

00521  
7



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

“DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES  
SBA MODIFICADOS CON TITANIO PARA  
CATALIZADORES DE HDS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JUAN CARLOS LAMEZCUA  
KOSTERLITZ



MÉXICO, D.F.

2003



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

---

**Jurado Asignado:**

<b>Presidente</b>	<b>Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo</b>
<b>Vocal</b>	<b>Prof. Rafael Herrera Nájera</b>
<b>Secretario</b>	<b>Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva</b>
<b>1er Suplente</b>	<b>Prof. Pedro Roquero Tejeda</b>
<b>2do. Suplente</b>	<b>Prof. Emma González Chimeo</b>

**Lugar donde se desarrolló la tesis:**

**Laboratorio 222, Conjunto "E" Facultad de Química**

**Departamento de Ingeniería Química**

**UNAM**

**Asesor de Tesis:**



**Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva**

**Supervisor técnico:**



**Dr. José Manuel Domínguez Esquivel**

**Sustentante:**



**Juan Carlos Arrezcua Kosterlitz**

## **Agradecimientos**

A la Dra. Tatiana Klimova por su amistad, orientación y apoyo durante la realización de este trabajo, y por la charla con el "cafecito".

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna por su colaboración en la realización de los análisis de rayos X.

Al I.Q. Iván Puente Lee por su colaboración en la realización de los análisis de HRTEM y SEM-EDX.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por su colaboración en las pruebas de Raman y DRS.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo en la realización de este trabajo.

Al PROBETEL por su apoyo económico para la realización de este trabajo.

## **Dedicatoria**

---

A mi Lili, ya que me escogió cuando estaba "verde" para trabajar conmigo en el lab. Por su amor (Love is in the air...), paciencia y por impulsarme a no dejar las cosas para después (con eso de los papeles). Gracias a ti he logrado muchas cosas importantes.

A mis papás por su apoyo incondicional, cariño y comprensión. Gracias por estar ahí siempre dispuestos a todo.

A mi hermano Arturo, por su amistad y por estar soportando todos los golpes. Arturo nunca cambias (sigue soportando igual).

A mi hermana Karen, por su cariño, amistad y por estar siempre al pendiente de mí.

A mi Grandma, quien siempre estuvo conmigo, te extraño.

A mis abuelos Amezcua, por ser una imagen de cariño y respeto que es digna de imitarse.

A mis padrinos, por todas las cosas que hacen por mí.

A la familia Lizama Hoth, que desde el primer día que los conocí me aceptaron como a un hijo.

A mis amigos de la UNAM (Aargón, Naomi, Sofia, Pamela, Paola), por todos los momentos que compartimos a lo largo de la carrera. Nos vemos en posgrado.

A Manuel y Polo que siempre estuvieron junto a mí en mi infancia, compartiendo juegos y borracheras. Sigán así.

A Raúl que compartió su música, café y cerveza conmigo y Adrián que cuida de mi salud (que onda Doc.).

Capítulo	Página
1 Introducción .....	1
2 Antecedentes .....	3
3 Objetivo .....	9
4 Desarrollo experimental.....	11
4.1 Preparación de los soportes .....	11
4.2 Preparación de los catalizadores .....	13
4.3 Métodos de caracterización .....	14
4.3.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX).....	14
4.3.2 Fisisorción de nitrógeno .....	15
4.3.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX) .....	28
4.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV- Vis (DRS) .....	29
4.3.5 Espectroscopia Raman .....	30
4.3.6 Reducción a temperatura programada (TPR) .....	31
4.3.7 Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM) .....	33
4.4 Evaluación de la actividad catalítica .....	33
4.4.1 Metodología experimental .....	33
4.4.2 Sulfuración del catalizador.....	34
4.4.3 Condiciones de la reacción de HDS .....	35
5 Resultados .....	37
5.1 Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX).....	37
5.2 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	38
5.2.1 Soportes .....	38
5.2.2 Catalizadores .....	40

5.2.3	Comparación textural entre los soportes y los catalizadores .....	42
5.3	Difracción de rayos X de polvos (DRX) .....	45
5.3.1	Soportes .....	45
5.3.2	Catalizadores .....	46
5.4	Espectroscopia de reflectancia difusa UV- Vis (DRS) .....	47
5.5	Espectroscopia Raman .....	49
5.6	Reducción a temperatura programada (TPR) .....	50
5.7	Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM) .....	54
5.8	Reacción de Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT .....	56
6	Discusión .....	62
7	Conclusiones .....	66
8	Bibliografía .....	68
9	Apéndices .....	71

# 1. INTRODUCCIÓN



La contaminación es uno de los mayores problemas globales que enfrentamos actualmente. Los procesos de contaminación atmosférica originados a partir de las actividades humanas se pueden encontrar desde los albores de la civilización, cuando el hombre comenzó a manejar el fuego para su beneficio. Sin embargo, a partir del siglo XIX, especialmente a raíz de la Revolución Industrial, cuando los problemas de contaminación se hacen más severos debido a los desechos provenientes del consumo de combustibles fósiles como fuente de energía. Cambios climáticos, ozono en la biosfera y lluvia ácida son algunas de las consecuencias que han obligado al mundo a preocuparse por el saneamiento ambiental.

La presencia de azufre en los combustibles es un grave problema, ya que al quemarse produce óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ). Dentro de estos óxidos se encuentra el  $\text{SO}_3$ , el cuál representa un peligro para el medio ambiente y la salud humana. Al ser inhalado, produce irritación en ojos, nariz, boca y pulmones debido a que forma ácido sulfúrico al entrar en contacto con la humedad de los tejidos. La exposición prolongada provoca un mal funcionamiento de los pulmones, fatiga crónica y alteraciones en los sentidos del gusto y el olfato; la exposición en repetidas ocasiones, puede provocar problemas cardiovasculares y erosión en los dientes [ 1 ].

En el ambiente, el  $\text{SO}_3$  y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) son causantes de la lluvia ácida, la cuál representa un problema para los ecosistemas e incluso tiene implicaciones económicas. La lluvia ácida disminuye el pH de los lagos impidiendo la supervivencia de muchas especies, daña los troncos de los árboles al disolver la capa de cera que los recubre y favorece la movilización de metales tóxicos como cobre y aluminio que son dañinos para plantas y animales. Además, la presencia de azufre en el petróleo acelera la corrosión de los tanques y equipo en el proceso de refinación y produce el mismo efecto en las construcciones como puentes y edificios al estar en el ambiente.

Para combatir este problema, el contenido de azufre en los combustibles ha sido restringido por medio de la creación de normas cada vez menos permisivas. Esto representa

un reto científico y tecnológico ya que se necesitan procesos más eficientes y a su vez económicamente viables para eliminar este contaminante.

El estudio de la hidrodesulfuración (HDS) es un campo de gran interés debido a la inminente necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para mejorar los procesos comerciales. Se ha observado que existen compuestos especialmente difíciles de eliminar, tal es el caso del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), debido a su baja reactividad frente a los catalizadores convencionales [2].

Con el objeto de mejorar este proceso se han realizado estudios acerca del comportamiento de catalizadores de molibdeno promovidos por níquel sobre diversos soportes. La titania ha dado buenos resultados, ya que debido a sus propiedades electrónicas y estructurales favorece la dispersión de las fases activas, pero presenta un área específica muy baja y poca resistencia a las altas temperaturas [3]. Por otro lado, recientemente han sido sintetizados nuevos materiales mesoporosos de sílice que presentan ventajas en cuanto al área específica y estabilidad, pero por sí solos no favorecen la dispersión de las fases metálicas [4].

En el presente trabajo, se presenta una nueva alternativa para atacar el problema; el uso de un soporte de sílice mesoporosa de tipo SBA-16 modificado con titania para el catalizador de níquel-molibdeno (NiMo).

## **2. ANTECEDENTES**

La única forma de superar los graves problemas de contaminación atmosférica que se produce en el mundo, como en las ciudades y zonas industriales, es generando normas que regulen las emisiones de elementos nocivos. Un factor clave para el control de la contaminación es el nivel de  $\text{SO}_x$  en los gases de combustión, ya que además de los efectos directos como lluvia ácida, también resulta un veneno para los catalizadores de los convertidores catalíticos (por los  $\text{NO}_x$ ) y es un componente integral en el ciclo químico del gas atmosférico que lleva a la producción de ozono a nivel de la biosfera. A mediados de los años 90's muchos países industrializados disminuyeron el límite permitido de contenido de azufre en gasolinas a 0.05% (500 ppm) y se espera que en un futuro cercano, esta norma se reduzca a 50 ppm [5]. Por lo anterior, uno de los retos a los que nos enfrentamos actualmente es mejorar el proceso de eliminación de azufre por medio del desarrollo de nuevos catalizadores, haciéndolos más activos y selectivos a las reacciones de nuestro interés.

El término *Hidrodesulfuración* se refiere a la eliminación de azufre de una molécula que lo contenga, haciéndola reaccionar con hidrógeno produciendo  $\text{H}_2\text{S}$ . Este proceso se lleva a cabo en las refinerías de todo el mundo, pero hasta ahora no ha sido posible remover el azufre de algunos compuestos de una forma eficiente y que a su vez sea favorable en cuanto a calidad de gasolina y viabilidad económica. Cada molécula que contiene azufre tiene una reactividad diferente frente al catalizador, esto se debe a las propiedades químicas y estructurales de los diferentes compuestos. En la figura 2.1 se observan algunos ejemplos de especies azufradas contenidas en el crudo y se comparan sus reactividades en la reacción de HDS.

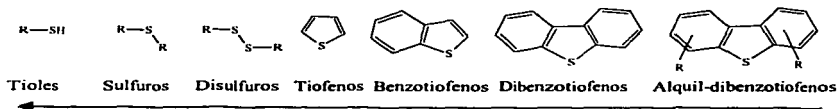
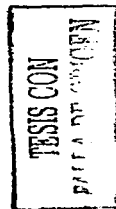
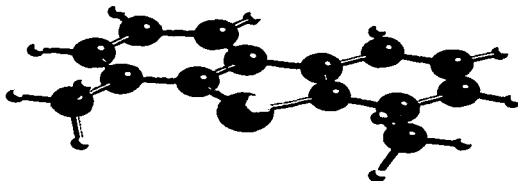


Figura 2.1. Reactividad hacia la desulfuración [6].

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La dificultad para obtener una desulfuración completa radica en los compuestos menos reactivos. Al realizarse estudios con los catalizadores convencionales, se ha encontrado que el dibenzotiofeno (DBT), el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y especialmente el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) (figura 2.2) son las moléculas más refractarias [7].



*Figura 2.2. El efecto estérico de los grupos metilo en el 4,6-DMDBT que dificulta el acceso a los sitios activos del catalizador.*

Este comportamiento puede ser modificado al variar las características del catalizador, ya que estas reacciones son controladas por la estructura atómica y la composición en la superficie del catalizador, así como las interacciones de las moléculas reaccionantes con los sitios superficiales.

Existen diversos mecanismos para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT (la hidrogenación selectiva, la reacción de HDS después de la migración de los grupos metilo y la desulfuración directa) pero para los catalizadores soportados en Si-SBA-16 y  $\text{TiO}_2/\text{Si-SBA-16}$  se lleva a cabo por dos rutas (figura 2.3): la hidrogenación (HYD) y la desulfuración directa (DSD). Se busca favorecer la ruta de la hidrogenación ya que esta puede llegar a ser 100 veces más rápida que la desulfuración directa [8].

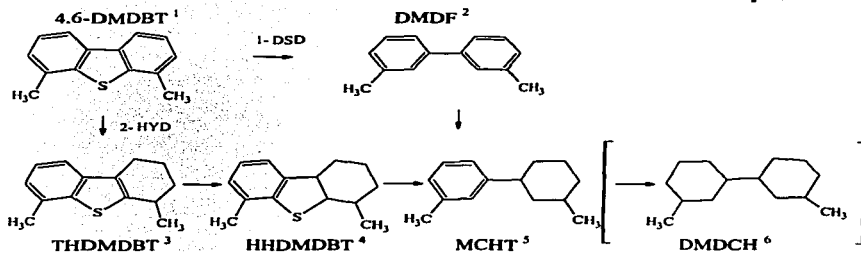


Figura 2.3. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

1- Desulfuración directa      2- Hidrogenación

La ruta de HYD es más favorable para la hidrodesulfuración de la molécula de 4,6-DMDBT, esto se debe por la forma de la molécula (ya que hay una adsorción de la molécula de forma plana). Para que la reacción de HDS se pueda llevar a cabo por la ruta de HYD necesita tener más sitios activos para HYD sobre la superficie de MoS<sub>2</sub>, para lograr lo anterior existen soportes que proporcionan al MoS<sub>2</sub> la morfología adecuada (apilamiento y longitud de los cristales) para llevarse a esta reacción, entre los cuales se encuentra la titania.

Los catalizadores de HDS están formados por tres componentes principales:

- Soporte
- Promotor
- Catalizador

Un catalizador es una sustancia que afecta la rapidez o la dirección de una reacción química sin consumirse de manera apreciable. En el caso de HDS es el sulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>) quien cataliza la reacción; se asume que los sitios activos catalíticamente son cationes de Mo en la superficie de cristales de MoS<sub>2</sub> que tienen por lo

ANÁLISIS CON  
FALLA DE ORIGEN

menos una vacancia de azufre, lo que permite que las moléculas de reactivo se unan al catalizador para posteriormente eliminar el azufre en forma de  $H_2S$ .

El término promotor se utiliza para designar a una sustancia que por sí misma no tiene actividad catalítica pero al ser agregada en pequeñas cantidades, ayuda a que el catalizador tenga una mejor actividad, selectividad y/o estabilidad. La mayoría de los promotores pueden clasificarse como promotores texturales, los cuáles tienen un efecto físico o promotores estructurales, que actúan químicamente.

- **Promotores texturales:** son sustancias cuyo efecto radica en la inhibición de formación de agregados de microcristales del catalizador al estar presentes en forma de partículas muy finas. Al separar los cristales, se evita la pérdida de superficie activa. El promotor debe tener un tamaño de partícula considerablemente menor al catalizador y debe estar bien disperso. Estos promotores no tienen un efecto sobre la energía de activación ni producen cambios en las isotermas de adsorción.
- **Promotores estructurales:** son sustancias que cambian la composición química del catalizador. Este tipo de promotores pueden catalizar la formación de un intermediario o producir cambios en la estructura electrónica del catalizador. También puede favorecer el proceso al inhibir reacciones no deseadas [9].

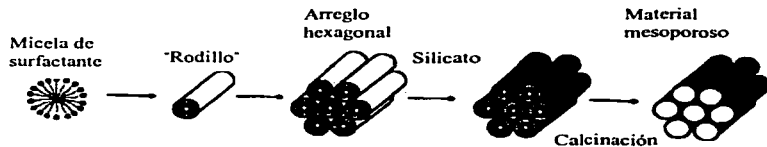
Muchos de los procesos catalíticos requieren que el catalizador tenga un área elevada, de tal forma que se favorezcan las interacciones entre catalizador y reactivos. Por lo anterior, un gran número de procesos se llevan a cabo utilizando catalizadores de metales soportados, en los cuáles el metal se encuentre bien disperso sobre un material que presente un área específica grande. Además de las características superficiales, el soporte debe ser estable en las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción, tener ciertas propiedades mecánicas y una distribución uniforme de los poros. El soporte juega un papel determinante en la naturaleza y número de sitios activos del catalizador y, por lo tanto, en su actividad.

Existen diversos tipos de materiales porosos, los cuáles, según el tamaño de poro se clasifican en:

- Microporosos: con diámetro de poro menor a 20Å
- Mesoporosos: con diámetro de poro de 20 a 500Å
- Macroporosos: con diámetro de poro mayor a 500Å

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Recientemente se han desarrollado nuevas familias de materiales mesoporosos ordenados compuestos por  $\text{SiO}_2$ . Para sintetizar estos materiales se utilizan surfactantes, que al estar en medio acuoso forman micelas, que al agregarse forman estructuras tubulares y éstas a su vez se conforman en arreglos hexagonales o cúbicos, dependiendo de la naturaleza del surfactante y las condiciones de reacción. Al agregarse un precursor de  $\text{SiO}_2$ , y posteriormente calcinar, se logra tener estructuras mesoporosas de sílice, (como lo muestra la figura 2.4) con ciertas características que las hacen atractivas en un gran número de aplicaciones [10].



*Figura 2.4. Esquema general de síntesis de un material mesoporoso con arreglo hexagonal.*

Dentro de estos materiales encontramos a los MCM's, los cuáles pueden presentar arreglo hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) y lamelar (MCM-51), tienen un tamaño de poro de 10 Å a 100 Å y la síntesis se realiza con surfactantes iónicos [11]. Los parámetros como diámetro de poro y espesor de pared pueden variarse dependiendo de las condiciones de síntesis. Al regular el tamaño de poro se puede controlar de forma selectiva



la difusión de las moléculas dentro del MCM, y esta propiedad, junto con las áreas elevadas que presenta, hace que estos materiales sean de interés en el área de catálisis. Un problema que presentan los MCM's es que a medida que se obtienen poros más grandes, las paredes se vuelven más delgadas, trayendo como consecuencia una menor estabilidad ya que la estructura se colapsara con relativa facilidad [12].

Al utilizar surfactantes poliméricos como los copolímeros de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) de tipo  $EO_nPO_mEO_n$  se obtiene una nueva familia de materiales mesoporosos; los SBA-15 (hexagonal) y SBA-16 (cúbico). Estos materiales presentan ventajas sobre los MCM's en cuanto a su estructura y propiedades como soportes catalíticos. Se obtienen materiales de área específica grande y pueden alcanzar tamaños de poro de hasta 300 Å con paredes más gruesas, por lo que se obtienen materiales con mayor estabilidad térmica e hidrotérmica que los MCM. [13,14].

Aunque estos materiales presentan buenas propiedades texturales se ha demostrado que al utilizarse como soportes para catalizadores de molibdeno no se favorece la dispersión de las especies metálicas, por lo que se obtienen catalizadores con baja actividad. Se sabe que la dispersión de las fases activas en estos catalizadores depende de la concentración de hidroxilos presentes en la superficie. Sin embargo, especies con altas concentraciones de estos grupos como la titania o alúmina presentan bajas áreas específicas y tamaño de poro pequeño [4].

Después de analizar la información anterior, en el presente trabajo se ha propuesto la síntesis de un nuevo catalizador que utiliza SBA modificado con distintas cantidades de  $TiO_2$  para mejorar las propiedades de dispersión de las especies metálicas; molibdeno, que será el catalizador y níquel, que será el promotor.

## **3.OBJETIVOS**

**El objetivo general de este trabajo de investigación es:**

**Examinar el efecto de la presencia de titanio en el soporte mesoporoso Si-SBA-16 sobre la dispersión y características de las fases metálicas (Ni y Mo) y evaluar su comportamiento como catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.**

**De forma particular se proponen los siguientes objetivos:**

- Preparar y caracterizar materiales de tipo Si-SBA-16 modificados con distintas cantidades de titanio.
- Estudiar el efecto del método de incorporación de titanio.
- Optimizar la concentración de titanio en los catalizadores.
- Estudiar el efecto del contenido de titanio en el soporte sobre la selectividad y actividad del catalizador.

**Para alcanzar los objetivos, se llevaron a cabo las siguientes actividades:**

- a) Preparación del precursor SBA de sílice.
- b) Incorporación de distintas cantidades de titanio al precursor por dos vías: injertado químico e impregnación incipiente.
- c) Caracterización de los soportes mediante:
  - Microscopía de barrido con análisis químico (SEM-EDX).
  - Fisisorción de  $N_2$ .
  - Difracción de rayos X de polvos (DRX).
  - Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).
  - Espectroscopía FT-RAMAN.
- d) Preparación de los catalizadores NiMo por el método de impregnación incipiente.

**e) Caracterización de los catalizadores mediante:**

- Fisisorción de  $N_2$ .
- Difracción de rayos X de polvos (DRX).
- Reducción a temperatura programada (TPR).
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores en estado sulfurado.

**f) Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.**

# **4.DESARROLLO EXPERIMENTAL**

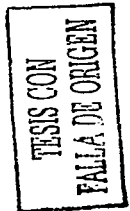
#### 4.1 Preparación de los soportes

Se prepararon una serie de soportes utilizando un sólido mesoporoso llamado SBA-16 de sílice pura (Si-SBA-16) al cual posteriormente le fue incorporado óxido de titanio IV ( $\text{TiO}_2$ ). La preparación se realizó de la siguiente manera.

Se preparó una solución acuosa de HCl (37% en peso, Baker). A esta solución se le adicionó lentamente el copolímero Pluronic F127 (F127, BASF) a una temperatura de 35°C con agitación constante hasta la disolución completa del polímero. A la solución se le agregó lentamente tetractilortosilicato (TEOS, 99.999% de pureza, Aldrich). Se dejó por 48 horas a 100°C, sacándose de mufla para dejarla enfriar a temperatura ambiente hasta la formación de un gel, se filtró, se lavó con agua y se secó dejándolo 24 horas a 100°C. Se calcinó con las siguientes rampas:

Rampa	Velocidad de incremento de la temperatura (°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
1	1	1	100
2	1	0.5	300
3	1	6	500

*Tabla 4.1. Rampas de calcinación para el Si-SBA-16.*



Una vez listo el soporte de Si-SBA-16, se incorporó la titanía por 2 métodos que son: el injertado químico y la impregnación incipiente (Apéndice 1).

En el caso del injertado químico [15], se preparó una solución de alcohol etílico absoluto (99.999% de pureza, Aldrich) con isopropóxido de titanio (IV) (97% de pureza, Aldrich) y se agregó la Si-SBA-16. Se dejó a temperatura ambiente con agitación constante por 1 hora, para después filtrar, lavando con alcohol etílico absoluto y dejando secar para posteriormente calcinar.

Para el caso de la impregnación incipiente [16], se hizo la determinación del volumen de impregnación de la Si-SBA-16, esto se hace tomando el volumen de agua que la Si-SBA-16 puede retener sin que el agua se vea fuera de la Si-SBA-16, en otras palabras, que se vea mojado pero que no existan gotas de agua fuera del material. La cantidad de agua agregada corresponde al volumen de impregnación. Tomando en cuenta el volumen de impregnación se preparó una solución de isopropóxido de titanio (IV) en alcohol etílico absoluto, agregando esta solución a la Si-SBA-16 lentamente, dejando secar para calcar posteriormente.

La calcinación del material una vez agregada la titania (ya sea el método de injertado químico o el método de la impregnación incipiente) se hace con un incremento en la temperatura de 3°C/min, por 5 horas a 550°C.

Se prepararon los soportes con los siguientes % en peso de TiO<sub>2</sub>: para el injertado químico 20%; y para la impregnación incipiente: 10%, 20% y 30% (saturación). En la siguiente tabla se muestran los nombres de los soportes sintetizados, así como su método de preparación.

Precursor	% TiO <sub>2</sub> utilizado	Método de preparación	Nombre del soporte
Si-SBA-16	0		Si-SBA
Si-SBA-16	20	Injertado químico	Ti-SBA Inj (20%)
Si-SBA-16	10	Impregnación incipiente	Ti-SBA Imp (10%)
Si-SBA-16	20	Impregnación incipiente	Ti-SBA Imp (20%)
Si-SBA-16	30	Impregnación incipiente	Ti-SBA Imp (30%)

*Tabla 4.2. Soportes preparados y sus nombres.*

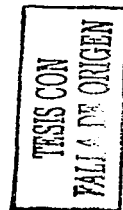
**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

#### 4.2 Preparación de los catalizadores

A los soportes obtenidos anteriormente, les agregaremos  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiO}$  en una proporción de 12% y 3% en peso respectivamente (considerando la masa total del catalizador). Esto se llevó a cabo por el método de impregnación incipiente de manera sucesiva (primero el Mo y posteriormente el Ni). En la tabla 4.3 se muestran los nombres asignados a los catalizadores sintetizados.

Precursor	Nombre del catalizador
Si-SBA	NiMo/Si-SBA
Ti-SBA Inj (20%)	NiMo/Ti-SBA Inj (20%)
Ti-SBA Imp (10%)	NiMo/Ti-SBA Imp (10%)
Ti-SBA Imp (20%)	NiMo/Ti-SBA Imp (20%)
Ti-SBA Imp (30%)	NiMo/Ti-SBA Imp (30%)

*Tabla 4.3. Nombres asignados a los catalizadores.*



Se preparan soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA, 99.0% de pureza, Merck) y de nitrato de níquel hexahidratado (NN, 99.0% de pureza, Aldrich). Primero se realizó la impregnación con HMA (Apéndice 2), se dejó secar por 12 horas a temperatura ambiente y posteriormente se calcinó como se observa en la Tabla 4.4. Después se realizó la impregnación de NN (Apéndice 2), donde las condiciones empleadas tanto de secado como de calcinación fueron las mismas que en el caso de la impregnación de HMA.



Rampa	Velocidad de incremento de la temperatura (°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
1	3	2	100
2	3	2	500

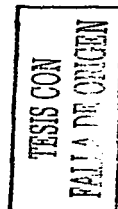
Tabla 4.4. Rampas de calcinación de los catalizadores.

### 4.3 Métodos de caracterización

#### 4.3.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)

Esta variación de la microscopía electrónica permite obtener información sobre la morfología del catalizador y realizar su análisis químico, el cual se puede obtener en forma global como mapa de distribución de diferentes elementos químicos o como un perfil de concentraciones lineal. En esta técnica un rayo electrónico se enfoca en una prueba fina y posteriormente se barre una superficie rectangular pequeña. Como el área interactúa con la muestra, creando varias señales (electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc.) las cuales pueden ser detectadas apropiadamente. Estas señales pueden ser altamente localizadas directamente en el área bajo el haz y se usan 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, la cual es altamente amplificada y usada como un vistazo a la imagen del microscopio tradicional pero con mayor profundidad de campo [17].

Se realizó el análisis de microscopía de barrido en un equipo JEOL 5900 LV con análisis químico (EDX) realizado en un equipo OXFORD ISIS.



### 4.3.2 Fisisorción de nitrógeno

La adsorción sobre un sólido se puede clasificar como adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). En la fisisorción un gas se deposita en el sólido por las fuerzas de Van der Waals, llevándose a cabo este fenómeno a temperaturas bajas ( $-190^{\circ}\text{C}$ ). En cambio en la quimisorción se produce una reacción química en la superficie del sólido, y las moléculas del gas se mantienen unidos con enlaces químicos relativamente fuertes, llevándose a cabo este fenómeno a temperatura elevada ( $500^{\circ}\text{C}$ ) [18].

La fisisorción es no selectiva, por lo cual el  $\text{N}_2$  se puede adsorber en cualquier superficie a una temperatura lo suficientemente baja ( $< -170^{\circ}\text{C}$ ), aunque estas temperaturas pueden conducir a una adsorción multicapa en el sólido, y el valor de la monocapa se puede calcular a partir de los datos obtenidos de la adsorción. Esto es el principio del método Brunauer-Emmett-Teller (BET) [19] que sirve para la determinación del área específica de un sólido.

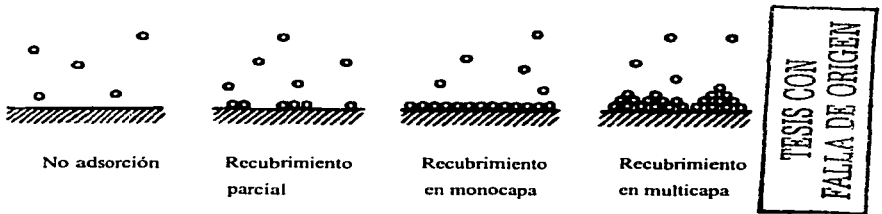


Figura 4.1. Representación esquemática de la adsorción de un gas en un sólido [20].

Brunauer definió 5 tipos distintos de isotermas, siendo las isotermas IV y V típicas de los materiales mesoporosos. El aumento del volumen adsorbido a valores altos de  $P/P_0$  es una característica importante, siendo la forma de la isoterma IV el resultado de la cobertura superficial de las paredes del mesoporo y del llenado de los poros.

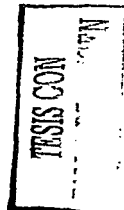
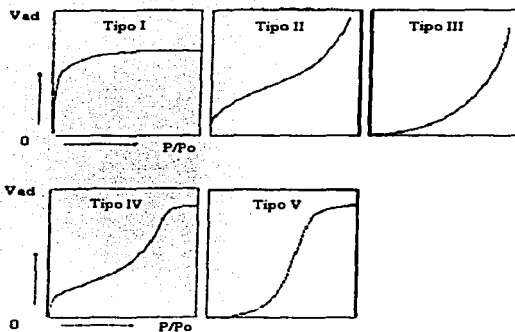


Figura 4.2. Isothermas propuestas por Brunauer [9].

Para la caracterización de los soportes y catalizadores se utilizó un equipo ASAP 2000 Micromeritics, con el cual se determinó el área específica, el volumen total de poro, así como la distribución del diámetro de poro.

Para la medición se realizaron 2 procesos:

- El primero es una desgasificación de la muestra, con lo cual se elimino cualquier rastro de gas que se encontraba adsorbido en el sólido. Para realizarlo se calentó la muestra a  $270^{\circ}\text{C}$  y presión de vacío del orden de  $10^{-4}$  torr en un portamuestras.
- La segunda etapa correspondió a la medición de cantidades adsorbidas y desorbidas de  $\text{N}_2$ . Esto se realizó sumergiendo el portamuestras en un baño de  $\text{N}_2$  liquido ( $T_E = -195^{\circ}\text{C}$ ) para posteriormente bajar la presión muy por debajo de la presión atmosférica ( $P/P_0 = 0.01$ ). Hecho esto el aparato introduce  $\text{N}_2$  gaseoso, tomando los puntos de la isoterma de adsorción cuando la presión se estabiliza dentro del

portamuestras (hasta  $P/P_0 = 0.998$ ). Una vez tomados los puntos pedidos de la isoterma de adsorción, el aparato baja la presión, tomando de esta forma los puntos de la isoterma de desorción.

#### Determinación del área específica

Se utilizó el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) para el análisis de los datos obtenidos del ASAP 2000 Micrometrics. Este método supone que la adsorción es física, pero se lleva a cabo en varias capas, además de que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas del vapor condensado. En la isoterma de Langmuir hay una superficie donde se lleva a cabo una adsorción homogénea y en una sola capa, pero en cambio la isoterma BET habla de que no hay un límite de capas que se pueden adsorber por el sólido.

Brunauer, Emmett y Teller [21,22] desarrollaron un modelo para la adsorción en capas múltiples (Isoterma de BET). Dieron por sentado que la primera etapa de la adsorción es:



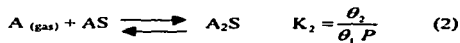
$K_1$  = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

$\theta_1$  = Fracción de sitios de la superficie cubiertos por una sola molécula.

$\theta_v$  = Fracción de sitios vacíos.

$P$  = Presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.

Después aceptaron que las moléculas adicionales se acomodaran una sobre otra para formar diversas capas múltiples. Interpretaron el proceso como una secuencia de reacciones químicas, cada una con una constante de equilibrio apropiada:





$A_nS$  = Sitio en la superficie que contiene "n" moléculas de A, una sobre otra.

$\theta_i$  = Fracción de sitios en los que la pila de moléculas A tiene  $i$  capas.

$K_i$  = Constante de equilibrio de la formación de una capa  $i$  adsorbida ( $i = 1, 2, \dots, n$ ).

La interacción entre la primera molécula de A y el sitio de la superficie es única, dependiendo de la naturaleza particular de la molécula A y de la superficie. Sin embargo, cuando la segunda molécula de A se coloca sobre la primera, la interacción no puede ser muy diferente de la existente entre las dos moléculas de A en el líquido; lo mismo es cierto cuando la tercera molécula se coloca sobre la segunda. Todos estos procesos, excepto el primero, pueden considerarse como esencialmente equivalentes a la licuefacción, por lo que deben tener la misma constante de equilibrio,  $K$ . En consecuencia, el tratamiento BET supone que:

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_n = K \quad (5)$$

$K$  = Constante de equilibrio del sistema  $N_2_{(gas)} \leftrightarrow N_2_{(liquido)}$ . Entonces:

$$K = \frac{1}{P_0} \quad (6)$$

$P_0$  = Presión de saturación del gas adsorbido.

Al utilizar las condiciones de equilibrio, se puede calcular el valor de las  $\theta_i$ , con lo cual se tiene que:

$$\theta_2 = \theta_1 KP \quad (7)$$

$$\theta_3 = \theta_2 KP \quad (8)$$

$$\theta_n = \theta_{n-1} KP \quad (9)$$

Combinando las ecuaciones (2) y (3), se puede ver que  $\theta_3 = \theta_1 (KP)^2$ . Repitiendo la operación hasta la *i*ésima capa se obtiene:

$$\theta_i = \theta_1 (KP)^{i-1} \quad (10)$$

Como la suma de todas las fracciones es igual a la unidad, se tiene:

$$1 = \theta_v + \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i = \theta_v + \sum_{i=1}^{\infty} \theta_1 (KP)^{i-1} \quad (11)$$

$$1 = \theta_v + \theta_1 (1 + (KP) + (KP)^2 + (KP)^3 + \dots) \quad (12)$$

Si suponemos que el proceso prosigue indeterminadamente, se asume que  $n \rightarrow \infty$  (donde *i* es el número de capas),  $\left( (1 + x + x^2 + x^3 + \dots) = \frac{1}{1-x} \right)$ , por lo que la serie anterior se puede escribir de la siguiente manera:

$$1 = \theta_v + \frac{\theta_1}{1-KP} \quad (13)$$

Utilizando la condición de equilibrio para la primera adsorción (ecuación (1)), se puede ver que  $\theta_v = \frac{\theta_1}{K_1 P}$ . Definiendo una nueva constante como  $C = \frac{K_1}{K}$ , entonces se obtiene:

$$1 = \theta_1 \left( \frac{1}{C KP} + \frac{1}{1-KP} \right) \quad (14)$$

$$\theta_1 = \frac{C_s K P (1 - K P)}{1 + (C - 1) K P} \quad (15)$$

Sea  $N$  el número total de moléculas adsorbidas por unidad de masa de adsorbente y  $C_s$  el número total de sitios en la superficie por unidad de masa. Entonces,  $C_s \theta_1$  es el número de sitios que contienen una molécula,  $C_s \theta_2$  es el número de sitios que contienen dos moléculas, y así sucesivamente, obteniéndose que:

$$N = C_s (\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots) = C_s \sum_i i \theta_i \quad (16)$$

De la ecuación (10), tenemos  $(\theta_i = \theta_1 (K P)^{i-1})$ , lo cual da a  $N$  la forma:

$$N = C_s \theta_1 \sum_{i=1}^{\infty} i K P^{i-1} = C_s \theta_1 (1 + 2(K P) + 3(K P)^2 + 4(K P)^3 + \dots) \quad (17)$$

- Esta serie es la 1ª derivada de la serie anterior,

$$1 + 2x + 3x^2 + \dots = \frac{d}{dx} (1 + x + x^2 + x^3 + \dots) = \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{1-x} \right) = \frac{1}{(1-x)^2} \quad (18)$$

Utilizando el resultado de la ecuación anterior en la expresión para  $N$  (ecuación (17)), se obtiene:

$$N = \frac{C_s \theta_1}{(1 - K P)^2} \quad (19)$$

Si la superficie completa estuviera cubierta con una monocapa, entonces se adsorberían  $N_m$  moléculas;  $N_m = C_s$

$$N = \frac{N_m \theta_1}{(1 - K P)^2} \quad (20)$$

Empleando el valor de  $\theta_i$  de la ecuación (15), esta se convierte en:

$$N = \frac{N_m C KP}{(1 - KP)[1 + (C - 1)KP]} \quad (21)$$

La cantidad adsorbida se presenta generalmente como el volumen del gas adsorbido, medido a STP<sup>1</sup>. El volumen es proporcional a  $N$ , de forma que  $N/N_m = V_a/V_m$ , o también

$$V_a = \frac{V_m C KP}{(1 - KP)[1 + (C - 1)KP]} \quad (22)$$

$V_a$  = Volumen del gas adsorbido a condiciones STP.

$V_m$  = Volumen de  $N_2$  que corresponde a la formación de una monocapa completa.

Y con la definición de  $K = \frac{1}{P_0}$  se obtiene finalmente la ecuación de BET:

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[ 1 + (C - 1) \left( \frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (23)$$

Para obtener las constantes  $C$  y  $V_m$ , se multiplican ambos miembros de la ecuación anterior por  $(P_0 - P)/P$ :

$$\frac{V_a (P_0 - P)}{P} = \frac{V_m C}{1 + (C - 1) \left( \frac{P}{P_0} \right)} \quad (24)$$

Sacando el recíproco de ambos miembros y reorganizando se obtiene:

<sup>1</sup> STP = Condiciones estándar de presión y temperatura



$$\frac{P/P_0}{V_n(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_n C} + \frac{(C-1)}{V_n C} P/P_0 \quad (25)$$

Al acomodar los términos de la ecuación (25) como se muestra en la figura 4.3 se pueden obtener las constantes  $C$  y  $V_m$ .

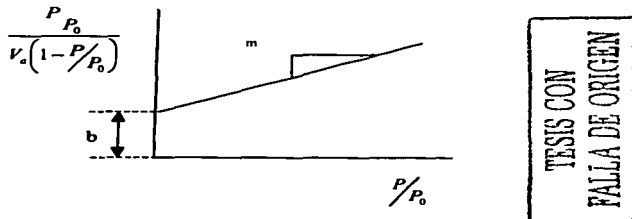


Figura 4.3. Representación gráfica de la isoterma de BET.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

A partir de la forma lineal de la ecuación de BET podemos obtener el volumen de monocapa ( $V_m$ ):

$$b = \frac{1}{V_m C} \quad (26)$$

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \quad (27)$$

El área del material puede calcularse a partir de  $V_m$  si se conoce el área promedio ocupada por una molécula adsorbida, utilizando la ecuación:

$$S = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (28)$$

Donde:

$S$  = Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

$\sigma$  = Área transversal de la molécula de nitrógeno ( $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$ ).

$N_a$  = Número de Avogrado ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol).

$V_m$  = Volumen de una monocapa completa de  $\text{N}_2$  ( $\text{mL/g}$ ).

$V$  = Volumen molar de gas adsorbido a STP ( $22414 \text{ mL/mol}$ ).

Al sustituir los valores conocidos de  $N_a$ ,  $V$ ,  $\sigma$  y sustituyendo de la ecuación se obtiene que:

$$S = \frac{4.35}{b + m} \quad (29)$$

### Volumen total de poros

El volumen de poros de los soportes y catalizadores se estima con base a la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbido sobre el material a una presión cercana a la de saturación, cuando  $P/P_0 = 0.998$ . Esta determinación es importante ya que los procesos catalíticos dependen en gran medida de las propiedades porosas del soportes.

### Distribución del volumen de poros

Esta determinación resulta de gran interés ya que da una idea de la efectividad en la difusión de un catalizador poroso. Se pueden utilizar dos métodos: adsorción física de un gas, el cuál es aplicable en poros con diámetros en el intervalo de 2 nm a 60 nm y penetración de mercurio, aplicable a poros con diámetros mayores a 3.5 nm. [20]

En este caso la determinación se llevó a cabo por el método de adsorción de nitrógeno. Se llevan a cabo medidas de la cantidad de gas adsorbido o desorbido como función de la presión relativa. El principio en el que se basa es que la presión a la cual el vapor se condensa o se evapora es determinada por la curvatura del menisco del líquido condensado en los poros.

La ecuación de Kelvin nos da la variación de la presión de vapor con respecto a la curvatura de la superficie en un tubo capilar con un extremo cerrado.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2r \omega \cos \alpha}{RT \rho r_k} \quad (30)$$

Donde:

$r$  = Tensión superficial del adsorbato.

$\omega$  = Peso molecular del adsorbato.

$\alpha$  = Ángulo de contacto.

$T$  = Temperatura (77.2 K).

$R$  = Constante universal de los gases.

$\rho$  = Densidad del adsorbato.

$r_k$  = Radio de curvatura o radio de Kelvin.

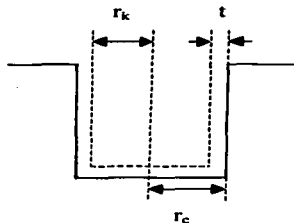


Figura 4.4. Representación gráfica de la ecuación de Kelvin.

Considerando un sólido poroso en contacto con un vapor a una presión relativa  $P/P_0$ , y el nitrógeno mojando la superficie se tiene que  $\cos \alpha = 1$ . Una capa adsorbida de grosor  $t$  estará presente en las paredes de todos los poros que no se encuentren llenos. Se asume que el radio del menisco de estos poros no es  $r_k$ , sino que éste ha disminuido por la capa adsorbida,  $t$ , por lo tanto:

$$r_k = r_c - t \quad (31)$$

$r_c$  = Radio físico del poro cilíndrico.

$t$  = Espesor de la capa adsorbida.

Finalmente, despejando  $r_c - t$  de la ecuación de Kelvin para la adsorción de nitrógeno en materiales porosos obtenemos:

$$r_c - t = - \frac{2 r \omega \cos \alpha}{R T \rho \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)} \quad (32)$$

Al sustituir los valores conocidos para el  $N_2$ , la expresión resultante es la siguiente:

$$r_c - t = \frac{9.53}{\ln \left( \frac{P}{P_0} \right)} \quad (33)$$

Para obtener el valor de  $t$  se utiliza la relación empírica de Wheeler:

$$t = 3.54 \left( \frac{-5}{\ln \left( \frac{P}{P_0} \right)} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (34)$$

La ecuación de Kelvin corregida por el espesor de capas adsorbidas de  $N_2$  ( $t$ ) permite relacionar el volumen de poros (obtenido a partir de la cantidad de  $N_2$  condensado en los poros) y su tamaño ( $D \approx r_c$ ), lo que expresado en forma de  $dV/d\log D$  en función de  $D$  se conoce como la distribución de volumen de poros por tamaño; donde  $D$  es el diámetro de poro.

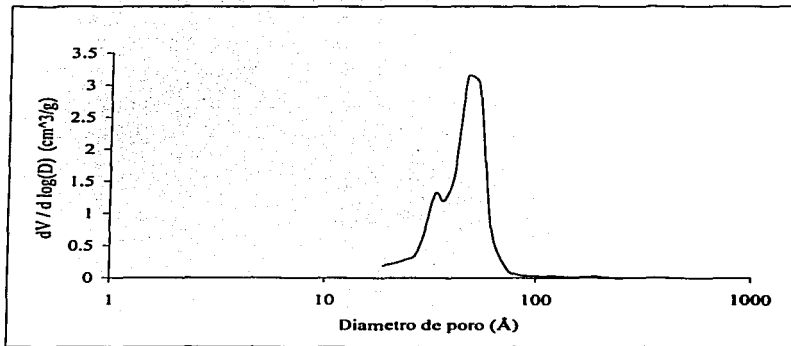


Figura 4.5. Distribución de volumen de poros.

Para obtener el diámetro promedio de los poros, suponiendo que todos los poros son rectos, cilíndricos, de igual longitud y no se conectan entre sí, se utiliza la siguiente ecuación [23]:

$$D_{pp} = \frac{4V}{S} \quad (35)$$

Donde:

$D_{pp}$  = Diámetro de poro promedio.

$V$  = Volumen total de poros en 1 gramo de sólido.

$S$  = Área específica.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 4.3.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La difracción de rayos X es un método experimental de gran utilidad para estudiar la estructura atómica de un sólido cristalino. Si hay un sólido cristalino se puede considerar como un cierto conjunto de planos atómicos paralelos (figura 4.6). Si una radiación incide sobre ellos en forma de onda plana, con un ángulo  $\theta$  respecto del plano atómico en cuestión, y la longitud de onda es del orden de la separación entre los átomos, cada plano se comportará como una superficie parcialmente reflectora.

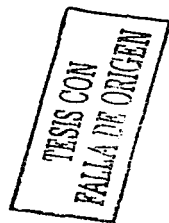
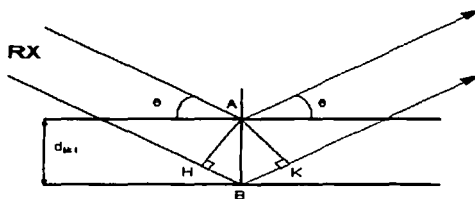


Figura 4.6. Difracción de rayos X por átomos de planos paralelos.

Aunque en cada plano la reflexión es especular ( $\theta_i = \theta_r$ ), sólo en ciertos ángulos habrá interferencia constructiva de todos los haces reflejados en todos los planos de átomos paralelos. Mediante una simple construcción geométrica se ve que habrá interferencia constructiva sólo para aquéllos ángulos  $\theta$  que cumplen la relación:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (36)$$

Esta relación es conocida como Ley de Bragg. Si cada plano fuera un reflector perfecto, entonces sólo el primer plano sería alcanzado por la radiación y cualquier longitud de onda sería reflejada. La Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red de átomos que forman el cristal.

En este método, un haz de rayos X, con una longitud de onda  $\lambda \approx 0.5 \text{ \AA}$  a  $2 \text{ \AA}$ , se hace incidir sobre la muestra. La intensidad de los rayos X difractados es medida como función del ángulo de difracción  $2\theta$  y de la orientación del espécimen. El difractograma obtenido nos da información para identificar las especies cristalinas presentes y para medir sus propiedades estructurales como el tamaño y la orientación de los cristales. La DRX también nos ayuda a caracterizar defectos y determinar perfiles de concentración, grosor de las películas y arreglos atómicos en materiales en multicapas e incluso amorfos. [23].

El análisis se realizó en un equipo SIEMENS D 5000 de 35kV y 30 mA usando una rejilla de divergencia de 1 mm, de convergencia de 1 mm con un monocromador secundario de grafito. El barrido se realizó en un intervalo de  $3^\circ$  a  $80^\circ$  en la escala de  $2\theta$  y la radiación empleada fue de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ )

#### **4.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)**

La interacción de la luz con los soportes y catalizadores ha sido utilizada como una herramienta para su caracterización [24, 25]. Por la naturaleza de estas especies de áreas elevadas, se presentan dificultades en el fenómeno de dispersión de luz en las zonas de infrarrojo cercano (NIR), visible y ultravioleta del espectro. La técnica DRS permite estudiar las propiedades superficiales de los soportes y catalizadores. Las dimensiones de las partículas son comparables con la longitud de onda, por lo cuál, se puede distinguir tres tipos de fenómenos; reflexión, refracción y difracción. La intensidad de la luz dispersada por una capa de material "empacado infinitamente" es comparada con la dispersión que da un material no absorbente que sirve de referencia a una longitud de onda dada. Esta relación se registra en función de la longitud de onda y constituye el espectro DRS. La luz se dispersa por la muestra y la referencia es colectada y detectada por un fotomultiplicador, en el caso de UV. Los espectros experimentales contienen una parte que corresponde a absorción y otra a emisión. Para partículas con alto grado de empaquetamiento, el rayo de luz se somete a una múltiple dispersión en un gran número de partículas, lo cuál crea un problema para dar una solución general cuantitativa.



Para dar solución a este problema, existen dos aproximaciones. La más popular es la teoría de Shuster-Kubelka-Munk (SKM) [23]. Esta teoría está basada en un modelo en el cuál el campo de radiación se aproxima a dos fluxes, I+ que viaja de la superficie de la muestra, e I- que viaja hacia la superficie iluminada. La ecuación SKM se plantea de la siguiente manera:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (37)$$

$$R_{\infty} = \frac{\text{Intensidad de la luz reflejada de la muestra}}{\text{Intensidad de la luz reflejada de la referencia}} \quad (38)$$

Donde:

$R_{\infty}$  se obtiene directamente del espectrómetro.

S = Constante de dispersión.

K = Constante de absorción.

Estos espectros fueron obtenidos en un espectrómetro Cary 5E UV-VIS-NIR usando politetrafluoroetileno como referencia.

#### 4.3.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia FT-Raman se basa en la medida de la dispersión no elástica de la luz (fig 4.4) en función del número de onda como resultado de la excitación de vibraciones en materiales. La fuente de dicha excitación es un gas láser continuo, que permite utilizar la óptica de un microscopio (óptico) para medir la muestra hasta unos cuantos  $\mu\text{m}$ . La espectroscopia Raman es sensible a estructuras moleculares y cristalinas; las aplicaciones incluyen la examinación de partículas de cerámica y rocas, medidas de cristales, especiación de soluciones acuosas, identificación de compuestos en burbujas y la identificación de estructuras en vidrios, fibras, geles y películas delgadas y gruesas [23].

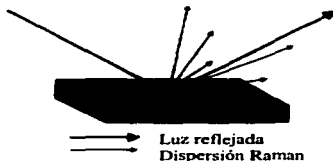
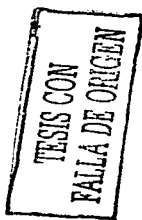


Figura 4.7. Efecto Raman.

La espectroscopia Raman es utilizada frecuentemente en catálisis para estudiar la naturaleza de las moléculas adsorbidas y de su unión con la superficie del catalizador [26].

El instrumento empleado para la realización de esta prueba fue un espectrofotómetro Nicolet Raman 950 FT.

#### 4.3.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

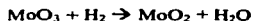
La técnica de TPR es de gran utilidad para la caracterización de los catalizadores [27]. Cuando se lleva a cabo un experimento a temperatura programada, la muestra es expuesta a una serie de ambientes gaseosos y la temperatura es incrementada linealmente con respecto al tiempo. La respuesta del sistema al cambio de temperatura es monitoreada al medir distintos parámetros. Este grupo de técnicas dan información acerca de la naturaleza de compuestos sólidos (análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido), la cinética de la reducción de óxidos metálicos (TPR), y la naturaleza y número de sitios ácidos (desorción de piridina o amoníaco a temperatura programada), entre otros.

En la técnica de TPR se realiza la reducción de un sólido por medio de  $H_2$ , al mismo tiempo que la temperatura varía de forma predeterminedada a la vez que se monitorea la cantidad de gas consumido. A la temperatura de reducción del sólido se registra un

marcado consumo de  $H_2$  y se representa por medio de una señal, y la temperatura del pico dependerá de la naturaleza del sólido analizado.

En el caso de los catalizadores, hay dos óxidos metálicos presentes, el NiO y MoO<sub>3</sub>. Las señales registradas darán información acerca del estado de coordinación, así como de la fuerza de interacción que presentan las fases dispersas con los soportes, ya que el único factor que interviene es la capacidad de reducción de los óxidos metálicos.

Las reacciones que se llevan a cabo son:



La reducción de Mo<sup>6+</sup> tiene lugar en dos etapas de Mo<sup>6+</sup> a Mo<sup>4+</sup> y de Mo<sup>4+</sup> a Mo<sup>0</sup>, y la reducción de Ni<sup>2+</sup> ocurre en una sola etapa [28].

El equipo utilizado para realizar este análisis fue un ISRI RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica. Antes de llevar a cabo la reducción, se trató la muestra llevándola de temperatura ambiente hasta 500°C en un flujo de aire y se mantuvo por dos horas para eliminar las impurezas que pudieran estar adsorbidas en el material. Posteriormente se enfrió con una corriente de argón hasta temperatura ambiente. El TPR se hizo pasar una corriente de H<sub>2</sub> en Ar (70/30 v/v), elevándose la temperatura de temperatura ambiente a 1000°C con una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min y se mantuvo a esa temperatura (1000°C) por una hora para posteriormente obtener el consumo de hidrógeno mediante la integración correspondiente de las señales.

### **4.3.7 Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)**

En esta técnica se tiene una muestra sólida (con un espesor menor a 200 nm) y se bombardeada en el vacío con un haz de electrones con la suficiente energía para propagarse a través de la muestra. Una serie de lentes electromagnéticos amplían la señal transmitida. Los electrones difractados son observados en forma de un patrón de difracción por debajo de la muestra. Esta información se utiliza para determinar la estructura atómica del material en la muestra. Los electrones transmitidos forman imágenes de pequeñas regiones de la muestra, debido a las interacciones de los átomos que la constituyen con los electrones. Esta técnica dio información acerca de la morfología, el tamaño y la dispersión de los cristales de  $\text{MoS}_2$  en la superficie de los catalizadores.

Para llevar a cabo este análisis fue necesario sulfurar los catalizadores, molerlos y dispersarlos en heptano (99.0% de pureza, Aldrich). Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón para posteriormente ser secada y analizada con el microscopio. El instrumento utilizado fue un microscopio electrónico TEM 2010 JEOL con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

## **4.4 Evaluación de la actividad catalítica**

### **4.4.1 Metodología experimental**

La actividad catalítica se determinó en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de una solución de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, 97% de pureza, Aldrich) en hexadecano (99.0% de pureza, Aldrich) La solución fue preparada con 1 g de 4,6-DMDBT en 140 ml de hexadecano (0.1% en peso de S), lo que se llevó a cabo en un vaso de precipitados a temperatura ambiente y con agitación constante. El 4,6-DMDBT se puede considerar como una molécula modelo de los compuestos de azufre refractarios que se encuentran en la mayoría de los cortes de petróleo. El procedimiento experimental comprende dos etapas; la activación de los catalizadores (sulfuración) y la reacción de HDS, mismas que se describen a continuación.

#### 4.4.2 Sulfuración del catalizador

Para la activación o sulfuración del catalizador se siguieron una serie de pasos descritos a continuación:

Se pesaron 0.15g del catalizador, puesto previamente a 100°C por 24 horas para eliminar la humedad, después se colocó en un reactor tubular de vidrio en forma de "U" que tiene un plato poroso donde se deposita el catalizador, el calentamiento se realizó en un horno cilíndrico de cerámica conectado a un control de temperatura lineal marca ICP el cual tiene un termopar en el reactor para registrar la temperatura. Finalmente una trampa de sosa detuvo el desprendimiento de los gases despedidos durante la reacción.

Hecho lo anterior se revisó de que no hubiera fugas, se aseguró el termopar con una cinta de fibra de vidrio y se alzó el horno de cerámica. Se pasó una corriente de N<sub>2</sub> (20 ml/min) aumentando la temperatura desde temperatura ambiente hasta llegar a los 150°C. A partir de los 150°C se alimentó una corriente de H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub> (10 ml/min, 15% en volumen de H<sub>2</sub>S) donde se incrementó la temperatura a 400°C, una vez llegado a 400°C se dejó reaccionar por 4 horas. Pasadas las 4 horas, se bajó la temperatura manteniendo encendido el flujo de H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>, hasta llegar a una temperatura de 150°C, en la cual se cambió el flujo de H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub> por uno de N<sub>2</sub> (20 ml/min) hasta llegar a temperatura ambiente. Se aisló el contenido del reactor de la atmósfera para evitar que el catalizador se oxide. La activación de los catalizadores consiste en la transformación de los óxidos de Ni y Mo a sulfuros de acuerdo a las siguientes reacciones:



#### 4.4.3 Condiciones de la reacción de HDS

La reacción de HDS de 4,6-DMDBT se llevo a cabo en un reactor tipo Batch de alta presión marca Parr, modelo 4561, serie 8531 a 1000 psi y 300°C por 8 horas con agitación constante.

Se colocaron en el reactor 40 ml de la solución de 4,6-DMDBT en hexadecano y se agregó el catalizador sulfurado cuidando que el catalizador no entrara en contacto con la atmósfera, se tapó el vaso del reactor con un vidrio de reloj y se desaloja el aire por medio de una corriente de Ar (30 ml/min) por 30 s, para después cerrar el reactor. Una vez cerrando el reactor se presuriza con H<sub>2</sub> a 300 psi para eliminar los restos del Ar y aire, dejando escapar el gas. Se presurizo nuevamente el reactor a 700 psi con H<sub>2</sub> y se instaló en la base del reactor donde se encuentra la mantilla de calentamiento, el motor del agitador y el termopar. Se calentó a 300°C manteniendo agitación constante, la presión aumentó a 1000 psi. Al llegar a los 300°C se tomo la 1<sup>era</sup> muestra, y se dejo reaccionar una hora más para tomar la siguiente muestra, siguiendo esta metodología 7 horas más.

Las muestras tomadas durante la reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud, operando a las siguientes condiciones:

- Temperatura inicial del horno = 90°C.
- Temperatura final del horno = 200°C.
- Velocidad de calentamiento del horno = 20°C/min.
- Temperatura del inyector = 180°C.
- Temperatura del detector = 225°C.
- Flujo de aire = 400 ml/min.
- Flujo de N<sub>2</sub> = 14 ml/min.
- Flujo de H<sub>2</sub> = 40 ml/min.

- Flujo de He = 1.0 ml/min.
- Presión de la columna = 150 kPa.

Los resultados obtenidos en el cromatógrafo fueron utilizados para calcular la conversión del 4,6-DMDBT así como las cantidades de los productos formados (Apéndice 3). De esta manera se pudo evaluar la actividad de cada uno de los catalizadores y realizar la comparación.

## **5.RESULTADOS**



### 5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Con este método se determinó el por ciento en peso de titanio en los soportes para comprobar que cantidad de la titanio se incorporó en la malla molecular. Para ello se tomaron 10 regiones distintas de la superficie del soporte y se analizó la composición química de toda la región seleccionada, esto se realizó para poder saber la composición de cada muestra en por ciento en peso de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ . Los resultados de cada muestra fueron promediadas, siendo estos:

Soporte	% en peso de $\text{TiO}_2$		% de error
	Teórico	Experimental	
Ti-SBA Inj (20%)	20	13.10	34.50
Ti-SBA Imp (10%)	10	11.02	10.20
Ti-SBA Imp (20%)	20	23.73	18.65
Ti-SBA Imp (30%)	30	28.70	4.33

*Tabla 5.1. Composición química de los soportes.*

En el caso del injertado químico (20% en peso de  $\text{TiO}_2$ ), la cantidad de titanio que se logró incorporar fue del 13.10%, ya que toda la titanio que no se incorporó en la red se eliminó mediante un lavado con alcohol etílico absoluto.

En cuanto a los soportes realizados por el método de impregnación incipiente (10%, 20% y 30% en peso de  $\text{TiO}_2$ ), toda la titanio que se agregó permaneció en la malla molecular.

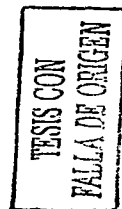


## 5.2 Fisisorción de nitrógeno

### 5.2.1 Soportes

Las propiedades texturales observadas por los soportes fueron determinados por fisisorción de  $N_2$  y son las que se muestran en la Tabla 5.2.

Soporte	$S_g^1$ ( $m^2/g$ )	$V^2$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ prom. <sup>3</sup> (Å)
Si-SBA	787	0.951	48
Ti-SBA Inj (20%)	674	0.793	47
Ti-SBA Imp (10%)	698	0.796	46
Ti-SBA Imp (20%)	656	0.701	43
Ti-SBA Imp (30%)	609	0.668	44



*Tabla 5.2. Datos texturales de los soportes.*

En la tabla anterior podemos ver que al ir agregando mayor cantidad de titania en el soporte, la Si-SBA empieza a disminuir su área específica, su volumen de poro y su diámetro promedio de poro. En el caso de Ti-SBA Inj (20%), la cantidad de titania injertada es muy pequeña, por lo cual este tiene un volumen de poro y un diámetro de poro promedio muy similar al soporte Ti-SBA Imp (10%).

<sup>1</sup>  $S_g$  = Área específica ( $m^2/g$ )

<sup>2</sup>  $V$  = Volumen de poros ( $cm^3/g$ )

<sup>3</sup>  $D_p$  = Diámetro promedio de poro (Å)

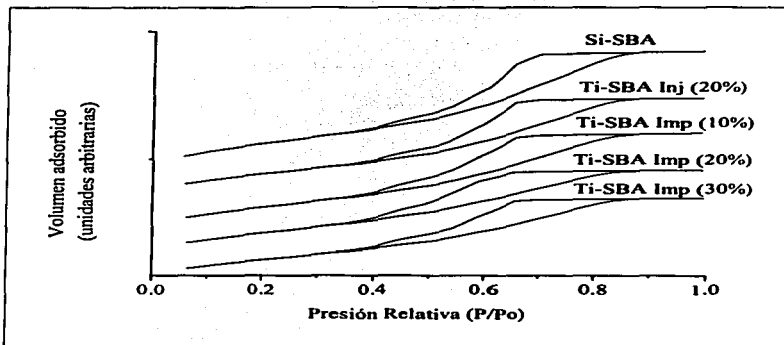


Figura 5.1. Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  en los soportes.

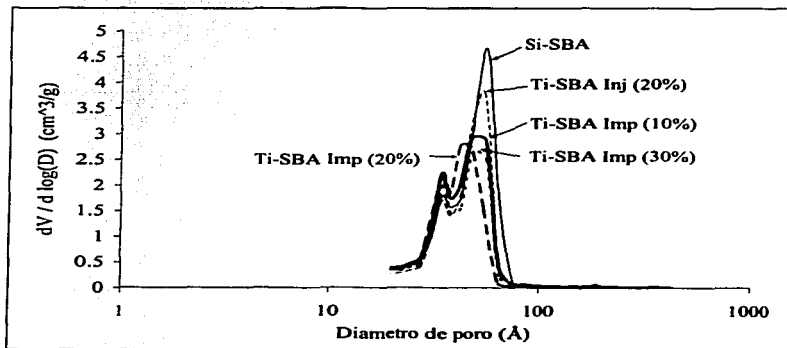


Figura 5.2. Distribución de poros en los soportes.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la figura 5.1 podemos apreciar las isotermas de adsorción y desorción de los distintos soportes sintetizados. Estas isotermas pertenecen al tipo IV y son características de materiales mesoporosos con arreglo cúbico de poros esféricos interconectados [31].

La figura 5.2 muestra la distribución de tamaño de poros dentro de los soportes. En todos los soportes se observan dos máximos, lo que indica que existen poros de dos tamaños preferentemente.

### 5.2.2 Catalizadores

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron determinadas por fisisorción de  $N_2$  y son las que se muestran en la tabla 5.3.

Catalizador	Sg ( $m^2/g$ )	V ( $cm^3/g$ )	Dp prom. (Å)
NiMo/Si-SBA	555	0.681	49
NiMo/Ti-SBA Inj (20%)	454	0.579	51
NiMo/Ti-SBA Imp (10%)	519	0.626	48
NiMo/Ti-SBA Imp (20%)	512	0.565	44
NiMo/Ti-SBA Imp (30%)	398	0.438	44



*Tabla 5.3. Propiedades texturales de los catalizadores.*

En la tabla 5.3 observamos que la el catalizador con menor área específica y volumen de poro es el catalizador NiMo/Ti-SBA Imp (30%), y el de mayor área específica y volumen de poro es el catalizador NiMo/Si-SBA. Esto sigue la misma tendencia observada en los soportes.

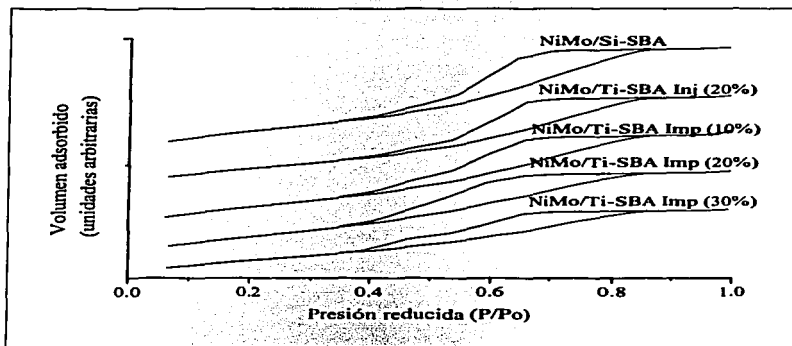


Figura 5.3. Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  en los catalizadores.

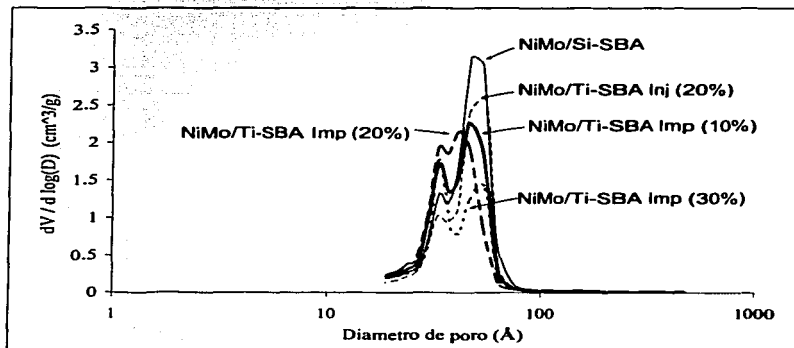


Figura 5.4. Distribución de poros en los catalizadores.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En las Fig. 5.3 y 5.4 se presentan isotermas de adsorción/desorción de  $N_2$  y las curvas de distribución de volumen de poros por tamaño para los catalizadores de NiMo. Se observa que la forma de las isotermas no cambió después de depositar los metales (Ni y Mo). Con respecto a las curvas de distribución de volumen de poros de catalizadores, se observa que la incorporación de Ni y Mo produjo una disminución de la intensidad de los picos así como un desplazamiento de la posición del pico hacia tamaños de poro menores, ya que se llenan los poros con los óxidos de Ni y Mo.

### 5.3.3 Comparación textural entre los soportes y catalizadores

Como se puede observar en la tabla 5.2 y la tabla 5.3, los valores obtenidos del área específica para los soportes son mayores que para los catalizadores. Esto se debe a la incorporación de  $MoO_3$  y NiO en la malla molecular. La baja de área específica fue significativa como se muestra en la figura 5.5.

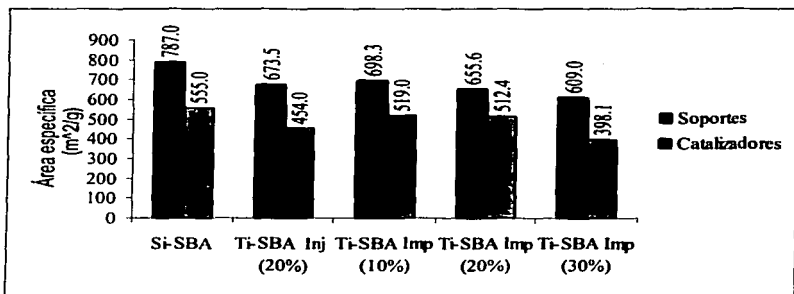
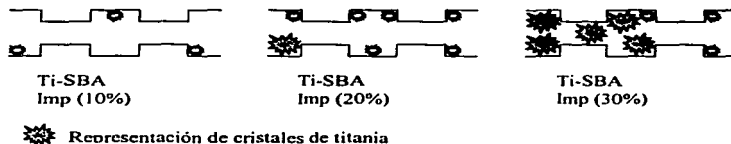


Figura 5.5. Comparación de área específica ( $m^2/g$ ) entre los soportes y los catalizadores.

Se puede ver que donde se redujo más el área específica fue entre el soporte y el catalizador Si-SBA, en cambio hay una menor reducción de área específica en el caso de

Ti-SBA Imp (20%), aunque el valor absoluto de área específica es mayor en Si-SBA que en Ti-SBA Imp (20%).

Cabe mencionar que en el caso de los catalizadores donde la titania se depositó por impregnación incipiente, el que tiene 20% de peso en  $\text{TiO}_2$  presenta un mínimo en la reducción del área específica y del volumen de poro; en cambio en el caso de 30% en peso de  $\text{TiO}_2$ , la reducción del área específica y del volumen de poro tiene su valor mayor, esto se debe probablemente a que la titania se aglomera en el caso de saturación, impidiendo que  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiO}$  se distribuyan de manera eficiente. En el caso del soporte al que no se le incorporó titania, se puede esperar que el  $\text{MoO}_3$  y el  $\text{NiO}$  no se encuentran bien dispersos por lo que es posible que estas especies formen unos aglomerados. Esto se puede ilustrar más claramente en la figura 5.6.



*Figura 5.6. Representación esquemática del llenado de poros (impregnación incipiente).*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Al observar en la tabla 5.2 y la tabla 5.3, los valores obtenidos para el volumen de poro, se puede ver que para los soportes son mayores que para los catalizadores. Esto se ilustra mejor en la figura 5.7.

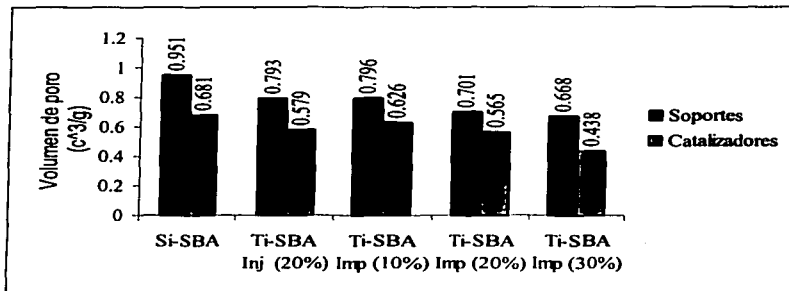


Figura 5.7. Comparación del volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) entre los soportes y los catalizadores.

El cambio del volumen de poro sigue la tendencia vista anteriormente, donde el cambio en el área específica presenta un máximo es cuando se incorpora la titania por impregnación incipiente al 30% en peso de  $\text{TiO}_2$ , y un mínimo en el caso de la impregnación incipiente al 20% en peso de  $\text{TiO}_2$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



### 5.3 Difracción de Rayos X de polvos (DRX)

#### 5.3.1 Soportes

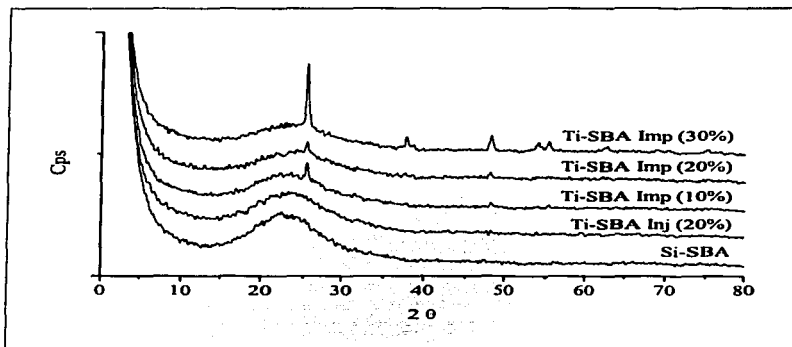


Figura 5.8. Difracción de rayos X de polvos para los soportes.

Se pudo observar en los soportes las señales de la fase cristalina de titanía anatasa. Se presentó esta fase en la serie de soportes hechos por el método de impregnación incipiente con 10%, 20% y 30% en peso de TiO<sub>2</sub>. La intensidad mayor de los picos correspondientes a anatasa se observó en la muestra con 30% en peso de TiO<sub>2</sub>. En el patrón de difracción de Ti-SBA Inj (20%) no se observó la presencia de la fase cristalina de titanía, lo que indicó una mejor dispersión.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 5.3.2 Catalizadores

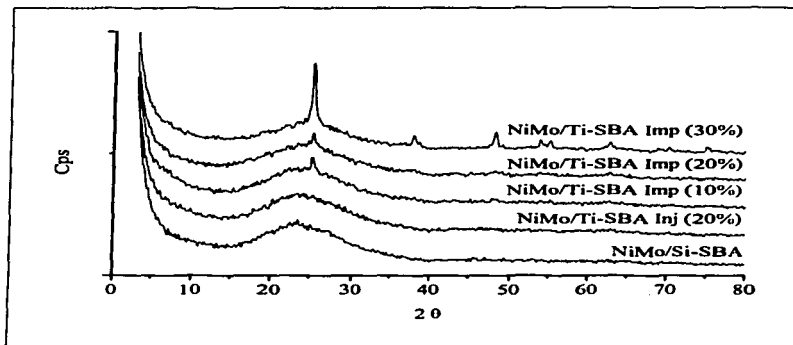


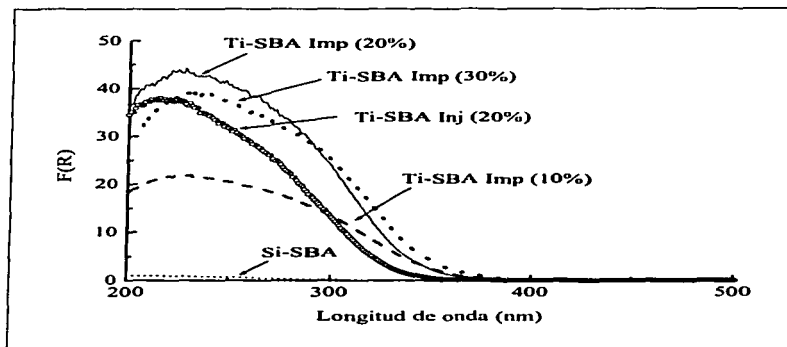
Figura 5.9. Difracción de rayos X de polvos para los catalizadores.

Se pudo observar en los catalizadores las señales de la fase cristalina de titanio anatasa, pero no se observaron señales de las fases cristalinas de los óxidos de Mo y Ni.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 5.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV- Vis (DRS)

La siguiente figura muestra los espectros de los soportes modificados con Ti.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.10. Espectros de reflectancia difusa UV-VIS de los catalizadores.

Este método espectroscópico sirve para la caracterización de las distintas especies de  $TiO_2$  que se encuentran presentes en el soporte. A medida que la carga de titanio aumenta en el precursor, aumenta el número de especies de  $TiO_2$  que se registran en el espectro como señales a mayores longitudes de onda. A la longitud de onda 220 nm se encuentra la  $TiO_2$  de forma aislada en coordinación tetraédrica. Cuando la longitud de onda crece, la  $TiO_2$  empieza a formar oligómeros y polímeros hasta formar especies cristalinas, donde la coordinación de titanio es octaédrica.

En los distintos soportes analizados se observó un máximo por los 220 nm correspondiente al  $Ti^{4+}$  en coordinación tetraédrica. Al tomar la pendiente de las curvas de los distintos soportes [24], observamos que estos llegan a una longitud de onda mayor a 350 nm con lo que podemos comprobar que hay  $TiO_2$  en coordinación octaédrica. El que

presento una menor longitud de onda fue el Ti-SBA Inj (20%) a los 380 nm, el que presento la longitud de onda mayor fue el Ti-SBA Imp (10%) a los 460 nm.

Existe otro método dentro del análisis DRS que sirve para la determinación de especies de titanía que se encuentran presentes, pero solo permite conocer la especie de menor energía, es decir, la especie que se encuentra a longitudes de onda mayores haciendo que no se pueda ver si existen otras especies de titanía. Este método es el cálculo de la energía de borde [8].

Al calcular la energía de borde (Apéndice 4), se obtienen los siguientes resultados:

Soporte	Energía de borde (eV)
Ti-SBA Inj (20%)	3.74
Ti-SBA Imp (10%)	3.58
Ti-SBA Imp (20%)	3.49
Ti-SBA Imp (30%)	3.45

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

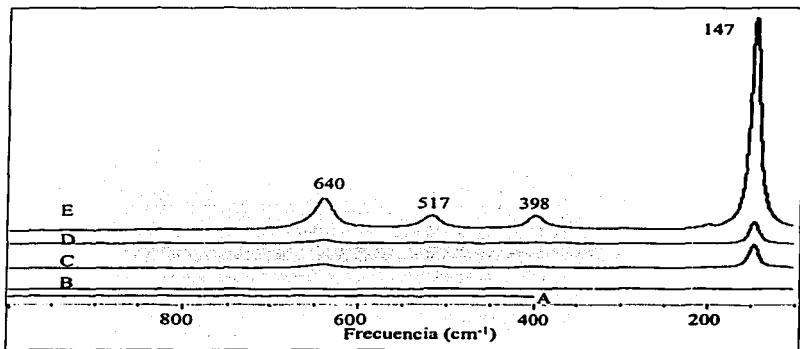
*Tabla 5.4. Energías de borde para los soportes.*

Sin embargo, la posición del borde de absorción de las muestras con Ti indica que prácticamente en todas las muestras también está presente Ti en coordinación octaédrica. De acuerdo a la información bibliográfica, a las especies de Ti aisladas en coordinación tetraédrica corresponde la energía de borde de absorción de 4.7 eV, y a la titanía anatasa donde los átomos de Ti tienen la coordinación octaédrica formando largas cadenas poliméricas ( $-Ti-O-Ti-O-$ ), corresponde la energía de borde de 3.3 eV. Las energías de borde presentadas en la Tabla 5.4 tienen valores intermedios, mostrando la tendencia de disminuir a medida que se incrementa la carga de Ti en la muestra. Lo anterior indica que en las muestras se tiene una mezcla de las especies de Ti aisladas en coordinación tetraédrica y aglomeradas con diferente grado de aglomeración en coordinación octaédrica. La muestra preparada por injertado químico presenta una mayor proporción de especies de Ti tetraédrica aisladas y las muestras de Ti-SBA Imp (10%, 20% y 30%) presentan una

fracción significativas de las especies de Ti octaédrico poliméricas cuyo tamaño crece con la carga de TiO<sub>2</sub> acercándose a óxido de titanio cristalino (anatasa).

### 5.5 Espectroscopía Raman

Los espectros FT-Raman de los soportes, se presentan en la siguiente gráfica:



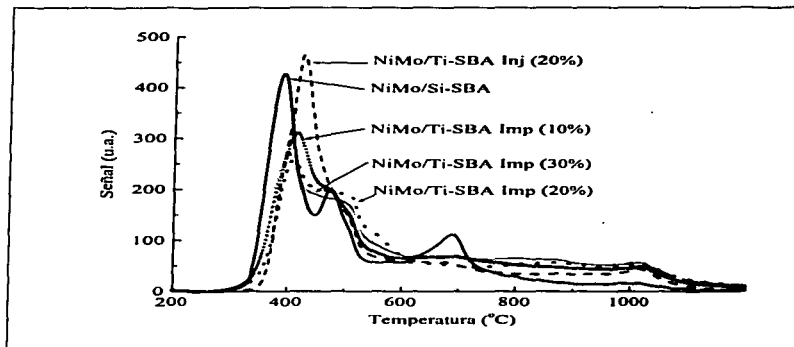
TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 5.11. Espectros Raman para los distintos soportes. (a) Si-SBA, (b) Ti-SBA Inj (20%), (c) Ti-SBA Imp (10%), (d) Ti-SBA Imp (20%) y (e) Ti-SBA Imp (30%).

Para el sistema cristalino tetragonal del TiO<sub>2</sub>, en los espectros Raman se observan las siguientes bandas características: 147, 398, 515 y 640 cm<sup>-1</sup>. Al correr el espectro se observó que para Si-SBA (a) y para Ti-SBA Inj (20%) (b) no se aprecian picos que confirmen la presencia de TiO<sub>2</sub> cristalino. En Ti-SBA Imp (10%) y Ti-SBA Imp (20%) (c y d respectivamente) aparecen las señales en 147 cm<sup>-1</sup> que indican que se empiezan a formar pequeños aglomerados de TiO<sub>2</sub> cristalino. En Ti-SBA Imp (30%) (e), ya se observan las señales en 147, 398, 517 y 640 cm<sup>-1</sup> de manera intensa, que indican que la titania no se encuentra bien dispersa en el soporte.

### 5.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) es un técnica muy útil para la caracterización de las especies de Ni y Mo presentes los catalizadores. En la figura 5.12 se muestra el termograma obtenido para los catalizadores a los cuales se les agrego titanio ya sea por el método de impregnación incipiente o por injertado químico. Para los fines de comparación también se presenta el termograma del catalizador soportado en material de sílice pura.



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 5.12. Termogramas de TPR de los distintos soportes.

Como se ha mencionado anteriormente (capítulo 4.4.2), la activación de los catalizadores de HDS comprende su sulfuración con una reducción parcial de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  ( $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Por lo tanto, la habilidad de catalizadores a reducirse es una característica muy importante relacionada con su habilidad de transformarse de la fase oxidada a la fase sulfurada. A la fecha se sabe que en los catalizadores de Mo en estado oxidado pueden estar presentes diferentes especies de Mo las

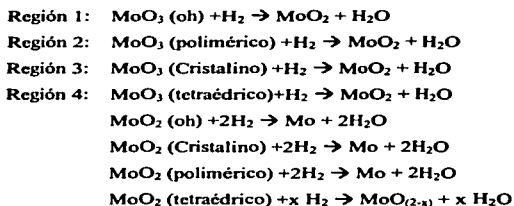
cuales se reducen a diferentes condiciones. En la siguiente tabla se muestran los principales tipos de Mo que hay así como la temperatura a la cual se lleva a cabo su reducción [27, 29]:

Región	Tipo de Molibdeno	Temperatura de Reducción ( $T_{max}$ ) Cat. de Mo no promovidos	Temperatura de Reducción ( $T_{max}$ ) Cat. NiMo
1	Reducción del molibdeno en bicapas. Coordinación Octaédrica (Mo (oh) disperso)	440 °C	200 - 469 °C
2	Reducción de especies Poliméricas. Coordinación Octaédrica (Mo (oh) polimérico)	510 °C	
3	Reducción MoO <sub>3</sub> Cristalino (MoO <sub>3</sub> Cristalino)	580-590 °C	469 – 830 °C
4	Reducción de varias especies: segunda etapa de reducción de Mo octaédrico, polimérico y cristalino, así como la primera etapa de reducción del molibdeno tetraédrico	600-800 °C	830 – 1050 °C

*Tabla 5.5. Reducción del molibdeno [28].*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Las reacciones de reducción que presenta el  $\text{MoO}_3$  para las distintas regiones son las siguientes:



En base a lo anterior podemos analizar cada uno de los catalizadores por separado, observando los picos que presentan.

- **NiMo/Si-SBA.-** presenta un pico a 392°C, en este lugar es donde se reduce el  $\text{MoO}_3$  octaédrico; el siguiente pico a 480°C que puede deberse a la reducción de  $\text{Mo}$  octaédrico con un mayor grado de polimerización y el pico a 700°C que corresponde a la 2ª etapa de reducción de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$ .
- **NiMo/Ti-SBA Inj (20%).-** presenta un pico a 426°C para reducir el  $\text{MoO}_3$  octaédrico, y otro pico a 680°C que corresponde a la 2ª etapa de reducción de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$ .
- **NiMo/Ti-SBA Imp (10%).-** tiene 3 picos muy marcados, el primero a 420°C reduciendo así el  $\text{MoO}_3$  octaédrico y los siguientes dos a 472°C y 692°C que corresponden a la reducción de  $\text{MoO}_3$  octaédrico más aglomerado (probablemente  $\text{MoO}_3$  cristalino) y a la 2ª etapa de reducción de  $\text{Mo}^{4+}$ , respectivamente.
- **NiMo/Ti-SBA Imp (20%).-** este presenta los dos primeros picos en la región del  $\text{MoO}_3$  octaédrico que son a 410°C y a 460°C, el siguiente a 503°C que reducen al  $\text{MoO}_3$  octaédrico más aglomerado (probablemente  $\text{MoO}_3$  cristalino) y por último a



683°C que corresponde a la 2ª etapa de reducción del Mo, cuando este pasa de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$ .

- NiMo/Ti-SBA Imp (30%).- el primer pico es a los 402°C el cual reduce al  $\text{MoO}_3$  octaédrico y los siguientes tres a 485°C, 674°C y 817°C. El primero (485°C) corresponden a la reducción de  $\text{MoO}_3$  octaédrico más aglomerado (probablemente  $\text{MoO}_3$  cristalino), el segundo (674°C) corresponden a la segunda etapa de reducción del Mo (probablemente  $\text{MoO}_3$  cristalino) y el tercero (817°C) puede ser la reducción de varias especies de molibdeno como la 2ª etapa de reducción de Mo octaédrico, polimérico y cristalino, así como a la primera etapa de reducción del molibdeno tetraédrico.

Hay un aumento de la temperatura de reducción de 392°C en el caso de NiMo/Si-SBA hasta llegar a 426°C en el caso de NiMo/Ti-SBA Inj (20%), lo cual indica que hay un aumento de la fuerza de interacción de los óxidos metálicos (Ni y Mo) con el soporte.

Al hacer este estudio (TPR), las muestras se corren desde temperatura ambiente hasta los 1000°C. Por eso se pudo observar en todos los catalizadores un pico después de llegar a la temperatura de 1000°C. Este pico normalmente se observa en los Termogramas de catalizadores soportados en zeolitas y mallas moleculares mesoporosas y corresponde a la destrucción térmica del material del soporte.

**5.7 Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)**

En las micrografías los cristales de MoS<sub>2</sub> aparecen como unas pequeñas líneas de distintos tamaños y apilamientos. La morfología de estos cristales tiene efecto en la proporción de sitios activos para la HDS de 4,6-DMDBT mediante las rutas de desulfuración directa e hidrogenación.

Se tomaron de 9 a 12 micrografías por catalizador, poniéndose éstas en una pantalla de iluminación para analizarlos con una lupa, en cada una de las micrografías se trata de encontrar 20 líneas o conjunto de líneas, determinándose el número de capas paralelas y su longitud. Los resultados de las mediciones se promedian según el número de capas y longitud. El número de capas de MoS<sub>2</sub> encontrado fue hasta de 9 para el caso de NiMo/Ti-SBA Imp (10%), y la longitud máxima fue de 160 Å (para el mismo catalizador).

La adición de TiO<sub>2</sub> al soporte de sílice resulta en una mejor dispersión (menor número de capas y longitud de cristales) de MoS<sub>2</sub>.

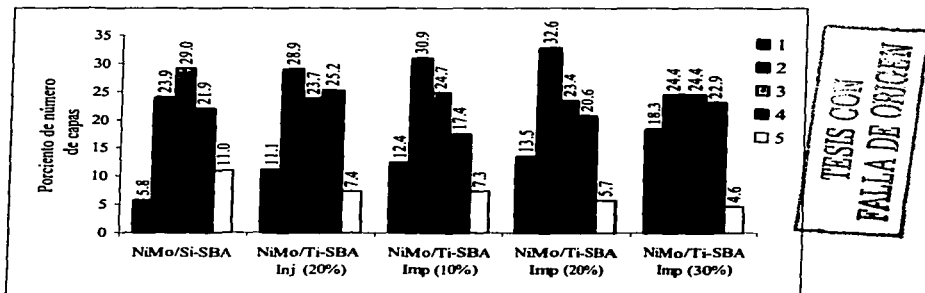
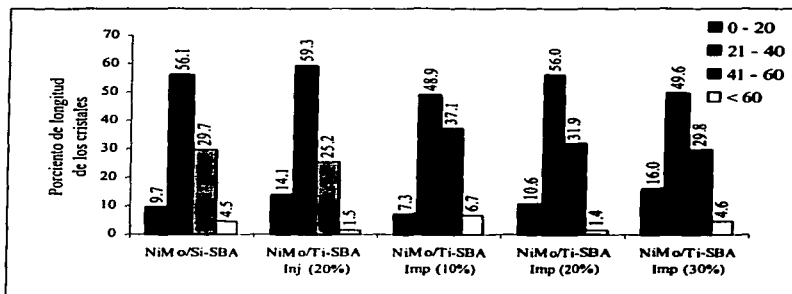


Figura 5.13. Porcentaje de número de capas.

En todos los casos de los soportes modificados con titanio, se favoreció la formación de una y dos capas de MoS<sub>2</sub>, disminuyéndose la tendencia de formar aglomerados de mayor número de capas.

Al aumentar la carga de titanio en los soportes preparados por el método de impregnación incipiente, se observa que aumentan las especies de 1 y 4 capas, de manera lineal.

En la figura 5.13 se ve que el apilamiento de los cristales tiene su máximo entre dos, tres y cuatro capas.



*Figura 5.14. Por ciento de longitud de los cristales.*

En la figura anterior se puede observar claramente que la longitud de los MoS<sub>2</sub> se encuentran preferentemente en un intervalo de 21 Å a 40 Å.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**5.8 Reacción de Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT**

La conversión se expresa como la fracción de un reactivo limitante que es consumido para generar todos los productos de la reacción. En este caso se definió la conversión (x) de la siguiente manera[32]:

$$x = \frac{\text{moles de 4,6 - DMDBT consumidos}}{\text{moles de 4,6 - DMDBT iniciales}}$$

Las conversiones obtenidas (Apéndice 3) en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT se presentan a continuación:

Catalizador	Horas	Porcentaje de conversión de 4,6-DMDBT							
		1	2	3	4	5	6	7	8
NiMo/Si-SBA		11	15	22	27	36	41	45	50
NiMo/Ti-SBA Inj (20%)		10	17	27	39	45	52	58	65
NiMo/Ti-SBA Imp (10%)		9	14	23	30	42	47	54	61
NiMo/Ti-SBA Imp (20%)		11	22	39	47	56	64	72	83
NiMo/Ti-SBA Imp (30%)		13	15	27	38	47	60	71	73

*Tabla 5.6. Conversión del 4,6-DMDBT en la reacción de HDS a lo largo de 8 horas.*

El catalizador que presentó una menor actividad catalítica fue NiMo/Si-SBA, logrando una conversión del 50.46%, y el que presentó una mayor actividad catalítica fue NiMo/Ti-SBA Imp (20%) logrando una conversión del 82.94%.

Las estructuras y nombres IUPAC de el 4,6-DMDBT así como de los productos principales de la reacción de HDS para el 4,6-DMDBT se presentan a continuación:

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

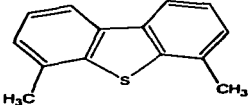
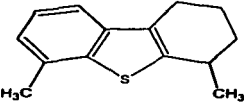
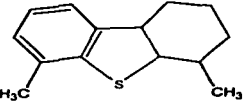
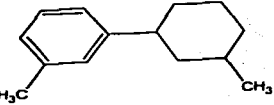
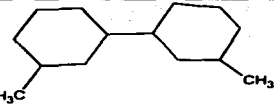
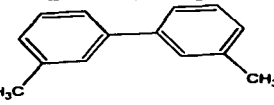
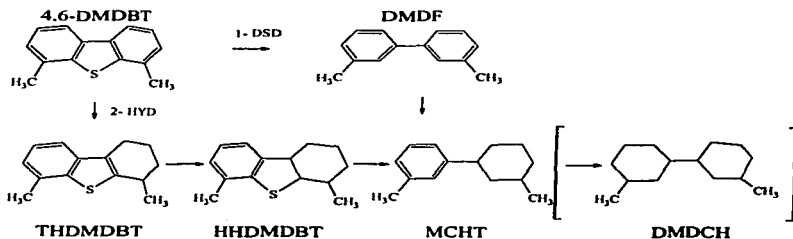
Abreviatura	Nombre IUPAC	Estructura química
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzo[ <i>b,d</i> ]tiofeno	
THDMDBT	4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzo[ <i>b,d</i> ]tiofeno	
HHDMDBT	4,6-dimetil-1,2,3,4,4a,9b-hexahidrodibenzo[ <i>b,d</i> ]tiofeno	
MCHT	1-metil-3-(3-metilciclohexil)benzeno	
DMDCH	3,3'-dimetil-1,1'-di(ciclohexilo)	
DMDF	3,3'-dimetil-1,1'-difenilo	

Tabla 5.7. Abreviatura, nombre UIPAC y estructura química de las especies químicas presentes en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

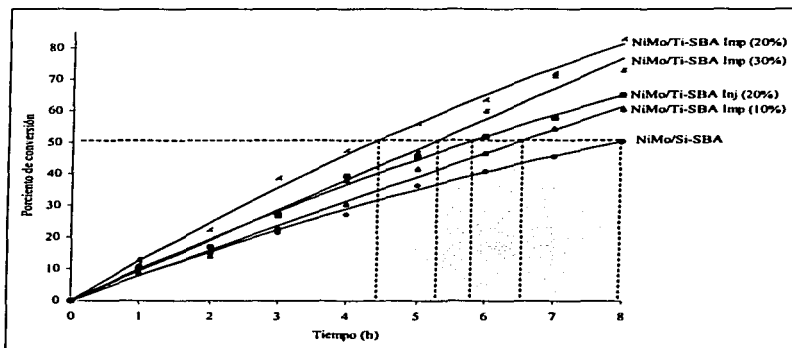
A continuación se muestra el esquema de reacción de HDS para el 4,6-DMDBT.



*Figura 5.15. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT [7].*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Otro criterio importante es el tiempo en el cual el 50% de 4,6-DMDBT se transforma a los diferentes productos tanto por la desulfuración directa (DMDF) o por la desulfuración vía hidrogenación directa (THDMDBT, HHDMDBT, MCHT y como reacción secundaria DMDCH), esto habla de que tan activo es el catalizador y la ruta preferida para llevar a cabo la reacción. Una vez tomado el tiempo podemos ver el porcentaje de los productos obtenidos para una misma conversión.



*Figura 5.16. Actividad de los catalizadores en la reacción de 4,6-DMDBT.*

En la figura 5.16 podemos observar que la adición de titanio al soporte hace que la actividad catalítica de la fase activa de Mo crezca logrando así una mayor conversión en todos los catalizadores. En la tabla 5.8 se observa el porcentaje en peso de los productos obtenidos para los tiempos marcados en la figura 5.16:

**TESIS CON  
PARTICIPACIÓN**

Catalizador	Tiempo (h)	Porcentaje de los productos				
		THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMDf	DMDCH
NiMo/SBA	7.9	20.18	4.91	53.45	11.27	10.36
NiMo/Ti-SBA Inj (20%)	5.8	15.53	4.04	58.72	10.21	11.7
NiMo/Ti-SBA Imp (10%)	6.4	12.19	3.41	62.93	8.29	12.44
NiMo/Ti-SBA Imp (20%)	4.4	10.49	2.68	64.63	6.83	15.61
NiMo/Ti-SBA Imp (30%)	5.2	8.29	2.44	64.63	7.31	17.31

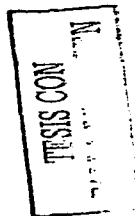
*Tabla 5.8. Tiempo y porcentaje de los distintos productos al 50% de conversión de 4,6-DMDBT.*

Para ver más claramente la ruta preferida para la reacción de desulfuración del 4,6-DMDBT se determino la selectividad que presentan, definiendo a la selectividad como el cociente del porciento de productos de hidrogenación (HYD) entre el porciento de productos por desulfuración directa (DSD).

Catalizador	% HYD	% DSD	$S_{HYD/DSD}$
NiMo/SBA	78.32	11.28	6.9
NiMo/Ti-SBA Inj (20%)	75.77	10.42	7.3
NiMo/Ti-SBA Imp (10%)	78.04	8.29	9.4
NiMo/Ti-SBA Imp (20%)	74.84	5.30	14.1
NiMo/Ti-SBA Imp (30%)	74.60	6.66	11.2

*Tabla 5.9. Selectividad de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.*

Los resultados presentados en la tabla 5.9 muestran que el camino preferido para llevarse a cabo la reacción es la HYD. En el caso del catalizador NiMo/Ti-SBA Imp (20%) que presentó la actividad catalítica más favorecida, se presenta la mayor habilidad hidogenante entre todos los catalizadores.





Para ilustrar claramente que la ruta preferida es la HYD en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, se toma como ejemplo los productos obtenidos a lo largo de la reacción.

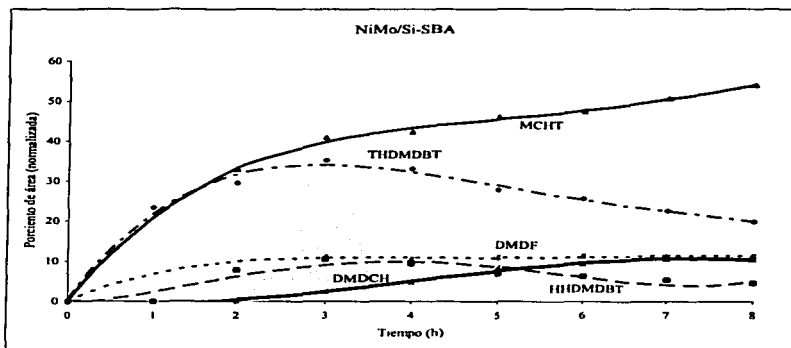


Figura 5.17. Porcentaje de área normalizado de los productos obtenidos a lo largo de 8 horas de reacción para el catalizador NiMo/SBA

Como se observa en la figura 5.17, los productos primarios son DMDF y THDMDBT. Transcurrido un periodo de tiempo el THDMDBT empieza a consumirse y comienza a generar el HHDMDBT, periodo durante el cual el DMDF obtiene una concentración constante. Pasado todo eso, empieza a generarse DMDCH y la concentración de HHDMDBT baja. El MCHT se generó a lo largo de la reacción y es el producto mayoritario.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **6.DISCUSIÓN**

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo evaluar la viabilidad de uso de nuevos materiales mesoporosos del tipo Si-SBA-16 modificados con titanio como soportes para catalizadores de HDS con base en Mo y Ni.

Al realizar el análisis elemental por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) se compararon los dos métodos de incorporación de titanio en cuanto a su eficiencia. En ambos casos se logró una buena incorporación de la titania, siendo en el método de injertado químico la cantidad de titanio que se pudo incorporar limitada a 13.1% en peso de  $\text{TiO}_2$  (siendo de 20% en peso de  $\text{TiO}_2$  la esperada). Esto se debe a que en el injertado químico se lleva a cabo un lavado que desprende toda la titania que no se logró incorporar a malla molecular; en cambio, en la impregnación incipiente la titania que no se incorpora a la red, queda formando cristales en la superficie del soporte.

Al analizar los resultados de fisisorción de  $\text{N}_2$  se observa que el material Si-SBA-16 de sílice presenta muy buenas propiedades texturales, gran área específica ( $787 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y una distribución de poro uniforme. Una vez incorporada la titania, se puede ver una disminución en el área debido a que la superficie se recubre con una capa de  $\text{TiO}_2$ , y en algunos casos llegan a formar aglomerados que reducen el área específica de los soportes, así como su volumen y diámetro de poro.

La formación de los aglomerados de titanio se corroboró en la difracción de rayos X de polvos, donde se observó que los soportes preparados por el método de impregnación incipiente con cargas de  $\text{TiO}_2$  del 10%, 20% y 30% en peso presentaban señales de la fase cristalina de titanio anatasa. Siendo en el caso de Ti-SBA Imp (10% y 20%) casi iguales, y en el caso de Ti-SBA Imp (30%) mucho mayor; esto se debe a que se van llenando los poros con la titanio y se forman especies cristalinas de titanio.

Los espectros FT-Raman confirmaron la presencia de pequeños cristales de anatasa en todos los soportes preparados por el método de impregnación incipiente, haciendo las señales más intensas a mayor carga de titanio.

Mediante la técnica de DRS, fue posible caracterizar más detalladamente las especies de titanio en diferentes muestras, observando su estado de coordinación el cual puede ser tetraédrico (Ti aislado disperso en la malla molecular de Si-SBA) u octaédrico (TiO<sub>2</sub> formando entidades cristalinas poliméricas que se encuentran fuera de la red). Se ha encontrado que la mayor proporción de especies tetraédricas de Ti aislado esta presente en la muestra preparada por injertado químico. La impregnación incipiente lleva a una mezcla de especies de Ti aisladas y aglomeradas en la superficie aumentando la proporción de las ultimas con la carga de TiO<sub>2</sub> depositada.

Para los catalizadores, se observo una disminución del área específica y volumen de poro con respecto a los soportes correspondientes, esto se debe a la incorporación de las fases metálicas activas en su forma oxidada (NiO y MoO<sub>3</sub>), los cuales pueden formar aglomerados en la superficie del soporte o tapar sus poros. La disminución de área específica y volumen de poro fue menor en el Ti-SBA Imp (20%), lo que indica que en este caso se logro una mejor dispersión de las fases activas. La reducción del área específica y volumen de poro fue mayor en el caso de Ti-SBA Imp (30%).

La caracterización de catalizadores de NiMo por DRX de polvos no reveló la presencia de las fases cristalinas de MoO<sub>3</sub> y NiO en los catalizadores. Por lo tanto, para ver diferencias en las características de especies metálicas (Ni y Mo) en diferentes formulaciones se utilizó la caracterización de catalizadores en su estado oxidado mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR). Esta técnica permite caracterizar la reducibilidad (temperatura y grado de reducción) de las especies metálicas presentes en los catalizadores, Mo<sup>6+</sup> y Ni<sup>2+</sup> en nuestro caso. Existe una relación entre las características del Mo (estado de coordinación y dispersión de especies) y la temperatura a la cual se reduce de Mo<sup>6+</sup> a Mo<sup>4+</sup>. Conforme la especie de Mo esta mejor dispersa en el catalizador, su reducción ocurre con mayor facilidad. Este aspecto es muy importante, ya que la sulfuración del catalizador se lleva a cabo a 400°C, por lo cual a mayor cantidad de especies que se pueden reducir a 400°C (Mo en coordinación octaédrica), será mejor la eficiencia de la activación del catalizador .

Sin embargo, para lograr una buena dispersión de especies de Mo debe existir una fuerte interacción de estas especies con el soporte [29] lo que puede llevar a ver incremento de la temperatura de reducción. Por ejemplo, las especies de Mo depositadas sobre la  $\alpha$ -alúmina se encuentran en una interacción muy fuerte con el soporte, formando  $Al_2(MoO_4)_3$ , y se reducen a temperatura muy alta ( $> 700^\circ C$ ), lo que es mucho mayor de la temperatura que se usa normalmente durante la sulfuración del catalizador. Por todo lo anterior, es muy importante encontrar un balance adecuado entre la fuerza de interacción de Mo con el soporte y su dispersión y reducibilidad.

El catalizador soportado en Si-SBA-16 (NiMo/SBA) presentó la menor temperatura de reducción, debido a una interacción muy débil de Mo con la superficie de sílice. Dentro de los catalizadores que se desarrollaron en esta tesis, el catalizador NiMo/Ti-SBA Inj (20%) fue el que presentó una mayor temperatura de reducción ( $427^\circ C$ ), y el NiMo/Ti-SBA Imp (20%) presentó una temperatura de reducción de  $410^\circ C$ , por lo cual dio una mayor cantidad de especies de Mo sulfuradas después de la activación del catalizador. Esto se reflejó en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, en donde el NiMo/Ti-SBA Inj (20%) presentó una actividad menor que el NiMo/Ti-SBA Imp (20%).

Por medio de la microscopía electrónica de alta resolución se comprobó que el catalizador al cual se le impregnó 20% en peso de titanía, pudo dispersar mejor los sulfuros de molibdeno, siendo menor el apilamiento que en el caso del catalizador al cual no se le modificó con titanía. También se pudo observar que la longitud promedio de los cristales de sulfuro de molibdeno en el caso de NiMo/Si-SBA y el NiMo/Ti-SBA Imp (20%) es similar, pero se obtienen menos cristales grandes al agregar la titanía.

Respecto a la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, se vio que esta reacción presenta dos rutas principales; la primera que es la desulfuración directa (DSD) y la segunda, desulfuración vía hidrogenación (HYD), siendo esta ruta la principal. A la fecha se sabe que los sitios activos para la desulfuración directa son vacancias de azufre en las esquinas de cristales de  $MoS_2$ . Sobre estos sitios se adsorbe la molécula que va a desulfurarse debido a la coordinación por medio del par de electrones del átomo de azufre. En este caso la

molécula adsorbida está coordinada en una forma perpendicular a la superficie del catalizador. Con respecto a la ruta de HDS vía la hidrogenación se sabe que primero la molécula azufrada sufre una hidrogenación de uno de los anillos aromáticos formando productos intermedios tetrahidrogenados y hexahidrogenados. En este caso el sitio activo está formado por tres vacancias de azufre en la superficie de  $\text{MoS}_2$  y la molécula a transformarse tiene que adsorberse sobre estos sitios en una forma plana. La siguiente etapa de reacción es la desulfuración de la molécula pre-hidrogenada sobre el sitio de desulfuración descrito anteriormente. El 4,6-DMDBT presenta dificultades para ser desulfurado vía DSD debido a el impedimento estérico de los grupos metilo y el hecho de que un solo átomo de H este disponible para la ruptura del enlace C-S [30]. La ruta favorable para desulfurar esta molécula es vía hidrogenación, como es evidenciado por la distribución de productos obtenidos.

La proporción de ambos tipos de sitios activos en la superficie de la fase activa depende de la morfología del cristal de  $\text{MoS}_2$ , es decir, de su longitud y apilamiento, lo que se determinó por la naturaleza del soporte utilizado y de la carga metálica depositada. En el presente trabajo se estudió el efecto de la incorporación de titanio en la superficie de Si-SBA-16 de sílice sobre la morfología de  $\text{MoS}_2$  para encontrar el soporte que va a proporcionar al  $\text{MoS}_2$  una relación adecuada de sitios activos para la DSD y la HYD, garantizando así una alta actividad del catalizador en la HDS de 4,6-DMDBT.

Se ha encontrado que los mejores resultados de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se obtienen en el presente trabajo con el soporte impregnado con 20% en peso de  $\text{TiO}_2$ .

## **7. CONCLUSIONES**

65A

Al finalizar este trabajo experimental se llegó a las siguientes conclusiones:

- La incorporación de titanía en la Si-SBA-16 vía métodos post-sintéticos (injertado químico e impregnación incipiente) lleva a nuevos soportes recubiertos por una capa de titanía y cristales de  $\text{TiO}_2$ .
- El método de injertado químico lleva a la incorporación en la superficie de la Si-SBA-16 de especies de Ti aisladas (bien dispersas), sin embargo, la cantidad de  $\text{TiO}_2$  que se puede incorporar está limitada a 13.1% en peso (esto depende de la cantidad de OH presentes en la superficie del soporte, siendo esto como una reacción irreversible).
- El método de impregnación incipiente logra incorporar la titanía de manera eficiente a la malla molecular de Si-SBA-16. Cuando la cantidad de titanía es muy grande (como en el caso de 30% en peso de titanía) se incrementa la cantidad de cristales de anatasa en la superficie del soporte.
- El catalizador NiMo/Ti-SBA Imp (20%) es el que presenta la mayor actividad en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT debido a que es el catalizador que logra dispersar mejor al  $\text{MoS}_2$  y propició un balance adecuado entre los sitios activos para la DSD e HYD.
- El catalizador que tiene 30% en peso de titanía es donde más se favorece el mecanismo de reacción por HYD debido a la presencia de pequeños cristales de  $\text{MoO}_3$ , los cuales al sulfurarse llevan a la fase activa  $\text{MoS}_2$  con un alto número de sitios activos HYD, pero también fomenta la ruta de DSD por lo cual baja la conversión observada después de 8 horas. Esto se debe a que la ruta de HYD se lleva a cabo más rápido que la ruta de DSD.
- La actividad que presentaron los catalizadores fue mayor en los catalizadores que se realizaron por impregnación incipiente (con 20% y 30% en peso de  $\text{TiO}_2$ ) que en el



catalizador hecho por injertado químico, lo que probablemente puede deberse a diferencias en el contenido de titania en el soporte.

- La actividad que presenta el catalizador realizado por el método de injertado químico (20% en peso de  $\text{TiO}_2$ ) fue mayor al que presenta el catalizador hecho por el método de impregnación incipiente con 10% en peso de  $\text{TiO}_2$ . Esto se debe a que se incorporó una mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$  en el catalizador NiMo/Ti-SBA Inj (20%) que en el NiMo/Ti-SBA Imp (10%).
- En todos los casos los catalizadores soportados en Ti-SBA (injetado químico o impregnación incipiente) resultaron ser más activos en la HDS de 4,6-DMDBT que el catalizador soportado en Si-SBA-16, lo que se debe al efecto de la titania sobre la morfología y dispersión de la fase activa de Mo.

## **8. BIBLIOGRAFÍA**

- 
- [1] Material Safety Data Sheets, "Sulphur Dioxide" Document # 001047.
- [2] Segawa, K., Takahashi, K., Satoh, S. *Catal. Today* **63** (2000) 123-131.
- [3] Damyanova, S., Sponakina, A., Jiratova, K., *Appl. Catal.*, **125** (1995) 257-269.
- [4] Klimova, T., Calderón, M., Ramírez, J., *Appl. Catal. A* **240** (2003) 29-40.
- [5] Da Costa, P., Potvin, C., Manoli, J. M., Lemnerton, J.L., Pérot, G., Djéga-Mariadassou, G., *J. Mol. Catal. A*, **184** (2002) 323-333.
- [6] R. Shafi, G. J. Hutchings, *Catal. Today*, **59** (2000) 423-442.
- [7] Whitehurst, D., Isoda, T., Mochida, I., *Adv. Catal.* **42** (1998) 345-471.
- [8] "Desarrollo de nuevos soportes para catalizadores de HDT: MCM-41 modificados con TiO<sub>2</sub> via Post-Sintética", Tesis, Phaedra Suricil Silva Bermudez, 2001, UNAM.
- [9] Satterfield, Charles, N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Book Company, 1980, U.S.A.
- [10] Franke, O., Rathousky, J., et. al. *Stud. Surf. Sci. and Catal.* **91** (1995) 309-318.
- [11] Beck, J., Vartulli, J., *Curr. Op. Sol. St. Mat. Sci.* **1** (1996) 76-87.
- [12] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B., Stucky, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 6024-6036.
- [13] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Chmelka, B., Stucky, G, *Science* **279** (1998) 548-552.

- [14] Yamada, T., Zhou, H., Asai, K., Honma, I., *Mat. Lett.* **3528** (2002) In Press.
- [15] Morey, M., O'Brien, S., Schwartz, S., Stucky, G., *Chem. Mater.* **12** (2000) 898-911.
- [16] Luan, Z., Maes, E., Heide, P., Zhao, D., Czernuszewicz, R., Kevan, L., *Chem. Mater.* **11** (1999) 3680-3686.
- [17] "Síntesis y caracterización de catalizadores Ni-Mo-HfNaY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Tesis, Dora Alicia Solís Casados, 2003, UNAM.
- [18] Levine, I., "Físico Química", McGraw-Hill, 1991, España.
- [19] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309.
- [20] Delannay, F., "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Marcel Dekker, Inc., 1984, E.U.A.
- [21] "Desarrollo de catalizadores de HDS: NiMo soportado en TiO<sub>2</sub>-MCM-41 incorporado en la matriz de alúmina", Tesis, Javier Reyes Cabrera, 2002, UNAM.
- [22] Castellan, G.W., "Físicoquímica", 2ª. Edición, Addison Wesley Longman, 1998.
- [23] Wachs, I.E., Fitzpatrick L.E. (editors) "Characterization of catalytic materials" *Materials characterization series*, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [24] Weber, R.S., *J. Catal.* **151** (1995) 470-474.
- [25] Klein, S., Weckhuysen, B., Martens, J., Maier, W., Jacobs, P., *J. Catal.* **163** (1996) 489-491.

- [26] Mehicic, M., Grasselli, J., Organic and petrochemical applications of RS John Wiley and sons 1991 pp 325- 352.
- [27] Atanasova, P., López Cordero, R., Mintchev, L., Halachev, T., López Agudo, A., Appl. Catal. A. Gen. **159** (1997) 269-289.
- [28] "Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/MCM-41 modificados con fósforo", Tesis, Jose Manuel Herrera Alonso, 2002, UNAM.
- [29] López, R., Gil, F., López, A., Appl. Catal. **74** (1991) 125-136.
- [30] Poels, E.K., Brands, D.S., Supplementary information for the course: Catálisis, Theory and Applications. January 2002. Universiteit van Amsterdam.
- [31] Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., Fajula, F., Langmuir **17** (2001) 8328-8335.
- [32] Carberry, J.J., "Chemical and catalytic reaction engineering", 1ª Edición, McGraw-Hill, 1976.

# 9. APÉNDICES

70A

## Apéndice 1.

Cálculos para la obtención de los diferentes soportes.

- Obtención de los diferentes por cientos en peso de titanio en los catalizadores impregnados.

20% de Ti

$$1.0 \text{ g Si-SBA} * \left( \frac{0.2 \text{ g de TiO}_2}{0.8 \text{ g Si-SBA}} \right) = 0.25 \text{ g de TiO}_2$$

$$0.25 \text{ g de TiO}_2 * \left( \frac{1 \text{ mol de TiO}_2}{79.9 \text{ g TiO}_2} \right) = 3.1289 * 10^{-3} \text{ mol de TiO}_2$$

$$3.1289 * 10^{-3} \text{ mol de TiO}_2 * \left( \frac{1 \text{ mol de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4}{1 \text{ mol de TiO}_2} \right) = 3.1289 * 10^{-3} \text{ mol de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4$$

$$3.1289 * 10^{-3} \text{ mol de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4 * \left( \frac{28426 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4}{1 \text{ mol de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4} \right) = 0.8894 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4$$

Ya que la solución tiene un 97% de pureza y densidad de 0.955 ml/g, tenemos los siguientes cálculos:

$$\frac{0.8894 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4}{0.97 \text{ de pureza}} = 0.9169 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4$$

$$\left( \frac{0.9169 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4}{0.955 \text{ ml de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4} \right) / \left( \frac{1 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4}{1 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4} \right) = 0.96 \text{ ml de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4$$

$$\left( \frac{1.3 \text{ ml de CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{1 \text{ g de Si-SBA}} \right) * 1 \text{ g de SBA} - 0.96 \text{ ml de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4 = 0.34 \text{ ml de CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$$

- **Obtención de 20% en peso de titanio en el soporte injertado.**

$$1.0 \text{ g Si - SBA} * \left( \frac{0.2 \text{ g de TiO}_2}{0.8 \text{ g Si - SBA}} \right) = 0.25 \text{ g de TiO}_2$$

$$0.25 \text{ g de TiO}_2 * \left( \frac{1 \text{ mol de TiO}_2}{79.9 \text{ g TiO}_2} \right) = 3.1289 * 10^{-3} \text{ mol de TiO}_2$$

$$3.1289 * 10^{-3} \text{ mol de TiO}_2 * \left( \frac{1 \text{ mol de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4}{1 \text{ mol de TiO}_2} \right) = 3.1289 * 10^{-3} \text{ mol de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4$$

$$3.1289 * 10^{-3} \text{ mol de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4 * \left( \frac{284.26 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4}{1 \text{ mol de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4} \right) = 0.8894 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4$$

Ya que la solución tiene un 97% de pureza y densidad de 0.955 ml/g, tenemos los siguientes cálculos:

$$\frac{0.8894 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4}{0.97 \text{ de pureza}} = 0.9169 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4$$

$$\left( \frac{0.9169 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4}{0.955 \text{ ml de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4} \right) / \left( \frac{1 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4}{1 \text{ g de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4} \right) = 0.96 \text{ ml de Ti[OCH(CH}_3)_2]_4$$

con 65 ml de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH



**Apéndice 2.**

Preparación de 1 g de catalizador (NiMo/Ti-SBA Inj/Imp (X%) o NiMo/Si-SBA)

▪ **Obtención de 12% en peso de MoO<sub>3</sub> por impregnación**

$$0.12 \text{ g de MoO}_3 \cdot \left( \frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g de MoO}_3} \right) = 8.3368 \cdot 10^{-3} \text{ mol de MoO}_3$$

$$8.3368 \cdot 10^{-3} \text{ mol de MoO}_3 \cdot \left( \frac{1 \text{ mol de (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{7 \text{ moles de MoO}_3} \right) =$$

$$1.1910 \cdot 10^{-3} \text{ mol de (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$$1.1910 \cdot 10^{-3} \text{ mol de (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \left( \frac{123586 \text{ g de (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right) =$$

$$0.1472 \text{ g de (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Ya que la solución tiene un 99% de pureza, tenemos el siguiente cálculo:

$$\frac{0.1472 \text{ g de (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{0.99 \text{ de pureza}} = 0.1487 \text{ g de (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Para una cantidad de 0.85 g de Ti-SBA Inj/Imp (X%) o Si-SBA, tenemos el siguiente cálculo:

$$\frac{1.75 \text{ ml de H}_2\text{O}}{1.0 \text{ g de Ti-SBA}} \cdot 0.85 \text{ g de Ti-SBA} = 1.49 \text{ ml de H}_2\text{O}$$

$$10 \text{ ml de H}_2\text{O} \cdot \left( \frac{0.1487 \text{ g de (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1.49 \text{ ml de H}_2\text{O}} \right) = 0.9980 \text{ g de (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

▪ Para impregnar el 3% en peso de NiO

$$0.03 \text{ g de NiO} * \left( \frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.7 \text{ g de NiO}} \right) = 4.0161 * 10^{-4} \text{ mol de NiO}$$

$$4.0161 * 10^{-4} \text{ mol de NiO} * \left( \frac{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de NiO}} \right) = 4.0161 * 10^{-4} \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$4.0161 * 10^{-4} \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} * \left( \frac{290.8 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) = 0.1168 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Para una cantidad de 0.97 g de MoO<sub>3</sub>/Ti-SBA Inj/Imp (X%) o MoO<sub>3</sub>/Si-SBA, tenemos el siguiente cálculo:

$$\frac{1.65 \text{ ml de H}_2\text{O}}{1.0 \text{ g de Ti-SBA}} * 0.97 \text{ g de Ti-SBA} = 1.60 \text{ ml de H}_2\text{O}$$

$$10 \text{ ml de H}_2\text{O} * \left( \frac{0.1168 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1.60 \text{ ml de H}_2\text{O}} \right) = 0.7300 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

### Apéndice 3.

Se utiliza como ejemplo la conversión obtenida para 8 horas de reacción usando el catalizador NiMo/Ti-SBA Imp (20%).

Compuesto	Solución inicial Área (pA*s)	Muestra (8 horas) Área (pA*s)
Hexadecano	22544.52	22850.50
4,6-DMDBT	147.05630	25.43399

$$\frac{\text{Área Hexadecano final}}{\text{Área Hexadecano inicial}} = \frac{22850.50}{22544.52} = 1.0135$$

$$1.0135 * \text{Área 4,6 - DMDBT final} = 1.0135 * 25.43399 = 25.77918$$

$$\frac{25.77918}{\text{Área 4,6 - DMDBT inicial}} = \frac{25.7791}{147.05630} = 0.17530$$

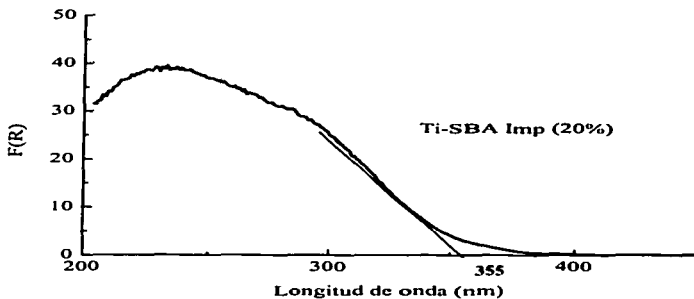
$$(1 - 0.17530) * 100 = 82.4698\%$$

Se tiene una conversión del 82.47% del 4,6-DMDBT.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Apéndice 4.

Para calcular la energía de borde se traza la pendiente de la curva, para posteriormente leer la longitud de onda del lugar donde está corta con el eje [24].



$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Donde:

$E$  = energía de borde.

$h = 6.626176 \times 10^{-34}$  J s.

$c = 2.99792458 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>.

$\lambda$  = longitud de onda en m.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

$$E = 6.626176 \times 10^{-34} \frac{2.99792458 \times 10^8}{355 \times 10^{-9}} = 5.59218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ mol} = 6.02213670 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

$$E = 5.59218 \times 10^{-22} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} * \frac{1 \text{ mol}}{6.0221367 \times 10^{23} \text{ molécula}} = 3.36769 \times 10^{-2} \frac{\text{kJ}}{\text{molécula}}$$

$$1 \text{ eV} = 96.48456 \frac{\text{kJ}}{\text{molécula}}$$

$$E = 3.36769 \times 10^{-2} \frac{\text{kJ}}{\text{molécula}} * \frac{1 \text{ eV}}{96.48456 \frac{\text{kJ}}{\text{molécula}}} = 3.49 \text{ eV}$$

Por lo que se tiene una energía de borde de 3.49 eV para el soporte Ti-SBA Imp (20%).