y B). DRX de ángulos bajos. A: Si-MCM-41 y B: (a) Ti-MCM-I (8.7), (b) Ti-MCM-I (16), (c) Ti-MCM-I (27.7) y (d) Ti-MCM-I (38.2).

Los patrones DRX de ángulos bajos de los soportes Ti-MCM-I mostrados en la Figura 32 B, presentan la reflexión asignada al plano d_{100} , característica de MCM-41 (ver Fig. 32 A). Es notorio, que a medida que se incorpora Ti a la estructura, la intensidad del pico tiende a disminuir; además ya no se distinguen los picos de menor intensidad (110, 200 y 210) propios de Si-MCM-41. Por un lado, este efecto se ha reportado en los estudios de Feuston y col., (1994) [94] y se ha relacionado con la modificación de los parámetros de celda del soporte original, por ejemplo, el espesor de pared (δ), cuyo valor sale del intervalo (10-15 Å) marcado por los autores citados [94] para estructuras tipo MCM-41. Adicionalmente, puede influir el parcial bloqueo de poros por la presencia de grandes proporciones de titanía ocasionando un

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

decremento en los dominios del ordenamiento hexagonal de poros, tal como se puede interpretar por la disminución de intensidad más marcada en la muestra con mayor proporción de titanía (ver Fig. 32 B d)).

Como complemento al análisis de rayos-X, se obtuvieron los patrones DRX de polvos de los soportes Ti-MCM-I (ver Fig. 33). En estos patrones se han notado reflexiones relativas a los planos: 101, 103, 004, 112 y 200; propias de titanía en su fase anatasa (según la tarjeta JCPDS 21-1272). La reflexión de mayor intensidad (100 %), relativa al plano 101 se detectó desde la muestra Ti-MCM-I (16), y la intensidad se incrementó en razón directa con el incremento de titanía adicionada, indicando el crecimiento de aglomerados de titanía.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 33. DRX de polvos: (a) Ti-MCM-I (8.7), (b) Ti-MCM-I (16), (c) Ti-MCM-I (27.7) y (d) Ti-MCM-I (38.2).

Por otro lado, utilizando los patrones de difracción de polvos y aplicando la ecuación de Sherrer, se determinó el tamaño de cristal promedio de titanía anatasa presente en los soportes. Los resultados se muestran en la Tabla 10. Como referencia, el tamaño de cristal del óxido de titanio puro en su fase anatasa calcinado a la misma

temperatura a la que fueron preparados los soportes (600 °C), fue de 175 (Å) (ver Tabla 10). Basados en estos resultados, se puede afirmar que el decremento en las propiedades texturales es debido a un parcial taponamiento de poros, por los cristalitas con dimensiones superiores (80-120 Å) al diámetro de poro predominante (25-30 Å).

Tabla 10. Tamaños de cristal de TiO₂ anatasa en soportes Ti-MCM-I.

| Muestra | Contenido de TiO ₂ (% en peso) | Tamaño promedio de cristal (Å) |
|----------------------------|--|-----------------------------------|
| Ti-MCM-I (16) | 16.10 | 85 |
| Ti-MCM-I (27.7) | 27.70 | 99 |
| Ti-MCM-I (38.2) | 38.18 | 125 |
| TiO ₂ (anatasa) | 100 | 175 |

El análisis de difracción de rayos-X permite detectar la modificación en las propiedades de ordenamiento hexagonal de poros. En los patrones DRX de ángulos bajos de Ti-MCM-I solo aparece un pico correspondiente al plano 100, indicando según Feuston y col., (1994) [94], un efecto de engrosamiento en el espesor de pared por la presencia de especies de TiO₂ distribuidas en la superficie del sólido precursor. Por medio de DRX de polvos se detectaron especies de titania cristalina desde las muestras que contienen 16 % en peso de TiO₂, y los picos característicos aumentan en intensidad con el incremento en el contenido de TiO₂ en el soporte modificado. El efecto relacionado con el crecimiento de los cristales fue confirmado utilizando la ecuación de Scherrer, detectándose la presencia de partículas entre 80-120 Å de tamaño promedio. De acuerdo a las dimensiones, se supone que algunas partículas están distribuidas en la superficie externa bloqueando parcialmente el ordenamiento hexagonal de poros, lo cual se ha intentado ilustrar con la fotografía mostrada en la Figura 37.

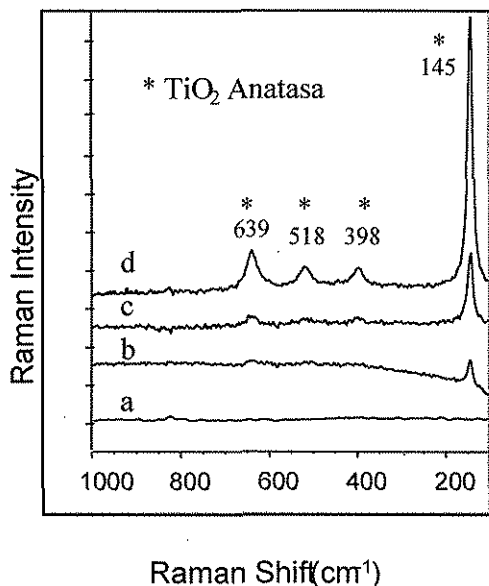
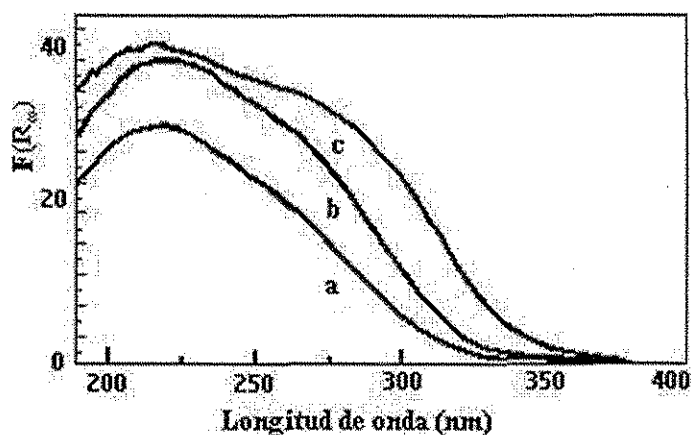


Figura 34. Espectros Raman: (a) Ti-MCM-G (17), (b) Ti-MCM-I (8.7), (c) Ti-MCM-I (16) y (d) Ti-MCM-I (27.7).

Por medio de la espectroscopia Raman se comprobó la presencia de pequeños cristales de anatasa en los soportes preparados por impregnación con más bajo contenido de titanía (Ti-MCM-I (8.7)), mismos que no fueron detectados por DRX de polvos, y la ausencia de estos en soportes preparados vía Injertado con la mayor proporción (Ti-MCM-G (17) (ver Fig. 34 a)). Esto marca una diferencia estructural relacionada con la dispersión de especies de Titanio en el soporte precursor, dependiendo de la ruta post-sintética utilizada para incorporar Ti al material mesoporoso. Una distribución homogénea tipo monocapa de especies de titanio sin aglomerar en Ti-MCM-G y una distribución heterogénea de especies de Ti aglomerado, con diferentes tamaños de cristal dependiendo de la carga de TiO₂ en las muestras Ti-MCM-I.

La espectroscopia Raman fue más sensible en la detección de especies cristalinas de titanía, por ésta técnica se detectó el pico más intenso (145 cm⁻¹) de anatasa en la muestra con 9 % en peso de TiO₂, especies que no fueron detectadas en la misma muestra por DRX de polvos.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 35. Espectros DRS: (a) Ti-MCM-I (8.7), (b) Ti-MCM-I (16) y (c) Ti-MCM-I (27.7)

Los espectros DRS de UV-Visible de los soportes Ti-MCM-I se muestran en la Figura 35. En todos los casos, se nota un máximo entre 215-225 nm lo que indica que en todos los soportes existen también las especies de Ti aisladas en coordinación tetraédrica, y un hombro de banda a 270 nm, el cual, conforme aumenta el contenido de titania, presenta un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda, exhibiendo el efecto del tamaño cuántico citado por Gao y col., (1999) [101], debido al crecimiento de nanopartículas de titania. En el espectro del soporte con la mayor proporción de titania (Ti-MCM-I (27.7)) de los espectros aquí mostrados, presenta otra banda cercana a 300 nm, la cual ha sido asociada a la presencia de pequeños cristales de titania anatasa, ya detectados anteriormente por DRX y Raman. Las energías de borde (LMTC) en el caso de los soportes Ti-MCM-I fluctúan entre 3.65-3.45 eV, valores más cercanos al reportado para titania anatasa (3.3 eV) [101], lo cual constituye una referencia más de la presencia de especies de titania aglomeradas, presencia más marcada, de acuerdo con el incremento de titania en el soporte. Estos resultados indican que la impregnación de las especies de Titanio sobre la MCM-41 lleva a una mezcla de especies de Ti dispersas, probablemente injertadas en el interior de los poros igual como en el método de injertado químico y de especies cristalinas que se encuentran en la superficie externa de las partículas de MCM-41.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros DRS de UV Vis. indican la presencia de especies de titania, en especial en las muestras con más altos contenidos de Ti, especies asociadas con el desplazamiento gradual de los bordes de absorción hacia mayores longitudes de onda, conforme se incrementó la proporción de titania en las muestras. Este efecto también se ha relacionado con el efecto del tamaño cuántico citado con anterioridad [101].

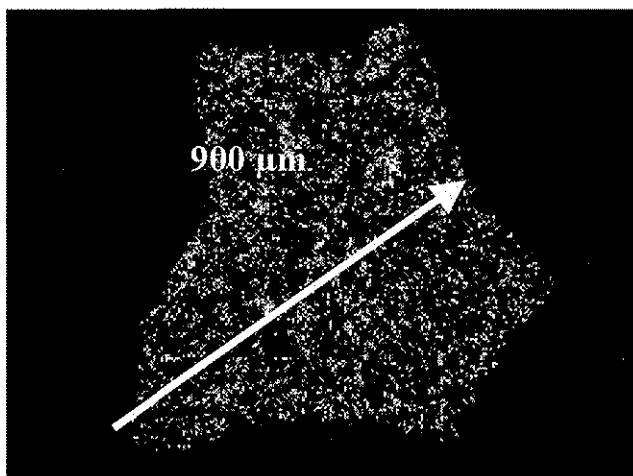
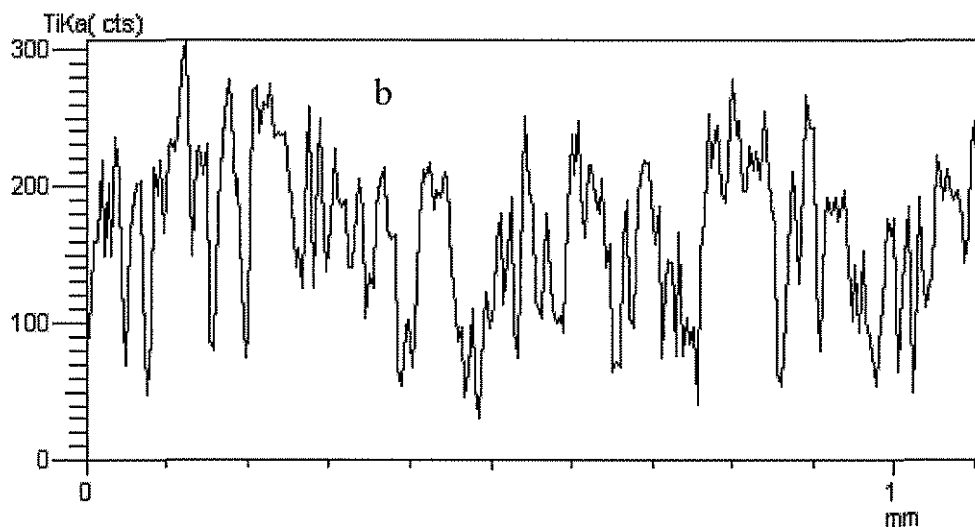


Figura 36. SEM de Ti-MCM-I (16): (a) Micrografía de una sección de pastilla; (b) Análisis lineal de Ti elemental

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



La microscopía electrónica, de manera complementaria, permite visualizar la presencia de especies de titanio aglomeradas y distribuidas homogéneamente en el soporte. En éste caso (soporte Ti-MCM-I (16)), las especies de Ti presentes, de acuerdo a la anchura de los picos, reflejan un mayor tamaño de partículas de titania

aglomeradas, si se compara con lo ancho de las señales reflejadas para el soporte Ti-MCM-G (17), con cargas similares de titanio (ver Fig. 29 b) y 36 b)).

Por medio de microscopia de barrido (SEM), en la muestra Ti-MCM-I (16) se visualizaron partículas de titanio, menos dispersas pero de mayor tamaño que en la muestra Ti-MCM-G (17) y estas diferencias se corroboraron con las gráficas del análisis elemental correspondientes.

Los resultados del Potencial Z y la cobertura superficial promedio (ASC) calculados con base en el punto isoelectrico (PIE) de los soportes preparados por la vía de Impregnación Incipiente son mostrados en la Tabla 11.

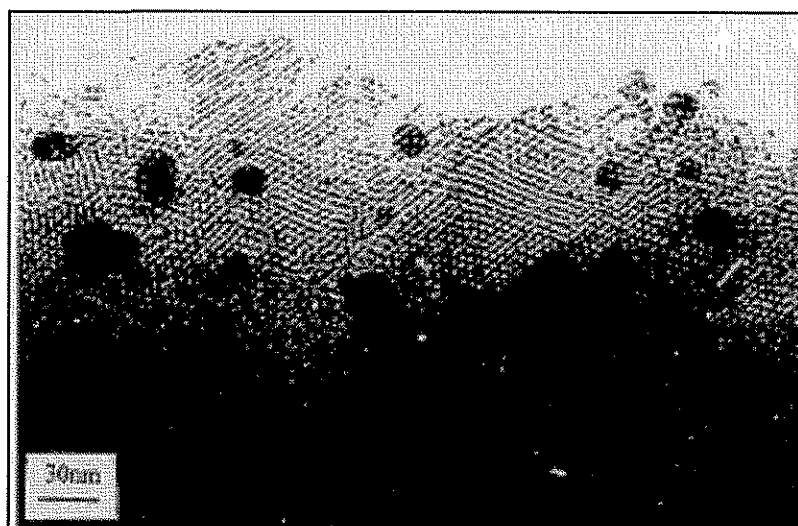
Tabla 11. Propiedades de soportes Ti-MCM-I.

| Muestra | Cont. de TiO ₂ (% en peso) | S _{BET} (m ² /g) | ZPC (pH) | ASC (%) |
|------------------|--|---|-------------|------------|
| Si-MCM-41 | 0.00 | 1226 | 2.78 | 0.00 |
| Ti-MCM-I (8.7) | 8.74 | 995 | 3.01 | 11.16 |
| Ti-MCM-I (16) | 16.10 | 852 | 3.30 | 23.38 |
| Ti-MCM-I (27.7) | 27.70 | 782 | 3.25 | 22.16 |
| Ti-MCM-I (38.2) | 38.18 | 693 | 3.25 | 20.16 |
| TiO ₂ | 100.00 | 50 | 5.45 | --- |

Los resultados aquí mostrados reflejan un grado de cobertura similar al obtenido para los soportes preparados por Injertado Químico, específicamente de las muestras Ti-MCM-G (12.9), ASC = 10.7 y Ti-MCM-G (17), ASC = 24.4, en comparación con los valores de cobertura de las muestras Ti-MCM-I (8.7) y Ti-MCM-I (16) que aparecen en la Tabla 11. Sin embargo, se nota que a medida que aumenta la carga de TiO₂ en las muestras preparadas por Impregnación Incipiente, el grado de cobertura tiende a disminuir. Un efecto similar fue observado por Gil Lliambas y col., (1990) [106] en la caracterización de soportes catalíticos TiO₂-Al₂O₃. Según sus

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

observaciones la preparación de soportes por impregnación propicia la formación de aglomerados de TiO_2 , debido a la hidrólisis del precursor de Ti al reaccionar con el agua adherida al soporte, concluyendo que, al aumentar la carga de TiO_2 , se forman parches de multicapas de TiO_2 y la cobertura superficial no se incrementa.



TFESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 37. Fotografía de partículas de TiO_2 aglomeradas en Ti-MCM-I

La obtención de soportes mesoporosos modificados con titanio por impregnación incipiente propicia la formación de aglomerados de titania y la cobertura superficial promedio es limitada, debido a la formación de aglomerados tipo parches acordes con las anotaciones de Lliambas y col., (1982) [106], sobre los cuales se da el crecimiento de los aglomerados que han sido detectados por diferentes técnicas (DRX y Raman).

4.3 Catalizadores Mo/Ti-MCM-S

Para fines de comparación, las propiedades estructurales y texturales de los soportes Ti-MCM-S y catalizadores de Mo soportados en Si-MCM-41 y Ti-MCM-S se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Propiedades fisicoquímicas de Catalizadores de Mo soportados en Ti-MCM-S.

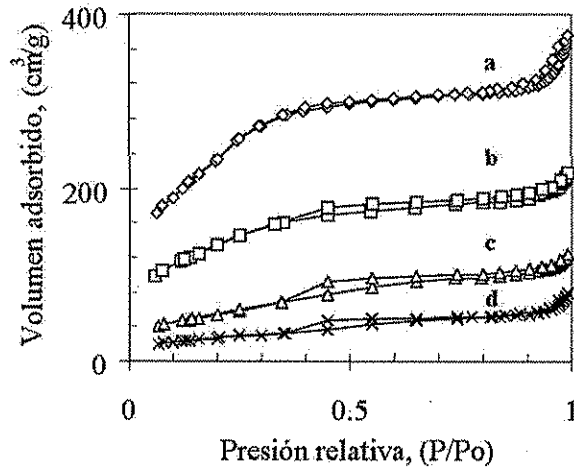
| Catalizador de Mo soportados | S_{BET} | | V_P | | D_P | | δ | |
|---------------------------------|---------------------|-----|----------------------|------|-------|----|----------|----|
| | (m ² /g) | | (cm ³ /g) | | (Å) | | (Å) | |
| | S* | C** | S | C | S | C | S | C |
| Si-MCM-41 | 1226 | 864 | 0.96 | 0.55 | 27 | 24 | 17 | 16 |
| Ti-MCM-S (5.2) | 860 | 496 | 0.80 | 0.32 | 27 | 22 | 14 | -- |
| Ti-MCM-S (11.4) | 518 | 199 | 0.33 | 0.18 | 28 | 33 | 13 | -- |
| Ti-MCM-S (35) | 197 | 98 | 0.16 | 0.11 | 37 | 33 | -- | -- |

S* = soporte, C** = catalizador

Los resultados mostrados indican que al incorporar cantidades equivalentes a 12 % en peso de MoO₃ en todos los casos, las especies de Mo formadas después de la calcinación, provocan un decremento en las propiedades texturales de los soportes mesoporosos modificados con Ti por la vía sintética (Ti-MCM-S). El catalizador de Mo soportado en Si-MCM-41, resultó con los más altos valores texturales. Sin embargo, considerando su naturaleza estructural a base de silicatos, al incorporar especies de molibdeno por vía impregnación, se favorece la formación de aglomerados de MoO₃ tridimensional. Esta especie de molibdeno ha sido detectada por diferentes técnicas (Raman y DRX) al impregnar soportes de sílice con HMA [60, 108, 109]. La presencia de MoO₃ aglomerado ocasiona una disminución en el valor del área específica de los soportes, equivalente al 30 % para Si-MCM-41; más de 40 % para Ti-MCM-S (5.2); más de 60 % para Ti-MCM-S (11.4) y de 50 % para Ti-MCM-S (35). En el mismo orden, el volumen de poro decrece 43, 60, 45 y 31 %,

respectivamente. De igual forma, el diámetro de poro no sigue una tendencia general definida, debido a la posible conformación de material amorfo sobre los soportes modificados con características texturales diferentes al soporte mesoporoso original. Los resultados mencionados hacen suponer que existe un bloqueo parcial de poros por la presencia de MoO_3 tridimensional, lo cual se ve reflejado en el decremento del área específica, y volumen poro. La tendencia de decremento en los valores texturales anotados, está ligada al contenido de titanio en los soportes preparados vía sintética. En los soportes Ti-MCM-S fue notorio que en la medida en que aumenta el contenido de TiO_2 en el soporte, se pierde el grado de ordenamiento hexagonal de poros propio de Si-MCM-41. Adicionalmente, la incorporación de molibdeno incrementa el desorden en la estructura porosa remanente de cada soporte.

Las isothermas de adsorción/desorción de los catalizadores Mo/Ti-MCM-S y Mo/Si-MCM-41 mostradas en la Figura 38, presentan diferencias marcadas. La isoterma del catalizador Mo/Si-MCM-41 conserva la forma propia de isothermas tipo IV relacionadas a materiales mesoporosos según la clasificación de Brunauer y col, (1940) [64], y no se nota la presencia de histéresis, debido a la presencia de material mesoporoso solo parcialmente obstruido por las especies oxidadas de Mo. En las isothermas de adsorción/desorción de los catalizadores Mo/Ti-MCM-S, en primer lugar, la sección B de la isoterma del soporte Si-MCM-41 señalada por Branton y col., (1993) [92] asignada a la presencia de los meso-poros responsables de la adsorción, disminuye gradualmente su verticalidad, indicando con ello la pérdida de capacidad adsorptiva. En segundo lugar, en todos los casos está presente una histéresis tipo B según la clasificación de de Boer y col., (1958) [110], asociada a sistemas mesoporosos al interior de las partículas con poros de diámetro variable. Esta variación sin una tendencia definida, en el diámetro de poro puede deberse probablemente a la depositación de especies de Mo sobre los sitios donde el Ti está en la superficie de naturaleza heterogénea del material poroso, provocando una mayor alteración de los diámetros de poro en comparación con los del soporte Si-MCM-41 inicial.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 38. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ de catalizadores de Mo soportado en: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11.4) y (d) Ti-MCM-S (35).

Las curvas de distribución de poros menos intensas que en los soportes, confirman la presencia de diferentes tamaños de poro en los catalizadores con soportes que contienen proporciones de titania superiores a 10 % en peso como TiO₂ (ver Fig. 39). La diferencia en la intensidad de las curvas de distribución mencionada, se ha asociado a una distribución heterogénea de las especies de Mo sobre la superficie heterogénea del material mesoporoso modificado por especies de Ti, provocando en los casos con la menor proporción de Ti, bloqueo parcial de poros.

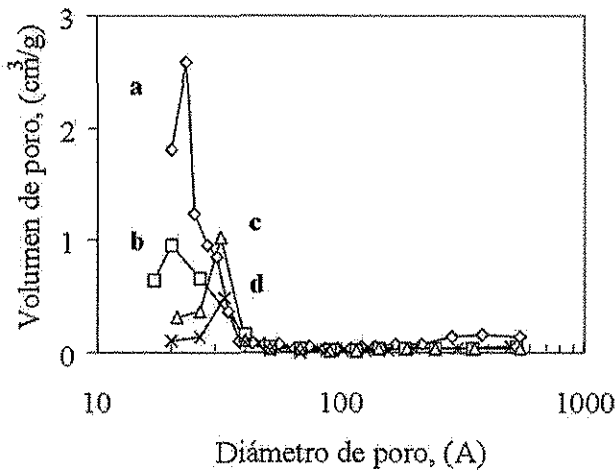


Figura 39. Distribución de poros de catalizadores de Mo soportados en: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11.4) y (d) Ti-MCM-S (35)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones DRX de ángulos bajos de los catalizadores soportados en materiales mesoporosos modificados con Ti vía sintética no presentan la reflexión característica de MCM-41. Esta característica se ha ligado a la modificación del ordenamiento hexagonal de poros, primero por la incorporación de Ti a la red estructural y luego por la depositación superficial de especies oxidadas de Mo. La reflexión característica de Si-MCM-41 es apenas detectable en el catalizador Mo/Si-MCM-41, indicando en parte, la fracción de material mesoporoso ordenado que no ha sido bloqueado por las especies de Mo, por lo tanto, solo en este caso fue posible determinar el espesor de pared (δ), anotado en la Tabla 12.

Los patrones DRX de polvos mostrados en la Figura 40 indican la presencia de especies cristalinas de MoO_3 (molibdita, según PDF 5-508), y la intensidad de las reflexiones características de éste óxido, tiende a disminuir conforme aparece Ti incorporado en el soporte, indicando una mejor dispersión de las especies de Mo presentes. Empleando la ecuación de Scherrer se determinaron las dimensiones promedio de los cristalitas de MoO_3 detectados. Los cristalitas presentes en orden de tamaño de mayor a menor aparecen con la siguiente tendencia: Mo/Si-MCM-41 (370 Å) > Mo/Ti-MCM-S (5.2) (350 Å) > Mo/Ti-MCM-S (11.4) (344 Å), mientras que en la muestra Mo/Ti-MCM-S (35), no se detectaron reflexiones propias de MoO_3 . De acuerdo a las dimensiones de los cristalitas detectados, es evidente que estas especies cristalinas están localizadas en la superficie externa de la estructura mesoporosa, confirmando en parte la disminución en las propiedades texturales por el bloqueo parcial de poros.

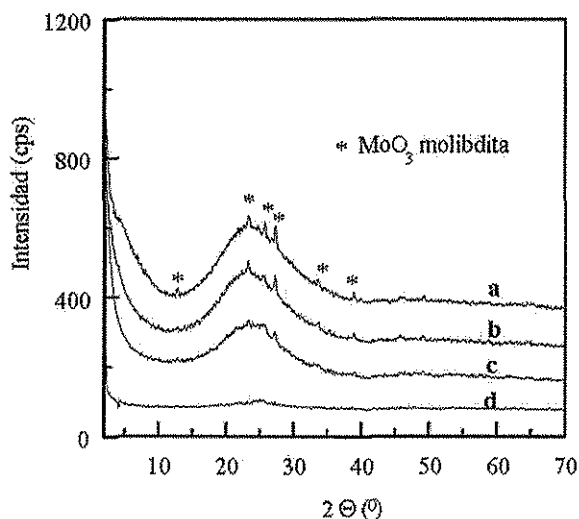


Figura 40. Patrones DRX de polvos de catalizadores de Mo soportados en: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11.4) y (d) Ti-MCM-S (35)

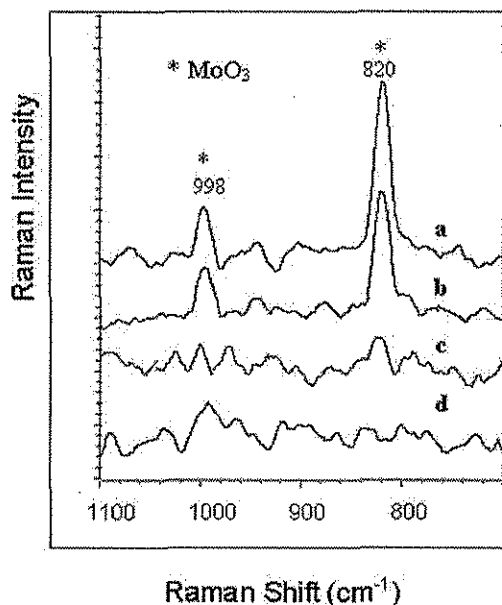


Figura 41. Espectros Raman de catalizadores de Mo soportados en: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11.4) y (d) Ti-MCM-S (35)

La espectroscopia Raman confirmó la presencia de MoO_3 cristalino, y las vibraciones propias de esta especie (820 cm^{-1} asignada a vibraciones de estrechamiento asimétrico entre Mo-O-Mo, y 996 cm^{-1} asignada a vibraciones de estrechamiento entre Mo=O) [111], decrecen con el incremento de Ti en el soporte (ver Fig. 42).

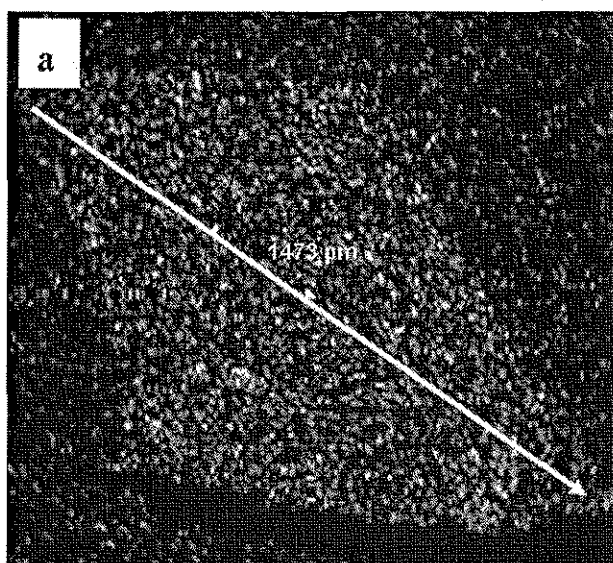
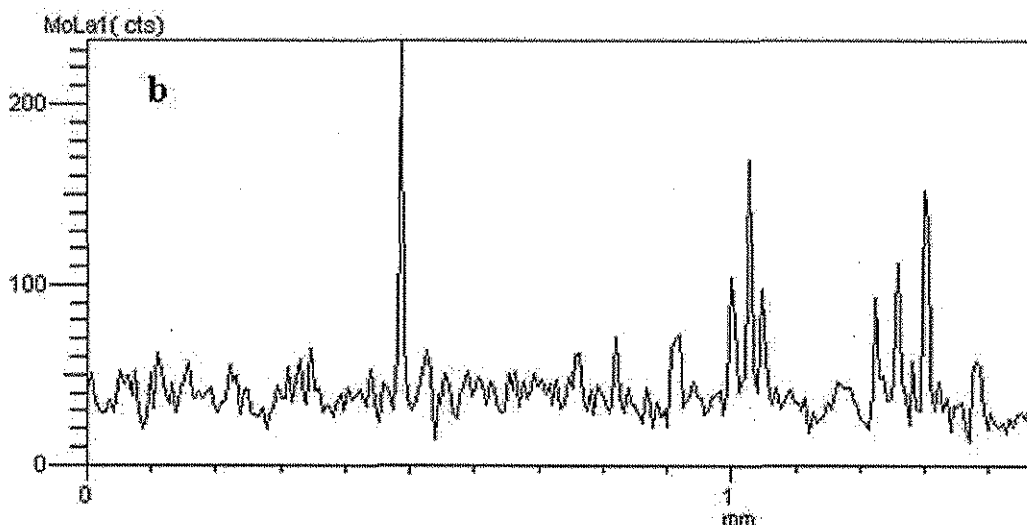


Figura 42. Resultados de la microscopia electrónica de barrido (SEM) de Mo/Si-MCM-41 : (a) Micrografía, (b) Análisis lineal elemental

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



Por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), de catalizadores Mo/Si-MCM-41 y Mo/Ti-MCM-S (11.4) (ver Figs. 42 y 43), se han detectado diferencias en la dispersión y tamaño de partículas de Mo presentes. La más baja dispersión (partículas de MoO₃ del tamaño mayor que se encuentran mas separadas una de la otra) se observa en la micrografía (partículas claras) y en la gráfica del análisis elemental lineal de Mo de la pastilla del catalizador Mo/Si-MCM-41 (ver Figura 42 (a) y (b)). En la micrografía del catalizador Mo/Ti-MCM-S (11.4), cuyo soporte contiene Ti, se nota mejor dispersión de las especies de Mo presentes y tales especies de Mo están distribuidas mas homogéneamente. En la gráfica del análisis lineal (ver Fig. 43 (a) y (b)) se observa la presencia de un mayor número de picos.

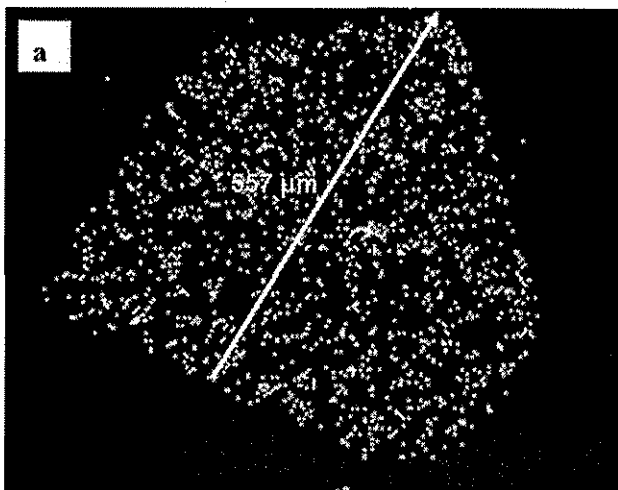
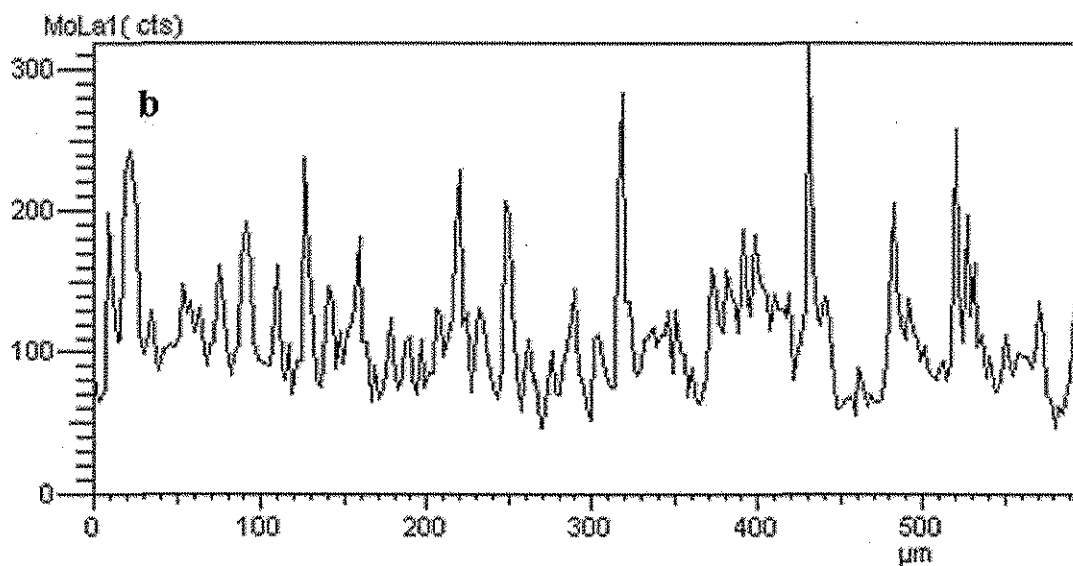


Figura 43. Microscopía electrónica SEM de Mo/Ti-MCM-S (11.4): (a) Micrografía, (b) Análisis lineal elemental de Mo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Los resultados del análisis por reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores Mo/Ti-MCM-S se muestran en la Figura 44 (a)-(d). Los termogramas de Mo/Si-MCM-41 y Mo/Ti-MCM-S (5.2) (Fig. 43 (a) y (b), respectivamente) son similares, presentan dos picos de reducción, un pico intenso cercano a 490 °C (486 y 489 °C, respectivamente) y otro menos intenso y asimétrico entre 600-900 °C. El pico de baja temperatura ≈ 490 °C, de acuerdo a las anotaciones de Thomas y col., (1982) [112] y Rajagopal y col., (1994) [113], presente en catalizadores de Mo/SiO₂, se debe a la reducción parcial ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$) de especies de Mo poliméricas en coordinación octaédrica. Estas especies pueden tener diferentes grados de polimerización. De acuerdo a la bibliografía, la temperatura de reducción de especies Mo octaédricas mas aglomerados es más alta que de las especies similares mejor dispersas. El pico ensanchado y asimétrico de más alta temperatura, incluye varios picos (entre 600-900 °C), en este intervalo, el consumo de H₂ se han asignado a la segunda etapa de reducción de Mo octaédrico ($\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

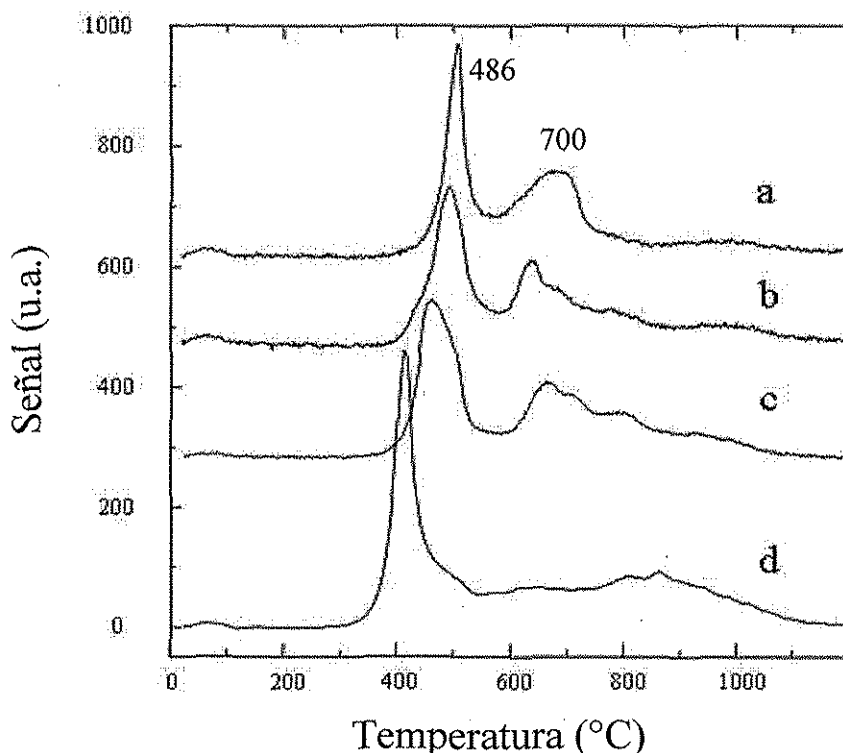


Figura 44. TPR de catalizadores de Mo soportado en: (a) Si-MCM-41, (b) Ti-MCM-S (5.2), (c) Ti-MCM-S (11.4) y (d) Ti-MCM-S (35)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En el catalizador Mo/Ti-MCM-S (11.4), el pico de más baja temperatura aparece corrido de 489 → 459 °C, indicando la presencia de especies de Mo que se reducen más fácilmente, debido posiblemente a una mayor dispersión por la presencia en mayor proporción de Ti en la superficie del soporte. El pico de más alta temperatura sigue apareciendo asimétrico (entre 600-900 °C), y el máximo a 630 °C se ve disminuido por otro que aparece a 670 °C. En el intervalo de temperatura entre 600-1000 °C se tiene la segunda etapa de reducción de Mo octaédrico y también la reducción de $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ del soporte mesoporoso. Por lo tanto estos picos se traslapan y se observan varios máximos (ver Fig. 44 (c)).

El catalizador Mo/Ti-MCM-S (35), con la mayor proporción de titanía presenta el pico de más baja temperatura corrido de 459 → 416 °C y su forma es más aguda,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

intensa y simétrica que los anteriores, lo cual puede estar asociado a la presencia de un solo tipo de especies de Mo octaédrico bien disperso y una fracción pequeña de otras especies de Mo octaédrico más aglomerado, relacionadas con un hombro de pico a 500 °C. A mayor temperatura, (entre 600-1000 °C), se detectan picos ensanchados y asimétricos, de más baja intensidad que el primero, lo cual ha sido asociado a la reducción más profunda (2ª etapa) de las especies de Mo presentes; así como a la reducción de Ti del soporte (ver Fig. 44 (d)).

Adicionalmente, en la Tabla 13 se presentan los resultados sobre el consumo de H₂ en TPR de los catalizadores Mo/Si-MCM-41 y Mo/Ti-MCM-S. El consumo de H₂ durante el proceso de TPR del catalizador Mo/Ti-MCM-41 es ligeramente mayor que el de Mo/Ti-MCM-S (5.2), indicando que no todas las especies de Mo se reducen completamente, sin embargo, a medida que se incrementa el contenido de TiO₂ en el soporte, se incrementa el grado de reducción, confirmando que la incorporación de TiO₂ al soporte promueve una reducción más completa de las especies de Mo⁺⁶.

Tabla 13. Consumo de H₂ en TPR de catalizadores de Mo/Si-MCM-41 y Mo/Ti-MCM-S.

| Catalizador | Area | Consumo de H ₂ (µmoles por 125 mg de catalizador) | α (%) | Consumo de H ₂ (teórico) |
|--------------------|-------|--|-------|-------------------------------------|
| Mo/Si-MCM-41 | 46184 | 200 | 64 | 312.6 |
| Mo/Ti-MCM-S (5.2) | 44014 | 190 | 61 | |
| Mo/Ti-MCM-S (11.4) | 51470 | 223 | 71 | |
| Mo/Ti-MCM-S (35) | 63901 | 276 | 88 | |

$$\alpha = \text{Consumo real de H}_2 / \text{Consumo teórico}$$

La actividad catalítica de los catalizadores Mo/Ti-MCM-S previamente sulfurados se determinó en HDS de DBT como reacción modelo. El experimento se realizó en un reactor tipo Batch a 300 °C y 1100 psi, durante 8 horas, utilizando 0.15 g de catalizador en todos los casos. De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla

14, los catalizadores Mo/Ti-MCM-S presentan la conversión de DBT más baja que el catalizador tradicional Mo/Al₂O₃. Este resultado puede deberse, por una parte a la dispersión más baja de las especies de Mo sobre soportes altamente silíceos como todos los soportes Ti-MCM-S utilizados aquí. La baja dispersión lleva a la formación de los cristales grandes de MoS₂, el cual es la fase activa en HDS. Basados en las características de los precursores oxidados de Mo sobre los soportes Ti-MCM-S (descritos anteriormente) y sobre la alúmina, se puede esperar que en los soportes mesoporosos con alto contenido de sílice se formarán partículas de MoS₂ de mayor tamaño que en la alúmina y, por lo tanto, estos catalizadores van a tener un menor número de sitios activos en la hidrodesulfuración, lo que va a resultar en una actividad más baja que la del catalizador tradicional Mo/Al₂O₃.

Los resultados de actividad en HDS de DBT de los catalizadores Mo/Ti-MCM-41 mostrados en la Tabla 14, siguen una tendencia de aumento con el aumento en el contenido de TiO₂ en el soporte, sin embargo, cuando el contenido de titanía es mayor de 30 % en peso, el área específica del soporte decrece significativamente y es más notoria la obstrucción del sistema poroso por las especies de Mo y la actividad del catalizador Mo/Ti-MCM- (35) se ve disminuida.

Tabla 14. Propiedades texturales y actividad catalítica en HDS de DBT de catalizadores de Mo.

| Catalizador | S _{BET} (m ² /g) | HDS de DBT Conv. (%) | Relación CHB/DF |
|-----------------------------------|---|-------------------------|--------------------|
| Mo/Si-MCM-41 | 864 | 22 | 0.184 |
| Mo/Ti-MCM-S (5.2) | 496 | 24 | 0.185 |
| Mo/Ti-MCM-S (11.4) | 199 | 26 | 0.217 |
| Mo/Ti-MCM-S (35) | 98 | 15 | 0.233 |
| Mo/Al ₂ O ₃ | 199 | 32 | ---- |

Con la finalidad de caracterizar la fase activa de los catalizadores Mo/Ti-MCM-S, se llevó a cabo la quimisorción de NO sobre los catalizadores en su estado sulfurado. Esta prueba se considera como una de las técnicas más confiables para cuantificar el número de sitios activos sobre fases sulfuradas en catalizadores de hidrotratamiento, se ha encontrado que el NO según Topsoe y col., (1982) [90], se adsorbe sobre los sitios CUS de la fase activa y no sobre el soporte. Los resultados de esta experimentación se muestran en la Tabla 15. Los resultados obtenidos indican una relación directa de la cantidad de NO adsorbido, y que sigue la misma tendencia que la actividad catalítica en HDS de DBT, tal como fue reportado por Segawa y col., (1982) [114], en catalizadores de Mo/Al₂O₃.

Adicionalmente, se determinó la relación CHB/DF (ver Tabla 14). Se puede notar que la relación de compuesto hidrogenado (CHB a DF para una conversión de DBT constante para todos los catalizadores e igual a 22 %) se incrementa con el incremento de Ti en el soporte. Esta variación puede estar relacionada con los cambios en la morfología de los sulfuros de Mo, así como con el efecto electrónico de la titania que se conoce como un soporte bueno para las reacciones de hidrogenación [60]. De acuerdo con el modelo de Chianelli y col., (1994) [56], los resultados mostrados indican un posible cambio en la morfología de cristales de MoS₂, los cuales deben ser grandes con bajo número de capas en catalizadores Mo/Si-MCM-41 y presencia de cristales de menor tamaño con mayor número de capas y sitios de borde (sitios edge) en los catalizadores Mo/Ti-MCM-S.

Tabla 15. Adsorción de NO y la actividad de catalizadores Mo/Si-MCM-41 y Mo/Ti-MCM-S

| Catalizador | HDS de DBT Conversión (%) | Quimisorción de NO μmol de NO/g de cat. |
|--------------------|------------------------------|--|
| Mo/Si-MCM-41 | 22 | 34 |
| Mo/Ti-MCM-S (5.2) | 24 | 36 |
| Mo/Ti-MCM-S (11.4) | 26 | 38 |
| Mo/Ti-MCM-S (35) | 15 | --- |

Resumiendo los resultados descritos anteriormente, se puede concluir lo siguiente.

En la formulación de catalizadores Mo/Ti-MCM-S, las propiedades texturales de los soportes Ti-MCM-S decrecen considerablemente por la incorporación de Mo en proporción equivalente al 12 % en peso de MoO₃. Los valores de área superficial y volumen de poro de los soportes se ven más disminuidos en aquellos que contienen Ti, y el decremento aumenta con el incremento en la proporción de TiO₂. Esta tendencia de decremento se ha asociado con la obstrucción parcial de poros por las partículas de MoO₃ cristalino, reportado anteriormente en soportes ricos en sílice [60, 108 y 109]. Los valores del diámetro de poro no siguen una tendencia de decremento definida, en los soportes sin y con baja proporción de Ti (Si-MCM-41 y Ti-MCM-S (5.2), respectivamente) se nota un decremento $\approx 11\%$ y $\approx 18\%$, en el mismo orden, lo cual se puede asociar con el posible taponamiento de poros pequeños con las especies de Mo. En los soportes Ti-MCM-S (11.4) y (35) con mayor proporción de titania, los valores del diámetro de poro tienden a incrementarse con el contenido de TiO₂ en el soporte. En este caso los soportes iniciales tienen área específica y el volumen de poro menores, además una parte de su estructura es amorfa. Por lo tanto en este caso la depositación de Mo produce un mayor decremento de textura.

Mientras que en la isoterma de adsorción de N₂ del catalizador Mo/Si-MCM-41 no aparece histéresis, en todas las isotermas de los catalizadores Mo/Ti-MCM-S está presente. Esta particularidad se ha ligada con la formación de aglomerados de especies de Mo extrared mesoporosa debido a la naturaleza heterogénea en la estructura del soporte modificado con Ti por la vía sintética.

Los estudios de rayos-X y espectroscopia Raman confirman la presencia de partículas cristalinas de MoO₃ en los catalizadores de Mo soportado en materiales de puro SiO₂ y en materiales modificados con bajas proporciones de TiO₂. La intensidad de las señales de MoO₃ correspondientes disminuye con el incremento de titania en la estructura del soporte, indicando una mayor dispersión de las especies de Mo formadas.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis elemental lineal de los catalizadores Mo/Si-MCM-41 y Mo/Ti-MCM-S (11.4) permiten distinguir la diferencia en la dispersión de las especies de Mo en cada caso, corroborando lo anotado anteriormente.

Los resultados del TPR complementados con el consumo de H_2 en cada experimento permiten visualizar una mayor reducción de especies de molibdeno, cuando el Mo está soportado en materiales que incluyen Ti en la superficie, lo cual ha sido relacionado con una mayor dispersión de especies de Mo que favorece la formación del MoS_2 .

La actividad de los catalizadores Mo/Si-MCM-41 y Mo/Ti-MCM-S probada en HDS de DBT se incrementa ligeramente con el contenido de titanía en el soporte, sin embargo, en el catalizador Mo/Ti-MCM-S (35) con la mayor proporción de TiO_2 , la actividad resultó más baja, debido a la baja área específica resultante por la obstrucción de los poros remanentes por las especies de Mo. La adsorción de NO en general sigue una tendencia de incremento con el incremento en la actividad, sin embargo, en todos los casos, la actividad fue inferior a la actividad del catalizador de referencia Mo/ Al_2O_3 .

Los posibles cambios en la morfología de los sulfuros de Mo al incorporar Ti al soporte afectan la relación CHB/DF. El valor de esta relación aumenta con la carga de TiO_2 en el soporte, lo cual favorece la formación de cristales de MoS_2 pequeños, con mayor número de bordes (edge), donde se supone se favorece la desulfuración preferentemente (modelo de Chianelli y col., antes citado [56]).

4.4 Catalizadores Mo/Ti-MCM-G y Mo/Ti-MCM-I

Las propiedades estructurales y texturales de los soportes (Ti-MCM-G) y catalizadores (Mo/Ti-MCM-G) se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16. Propiedades fisicoquímicas de soportes y catalizadores de Mo.

| Catalizadores de Mo soportado | S_{BET} (m^2/g) | | V_P (cm^3/g) | | D_P (Å) | | δ (Å) | |
|----------------------------------|--------------------------|-----|-----------------------|------|-------------------------|----|----------------------------|----|
| | *S | **C | S | C | S | C | S | C |
| | Ti-MCM-G (6.3) | 987 | 641 | 0.80 | 0.41 | 26 | 23 | 17 |
| Ti-MCM-G (12.9) | 935 | 620 | 0.75 | 0.38 | 26 | 22 | 17 | 18 |
| Ti-MCM-G (17) | 898 | 660 | 0.69 | 0.36 | 26 | 21 | 17 | 20 |

*S = soporte, **C = catalizador

Las propiedades texturales, área específica, volumen y diámetro de poro de los soportes Ti-MCM-G decrecen por la incorporación de Mo en 12 % en peso de MoO_3 . En lo referente al área específica, el decremento varía gradualmente entre 35 y 25 %, siendo la disminución más pequeña para el catalizador Mo/Ti-MCM-G (17), cuyo soporte contiene la mayor proporción de TiO_2 en esta serie. Esta particularidad se puede interpretar como una mejor dispersión de las especies de Mo por la presencia de especies de Ti con la mayor cobertura superficial del soporte precursor Si-MCM-41 (ver Tabla 16). El volumen de poro de los soportes con molibdeno incorporado decrece entre 49 y 47 %, siendo el menor decremento para el soporte con mayor proporción de TiO_2 , interpretándose de manera similar que el caso anterior, debido a una mejor dispersión de las especies de Mo por la presencia de especies de Ti en forma de capa monomolecular. El diámetro de poro también se ve afectado por la adición de Mo en los soportes Ti-MCM-G, éste disminuye entre 11 a 20 %, siendo el mayor decremento para el soporte con la mayor proporción de TiO_2 , lo cual se puede explicar en términos de distribución homogénea de especies de Mo en el interior de los poros cilíndricos de MCM-41, ocasionando un estrechamiento de poros. Este

efecto se ve reflejado en el incremento del espesor de pared (δ) del poro, después de depositar el Mo (ver Tabla 16).

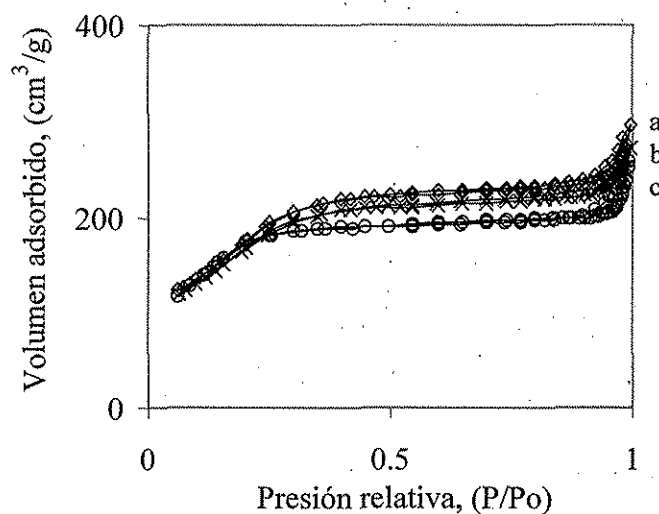


Figura 45. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ de catalizadores de Mo soportado en: (a) Ti-MCM-G (17); (b) G (6.3) y (c) G (12.9).

Las isotermas de adsorción/desorción de N₂ de los catalizadores Mo/Ti-MCM-G mostradas en la Figura 45 son similares, en todos los casos se conserva la forma similar a la isoterma tipo II asociada a materiales mesoporosos, según la clasificación de Brunauer y col., (1938) [91]. En este grupo de isotermas no se presenta histéresis, lo que ha sido asociando con materiales mesoporosos con poros de diámetro similar. Como complemento, en la Figura 46 se presentan las curvas de distribución de poros. De acuerdo a la tendencia de disminución del diámetro de poro (Tabla 17), se observa un desplazamiento del máximo del pico de la distribución de poros hacia menores diámetros de poro conforme se incrementa el contenido de TiO₂ en el soporte, indicando con ello una posible depositación de especies de Mo en el interior de los poros.

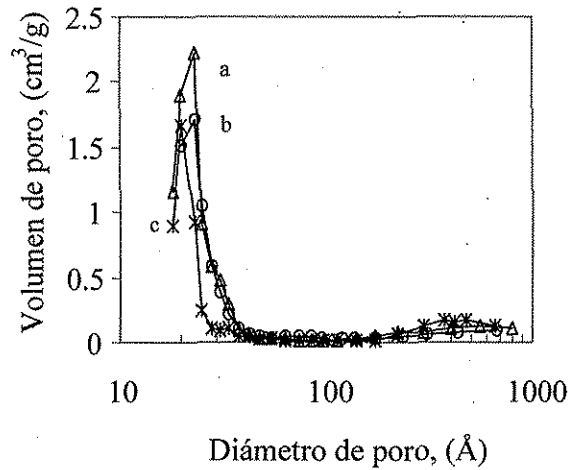
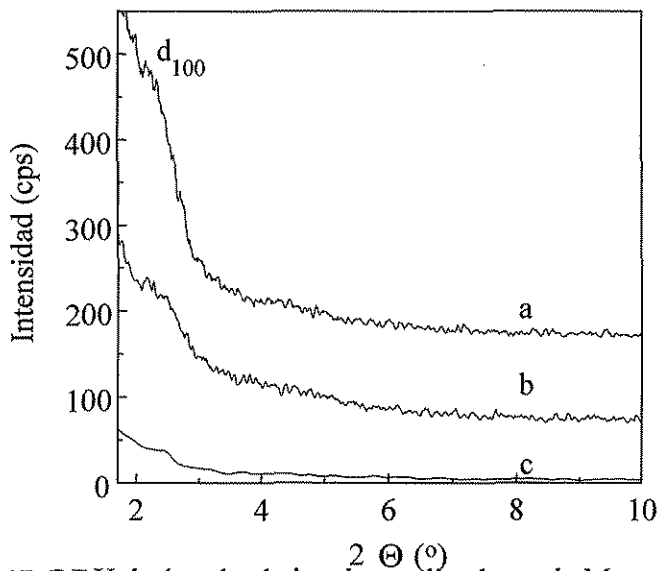


Figura 46. Curva de distribución de poros de catalizadores de Mo soportado en: (a) Ti-MCM-G (6.3); (b) G (12.9) y G (17).

En los patrones DRX de ángulos bajos de los catalizadores Mo/Ti-MCM-G y Mo/Ti-MCM-I (ver Fig. 47) de soportes con la más alta proporción de Ti, se ha detectado la reflexión típica (d_{100}) de materiales mesoporosos tipo MCM-41, aunque de baja intensidad, indicativo de un cierto grado de ordenamiento hexagonal de poros presente en los catalizadores Mo/Ti-MCM-G (17), Mo/Ti-MCM-I (27.7) e I (38.2).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 47. DRX de ángulos bajos de catalizadores de Mo soportado en: (a) Ti-MCM-G(17); (b) Ti-MCM-I (27.7) y (c) Ti-MCM-I (38.2).

Tabla 17. Propiedades fisicoquímicas de soportes Ti-MCM-I y catalizadores de Mo correspondientes.

| Catalizadores de Mo soportado | S_{BET} | | V_P | | D_P | | δ | |
|----------------------------------|---------------------|-----|----------------------|------|-------|----|----------|----|
| | (m ² /g) | | (cm ³ /g) | | (Å) | | (Å) | |
| | *S | **C | S | C | S | C | S | C |
| Ti-MCM-I (8.7) | 995 | 497 | 0.84 | 0.33 | 27 | 23 | 17 | 21 |
| Ti-MCM-I (16) | 852 | 555 | 0.68 | 0.37 | 26 | 23 | 17 | 21 |
| Ti-MCM-I (27.7) | 782 | 570 | 0.59 | 0.33 | 26 | 21 | 18 | 23 |
| Ti-MCM-I (38.2) | 693 | 482 | 0.53 | 0.30 | 25 | 25 | 19 | 19 |

*S = soporte, **C = catalizador

En la Tabla 17 se presentan las propiedades fisicoquímicas de los soportes Ti-MCM-I y los catalizadores de Mo correspondientes. De acuerdo a los valores mostrados en la Tabla 17, las propiedades texturales (área específica, volumen y diámetro de poro) de los soportes Ti-MCM-I decrecen al incorporar especies de molibdeno vía Impregnación Incipiente. En los primeros 3 catalizadores de la serie, el área específica decrece entre 50 y 27 %, respecto a los valores de los soportes, siendo el menor decremento en el caso del catalizador con el soporte que contiene aproximadamente 28 % en peso de TiO₂ y el mayor decremento para el catalizador con el soporte de menor % de TiO₂, debido posiblemente a la formación de pequeños aglomerados de MoO₃ que pueden contribuir al bloqueo de poros debido a la baja cobertura superficial tipo parches de especies de Ti detectada por la técnica de Potencial Z y mostrada en la Tabla 11. A la vez, en los 3 catalizadores se aprecia una tendencia de incremento en el área específica conforme aumenta la carga de Ti en los soportes. Este efecto se puede atribuir a una mejor dispersión de las especies de Mo sobre partículas de TiO₂ (anatasa) detectadas por Raman en los soportes preparados

vía impregnación. En el último catalizador de ésta serie, en el cual el soporte contiene cerca de 38.2 % en peso de TiO_2 , el área específica no sigue la tendencia de incremento con la carga de TiO_2 , indicando en parte que hay cierto límite de aceptación de titanio en la estructura mesoporosa del soporte precursor y que se ve más afectada desde el punto de vista textural por la carga de 12 % en peso de MoO_3 . El volumen de poro de los soportes Ti-MCM-I decrece de manera similar por la adición de molibdeno, cerca de 60 % en el caso del soporte con menor proporción de TiO_2 por el posible taponamiento de poros por especies de Mo aglomeradas, y cerca de 45 % para el caso del soporte con 27.7 % de TiO_2 , reflejando una mejor dispersión de especies de Mo debido a la mayor cobertura superficial de titania sobre el soporte precursor Si-MCM-41 (ver Tabla 11). El diámetro de poro decrece entre $\approx 15\%$ y $\approx 20\%$ conforme se incrementa el contenido de titania en el soporte, comportamiento que se complementa con el aumento en el espesor de pared (δ) después de depositar el Mo. Este último parámetro fue determinado con base en la reflexión DRX de ángulos bajos, la cual también se ha detectado en los difractogramas de los catalizadores Mo/Ti-MCM-I, aún en el catalizador del soporte con la más alta proporción de Ti (Mo/Ti-MCM-I (38.2)) (ver Fig. 47). Esto indica que los catalizadores Mo/Ti-MCM-I mantienen un grado de ordenamiento hexagonal de poros tipo MCM-41, con soportes que contienen cargas de TiO_2 muy superiores a las de soportes de catalizadores Mo/Ti-MCM-G. Respecto al catalizador Mo/Ti-MCM-I (38.2), parece ser un caso extremo, el área específica y el volumen de poro son más bajos que los anteriores casos, el diámetro de poro y espesor de pared no siguen la tendencia antes mencionada, sin embargo, sigue presente la reflexión DRX de ángulos bajos (ver Fig. 47), indicando la presencia de estructura porosa ordenada, aún con altos contenidos de titania en el soporte.

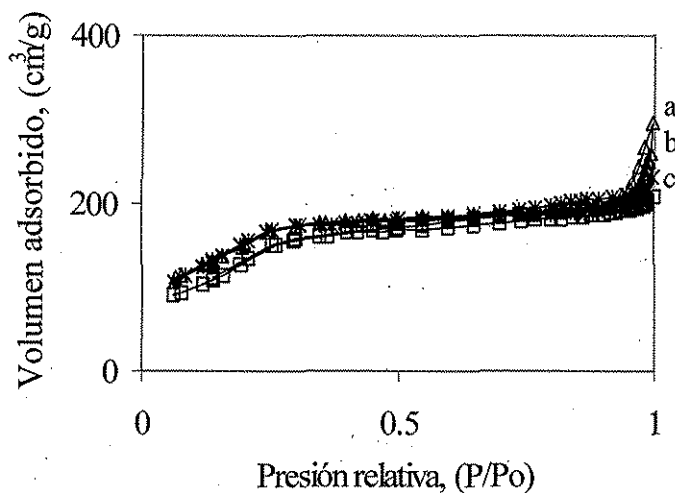


Figura 48. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 de catalizadores de Mo soportado en: (a) Ti-MCM-I (16); (b) Ti-MCM-I (27.7) y (c) Ti-MCM-I (38.2).

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores Mo/Ti-MCM-I mostradas en la Figura 48 presentan la forma de la isoterma similar. La cantidad de N_2 adsorbido en el intervalo de presiones relativas p/p_0 entre 0.2 y 0.4 (zona de llenado de mesoporos) se disminuye en comparación con el catalizador Mo/Si-MCM-41. No se presenta histéresis en ningún caso, lo que sugiere la presencia de material poroso con poros de diámetro similar.

En adición, en la Figura 49 se presentan las curvas de distribución de poros. En los catalizadores Mo/Ti-MCM-I (16) y (27.7), se nota un predominio de poros con diámetros entre 21 y 23 Å. En este caso, se puede suponer que las especies de Mo se han dispersado homogéneamente sobre pequeños cristales de anatasa ubicados en el interior de los poros del soporte y otra proporción puede estar distribuida sobre cristales de anatasa de mayor tamaño ubicados fuera de la red porosa. El catalizador soportado en el soporte con la máxima proporción de titania (Mo/Ti-MCM-I (38.2)), presenta una curva de distribución con un máximo más intenso cerca de 25 Å y otro de menor intensidad cercano a 40 Å. En este último caso, se puede suponer la presencia de material poroso parcialmente obstruido por una porción de especies de

Mo y otra porción formando pequeños cúmulos fuera de la red sobre los cristales de anatasa y con poros de mayor diámetro ($\approx 40 \text{ \AA}$).

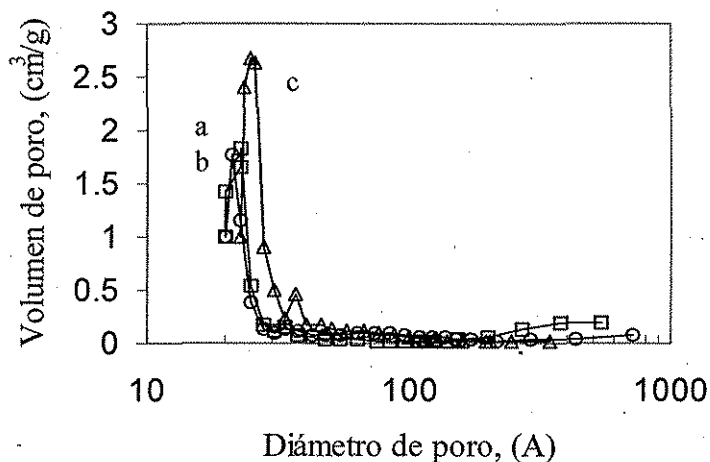


Figura 49. Curvas de distribución de poros de catalizadores de Mo soportado en: (a) Ti-MCM-I (16); (b) Ti-MCM-I (27.7) y (c) Ti-MCM-I (38.2).

En la Figura 50 se han agrupado los patrones DRX de polvos de los mismos catalizadores (Mo/Ti-MCM-G (17), Mo/Ti-MCM-I (27.7) e I (38.2)). Es importante hacer notar que en ninguno de los catalizadores se detectan reflexiones propias de estructuras tridimensionales de MoO_3 , tal como fueron detectadas en los catalizadores con soportes de pura sílice (Si-MCM-41), indicativo que las especies de Mo presentes tienen un alto grado de dispersión, efecto que se favorece por la presencia de especies de Ti tipo monocapa en los soportes Ti-MCM-G y especies tipo cristalitos de TiO_2 de diversos tamaños en soportes Ti-MCM-I, y que no forman aglomerados de MoO_3 detectables por DRX, tal como ha sido reportado anteriormente por del Arco y col., (1993) [115] en catalizadores Mo/ TiO_2 .

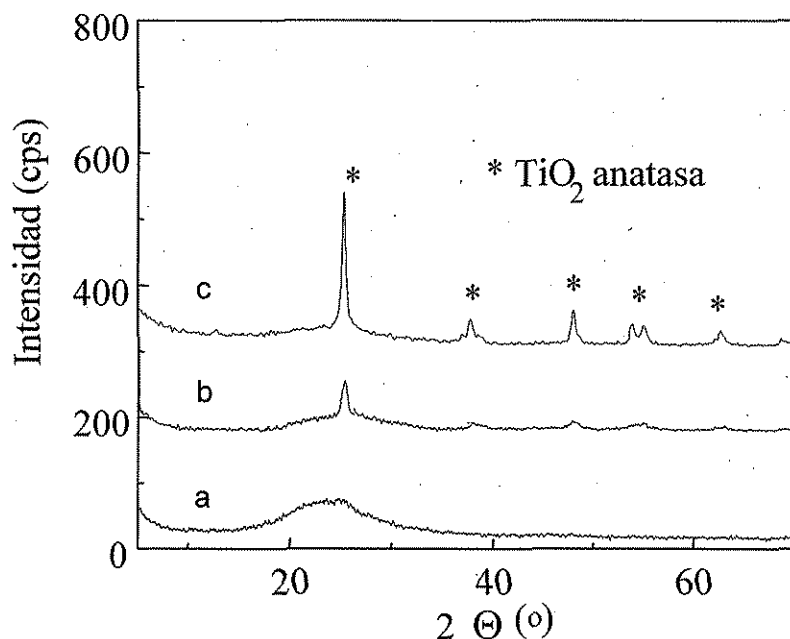


Figura 50. Patrones DRX de polvos de catalizadores de Mo soportado en: (a) Ti-MCM-G (17); (b) Ti-MCM-I (27.7) y (c) Ti-MCM-I (38.2).

Por medio de espectroscopia Raman se han analizado los catalizadores Mo/Si-MCM-41, como referencia, Mo/Ti-MCM-G y Mo/Ti-MCM-I. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 51. Mientras que en el espectro del catalizador Mo/Si-MCM-41 aparecen bandas bien definidas a 990 y 817 cm^{-1} , características de MoO_3 cristalino, similares a las reportadas en catalizadores Mo/SiO₂ (SiO₂ de alta área superficial, $780\text{ m}^2/\text{g}$) [116], en los espectros Raman de catalizadores de Mo/Ti-MCM-G e I, mostrados (ver Fig. 51 (b)-(d)), no se detectan bandas definidas en estas regiones. Esta ausencia de picos ha sido reportada por Bond y col., (1987) [117] en catalizadores de Mo/TiO₂ (anatasa). Según estos autores [117], en los catalizadores de Mo/TiO₂ (anatasa) con cargas de Mo menores a la monocapa, considerando que la monocapa contiene entre 3 a 4 átomos de Mo/nm² [118, 119], no se espera que aparezcan señales, sin embargo, conforme aumenta la carga de Mo, se espera que “surjan” las bandas a 882 y 972 cm^{-1} , correspondientes a especies de Mo tipo tetraedros distorsionados y picos más intensos a 821 y 997 cm^{-1} , propias de especies de Mo aglomerado presentes en catalizadores con cargas altas de Mo (mayores de la

monocapa). Por tanto, en ausencia de bandas en las regiones mencionadas, y en concordancia con los reportes de Shimada y col., (1984) [60], de los resultados obtenidos por espectroscopia Raman de los catalizadores Mo/Ti-MCM-G y Mo/Ti-MCM-I (conteniendo especies de Mo aproximadamente entre 0.73 y 0.82 átomos de Mo/nm²), es posible encontrar estructuras de tamaño discreto tipo polimolibdato (hepta u octamolibdatos) bidimensionales en proporción predominante, y en muy baja proporción, especies tipo monomolibdato unidos fuertemente al soporte.

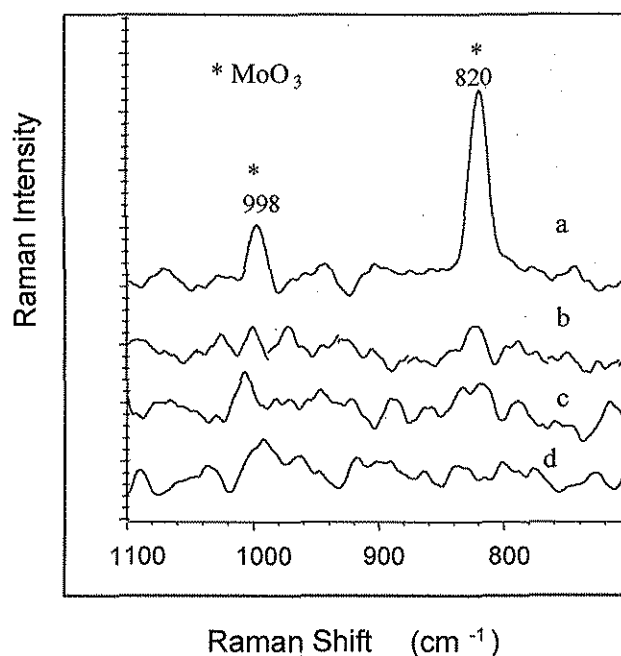


Figura 51. Espectros Raman de catalizadores de Mo soportado en: (a) Si-MCM-41; (b) Ti-MCM-G (17); (c) Ti-MCM-I (27.7) y (d) Ti-MCM-I (38.2).

En los resultados del análisis por TPR de los catalizadores Mo/Ti-MCM-G y Mo/Ti-MCM-I se encontraron diferencias marcadas respecto al catalizador Mo/Si-MCM-41. En la Figura 52 se muestran los termogramas de catalizadores de Mo sobre soportes Si-MCM-41 y sobre soportes modificados con Ti vía métodos post-sintéticos (Ti-MCM-G y Ti-MCM-I). En el primer caso (Mo/Si-MCM-41), aparecen dos picos de reducción, el primero más intenso entre 400-550 °C y otro menos intenso y ensanchado entre 600-800 °C. Tal como se mencionó anteriormente en el análisis de

TPR de los catalizadores Mo/Ti-MCM-S, el termograma es similar a casos reportados para catalizadores de Mo soportados en sílice [116, 117], el primer pico de reducción se ha asignado a la primer etapa de reducción de $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ de especies de Mo en coordinación octaédrica. El segundo pico ensanchado y asimétrico se ha asignado a la segunda etapa de reducción de las mismas especies de Mo ($\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$). En cambio, en los termogramas de los catalizadores Mo/Ti-MCM-G y Mo/Ti-MCM-I se ha detectado solo un pico ensanchado de reducción a baja temperatura (entre 350-550 °C). Este resultado se acerca más al reportado por Shimada y col., (1988) [60], en catalizadores de Mo/TiO₂ (10 % de MoO₃ y área superficial de TiO₂ = 66 m²/g) y este pico de reducción fue asignado a especies bidimensionales de molibdato polimérico, confirmado, según estos autores por la presencia de dos bandas Raman anchas entre 900-1000 cm⁻¹.

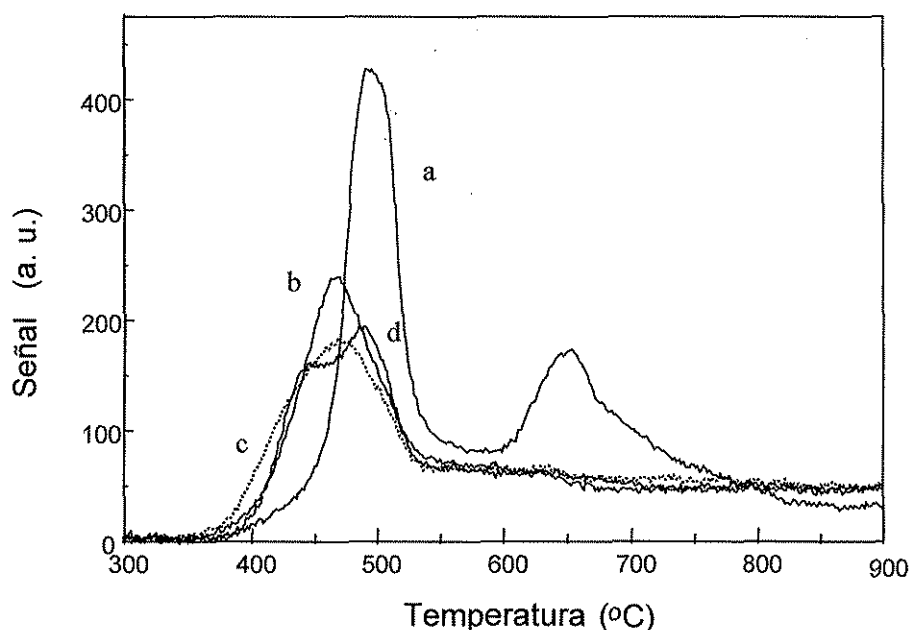


Figura 52. TPR de catalizadores de Mo soportado en: (a) Si-MCM-41; (b) Ti-MCM-G (17); (c) Ti-MCM-I (27.7) y d) Ti-MCM-I (38.2)

Otra similitud con los reportes citados [60, 116, 117], es que los termogramas del catalizador soportado en titanía anatasa inicia la reducción a más baja temperatura

que los catalizadores comparados, este efecto es notable en el catalizador Mo/Ti-MCM-I (27.7) (ver Fig. 52 (c)), en comparación con los termogramas (a), (b) y (d), indicativo de una más fácil reducción de las especies de Mo presente. El termograma del catalizador Mo/Ti-MCM-I (38.2) (ver Fig 52 (d)) muestra un pico con dos máximos, a 440 y 480 °C, respectivamente. Este efecto, según las anotaciones anteriores de *Shimada y col.*, (1984) [120], puede deberse a la presencia de especies de Mo dispersas y otras más aglomeradas que en el caso del catalizador Mo/Ti-MCM-I (27.7). Entre 550-900 °C los termogramas de los catalizadores Mo/Ti-MCM-G y Mo/Ti-MCM-I mostrados no presentan picos definidos, sin embargo, se presenta un consumo de H₂ (ver Tabla 18) en todo el intervalo de temperaturas, por lo tanto, es posible considerar que la segunda etapa de reducción de Mo tiene lugar en un intervalo amplio de temperaturas indicando que posiblemente en los catalizadores se tiene una mezcla de diferentes especies octaédricas de Mo. A la misma conclusión apunta también el ensanchamiento del pico de reducción a temperaturas bajas.

Como complemento al análisis por TPR, en la Tabla 18 se presentan los resultados sobre el consumo de hidrógeno de algunos catalizadores. Se puede notar, que el consumo de hidrógeno en los catalizadores con soportes modificados vías post-sintéticas (Mo/Ti-MCM-G e I) es mayor que el catalizador Mo/Si-MCM-41. Este comportamiento confirma que la presencia de Ti en el soporte mejora la reducción de las especies de Mo, debido a una mejor dispersión, tal como lo hace notar *Zhaobin y col.*, (1991) [121], en su trabajo sobre catalizadores de Mo sobre alúmina modificada con titania. De igual manera que el trabajo [60], considerando la posible reducción de la titania, se realizaron TPRs de soportes con diferentes contenidos de TiO₂, los resultados fueron similares, no se detectó consumo de hidrógeno considerable (menor de 10 µmoles de H₂), por lo tanto, se puede asegurar que este consumo es debido a la reducción de especies de Mo. De los datos de la Tabla 18, es notorio que el catalizador Mo/Ti-MCM-I (27.7) se acerca más al consumo teórico suponiendo la reducción total de Mo presente en el catalizador (12 % en peso como MoO₃), lo que indica que casi se reducen la totalidad de las especies presentes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Basados en que la presencia de titanía en el soporte mejora la dispersión de especies de Mo, y por lo tanto facilita la reducción, el catalizador que contiene la mayor proporción de titanía de la serie de catalizadores estudiada (Mo/Ti-MCM-I (38.2)), resultó con bajo consumo de H₂ respecto al anterior (Mo/Ti-MCM-I (27.7)), por lo tanto, en los catalizadores de Mo con soportes mesoporosos tipo MCM-41 estudiados, al parecer existe una cantidad óptima de titanía en el soporte mesoporoso equivalente a 28 % en peso de TiO₂. En este caso, se obtiene la mejor dispersión de las especies de Mo depositadas lo que se refleja en su más fácil y casi completa reducción. El incremento posterior del contenido de titanía en el soporte Ti-MCM-I (38.2), resulta en un soporte de área más baja y que a pesar del contenido alto de TiO₂ no es suficiente para dispersar bien el molibdeno adicionado.

Tabla 18. TPR de catalizadores de Mo

| Catalizador | Area | μmoles de H ₂ | α (%)* |
|--------------------|-------|--------------------------|--------|
| Mo/Si-MCM-41 | 46184 | 200 | 64 |
| Mo/Ti-MCM-G (17) | 56516 | 227 | 73 |
| Mo/Ti-MCM-I (8.7) | 50030 | 216 | 69 |
| Mo/Ti-MCM-I (16) | 51353 | 222 | 71 |
| Mo/Ti-MCM-I (27.7) | 68281 | 295 | 94 |
| Mo/Ti-MCM-I (38.2) | 60620 | 275 | 88 |

α = Consumo real de H₂/Consumo teórico

Consumo teórico = 312.6 μmoles de H₂, por cada 0.125 g de muestra

La actividad de los catalizadores fue medida en HDS de DBT determinando la conversión de DBT. Los productos principales de esta reacción fueron ciclohexilbenceno (CHB) y difenilo (DF) (ver Esquema 1). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 19. La conversión de DBT medida en catalizadores de Mo (Mo/Ti-MCM-G y Mo/Ti-MCM-I) con proporciones mayores de 6 % en peso como TiO₂, fue superior a las conversiones obtenidas con los catalizadores de referencia:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mo/Si-MCM-41 y Mo/Al₂O₃. Adicionalmente, se nota que la conversión se incrementa con el incremento del contenido de titanio en el soporte preparado por Injertado Químico. El catalizador Mo/Ti-MCM-I (27.7) mostró la mayor actividad en los catalizadores estudiados. Al probar la misma reacción con el catalizador de Mo con el soporte con mayor contenido de TiO₂ (Mo/Ti-MCM-I (38.2)), la actividad decrece, y ello refleja la presencia de especies de Mo difíciles de reducir reflejado en un menor consumo de H₂ que el catalizador Mo/Ti-MCM-I (27.7) debido a una aglomeración de especies de Mo en el soporte Ti-MCM-I (38.2) de área más baja (ver Tabla 18). Otro parámetro notable es la relación CHB/DF que refleja la relación de la función hidrogenante y desulfuración directa. Esta relación se incrementa conforme crece el valor de conversión de DBT. Esta tendencia es indicativa de la presencia de reacciones consecutivas por lo tanto en la Tabla 19 se hace la comparación de la relación CHB/DF para diferentes catalizadores a la misma conversión (22 %). Se observa que la relación CHB/DF crece con el contenido de TiO₂ en el soporte. Esto se cumple para ambos métodos (injertado e impregnación) de preparación del soporte. De los resultados mostrados, se puede inferir que los catalizadores de Mo incrementan la actividad catalítica con el incremento en el contenido de titanio en el soporte mesoporoso, este incremento se ve más marcado cuando el Ti se ha incorporado al soporte por vías post-sintéticas (catalizadores Mo/Ti-MCM-G e I). Sin embargo, cuando el titanio se incorpora por vía de Impregnación (catalizadores Mo/Ti-MCM-I) y el contenido es mayor de 30 %, la actividad decrece, debido a la pérdida de área específica y de volumen de espacios vacíos del soporte por el crecimiento de los cristales de anatasa, lo que contribuye al bloqueo de poros del soporte mesoporoso.

Igual que la serie de catalizadores Mo/Ti-MCM-S, algunos catalizadores Mo/Ti-MCM-G y Mo/Ti-MCM-I se caracterizaron mediante la adsorción de NO para cuantificar los sitios activos en HDS de DBT. De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 19, en esta serie de catalizadores también existe una proporcionalidad de la cantidad de NO quimisorbido con el grado de conversión de DBT.

Tabla 19. Actividad catalítica en HDS de DBT de catalizadores de Mo soportado en Si-MCM-41, Ti-MCM-G y Mo/Ti-MCM-I.

| Catalizador | S _{BET} (m ² /g) | HDS de DBT | | Quimisorción de NO |
|---------------------------------------|---|------------|--------------|------------------------|
| | | Conv. (%)* | CHB/DF** | µmoles de NO/g de cat. |
| Mo/Si-MCM-41 | 864 | 22 | 0.184 | 34 |
| MoTi-MCM-G (6) | 641 | 28 | 0.220 | 43 |
| Mo/Ti-MCM-G (12.9) | 620 | 40 | 0.226 | 71 |
| Mo/Ti-MCM-G (17) | 660 | 51 | 0.241 | 78 |
| Mo/Ti-MCM-I (8.7) | 497 | 41 | 0.233 | 71 |
| Mo/Ti-MCM-I (16) | 555 | 44 | 0.235 | 74 |
| Mo/Ti-MCM-I (27.7) | 570 | 54 | 0.270 | 85 |
| Mo/Ti-MCM-I (38.2) | 482 | 30 | 0.185 | 35 |
| Mo/Al₂O₃ | 199 | 32 | --- | --- |

* Conversión de DBT a 8 h de reacción; 1100 psi de presión y 300 °C.

** Relación molar a 22 % de conversión de DBT para todos los catalizadores.

Las propiedades estructurales y texturales de los soportes mesoporosos modificados con Ti mediante el Injertado Químico (Ti-MCM-G) decrecen por la impregnación de heptamolibdato de amonio. La variación mencionada ha sido detectada en el estado oxidado de los catalizadores formulados. Respecto a las propiedades texturales, el área específica de los catalizadores presenta una cierta tendencia de incremento conforme aumenta la carga de titanía en el soporte, lo cual se ha relacionado con una mejor dispersión de las especies de Mo formadas debido a la presencia de mayor cantidad de especies de Ti en la superficie del soporte. Adicionalmente, el decremento en el volumen de poro es más marcado en el catalizador con el soporte de menor contenido de Ti, lo cual está relacionado a la formación de especies de Mo aglomerado y de tamaño discreto sobre la superficie silíceo, tal como se ilustra en la figura 27, dada la baja cobertura de Ti determinada

previamente. Luego, conforme aumenta el contenido de Ti, se favorece la dispersión de especies de Mo y el decremento de éste parámetro es menos notable, respecto al del soporte correspondiente. El diámetro de poro disminuye de manera discreta, y el mayor decremento corresponde al catalizador con el soporte de mayor contenido de Ti, debido al engrosamiento homogéneo de las paredes de los poros, tal como se ha determinado utilizando la reflexión DRX de ángulos bajos.

Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 de los catalizadores Mo/Ti-MCM-G no presentan histéresis. Por una parte esta característica se asocia con material poroso con diámetro de poro uniforme. Por otra parte, las curvas de distribución de poros presentan un máximo ligeramente corrido hacia diámetros de poro menores al incrementarse la carga de TiO_2 en el soporte mesoporoso.

Las propiedades estructurales y texturales de los soportes Ti-MCM-I decrecen al impregnarlos con HMA. Por ejemplo, el valor del área específica decrece en mayor proporción en el caso del catalizador con el soporte de menor cantidad de TiO_2 y dicho valor se incrementa con el aumento en la carga de TiO_2 en el soporte. Esta particularidad se ha asociado a una mejor dispersión de las especies de Mo conforme aumenta la presencia de especies de Ti en el soporte. Sin embargo, cuando la cantidad de TiO_2 en el soporte es superior a 28 % en peso, el valor del área específica en el catalizador cambia de tendencia y tiende a disminuir debido a la obstrucción de los poros por las partículas de TiO_2 anatasa de mayor tamaño que en los demás soportes de la misma serie, y aunado a ello, las especies de Mo que aunque dispersas, incrementan la densidad del sólido. Respecto al valor del volumen de poro de los soportes, este disminuye más marcadamente por la adición del molibdeno en el soporte con menor contenido de TiO_2 , y su valor se mantiene prácticamente igual en todos los catalizadores, con una ligera diferencia cercana a 10 % mayor en el catalizador soportado en Ti-MCM-I (16), soporte en el que se detectó la máxima cobertura de TiO_2 de esta serie (Ti-MCM-I) (ver Tabla 11), lo cual, de acuerdo al valor del volumen de poro determinado, puede contribuir a una mejor dispersión de

especies de Mo. El diámetro de poro de los catalizadores decrece ligeramente con el incremento en el contenido de Ti, mientras que el espesor de pared aumenta ligeramente, en señal de una dispersión homogénea de las especies de Mo sobre las partículas de TiO₂ distribuidas en el soporte precursor.

Las isotermas de adsorción/desorción de N₂ de los catalizadores Mo/Ti-MCM-I son muy similares, presentan una forma casi repetitiva y no se presenta histéresis en ningún caso, lo cual se relaciona con materiales mesoporosos con poros de diámetro uniforme. Las curvas de distribución de poros confirman los valores de tamaño de poro anotados (ver Tabla 17), poros con diámetros entre 20-25 Å de acuerdo a los máximos de las curvas que se presentan en ésta serie de catalizadores.

Los patrones DRX de ángulos bajos de los catalizadores Mo/Ti-MCM-G (17) y Mo/Ti-MCM-I (27.7) e I (38.2) (con las mayores proporciones de titanía en los soportes de cada serie), agrupados en la Figura 47 presentan la reflexión típica (d₁₀₀) de materiales mesoporosos ordenados tipo MCM-41, indicativo de la presencia de cierto grado de ordenamiento hexagonal de poros en estos nuevos catalizadores. Referente al análisis por DRX de polvos, en los patrones agrupados en la Figura 50 de los mismos catalizadores soportados en los materiales con la mayor carga de TiO₂ de cada serie, no se detectan reflexiones características de MoO₃ aglomerado en ningún caso y en los catalizadores Mo/Ti-MCM-I se presentan reflexiones típicas de TiO₂ (anatasa), cuya intensidad se incrementa con la carga de TiO₂ en el soporte. Por lo tanto, en los catalizadores así formulados (Mo/Ti-MCM-G e I) en este trabajo, se puede esperar la presencia de especies de Mo dispersas

En apoyo a lo anterior, los catalizadores antes mencionados fueron analizados por espectroscopía Raman. Los espectros correspondientes, además del catalizador Mo/Si-MCM-41 considerado como referencia, se agruparon en la Figura 51. Las bandas características de MoO₃ aglomerado (820 y 998 cm⁻¹) se han detectado exclusivamente en el catalizador Mo/Si-MCM-41. La ausencia de éstas señales en los catalizadores Mo/Ti-MCM-G e I, se puede interpretar desde el punto de vista del

grado de dispersión de las especies de Mo presentes. Por ejemplo, de acuerdo a las anotaciones de Bond y col., (1987) [117] en catalizadores Mo/TiO₂ (anatasa), la monocapa de especies de Mo (≈ 3 átomos de Mo/nm²), se logra con una proporción de MoO₃ ≈ 4 % en peso. En estos casos, cuando el contenido de MoO₃ es menor de 1.5 % en peso (≈ 1.1 átomos de Mo/nm²), no se esperan señales propias de MoO₃ aglomerado. En nuestro caso, considerando que la mayor proporción del área expuesta corresponde a especies de TiO₂ tipo monocapa en los soportes Ti-MCM-G y en forma de partículas en los soportes Ti-MCM-I, el contenido de 12 % en peso de MoO₃ en los catalizadores relacionado con la gran área específica de los soportes mencionados, se tiene una proporción aproximada entre 0.7–0.8 átomos de Mo/nm², menor a la proporción mencionada por Bond y col., [117]. Por otro lado, de acuerdo a los estudios de Ng y col., (1985) [119] relacionados a catalizadores Mo/TiO₂, conteniendo proporciones de Mo menores a la monocapa, han identificado una banda de estrechamiento Mo=O a 956 cm⁻¹ y a más baja frecuencia, relacionada con especies de Mo tetraédricas y otras bandas de mayor frecuencia (980 cm⁻¹) que 955 cm⁻¹ asociadas con especies octaédricas de Mo, las cuales no se presentan en los catalizadores Mo/Ti-MCM-G e I. Lo anterior, se ha interpretado que en estos niveles de cobertura de especies de Mo en los catalizadores con soportes mesoporosos modificados con Ti vías post-sintéticas con gran área específica, se puede esperar la presencia de especies octaédricas de Mo dispersas y de tamaño discreto, de tal forma que no fueron perceptibles por Raman.

Los termogramas de los catalizadores Mo/Si-MCM-41, Mo/Ti-MCM-G e I presentan diferencias notables. El catalizador de Mo soportado en Si-MCM-41 de pura sílice, presenta dos picos en diferentes regiones de temperaturas de reducción, asociadas a la primera y segunda etapas de reducción de especies de Mo aglomerado, mientras que los termogramas de los catalizadores en estudio (Mo/Ti-MCM-G e I) solo presentan un pico ensanchado con el máximo a más baja temperatura que el primer pico del catalizador de referencia, indicando que las especies de Mo presentes se reducen a más baja temperatura, lo cual, de acuerdo con los resultados de DRX de polvos y Raman, es posible encontrar especies de Mo octaédricas dispersas y de

tamaño discreto. Durante los experimentos de TPR fueron determinados los consumos de H_2 en cada caso. Los valores obtenidos indican que se da un incremento en el consumo de H_2 con el incremento en la carga de TiO_2 en el soporte, lo cual refleja una mayor y más fácil reducción de las especies de Mo presentes.

La actividad de todos los catalizadores fue medida en la reacción de HDS de DBT. De acuerdo a los resultados mostrados (ver Tabla 19), en ambas series de catalizadores, el grado de conversión de DBT se incrementa al incrementarse la carga de TiO_2 en el soporte. Por una parte, los catalizadores de Mo soportados en Ti-MCM-G alcanzan la máxima conversión de DBT (51 %) con la carga óptima de titania (17 % en peso), conservándose el área específica ligeramente arriba de $650\text{ m}^2/\text{g}$. Por otro lado, los catalizadores Mo/Ti-MCM-I, alcanzan la máxima conversión de DBT (54 %) con ~28 % en peso de TiO_2 y el área específica ligeramente arriba de $550\text{ m}^2/\text{g}$, sin embargo, al incrementarse la carga de titania el grado de conversión decrece igual que el área específica. Por lo tanto, en las condiciones de reacción mencionadas, se puede esperar que los catalizadores de Mo soportados en materiales mesoporosos con ordenamiento hexagonal de poros tipo MCM-41 modificados con Ti vía post-sintética de impregnación incipiente alcanzan su óptimo grado de conversión de DBT cuando el soporte contiene una proporción cercana a 30 % en peso de TiO_2 y el área específica se mantiene arriba de $550\text{ m}^2/\text{g}$. La selectividad basada en la relación CHB/DF de todos los catalizadores probados se mantiene entre 0.18-0.27 (ver Tabla 19), lo cual indica la fuerte preferencia por la ruta de desulfuración directa.

De acuerdo a Portela y col., (1995) [123], la adsorción de NO se ha utilizado para cuantificar los sitios activos de los catalizadores de Mo sulfurados. Según los valores obtenidos en las pruebas realizadas en los catalizadores Mo/Ti-MCM-G e I (ver Tabla 19), la cantidad quimisorbida sigue la misma tendencia del grado de conversión de DBT. Esta se incrementa conforme se incrementa la adsorción de NO y decrece cuando la conversión baja, lo cual indica que hay una razón directa de la concentración de centros catalíticos con la cantidad de NO quimisorbido. A la vez,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

este comportamiento es indicativo sobre el grado de dispersión de las especies de Mo presentes, misma que se ha confirmado por diferentes técnicas (DRX y Raman).

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos por diferentes técnicas, permitieron identificar una serie de factores importantes en la preparación de materiales mesoporosos con ordenamiento hexagonal de poros tipo MCM-41 modificados con Ti (Ti-MCM-41).

En una primera parte se han evaluado las posibilidades que ofrece el método sintético donde el precursor de titanía se adiciona durante la síntesis hidrotérmica de MCM41. Los resultados obtenidos indican que siguiendo esta metodología, es posible preparar materiales mesoporosos ordenados de pura sílice, Si-MCM-41 con propiedades texturales atractivas para aplicación en adsorción y catálisis. Sin embargo, al adicionar Ti (soportes Ti-MCM-S) en proporciones superiores al 5% en peso de TiO_2 , el ordenamiento hexagonal de poros prácticamente se pierde y las propiedades texturales decrecen drásticamente. Esto se debe a que es posible incorporar isomórficamente en la red estructural del material MCM-41 solamente cantidades muy pequeñas de titanía (menos de 5% en peso de TiO_2)

Las vías post-sintéticas (injertado químico e impregnación incipiente), permiten incorporar cantidades de Ti muy superiores a las incorporadas vía sintética (5 % en peso de TiO_2), manteniéndose el ordenamiento hexagonal de poros y propiedades texturales atractivas de materiales mesoporosos tipo MCM-41.

CONCLUSIONES

Utilizando la vía de injertado químico (soportes Ti-MCM-G), se logra fijar una cantidad máxima equivalente al 17 % en peso de TiO_2 , esta cantidad corresponde a la formación de una monocapa completa donde se tiene un Ti por cada OH presente en la superficie del precursor de pura sílice. Con este procedimiento de incorporación de titania se conserva el ordenamiento hexagonal de poros típico de MCM-41 y las propiedades texturales decrecen ligeramente, debido principalmente al aumento en la densidad del sólido. El incremento en el espesor de pared de los poros apunta a que las especies de titania se injertan en la superficie interior de los poros.

Los soportes preparados por impregnación incipiente (soportes Ti-MCM-I), también conservan el ordenamiento hexagonal de poros y sus propiedades texturales decrecen de manera discreta. El decremento mencionado se debe al aumento en la densidad del sólido y a la deposición de especies aglomeradas de titania en el interior de los poros y al taponamiento de estos ocasionado por partículas de titania anatasa cuyo tamaño se incrementa con el contenido de titania. En este caso al mismo tiempo, en el soporte pueden coexistir las especies de titania dispersas y con diferente grado de aglomeración y los cristales de anatasa grandes que se encuentran en la superficie externa de las partículas de MCM-41.

La impregnación de los soportes preparados vía sintética (Ti-MCM-S) con una solución acuosa de HMA (12 % en peso de MoO_3) propicia un deterioro drástico de sus propiedades estructurales y texturales. Adicionalmente, en ningún catalizador se aprecian señales de ordenamiento hexagonal de los poros. En los catalizadores con el menor contenido de Ti en el soporte se ha detectado por DRX MoO_3 cristalino cuyas señales disminuyen su intensidad con el incremento del contenido de titania en el soporte, indicando una mejor dispersión de las especies de Mo incorporadas. La actividad catalítica de los catalizadores Mo/Ti-MCM-S en HDS de DBT, es muy similar al del catalizador Mo/Si-MCM-41. Por lo tanto, el efecto positivo de la incorporación de TiO_2 en el soporte, sobre la dispersión y reducibilidad de las

CONCLUSIONES

especies de Mo depositadas, se ve equilibrado por el decremento de área superficial total en los soportes ricos en TiO_2 .

En comparación los catalizadores de Mo en los soportes obtenidos por vías post-sintéticas (Ti-MCM-G e I) muestran un menor decremento de las propiedades texturales de los soportes. El grado de ordenamiento hexagonal de los poros de MCM-41 prácticamente se conserva. Se ha observado una buena dispersión de especies de Mo en todos los soportes preparados vía post-sintética debido a la presencia de mayor proporción de especies de Ti superficiales. Respecto a la actividad catalítica de los catalizadores Mo/Ti-MCM-G, la conversión de DBT varía entre 28-51 %, notándose un incremento con el aumento en la carga de titania en el soporte. Por su parte, en los catalizadores Mo/Ti-MCM-I (8.7, 16 y 27.7) la conversión de DBT es aún más alta y se ubica entre 41-54 %, respectivamente, luego disminuye hasta 30 % en el catalizador con la mayor proporción de TiO_2 en el soporte (Mo/Ti-MCM-I (38.2)). Esto apunta que en los soportes impregnados con TiO_2 existe un contenido de TiO_2 óptimo (≈ 30 % en peso de TiO_2 en nuestro caso).

Finalmente, la relación CHB/DF (productos mayoritarios) se mantiene para todos los catalizadores soportados en MCM-41 en un intervalo entre 0.18-0.27, indicando el predominio general de productos de la ruta de desulfuración directa (DF). Sin embargo, se observa claramente que la incorporación de titania en el soporte lleva al incremento de la proporción de CHB, evidenciando que el efecto de la titania consiste en cambiar la morfología de las partículas de MoS_2 activas catalíticamente, aumentando en número de sitios responsables por la ruta de HDS vía hidrogenación.

Por lo tanto, se puede concluir que las rutas denominadas post-sintéticas, permiten depositar cantidades considerablemente altas de especies de Ti, suficientes para lograr una buena dispersión de especies octaédricas de Mo en los materiales mesoporosos MCM-41 conservándose las propiedades texturales y el ordenamiento hexagonal de poros propio de MCM-41. Lo anterior hace posible obtener mayores

CONCLUSIONES

conversiones de DBT que las que se obtienen con el catalizador convencional (Mo/Al₂O₃).

CONCLUSIONES GENERALES

- Las características de soportes mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ti se ven afectadas por la metodología de preparación y la proporción de titania incorporada.
- Siguiendo la vía sintética se obtienen materiales con las propiedades estructurales y texturales que se afectan drásticamente cuando la concentración de titania es superior a 5% en peso de TiO_2 .
- Utilizando la vía de injertado químico es posible incorporar cantidades hasta el 17 % en peso de TiO_2 sin afectar considerablemente las propiedades texturales de MCM-41, debido a una distribución superficial homogénea de las especies de Ti incorporadas. La máxima cantidad de Titania que se puede incorporar corresponde a monocapa completa de titania sobre MCM-41
- La vía de impregnación incipiente permite incorporar cualquier cantidad de titania, sin embargo, las propiedades texturales del material se ven afectadas marcadamente a contenidos de titania mayores de 30 % en peso debido a la presencia de aglomerados y cristales de titania.

CONCLUSIONES GENERALES

- La actividad catalítica en HDS de DBT de los catalizadores de Mo soportado en los materiales mesoporosos modificados con Ti vías post-sintéticas supera la actividad del catalizador tradicional Mo/Al₂O₃.
- Los soportes modificados con Ti vía Injertado e Impregnación, propician la mejor dispersión de las especies de Mo debido a una mayor área de titania accesible en la superficie de la MCM-41

Referencias

1. H. Topose, B. S. Clausen, F. E. Massoth, in *Hidrotreating Catalysis*. Science and Technology (1996). Edited by John R. Anderson and Michel Boudart Vol. 11. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
2. P.T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, *Nature* (1994) 368, 321.
3. A. Corma, M. T. Navarro, and J. P. Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 147, 1176-1191.
4. A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, and J. P. Pariente, *J. Catal.* (1994) 148.
5. A. Stein, M. Fendorf, T. P. Jarvie, K. T. Mueller, A. J. Benesi, and T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* (1995) 7, 304.
6. A. Sayari, C. Danumah, and I. L. Moudrakovski, *Chem. Mater.* (1995) 7, 813.
7. D. Zhao, and D. Goldfarb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 875.
8. V. Luca, D. J. MacLauchlan, J. M. Hook, and R. Withers, *Chem. Mater.*, (1995) 7, 2220.
9. T. Abe, A. Tagushi, and M. Iwamoto, *Chem. Mater.*, (1995) 7, 1429.
10. D. M. Antonelli, and J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Engl.*, (1995) 34, 204.
11. F. Vaudry, S. Khodabandeh, and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, (1996) 8, 1451-64.
12. A. Kim, P. Bruinsma, Y. Chen, L. -Q. Wang, and J. Liu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1997) 161-162
13. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* (1998) 41, 207-219.
14. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. S. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schenker, *J. Am. Chem. Soc.* (1992), 114, 10834-10843.
15. M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, (1989) 2nd ed.; Wiley: New York.
16. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia. *Science* (1995), 267, 865-867.
17. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky. *Chem. Mater.* (1994), 6, 1176-1191.
18. D. M. Antonelli, J. Y. Ying. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1995), 34, 2014-2017.

REFERENCIAS

19. C. Chen, S. Q. Xiao, M. E. Davis. *Micopor. Mater.* (1995), 4, 1.
20. G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner. *Nature* (1995), 378, 366-368.
21. C. -Y. Chen, H. -X. Li, M. E. Davis. *Micopor. Mater.* (1993), 2, 17-26.
22. M. T. Anderson, J. E. Martin, J. Odinek, P. Newcomer, submitted to *Chem. Mater* (2001).
23. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. *Nature* (1992) 359, 710.
24. C. -Y. Chen, S. L. Burkett, H. -X. Li, M. E. Davis. *Micopor. Mater.* (1993), 2, 27-34.
25. J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard. *Chem. Mater.* (1994), 6, 2070-2077.
26. G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner. *Nature* (1995), 378, -366-368.
27. A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994), 1571.
28. A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. I. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka. *Science* (1993) 261, 1299-1303.
29. A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka. *Science* (1995), 267, 1138-1143.
30. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1990), 63, 988.
31. S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993), 680-682.
32. S. A. Bagshaw and T. J. Pinnavia, *Angew. Chem. Int. Engl.*, (1996) 35 (10) 1102-05.
33. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, and J. B. Montón, *J. Catal.* (1995) 153 25-31.
34. J. C. Vartuli, S. S. Shih, C. T. Kresge, and J. S. Beck. *Mesoporous Molecular Sieves* (1998). *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 117 L. Bonneviot,

REFERENCIAS

- F. Béland, C. Danumah, S. Giasson and S. Kalliaguine (Editors) (1998) Elsevier Science B. V.
35. I. V. Koshevnikov, A. Sinnema, R. J. J. Jansen, K. Pamin, and H. van Bekkum, *Catal. Lett.*, (1995) 30, 241-252.
36. P.L. Llewellyn, U. Cielsa, H. Decher, R. Stadler, F. Schuth, and K. Unger, in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art* (1994), Stud in Surf Sci and Catal 1994 . Proc 10th Intl Zeolite Conf Garmisch-Partenkirchen Germany 1994, Edited by J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, and W. Holderich, Elsevier Science, 84, 2013.
37. T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, and J. Pérez Pariente, *J. Catal.* (1995) 156, 65-74
38. M. D. Alba, Z. Luan, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* (1996), 100, 2178-2182.
39. C. H. Rhee, and J. S. Lee, *Catal. Lett.* (1996) 40 261-264.
40. J. S. Reddy, A. Dicko and A. Sayari, in *Synthesis of Microporous Materials: Zeolites, Clays, and Nanostructures* (1997) edited by Mario Ocelli, Henri Kessler. Macel Dekker, Inc. New York, N. Y..
41. H. Yamashita, Y. Fujii, Y. Ichihashi, S. G. Zhang, K. Ikue, D. R. Park, K. Koyano, T. Tatsumi, M. Anpo. *Catal Today* (1998) 45, 221-227.
42. B. Notari, *Advances in Catalysis* (1998) Vol. 41,.
43. P. Hartman *Mineralogical Mag.*, (1969) Vol. 37, N. 287, 366, Sep..
44. K. G. Iengo, L. A. Vostrikova, and V. M. Mastikhin. *J. Mol. Catal.* (1985) 31, 355.
45. G. C. A. Schuit, B. C. Gates *AIChE Journal* (1973) 19:417.
46. F. E. Massoth, *J. Less-Common Metals* (1977) 54:343.
47. P. C. H. Mitchel, F. Trifiro *J. Catal.* (1974) 33:350.
48. V. H. J. de Beer T. H. M. van Sint Fiet, G. H. A. M. van der Steen A. C. Zwaga, G. C. A. Schuit. *J. Catal.* (1974) 35:297.
49. R. J. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuiiver *J. Catal.* (1971) 23:228.
50. A. L. Farragher, Symp. on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis, (1977) 1977, New Orleans Meeting.

REFERENCIAS

51. B. Delmon *Proc. 3th Int. Conf. On Chemistry and Uses of Molibdenum*, H. F. Barry, P. C. H. Mitchell (eds) (1979), Climax Molibdenum, Company, p 73.
52. E. Furimsky *Catal. Rev-Sci. Eng.* (1980) 22:371.
53. H. Topsoe, N. -Y Topsoe O. Sorensen, R. Candia, B. S. Clausen, S. Kalesoe, E. Pedersen *Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr.* (1983) 28:1252.
54. H. Wise In: P. C. H. Mitchell, A. Seaman (eds). *Proc. 2th Int. Conf: on the Chemistry & Uses of Molibdenum*, (1976) Climax Molibdenum Company, p 160.
55. S. Harris, R. R. Chianelli *J. Catal.* (1984) 86:400.
56. R. R. Chianelli, M. Daage, and M. J. Ledoux. *Advances in Catalysis*, (1994) Vol. 40, 177-232.
57. M. Daage, and R. R. Chianelli., in "Reprints, 10th International Congress on Catalysis, (1993)".
58. T. Franssen, P. C. van Berge, and P. Mars. *Preparation of Catalysis*, (1976) edited by B. Demon, P. A. Jacobs and G. Poncelet., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
59. Y. C. Liu, G. L. Griffin, S. S. Chan, and I. E. Wachs. *J. Catal.* (1985) 94, 108
60. H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, and A. Nishijima, *J. Catal.* (1988) 110, 275-284.
61. Y. Okamoto, A. Maezawa, and T. Imanaka, *J. Catal.* (1989) 120, 29-45.
62. C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka and K. Segawa. *Catal. Today.* (1997) 39, 21-32.
63. J. Ramírez, L. Cedeño, and G. Busca. *J. Catal.* (1999) 84, 59-67
64. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, (1938) 60 309-319.
65. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, (1982) London, .
66. W. D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Chem. Soc.* (1944) 66, 1362.
67. R. T. Davis, T. W. DeWitt, *J. Phys. Chem.* (1947) 51, 1232.
68. S. Partyka, F. Ruoquerol, J. Ruoquerol, *J. Colloid Interface Sci.* (1979) 68, 21.
69. D. M. Young, A. D. Crowel, *Physical Adsorption of Gases*, (1962) Butterworths, London,.
70. T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 14, 263.

REFERENCIAS

71. E. P. Barret, L. G. Joiyner, P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1953) 23, 373.
72. R. Jenkins *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. (1988) New York: Wiley
73. R. M. Barrer, H. Villager, H. Z. *Kristallogr.* (1969) 128, 352-370.
74. G. Oster, D. P. Riley, *Acta Crystallogr.* (1952) 5, 272-276.
75. G. W. Koebrugge, L. Winnubst, and A. J. Burggraaf, *J. Mater. Chem.* (1993) 3, (11) 1095-1100.
76. P. K. Harold, and L. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, (1954) John Wiley and Sons, Inc. New York.
77. N. B. Colthup, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. (1990) 3th edition New York, Academic Press.
78. A. B. P. Lever, "*Electronic Spectra of Inorganic Compounds*" (1984) 2th edition New York.
79. L. E. Murr, "*Electron Optical Applications in Materials Science*". (1970) McGraw Hill.
80. G. A. Parks, P. L., *Chem. Rev.*, (1965) 65, 177.
81. M. Smoluchowski, in B. Gractz (Editor), *Handbuch der Elektrizität und der Magnetism*, (1914) Vol. 2, Leipzig, p. 366
82. A. Jentys, N. H. Pham, and H. Vinek, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, (1996), 92(17), 3287-3291.
83. E. Armengol, M. L. Cano, A. Corma, H. García and M. T. Navarro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 519.
84. N. Yamagata, Y. Owada, S. Okazaku, and K. Tanabe, *J. Catal.*, (1977) 47, 358-363
85. A. Jones, B. D. McNicol, "*Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*". Marcel Dekker, Inc. (1986) New York.
86. M. Houalla, D. Broderick, V. H. J. de Beer, B. C. Gates, H. Kwart, *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prep.* (1977) 22:941.
87. M. Nagai, K. Koizumi ACS (1994) 39 (2):611.
88. G. H. Singhal, R. L. Espino, J. E. Sobel *J. Catal.*, (1981) 67:446.
89. M. C. Kung, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, (1985) 27 (3), 425-460.
90. N.-Y. Topsoe, and H. J. Topsoe, *J. Catal.* (1987) 100, 167

REFERENCIAS

91. S. Brunauer, L. S. Deming, E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* (1940) 62, 1723.
92. P. J. Branton, P. G. Hall and K. S. W. Sing, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993), 1257-58.
93. O. Franke, G. Schulz-Ekloff, J. Rathousky, J. Starek and A. Zukal *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993), 724-26.
94. B. P. Feuston and J. B. Higgins, *J. Phys. Chem.* (1994) 98, 4459.
95. H. W. Hilhouse, J. W. van Egmond, M. Tsapatsis, J. C. Hanson, J. Z. Larese, *Microporous and Mesoporous Materials* (2001) 639-643.
96. A. Corma, Q. Kan, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente and F. Rey., *Chem. Mater.* (1997) 9, 2123.
97. J. S. Reddy, A. Dicko, A. Sayari. *Synthesis of microporous materials: Zeolites, Clays, and nanostructures.* (1997) Ed. By Mario Ocelli, Henri Kesler. Marcel Dekker, Inc. NY.
98. U. Balachandran, N. G. Eror, *J. Solid State Chem.* (1982) 42, 276.
99. T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro y A. Martínez, *J. Catal.* (1995) 56, 65-74.
100. S. Weber *J of Catal* (1995) 151,470-474.
101. X. Gao, I. Wachs, *Catal. Today*, (1999) 51, 233-254.
102. G. Lassaleta, A. Fernández, *J. Phys. Chem.* (1995) 99, 1484.
103. G. Dagan, S. Sampath, O. Lev, *Chem. Mater.* (1995) 7, 446.
104. Fernández, A. R. González-Felipe, C. Real, A. Caballero, G. Munuer *Langmuir* (1993) 9, 121.
105. T. Nakayama *J. Electrochem. Soc.* (1994) 14, 237.
106. F. J. Gil Lliambas and A. M. Escudéy Castro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 478.
107. J. Klaas, G. Schulz-Ekloff and N. I. Jaeger, *J. Phys. Chem. B*, (1997) 101, 1305.
108. K. Marcinkowska, L. Rodrigo, S. Kaliaguine, and P. Roberge. *J. Catal.* (1982) 97, 75 84.
109. S. Rajagopal, H. J. Mariani, J. A. Marzari, and R. Miranda. *J. Catal.* (1994) 147, 417-428.

REFERENCIAS

110. J. H. de Boer, in "The structure and Properties of Porous Materias" (1958) (eds. D. H. Everett and F. S. Stone), p. 68, Butterworths, London.
111. F. Corsmith, H. E. Hoefdraad, and G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1972) 34, 3401.
112. R. Thomas, E. M. Van Oers, B. H. J. de Beer J. Madema, and J. A. Moulijn. *J. Catal.* (1982) 76, 241.

ANEXO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

FACTORES QUE AFECTAN LA TEXTURA Y ESTRUCTURA DE Ti(R)-MCM-41

J. M. Martínez Rosales*

T. Klimova Berestneva** y J. Ramírez Solís**

RESUMEN

Se ha estudiado el efecto que tienen el método de remoción del surfactante y el contenido de titanio sobre la estructura y propiedades texturales de los materiales mesoporosos Ti-MCM-41. Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por fisisorción de N_2 , fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de alta resolución (HREM), espectroscopía FT-Raman y de reflectancia difusa UV-vis. (DRS). Entre los dos métodos de remoción del surfactante estudiados, la aplicación de un disolvente polar (solución de H_2SO_4 0.05 M en etanol) resultó ser más efectivo para remover el surfactante y disminuir la destrucción del material mesoporoso durante la calcinación. Las muestras tratadas con este método presentaron un mayor orden en el arreglo hexagonal de los poros (HREM, DRX) y áreas superficiales más grandes. El efecto del aumento del contenido de TiO_2 en los sólidos sintetizados se traduce en una disminución significativa de la intensidad del pico característico de MCM-41 ($2\theta = 2.2-2.5^\circ$) y de las características texturales (S_{BET} , volumen de poros), lo que indica que durante la síntesis no es posible incorporar más de 10 mol. % de TiO_2 al MCM-41.

ABSTRACT

Studied was the effect surfactant removal and titanium content have on the structure and textural properties of Ti-MCM-41 mesoporous materials. The synthesized solids were characterized by N_2 adsorption, X-ray fluorescence (FRX), X-ray diffraction (DRX), electronic microscopy of high resolution (HREM), and FT-Raman and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Between the two methods of surfactant removal studied, the application of a polar solvent (solution of 0.05 M H_2SO_4 in ethanol) was to be more effective in removing the surfactant and diminishing the destruction of mesoporous material during calcination. The samples treated by this method showed a more ordered hexagonal pore arrangement (HREM, XRD) and larger surface area. The effect of an increase in TiO_2 content in synthesized solids translates itself into a significant decrease of the peak intensity characteristic of Ti-MCM-41 ($2\theta = 2.2-2.5^\circ$) and textural properties (S_{BET} pore volume), which indicates that during the synthesis it is not possible to incorporate more than 10 mol. % of TiO_2 into the MCM-41 framework.

Palabras clave: Ti-MCM-41, textura, estructura, remoción del surfactante.

Key words: Ti-MCM-41, texture, structure, surfactant removal.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la necesidad de aumentar la eficiencia de los catalizadores industriales de diferentes procesos alíticos (hidrotratamiento de las fracciones pesadas del petróleo, oxidación de moléculas aromáticas, síntesis orgánica fina, etc.) ha impulsado el estudio y desarrollo de nuevas formulaciones catalíticas, basadas en la aplicación de nuevas fases activas, soportes con una estructura porosa adecuada al tipo de moléculas a procesar, con una funcionalidad ácida modificada, etc. En la búsqueda de nuevos soportes catalíticos la atención de muchos investigadores es atraída por materiales mesoporosos de la

sado el estudio y desarrollo de nuevas formulaciones catalíticas, basadas en la aplicación de nuevas fases activas, soportes con una estructura porosa adecuada al tipo de moléculas a procesar, con una funcionalidad ácida modificada, etc. En la búsqueda de nuevos soportes catalíticos la atención de muchos investigadores es atraída por materiales mesoporosos de la

Centro de Investigaciones en Química Inorgánica, Universidad de Guanajuato, Unidad Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto. (36050), México.

Recibido: 21 de Junio de 1999

Aceptado: 1 de Noviembre de 2000

** UNICAT, Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Lab 225, Conjunto E, Cd. Universitaria, México D. F. 04510 (México). Fax: (525) 622-53-66; E-mail: klimova@servidor.unam.mx

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MICROPOROUS AND
MESOPOROUS MATERIALS

Microporous and Mesoporous Materials 44–45 (2001) 357–365

www.elsevier.nl/locate/micromeso

Synthesis and characterization of hydrotreating Mo catalysts supported on titania-modified MCM-41

Tatiana Klimova^{a,*}, Eduardo Rodríguez^a, Merced Martínez^b, Jorge Ramírez^a

^a Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Mexico D.F. 04510, Mexico

^b Centro de Investigaciones en Química Inorgánica, Universidad de Guanajuato, Unidad Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto. 36050, Mexico

Received 1 February 2000; accepted 12 April 2000

Abstract

A series of Ti modified MCM-41 supports and their respective Mo catalysts were prepared and characterized to study the effect of support preparation method on the dispersion of titania and on the characteristics of Mo surface species. Two methods of post-synthetic incorporation of titania were tested: chemical grafting and incipient wetness impregnation. The characterization results were compared to those obtained with Ti-MCM-41 supports where Ti was incorporated during the hydrothermal synthesis of MCM-41 (synthetic route). The results show that supports with different TiO₂ content and dispersion, can be obtained. The synthetic route allows to prepare mesoporous supports with ordered structure and high surface area only if the titania content is low (less than 10 wt.%). On the contrary, the post-synthetic methods allow to achieve higher titania loadings without substantial loss of MCM-41 characteristics. The best dispersion of TiO₂ in the MCM-41 channels was obtained by the grafting method. Clear differences in the characteristics of Mo species were observed (Raman and XRD) for catalysts supported on Si-MCM-41, Ti-MCM-41 and Si-MCM-41 covered with titania. The latter materials, prepared via post-synthetic route, show promising features as supports for Mo based hydrotreating catalysts. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: MCM-41; Silica; Titania; Characterization; Mo hydrotreating catalysts

1. Introduction

Sulfided Mo catalysts supported on γ -alumina have been traditionally used in hydrotreatment (HDT). Recently, much attention has been paid to obtain more active catalysts in view of the greater concern over environmental problems and the future need to process increasing amounts of heavy

petroleum cuts with high sulfur content. In these attempts, TiO₂ has attracted attention due to the higher intrinsic hydrodesulfurization (HDS) activity demonstrated by Mo catalysts supported on this oxide [1]. This high activity has been attributed to the formation of well-dispersed molybdena species that arise from the relatively high density of reactive hydroxyl groups on the TiO₂ surface. Additionally, it was found that titania enhances the reduction and sulfidation of Mo⁶⁺ oxide species making easier the formation of catalytically active MoS₂. However, titania supports present

* Corresponding author. Fax: +52-525-622-53-66.

E-mail address: klimova@servidor.unam.mx (T. Klimova).

NUEVOS CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION: Mo SOPORTADO EN Ti-MCM-41

TATIANA KLIMOVA^{a,*}, MERCED MARTÍNEZ^{a,b} Y MARIO CALDERÓN^a

(Received July 2000; approved December 2000)

ABSTRACT

A series of Ti-modified MCM-41 supports and their respective Mo catalysts was prepared and characterized in order to study the effect of support preparation method on the dispersion of titania and on the characteristics of Mo surface species. The results show that mesoporous supports with different TiO₂ content and dispersion can be obtained. The incorporation of Ti during hydrothermal synthesis of MCM-41 allows to obtain supports with ordered pore structure and high surface area only if the titania content is low (less than 10 wt. %). On the contrary, the post-synthetic methods allow to achieve higher titania loadings without substantial loss of MCM-41 characteristics. The best dispersion of TiO₂ in the MCM-41 channels was obtained by the grafting method. Clear differences in the characteristics of Mo species were observed (Raman and XRD) for catalysts supported on pure-siliceous MCM-41 and on Ti-modified MCM-41. The latter materials show promising features as supports for Mo based hydrotreating catalysts.

Key word index: MCM-41; Silica; Titania; Mo catalysts; Hydrotreatment.

RESUMEN

Se prepararon y caracterizaron una serie de soportes MCM-41 modificados con Ti y sus respectivos catalizadores de Mo para estudiar el efecto del método de preparación del soporte sobre la dispersión de titania y sobre las características de las especies de Mo superficiales. Los resultados muestran que se puede preparar soportes mesoporosos con diferente contenido y dispersión de TiO₂. La incorporación de Ti durante la síntesis hidrotérmica de MCM-41 permite obtener soportes con estructura porosa ordenada y área específica alta solamente si el contenido de titania es bajo (menor de 10 % en peso). Al contrario los métodos post-sintéticos permiten lograr los contenidos de titania más altos

^aFacultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Interior, Cd. Universitaria, Coyoacán, México D. F., C.P. 04510, México. Fax: 5622-53-66, Tel.: 5622-53-71, e-mail: klimova@servidor.unam.mx

^bCentro de Investigaciones en Química Inorgánica, Universidad de Guanajuato. Unidad Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto., C.P. 36050, México.