

00579

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**“Nuevos materiales Ti- y Zr-SBA-15 preparados por  
inertado químico, caracterización y aplicación en  
catalizadores de HDS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA  
(PROCESOS)**

PRESENTA:  
**OLIVER YAIR GUTIÉRREZ TINOCO**



MEXICO, D. F.

2005

m. 346959



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

---

## JURADO ASIGNADO

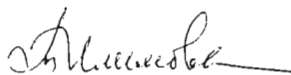
Presidente	Dr. Martín Guillermo Hernández Luna	F. Q.
Vocal	Dr. José Manuel Saniger Blesa	UAM-A
Secretario	Dra. Julia Aguilar Pliego	CCADET
Primer suplente	Dra. Tessy María López Goerne	UAM-I
Segundo suplente	Dr. José Merced Martínez Rosales	U. de Gto.

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 222, Edificio E de la Facultad de Química, UNAM  
Paseo de la Investigación Científica S/N  
Ciudad Universitaria, México D. F.

## ASESOR DEL TEMA:

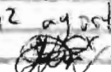
Dra. Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva



## SUSTENTANTE:

I. Q. Oliver Yair Gutiérrez Tinoco



Autorizo a la Dirección General de Planeación  
UNAM a difundir en todos los canales de difusión  
contenido de mi trabajo investigativo.  
NOMBRE: Oliver Yair Gutiérrez  
Tinoco  
FECHA: 12 agosto 2005  
FIRMA: 

---

---

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. Tatiana Klimova por la excelente dirección en el desarrollo del proyecto.

A los miembros del Jurado por su valiosa contribución a la versión final del trabajo.

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

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por su colaboración en la realización de los análisis de DRX de ángulos bajos.

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

Al M. en C. Ángel Martínez Hernández por su asesoría en la realización de los análisis de TPR y DRS UV-Vis.

Al proyecto DGAPA IN-103102 por el financiamiento otorgado al proyecto.

Al CONACYT y la D.G.E.P. por las becas otorgadas durante la estancia en el programa de maestría.

---

---

---

*Todo se lo debo a mis Padres y Maestros*

---

---

---

# ÍNDICE

<b>Resumen</b> .....	iii
<b>1 Introducción</b> .....	1
<b>2 Antecedentes</b> .....	3
2.1 Hidrodesulfuración (HDS).....	3
2.2 Catalizadores de HDS.....	8
2.3 Soporte.....	14
2.4 Materiales mesoestructurados de sílice.....	19
<b>3 Desarrollo experimental</b> .....	43
3.1 Procedimientos experimentales.....	43
3.2 Caracterización de soportes y catalizadores.....	51
<b>4 Resultados</b> .....	73
4.1 Soportes de óxidos puros.....	73
4.2 Soportes SBA-15 modificados con Ti.....	77
4.3 Soportes SBA-15 modificados con Zr.....	85
4.4 Catalizadores de Mo.....	93
4.5 Catalizadores de níquel-molibdeno (Ni-Mo).....	105
<b>5 Resultados de pruebas de estabilidad térmica</b> .....	123
5.1 Pruebas térmicas de los óxidos de Ti y Zr puros.....	123
5.2 Pruebas térmicas del SBA-15.....	126
<b>6 Análisis de resultados</b> .....	131
6.1 Disminución de área.....	131
6.2 Pruebas Térmicas de los materiales SBA-15 modificados con Ti o Zr.....	137
6.3 Soportes y catalizadores.....	140
<b>7 Conclusiones</b> .....	147

<b>Glosario de abreviaciones.....</b>	<b>149</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>153</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>155</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>159</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>165</b>

## RESUMEN

Para el desarrollo de este trabajo se sintetizaron diversos soportes tipo SBA-15 modificados con diferentes cantidades de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$  (hasta 21.4 % en peso de  $\text{TiO}_2$  y 24.5 % en peso de  $\text{ZrO}_2$ ). A partir de estos soportes se prepararon catalizadores de Ni-Mo con carga nominal de 12 % en peso de  $\text{MoO}_3$  y 3 % en peso de NiO. Todos los materiales fueron caracterizados por fisisorción de  $\text{N}_2$ , DRX, SEM-EDX, DRS, TPR y HREM. La actividad de los catalizadores preparados se evaluó en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Se concluyó que el SBA-15 es un material que, además de presentar características texturales sobresalientes, tiene alta estabilidad térmica aún después de incorporar metales como Zr y Ti en la superficie. El método de injertado químico es adecuado cuando se desea una alta dispersión del elemento incorporado. La adición de Ti y Zr al soporte SBA-15 de sílice pura promueve la dispersión de las especies de Mo depositadas, lo que lleva a un aumento considerable de la actividad del catalizador de Ni-Mo en HDS de 4,6-DMDBT con respecto a los catalizadores soportados sobre los óxidos puros  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ . Además se observó que la adición de Ti o Zr al soporte resulta en un incremento de la función hidrogenante del catalizador.



## 1. INTRODUCCIÓN

La ciencia es la actividad humana de la que parten todas las ramas del conocimiento. Sin embargo, el quehacer científico es visto como un gasto innecesario por la mayoría de las industrias establecidas en el país. Por lo que la producción científica, a pesar de ser de primer nivel, tiene una escasa o nula aplicación. Desgraciadamente, en el área de la catálisis este fenómeno es más preocupante pues es un área cuyos resultados podrían ser aplicados de forma inmediata para resolver los numerosos problemas que aquejan al país.

Por otro lado, debido a su alta densidad energética y su conveniente forma física, los productos del petróleo están siendo consumidos en vastas cantidades y este consumo continúa creciendo a velocidades alarmantes. Inevitablemente, este fenómeno está teniendo un impacto negativo en el ambiente global. Así que los mayores productos del petróleo, que son los combustibles de transportación, están siendo sometidos a las más severas restricciones porque los contaminantes que se derivan de ellos son difíciles de controlar y escasamente se puede monitorear las emisiones individuales de cada vehículo. Los principales contaminantes incluyen  $SO_x$ ,  $CO$ ,  $NO_x$ , partículas pesadas, oleofinas, hidrocarburos aromáticos y los productos derivados de estos. En consecuencia, desde hace algún tiempo, los problemas ambientales son la fuerza conductora de la investigación y el desarrollo de alternativas para obtener combustibles limpios, en particular diesel y gasolina.

México no es la excepción, sin embargo no se cuenta con la tecnología necesaria para reducir los niveles de componentes indeseables en los combustibles. Por lo tanto, es clara la necesidad del desarrollo de nuevos catalizadores más eficientes que los que se usan actualmente y otros métodos alternativos que permitan la eliminación de los contaminantes mencionados anteriormente. Existen instituciones que invierten recursos en esta tarea, entre ellas destaca la Universidad Nacional Autónoma de México que genera más del cincuenta por ciento de la investigación básica del país. En la Facultad de Química de la UNAM, actualmente existen diversos grupos de investigación que desarrollan proyectos científicos y tecnológicos enfocados en la problemática ambiental y al aprovechamiento óptimo de los recursos naturales.

El grupo dentro del cual se desarrolló el presente trabajo, en el departamento de Ingeniería Química, tiene por objetivo la obtención de soportes que optimicen el desempeño para los catalizadores de HDS de diesel para cumplir con las rigurosas disposiciones internacionales.

Los trabajos de investigación que se han desarrollado durante los últimos años ya han dado resultados. Se ha determinado la viabilidad del uso como soportes de diversos materiales, desde zeolitas hasta estructuras ordenadas de sílice como el MCM-41, también se ha estudiado el efecto promotor de elementos como Co, Ni y P. También se ha probado la incorporación de distintos metales a dichas estructuras, principalmente Al, Ti y Zr. La búsqueda de nuevos materiales continúa, de tal manera que se han abierto nuevas ramas de investigación algunas de las cuales se desarrollaron en este trabajo de tesis.

El objetivo de este trabajo fue:

*“Modificación de SBA-15 con Ti o Zr por el método de injertado químico y la evaluación del desempeño de los materiales modificados como soportes para los catalizadores de Ni-Mo en hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno”*

Otro aspecto importante es que, a través del trabajo experimental y las caracterizaciones de los diferentes materiales, se analizó la estabilidad térmica del SBA-15, un factor importante para su uso como soporte en otras aplicaciones catalíticas.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Hidrodesulfuración (HDS)

#### 2.1.1 Generalidades

Una clave para el control de las emisiones nocivas al ambiente es la regulación en los niveles de  $\text{SO}_x$  porque estos contribuyen a la lluvia ácida, envenenan al catalizador en los convertidores y son componentes integrales en el ciclo de la química atmosférica que induce la producción de ozono y smog. Además, el azufre en las fracciones de crudo favorece la corrosión de tuberías y equipo de proceso. Estos problemas pueden ser combatidos desde el origen, al minimizar el contenido de azufre en los combustibles.

Por esto, la HDS es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles que cumplan con las regulaciones y su importancia va en aumento. En la Tabla 2.1 se puede observar que los catalizadores de HDS se han convertido en el rubro con mayor actividad económica en el mercado de catalizadores para refinación de petróleo[2].

**Tabla 2.1. Mercados mundiales de catalizadores para refinación de petróleo.**

<b>Categoría</b>	<b>1992<sup>a</sup></b>	<b>1997<sup>a</sup></b>	<b>2001<sup>a</sup></b>	<b>2005<sup>a</sup></b>
Mercado total de catalizadores para refinación	2200	2071	2320	2680
Por sector de la refinación:				
Hidrotratamiento/HDS	265 (12%)	723 (34%)	789 (34%)	965 (36%)
Craqueo catalítico	900(41%)	944 (45%)	696 (30%)	804 (30%)
Reformación de Naftas	90 (4%)	124 (6%)	139 (6%)	134 (5%)
Hidrocraqueo	200 (9%)	155 (7%)	116 (5%)	134 (5%)
Otros <sup>b</sup>	34%	125 (6%)	580 (25%)	643 (24%)

<sup>a</sup> Cantidades en millones de dólares

<sup>b</sup> Isomerización, alquilación, eterificación, polimerización, hidrógeno, recuperación de azufre y catalizadores para purificación

Los problemas de desulfuración de diesel y gasolina se están volviendo más serios porque la tendencia mundial es que el crudo a refinar es cada vez de mayor densidad y contiene mayor contenido de compuestos azufrados, mientras que las regulaciones establecen límites de azufre cada vez más bajos en los combustibles. Además surgen nuevas aplicaciones que representan un gran reto para la desulfuración ultra profunda como el uso de combustibles de hidrocarburos líquidos para celdas de combustible de membranas

intercambiadoras de protones, las cuales esencialmente requieren combustible con cero azufre. La Tabla 2.2 presenta las regulaciones para diesel en varias partes del mundo.

En México este problema es mayor porque los crudos tienen un mayor contenido de azufre en relación con los crudos de otras partes del mundo (desde 0.8 % en peso en el crudo Olmeca hasta 3.3 % en peso en el crudo Maya). Las regulaciones mexicanas sobre combustibles se presentan en la Tabla 2.3 [9].

HDS profunda se refiere a procesos para remover azufre por debajo de las 15 ppmw en combustibles diesel y la HDS ultra profunda se refiere a procesos para remover azufre por debajo de 30 ppmw en gasolina.

**Tabla 2.2. Comparación de las especificaciones para combustibles Diesel [7,11].**

Lugar	Azufre (ppmw)	Aromáticos (%peso)	Numero de cetano
Unión Europea	50 (<10) <sup>1</sup>	25	47
USA	500 (15) <sup>2</sup>	35	40
Japón	500 (50) <sup>3</sup>	-	45
Canadá	500 (15) <sup>2</sup>	-	-

<sup>1</sup> A partir de 2009

<sup>2</sup> A partir de 2006

<sup>3</sup> A partir de 2007

**Tabla 2.3. Regulación de combustibles en México. Especificaciones que deben reunir los combustibles fósiles líquidos.**

PRODUCTO	Azufre (ppmw)	Numero octano/cetano	Aromáticos % volumen
Gasolina Magna Sin	1000 máximo	87 mínimo	30 máximo
Gasolina Nova Plus	1500 máximo	81 mínimo	30 máximo
Diesel Sin	500 máximo	48 mínimo	30 máximo
Diesel desulfurado	500 máximo	45 mínimo	-
Diesel Industrial	500 máximo	-	-
Gasóleo Industrial	20000 máximo	-	-
Gasóleo Pesado	40000 máximo	-	-

La dificultad de las reacciones de HDS profunda está relacionada con el carácter refractario de las moléculas azufradas presentes. Mientras más compleja es una molécula, es más refractaria y por ende menos reactiva. Esta reactividad en HDS decrece al aumentar el tamaño de la molécula y varía

dependiendo de los grupos sustituyentes. De acuerdo a esto, los compuestos de azufre pueden ser clasificados en cuatro grupos:

1. Benzotiofenos alquilados.
2. Dibenzotiofeno y dibenzotiofenos sin sustituyentes en las posiciones 4 y 6.
3. Dibenzotiofenos alquilados con solo un sustituyente en posición 4 o 6.
4. Dibenzotiofenos con sustituyentes en las posiciones 4 y 6.

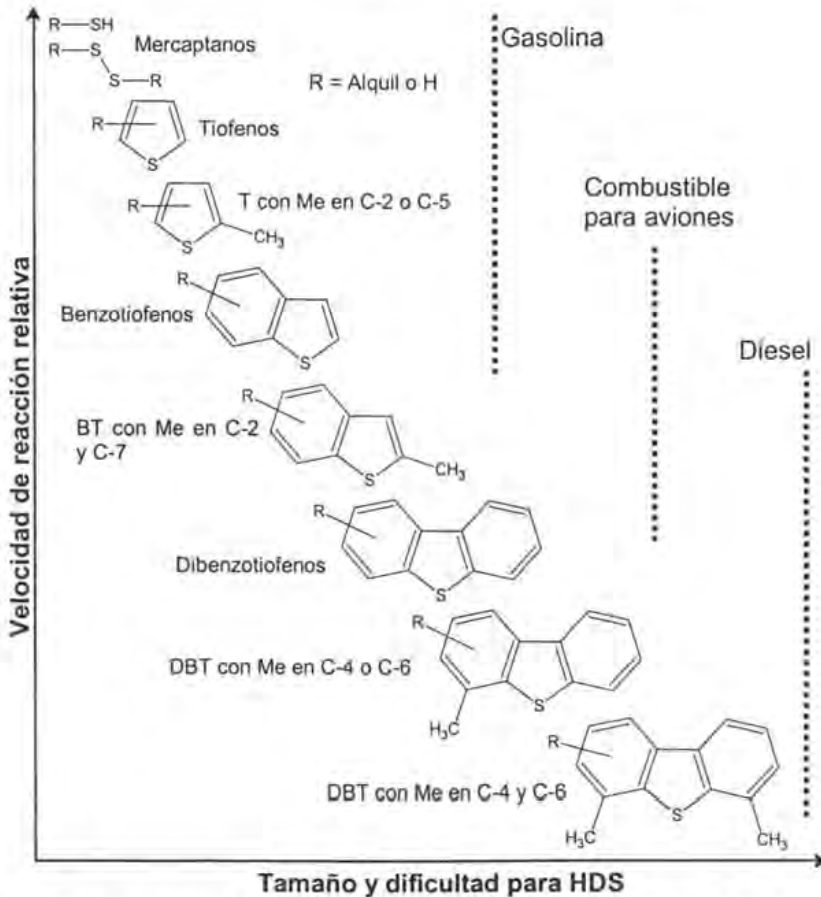


Figura 2.1. Reactividad de varios compuestos orgánicos azufrados en HDS con relación al tamaño de anillo y las posiciones de los sustituyentes alquilo en el anillo.

La Figura 2.1 presenta una relación cualitativa de tipo y tamaño de moléculas azufradas en varias fracciones de combustible destilado y sus reactividades relativas. La posición de las reactividades en la Figura 2.1 está basada en observaciones experimentales y gran cantidad de información bibliográfica [3-5].

Cuando el contenido total de azufre es reducido a 500 ppmw, los compuestos de azufre que permanecen en el combustible hidrotratado son del tercer y cuarto grupo, es decir, la química del HDS de los combustibles es esencialmente la química de los dibenzotiofenos alquil- y dialquil-sustituídos. Cuando el contenido total de azufre se reduce a 20 ppmw, los benzotiofenos alquil-sustituídos han sido completamente removidos y los compuestos de azufre que permanecen en el combustible hidrotratado son únicamente del cuarto grupo.

Los compuestos organosulfurados presentes en el petróleo [mercaptanos (R-SH), sulfuros (R-S-R), disulfuros (R-S-S-R), varios tiofenos dibenzotiofenos y sus derivados predominantes en las fracciones pesadas] reaccionan con hidrógeno de acuerdo a las reacciones presentadas en la Figura 2.2.

### 2.1.2 Hidrodesulfuración profunda de diesel

El cambio más deseable para abatir los niveles de azufre en los combustibles, es reemplazar el catalizador en el reactor existente y continuar con las mismas condiciones de reacción. Esto minimiza el costo a las refinerías así como el tiempo que una planta debiera parar para hacer modificaciones. La llave para la desulfuración profunda es la remoción de compuestos de azufre refractarios. Gates y Topsoe [10] concluyeron que el 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-DMDBT son los compuestos modelo más apropiados para realizar investigaciones a nivel laboratorio. Por este motivo, el trabajo en la presente tesis se enfoca en la HDS de 4,6-DMDBT.

Para mejorar la actividad catalítica en la HDS profunda y remover 4,6-DMDBT más eficientemente, se debe de modificar las formulaciones catalíticas actuales siguiendo algunas de las siguientes estrategias: modificación de la fase activa con aditivos (promotores), uso de metales nobles y modificación de los soportes. La Figura 2.3 ilustra las diversas rutas de la reacción de HDS de los compuestos 4,6-dialquildibenzotiofénicos, más adelante se detallan estas rutas.

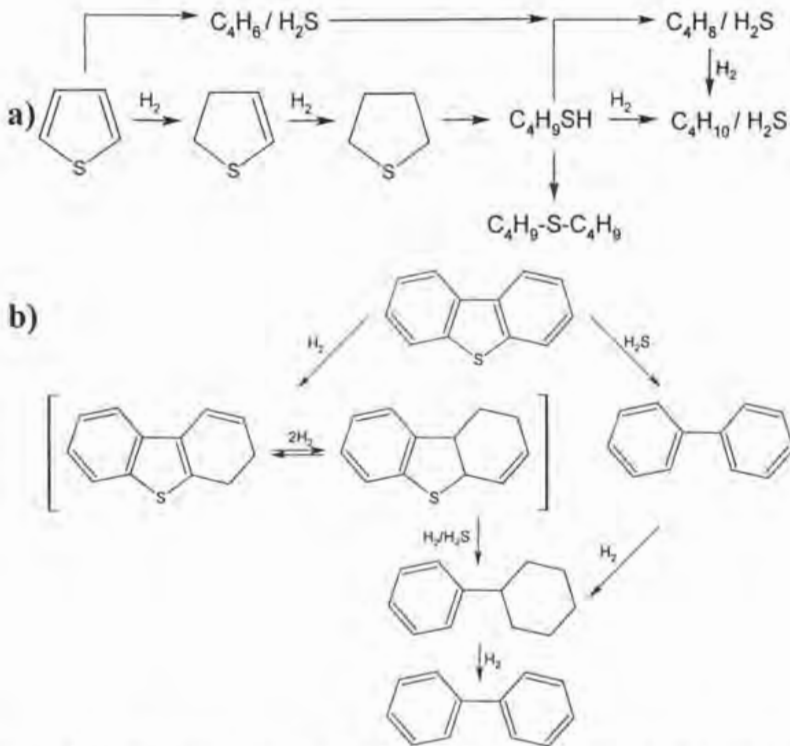


Figura 2.2. Reacciones típicas de HDS de los compuestos orgánicos azufrados presentes en el petróleo: a) tiofeno y b) dibenzotiofeno.

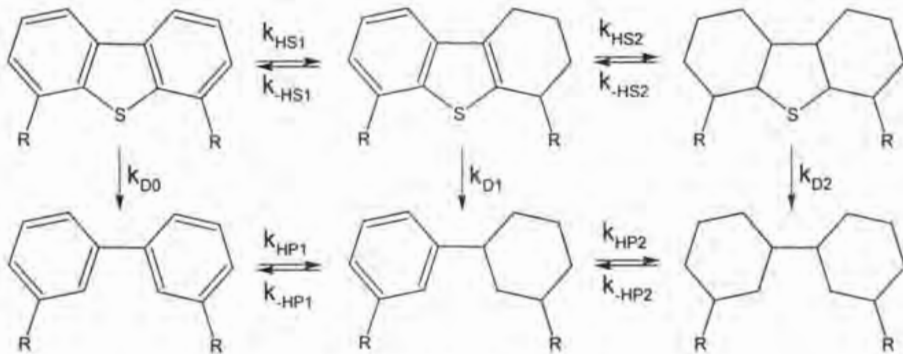


Figura 2.3. Rutas para la extracción de azufre de los compuestos 4,6-dialquildibenzotiofénicos.

## 2.2 Catalizadores de HDS

### 2.2.1 Generalidades sobre los catalizadores de HDS

Los catalizadores de HDS están formados principalmente por tres componentes: promotor, fase activa y soporte. La composición básica usada actualmente consiste en combinaciones específicas de molibdeno o tungsteno (elementos del grupo VI) con níquel o cobalto (elementos del grupo VIII) los cuales funcionan como promotores; esta fase está dispersa sobre un soporte de alta superficie específica. Las formulaciones tienen varias modificaciones por el uso de aditivos (boro, fósforo o sílice), diversos promotores o diversos métodos de preparación [13]. Generalmente los catalizadores comerciales se preparan por impregnación acuosa del soporte de  $\gamma$ -alúmina con soluciones de las sales de molibdeno y de níquel. Antes de ser usados, los catalizadores son sometidos a calcinación y sulfuración.

El catalizador de HDS convencional posee dos diferentes tipos de sitios catalíticamente activos, uno induce la hidrogenólisis (DSD) o extracción directa del azufre, y el otro cataliza la hidrogenación del anillo aromático (HID) para la subsiguiente HDS. Los compuestos poliaromáticos y el  $H_2S$  tienen un efecto inhibitorio sobre el proceso de HDS. Se sabe que los poliaromáticos compiten por la quimisorción en la superficie del catalizador, afectando la hidrogenación, mientras que el  $H_2S$  compite contra los compuestos azufrados afectando más la hidrogenólisis [16].

Para disulfuros, sulfuros, tioles y tetrahidrotiofeno, la HDS ocurre directamente a través de un paso de hidrogenólisis. El proceso de HDS de los compuestos dibenzotiofénicos puede proceder a través de los dos caminos ya mencionados, HID y DSD [17].

Ma et al. [18, 19] demostraron que, para compuestos refractarios, el camino de la hidrogenación del anillo favorece la desulfuración y la producción de hidrocarburos sobre la extracción directa de azufre.

La densidad electrónica del átomo de azufre está relacionada con la reactividad de la molécula hacia la remoción del azufre en la ruta de extracción directa. Mientras que en la ruta hidrogenativa, la reactividad está relacionada al más alto orden de enlace en la molécula [19]. La hidrogenación de un anillo del 4,6-DMDBT causa que la rígida estructura aromática planar se pliegue y se incremente la densidad electrónica sobre el azufre. Con esto se estrecha la coordinación de la molécula con el sitio activo y el enlace carbón-



azufre se vuelve más débil. El resultado de este fenómeno es que los sustituyentes en las posiciones 4 o 6 fuerzan a la reacción para favorecer la ruta hidrogenativa. Otra razón para preferir la ruta de la hidrogenación es que al reducir el contenido de aromáticos al mismo tiempo que el contenido de azufre se incrementan los niveles de cetano y mejoran las características de combustión. Además, si la saturación de aromáticos es seguida de una apertura de anillo, el número de cetano puede incrementarse significativamente.

### 2.2.2 Modelos de la fase activa

En general, el mecanismo del fenómeno de la HDS está explicado por el modelo de las vacancias; del cual se desprende que las transformaciones fundamentales en la HDS son las mismas para todas las rutas mencionadas y todos los modelos propuestos (descritos más adelante), dichas transformaciones son:

- ↓ Adsorción (coordinación) del compuesto azufrado al sitio activo.
- ↓ Hidrogenación de los enlaces C=C insaturados.
- ↓ Ruptura de los enlaces azufre-carbón (secuencial o simultáneos).
- ↓ Adición de hidrógeno a los enlaces rotos de azufre y carbón.
- ↓ Salida del hidrocarburo del sitio activo.
- ↓ Salida del H<sub>2</sub>S del sitio activo.

En la Figura 2.4 se muestra el modelo de las vacancias del mecanismo de HDS [13], se usa al tiofeno como modelo que representa a cualquier partícula azufrada. De este mecanismo se puede observar que el sitio activo de MoS<sub>2</sub> está relacionado con las vacancias de azufre.

La naturaleza exacta de estos sitios activos en el catalizador de Co-Mo o Ni-Mo aun es tema de debate; sin embargo, es claro que la estructura del cristal de MoS<sub>2</sub> juega un papel preponderante en la actividad y selectividad del catalizador. En la Figura 2.5 se presenta en forma esquemática la estructura del MoS<sub>2</sub>.

Daage y Chianelli [22] demostraron que existen dos tipos de sitios en los cristales de MoS<sub>2</sub>. Y propusieron un modelo en el cual, estos sitios fueron llamados cuerpo y borde (sitios "rim" y "edge" respectivamente) y se refieren a los sitios asociados con las superficies de las capas terminales en las pilas que forman al cristal (borde o edge), y los sitios asociados con las esquinas de las capas internas de las pilas (cuerpo o rim).

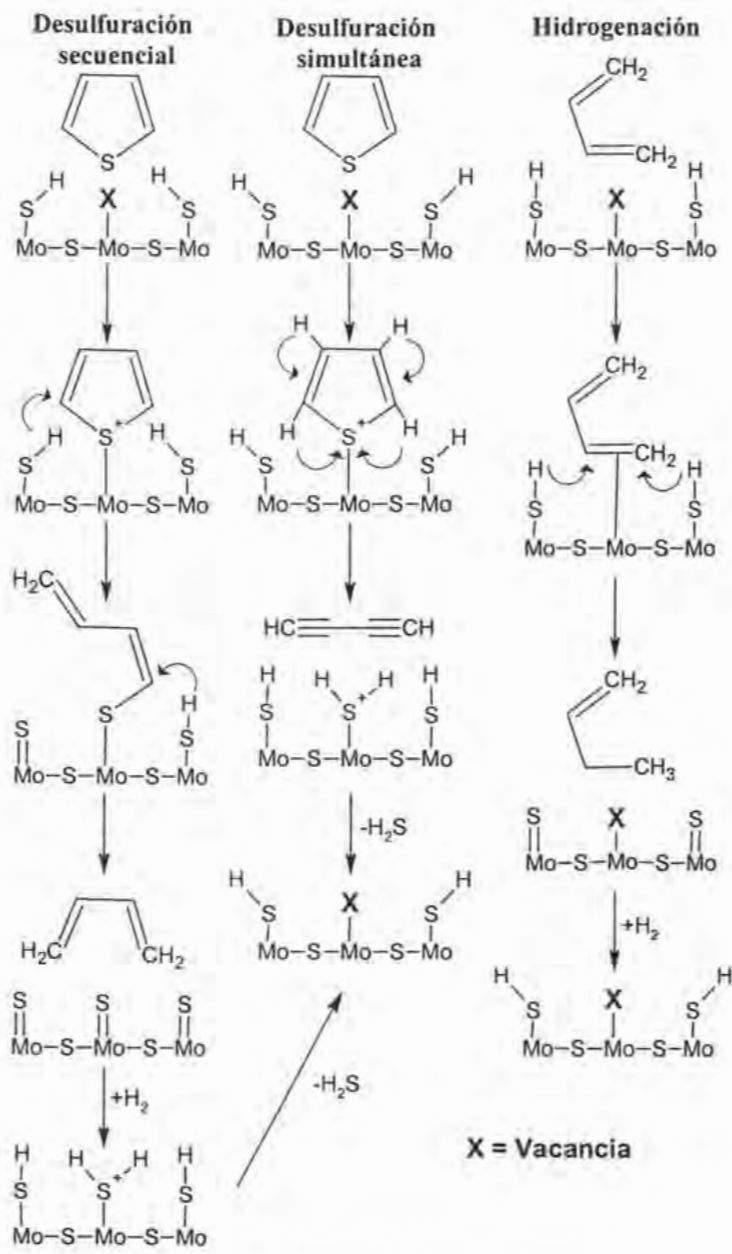
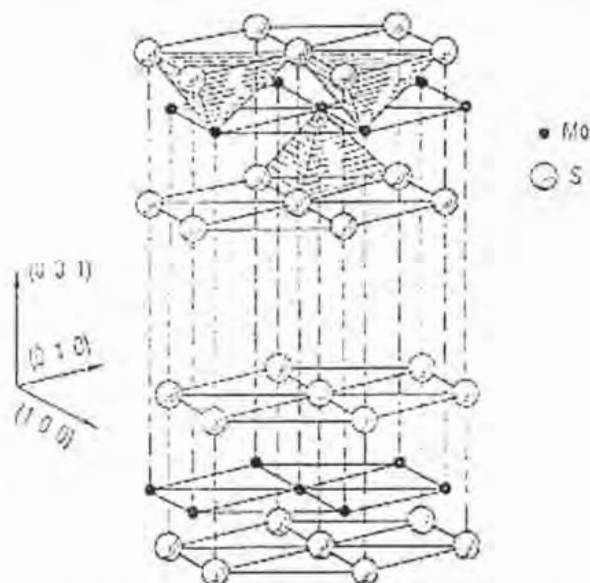


Figura 2.4. Modelo de las vacancias.



**Figura 2.5. Estructura hexagonal de las capas S-Mo-S y los enlaces de Van Der Walls intercapa.**

Ellos explican que la hidrogenólisis del enlace C-S puede tomar lugar sobre las caras de los sitios Mo de todas las capas (cuerpo y bordes). Mientras que la adsorción sobre la superficie de  $\text{MoS}_2$ , que resulta en la hidrogenación de DBT, puede tomar lugar en las capas que forman el cuerpo pero es mucho más difícil que en los bordes del catalizador por lo que los sitios de hidrogenación se correlacionan con los bordes y la extracción directa del azufre con el cuerpo del cristal (Figura 2.6).

Los experimentos también han establecido que la superficie de las bases (las capas más externas) del cristal no tiene una función catalítica en HDS. Así como que los sitios catalíticos más activos son las nuevas especies formadas al añadir el promotor, Co o Ni, en las cuales el Co o el Ni están enlazados a las esquinas de la superficie de pequeños cristales de  $\text{MoS}_2$  a través de puentes de sulfuro. Esto se ilustra en la Figura 2.7.

Sin cobalto, las partículas de  $\text{MoS}_2$  asumen una forma casi triangular, cuando el cobalto entra en los cristales, las partículas se vuelven hexágonos truncados o triángulos con aristas recortadas. Los cálculos de la Teoría de la densidad funcional (DFT por sus siglas en inglés), muestran que la adición de Co en la estructura  $\text{MoS}_2$  baja la energía de enlace Mo-S en las aristas, con lo

cual aumenta el número de sitios activos [16]. De hecho Tøpsoe mostró que el promotor se coordina en las aristas del cristal de MoS<sub>2</sub> formando sitios nuevos Co(Ni)-MoS de mayor actividad.

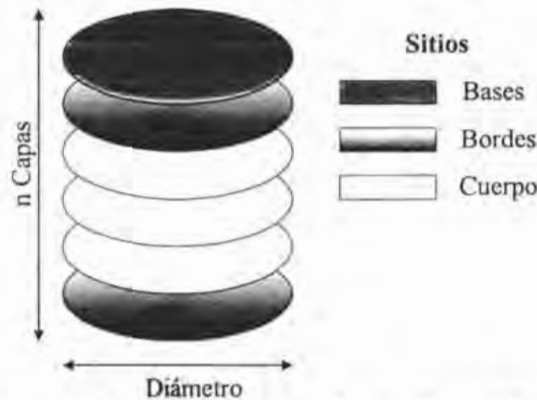


Figura 2.6. Modelo Cuerpo - Borde (Rim-Edge).

A partir de esto Tøpsoe et al. [23] propusieron el modelo Co(Ni)-Mo-S; el modelo fue propuesto a finales de los años 80 y está ampliamente aceptado como el modelo estructural para el centro activo del catalizador binario basado en MoS<sub>2</sub>. Este modelo establece que el átomo del promotor se encuentra en el borde de cinco sitios coordinados, como se muestra en la Figura 2.8.

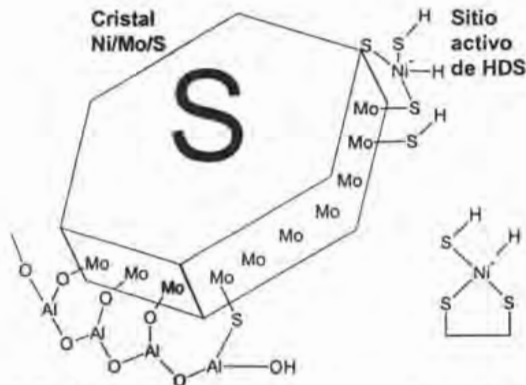


Figura 2.7. Cristal de MoS<sub>2</sub>; con el componente activo Ni enlazado a la superficie del cristal y el cristal anclado a la superficie del soporte (en esta ilustración alúmina) a través de enlaces Mo-O-Al y Mo-S-Al. Se muestra al H<sub>2</sub>S disociado y adsorbido sobre el Ni.

Este modelo permite relacionar cuantitativamente el efecto de la cantidad de átomos de Co o Ni en la estructura Co(Ni)-Mo-S con la actividad. Queda establecido que esta estructura es responsable de la actividad catalítica del catalizador MoS<sub>2</sub> promovido por Co o Ni, pero no especifica si esta actividad viene del Mo promovido por el Co, o del Co promovido por el Mo.

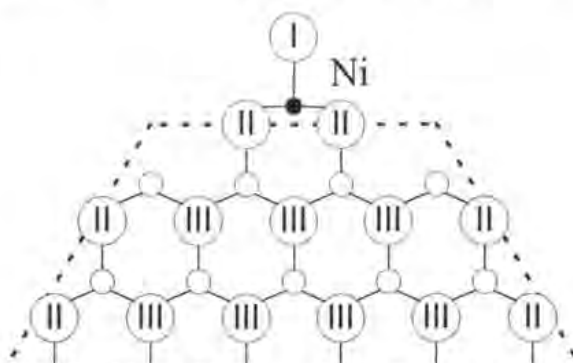


Figura 2.8. Modelo Co-Mo-S. El átomo de azufre con un solo enlace (I), está localizado en el plano del Mo, (II) y (III) denotan átomos de azufre con dos y tres enlaces, respectivamente.

Topsoe también clasificó dos diferentes tipos de sitios de Co(Ni)-Mo-S, los cuales tienen diferentes actividades para ambas rutas: DSD e HID. Los sitios de tipo I son monocapas de MoS<sub>2</sub> con Co en el cuerpo y los sitios tipo II son multicapas con Co excepto en la capa superior [13]. El término de tipo II se refiere a un sitio específico del catalizador, el cual es particularmente bueno para remover azufre de compuestos con impedimento estérico. Con respecto a estos dos diferentes tipos de sitios en el catalizador Co-Mo-S, Candia [24] menciona que el sitio del tipo I tiene interacciones electrónicas fuertes con el soporte, mientras los sitios del tipo II tienen interacciones débiles.

El modelo Co-Mo-S no hace distinción entre borde y cuerpo, pero el Co-Mo-S II parecería tener relativamente más bordes donde la adsorción de reactante puede ocurrir sin estar afectada por el impedimento estérico de los grupos sustituyentes en posiciones 4 y 6 de la molécula de DBT. Consecuentemente, más estructuras Co-Mo-S II pueden dar más sitios activos de catalizador para desulfuración de compuestos de azufre policíclicos.

En cuanto a la orientación de los cristales de MoS<sub>2</sub>, Shimada [21] comenta que la actividad intrínseca de los cristales enlazados al soporte por el cuerpo es superior a los cristales de MoS<sub>2</sub> enlazados al soporte por la base en

la reacción de hidrogenación. La sulfuración a altas temperaturas cambia la orientación de los cristales de  $\text{MoS}_2$  unidos por los bordes a cristales enlazados por alguna base. La Figura 2.9 ilustra estos diferentes tipos de enlaces. La actividad total de los cristales de  $\text{MoS}_2$  se incrementan en el siguiente orden: agrupamientos de  $\text{MoS}_2$  enlazados por el cuerpo > multicapas de agrupamientos de  $\text{MoS}_2$  enlazados por la base > monocapas de agrupamientos de  $\text{MoS}_2$  enlazados por la base. La orientación de los cristales de  $\text{MoS}_2$  depende del soporte utilizado.

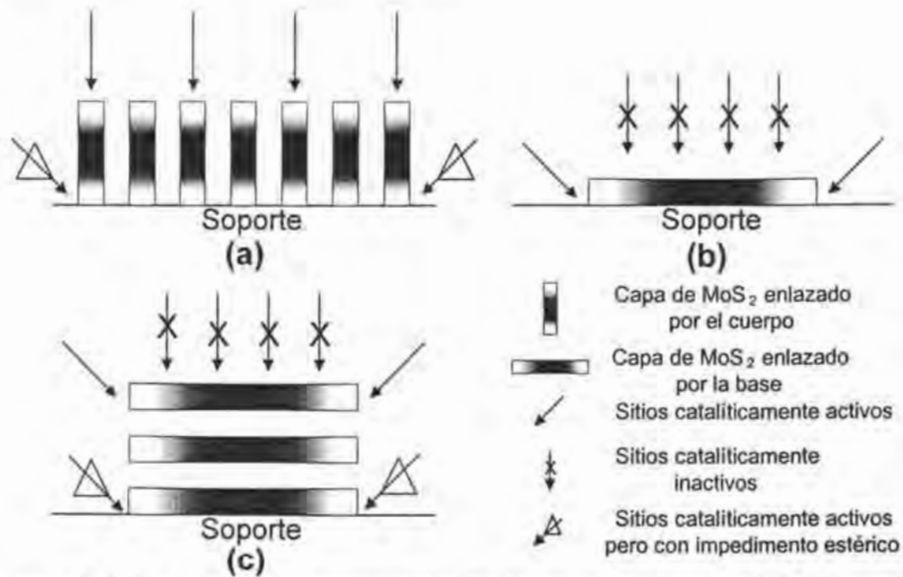


Figura 2.9. Morfología y orientación de los agrupamientos de  $\text{MoS}_2$  en el soporte: (a) cristal de  $\text{MoS}_2$  enlazado por el cuerpo, (b) cristales de  $\text{MoS}_2$  en monocapas enlazadas por la base al soporte, (c) cristales de  $\text{MoS}_2$  en multicapas enlazadas por la base al soporte.

## 2.3 Soporte

### 2.3.1 Generalidades

Los soportes son materiales con áreas específicas grandes sobre los cuales se deposita la fase activa. Deben ser estables a las condiciones de reacción y tener buenas propiedades mecánicas y de distribución de poros.

La superficie específica es la relación del área por unidad de masa del soporte. Pueden identificarse a tres factores que influyen en el área superficial

de un sólido: el tamaño de la partícula, la forma de la partícula (morfología) y la porosidad de la partícula. La porosidad del soporte es su principal característica y una clasificación conveniente de los poros de acuerdo a su diámetro promedio es la adoptada oficialmente por la IUPAC [26] que los clasifica como: ultramicroporosos (diámetro de poro menor a 7 Å), microporos: (diámetro de poro entre 7 Å y 20 Å), mesoporos (diámetro de poro entre 20 Å y 500 Å) y macroporos (diámetro de poro mayor de 500 Å). La base de esta clasificación es el comportamiento de cada tipo de poro en el proceso de adsorción de vapor.

### 2.3.2 Efecto del soporte sobre el catalizador de HDS

La incorporación de un material catalítico en un soporte de alta superficie específica incrementa el área superficial activa del catalizador, frecuentemente haciendo más efectivo el catalizador. Además, variando la geometría del poro del soporte, se puede hacerlo más selectivo en tamaño y forma. Whitehurst et al. [13] sugirió que el soporte debe estar íntimamente en contacto con el promotor para apreciar un aumento significativo en la actividad catalítica.

Se puede alcanzar un importante incremento en la actividad de HDS del catalizador sulfurado cambiando el soporte, ya que es sabido que el soporte influye las propiedades catalíticas y electrónicas del catalizador de sulfuro de Ni-Mo y Co-Mo. Por un lado, las interacciones fuertes metal-soporte facilitan la preparación de  $\text{MoS}_2$  altamente disperso que permanece estable durante la reacción; por otro lado, eso induce la formación de nuevas especies superficiales a través de las reacciones de estado sólido del promotor y el óxido de molibdeno en la interfase, lo cual es indeseable. Estas últimas especies se vuelven difíciles de sulfurar y consecuentemente el catalizador presenta menor actividad para HDS.

Okamoto et al. [28] realizaron un interesante estudio sobre el efecto de diferentes soportes sobre el catalizador de HDS. Los soportes que emplearon fueron  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Concluyeron que el soporte no afecta la reactividad de las fases de CoMoS en HDS cuando el catalizador está soportado en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En contraste, las fases CoMoS sobre  $\text{SiO}_2$  muestran aspectos catalíticos que caracterizan al CoMoS tipo II. Por otro lado, las especies  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  ( $\text{ZrO}_2$  ó  $\text{SiO}_2$ ) tienen la misma actividad en HID para la hidrogenación de butadieno, mientras que las especies  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen una actividad mayor (todas las especies promovidas con Co).

En el catalizador basado en  $\text{MoS}_2$  se ha investigado ampliamente la dependencia de las actividades catalíticas con respecto a las propiedades químicas superficiales de los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ledoux et al. [30] investigaron el efecto de la fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre el catalizador y concluyeron que la actividad no está relacionada con la microestructura del catalizador de Co-Mo, sino con el diámetro promedio de los poros del soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En contraste, Nishijima et al. [31] reportaron que las diferentes funciones catalíticas del catalizador de HDS son debidas a las diferentes morfologías de las especies de  $\text{MoS}_2$  que son afectadas por la naturaleza química de los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Uno de los candidatos más atractivos para sustituir a la alúmina es la titania. A pesar de que el  $\text{TiO}_2$  tiene una pequeña área superficial ( $50\text{-}70\text{ m}^2/\text{g}$ ) comparado con la alúmina, el catalizador  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$  exhibe una actividad intrínseca en HDS tres o cuatro veces más alta (por mol de Mo) que el catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [32].

Este hecho está apoyado por muchos estudios que han reportado que las actividades catalíticas del catalizador  $\text{MoS}_2$  soportado en  $\text{TiO}_2$  fueron superiores a aquellos catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [33-34]. Numerosas discusiones se han suscitado alrededor de las posibles razones de su superioridad; en la mayoría de estas discusiones la superioridad de titania se atribuye a las diferencias en los altos niveles de dispersión y de sulfuración de las especies de Mo [36] causados por las interacciones Mo- $\text{TiO}_2$ .

Además, algunos reportes recientes atribuyen la superioridad del catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$  al efecto de sinergia inducido por el parcialmente reducido  $\text{TiO}_2$ , similar al efecto inducido por el Co o Ni [40], es decir, el rol de la titania va más allá del de un soporte convencional, también actúa como un promotor electrónico [21].

También se han llevado a cabo algunas investigaciones donde se prueban las características de mezclas de óxidos para su uso como soportes en el catalizador de HDS, a continuación se enumeran algunas características de estas mezclas.

↓  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El catalizador soportado en sílice-alúmina tiene la ventaja de la baja interacción metal-soporte comparado con la de la alúmina. En este soporte, la dispersión de molibdeno disminuye con el incremento del contenido de  $\text{SiO}_2$  [42].



✚  $B_2O_3-Al_2O_3$ . Los estudios realizados demuestran que solo se obtienen beneficios marginales de la inclusión de  $B_2O_3$  en el soporte de  $Al_2O_3$ , las cuales se deben en mayor parte al incremento en la acidez del sistema.

✚  $ZrO_2-Al_2O_3$ . La inclusión de Zr en el soporte influye positivamente en la reductibilidad y la dispersión de molibdeno. Lecrenay et al. [43] emplearon Ni-Mo/ $ZrO_2-Al_2O_3$  para la HDS de 4,6-DMDBT. Concluyeron que el catalizador exhibe mayor actividad en HDS comparado con el catalizador Ni-Mo/ $\gamma-Al_2O_3$  comercial.

✚  $TiO_2-Al_2O_3$ . Los estudios de actividad catalítica indican que la modificación de  $Al_2O_3$  con  $TiO_2$  aumenta las actividades en HDS e HID con relación a los soportes de  $\gamma-Al_2O_3$  pura. La presencia de titanía reduce la temperatura de sulfuración del catalizador en 100 °C. También decrementa la interacción entre  $MoO_3$  y el soporte. Se ha demostrado que los catalizadores soportados en  $TiO_2-Al_2O_3$  son más eficientes para desulfurar 4,6-DMDBT.

✚  $TiO_2-ZrO_2$ . Se ha observado que el catalizador Ni-Mo soportado en esta mezcla de óxidos muestra mayores actividades en HDS y HDN, en una base de área superficial equivalente a los catalizadores soportados en  $Al_2O_3$ . La mayor actividad catalítica en el soporte  $TiO_2-ZrO_2$  puede deberse a la mejor dispersión o al menor tamaño de partícula que el de los catalizadores soportados en  $Al_2O_3$ . También se ha observado que las funcionalidades catalíticas HDS, HID e HDO se incrementan con el aumento del contenido de zirconia en el soporte hasta 35 % mol; con mayores contenidos la actividad empieza a disminuir.

✚  $SiO_2-ZrO_2$ . Esta mezcla de óxidos mostró actividades más altas en comparación con los óxidos  $SiO_2$  y  $ZrO_2$  puros, esto indica la superioridad de la mezcla de óxidos como soportes para las fases activas Mo y CoMo.

Murali Dhar et al. [41] compararon las actividades (HDS de tiofeno y HID de ciclohexano) de catalizadores de Mo soportados sobre óxidos puros contra catalizadores soportados en tres óxidos funcionalizados con titanía. Demostraron que, con la variación del soporte, la HDS y la HID varían independientemente entre sí. También observaron que sobre los sistemas soportados en  $TiO_2$  pura y en Mo/ $TiO_2-Al_2O_3$ , el efecto promotor para ambas funcionalidades es pequeño.

### 2.3.3 Aplicaciones catalíticas de los óxidos de Ti y Zr

El  $TiO_2$ , es alotrópico y se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales). La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el

rutilo es un material termodinámicamente muy estable. Es también conocido que la primera fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  es la anatasa y aparece a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , a partir de  $750\text{ }^\circ\text{C}$  sufre una transición de fase irreversible a rutilo.

Cada día la titania gana importancia por sus aplicaciones en catálisis. Son bastantes las reacciones que se llevan a cabo en presencia de catalizadores soportados sobre  $\text{TiO}_2$  e incluyen HDS, oxidación parcial o selectiva, hidrogenación de CO, reducción catalítica de  $\text{NO}_x$  y síntesis de amoníaco [65]. Esta actividad catalítica depende de la fase del  $\text{TiO}_2$ , se ha encontrado alta actividad sobre anatasa pero disminuye con la transformación a rutilo.

Además, la titania es biocompatible y ha sido probado como sustrato para colonias celulares [66]. En electroquímica se ha observado que tiene una alta capacidad de descarga reversible y buena estabilidad bajo altas densidades de corriente en la inserción de litio [67]. La titania está siendo ampliamente investigada en el campo de la fotocatalisis, donde se ha encontrado que es efectiva para la conversión de fenol [68], la oxidación de químicos orgánicos volátiles presentes en las atmósferas urbanas [69], fotooxidación de benceno etc.[70], lo que le otorga un gran potencial en las aplicaciones de química ambiental.

La zirconia pura presenta tres formas polimórficas en función de la temperatura, monoclinica, tetragonal y cúbica. La fase monoclinica es estable hasta  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  donde se transforma en tetragonal que es estable hasta  $2370\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta fase tetragonal no puede ser retenida al enfriar, pero se puede obtener en forma metaestable a temperaturas mucho más bajas si la zirconia es preparada por precipitación de soluciones acuosas o por la descomposición térmica de las sales de Zr. La fase cúbica es estable por encima de  $2370\text{ }^\circ\text{C}$  y se mantiene hasta la temperatura de licuefacción a  $2680\text{ }^\circ\text{C}$ . Las estructuras de las fases cúbica y tetragonal pueden ser estabilizadas a temperatura ambiente por la incorporación de cationes metálicos como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$  para formar soluciones sólidas [71].

Las aplicaciones como soporte catalítico de la zirconia son diversas porque puede ser químicamente más inerte que otros soportes como la sílice y la alúmina, es el único óxido metálico que por si solo puede tener cuatro propiedades químicas, acidez o basicidad tanto como habilidad reductora u oxidante.

La zirconia ha llamado la atención en su uso como catalizador en la hidrogenación de hidrocarburos, craqueo, deshidrogenación [72],

hidrodesulfuración [73] etc. Mientras que la fase tetragonal es eficaz para la dispersión de fases catalíticamente activas (como el cobre [74]), también se ha encontrado que en la HDS del tiofeno y la hidrogenación el soporte de  $ZrO_2$  cristalizado (tetragonal) es mejor que la zirconia amorfa [75]. También se elaboran catalizadores superácidos por la adición de iones de sulfato a la zirconia tetragonal. Los sólidos superácidos tienen aplicación en, isomerización, craqueo, alquilación, esterificación, síntesis orgánica etc. [76-78]. También es posible obtener superácidos sólidos por la combinación de óxido de tungsteno con zirconia y titanía, en sus fases tetragonal y anatasa respectivamente [79].

A pesar de las excelentes propiedades químicas de los óxidos de Ti y Zr, ninguno de estos óxidos posee por sí mismo ni la estabilidad térmica ni el área específica necesaria para su aplicación industrial. La mayoría de sus respectivos óxidos estructurados no poseen estructuras estables a altas temperaturas. En ocasiones la misma remoción del tensoactivo (por lavado o calcinación) destruye el arreglo, mientras que las que son estables tienen muy pobres propiedades texturales [80].

#### **2.4 Materiales mesoestructurados de sílice**

El primer antecedente de los materiales ordenados son las zeolitas (aluminosilicatos cristalinos de estructura tridimensional abierta), las cuales constituyen la clase de mallas moleculares más conocida y tienen excelentes propiedades catalíticas. Estos materiales tienen diferentes estructuras cristalinas y diferentes dimensiones pero tienen la desventaja de ser materiales microporosos y por esta limitación en el tamaño de poro sus aplicaciones se restringen a transformaciones de moléculas relativamente pequeñas [44].

La tendencia actual en los proyectos de investigación es hacer que los soportes catalíticos mesoporosos sean sólidos altamente ordenados. El ordenamiento de la estructura porosa permite optimizar el material para lograr mejores características texturales y al mismo tiempo una buena estabilidad mecánica e hidrotérmica.

Dependiendo de las condiciones de síntesis, la fuente de sílice o el tipo de tensoactivo utilizado, se pueden elaborar muchos materiales mesoestructurados como se puede ver en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4. Síntesis de varias estructuras mesoporosas bajo diferentes condiciones de reacción [1].**

	Medio de reacción	Direccionalante	Nombre de la mesofase
<b>Interacciones fuertes (electrostáticas)</b>			
Interacción directa	pH > 7	Tensoactivos de amonio	KIT-1, PCH, FSM-16, MCM-41, 48
Interacción por mediación aniónica	pH < 7	Tensoactivos de amonio Copolímeros de tres bloques Óxidos de etileno	SBA-1, 2, 3 SBA-15, 16 SBA-11, 12, 14
<b>Interacciones débiles (Van der Waals)</b>			
Interacción por puente de hidrógeno	pH > 7	Tensoactivos de aminas	HMS
Interacción por puente de hidrógeno	pH = 7	Óxidos de etileno no iónicos	MSU-n

#### 2.4.1 Primeros materiales mesoporosos ordenados, MCM's

En 1992, los investigadores de la corporación Mobil reportaron una serie de silicatos mesoporosos ordenados que fueron designados como MCM's, los cuales fueron sintetizados a través del autoensamblaje de tensoactivos y especies iónicas [45].

La ventaja potencial de la sílice mesoporosa como soporte catalítico reside en la capacidad de poder "cargar" un 30-60 % en peso de la fase activa manteniendo al mismo tiempo una buena dispersión de la fase depositada, una combinación que no puede ser alcanzada con soportes convencionales con porosidad textural, como sílice gel o alúminas precipitadas [14].

Los MCM's fueron obtenidos con base en el principio de que los tensoactivos orgánicos se agregan en forma de micelas en soluciones acuosas pueden ser usados para dirigir la polimerización de precursores de sílice fácilmente hidrolizables como los tetra-alkilortosilicato. Por calcinación, los tensoactivos orgánicos pueden ser eliminados posteriormente para revelar una mesoporosidad con un tamaño de poros uniforme [46]. Entre estas mallas moleculares mesoporosas de SiO<sub>2</sub> se encuentra el MCM-41 (de ordenamiento hexagonal), el MCM-48 (de arreglo cúbico) y el MCM-51 (de ordenamiento

laminar). De inmediato, estos nuevos materiales fueron objeto de numerosos estudios para desarrollar sus aplicaciones potenciales.

El MCM-41 y los materiales mesoporosos similares poseen altas áreas superficiales (más de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), estructuras ordenadas y una distribución uniforme de poros, dándoles aplicaciones potenciales como materiales cromatográficos, soportes y catalizadores para reacciones que involucran moléculas grandes. Importancia especial merece su posible uso como soportes para catalizadores de HDS [47].

Los trabajos dirigidos a investigar los MCM's apuntan hacia el uso de MCM-41 de alta área superficial como soporte de HDS; se busca otorgarle una mayor actividad por unidad de peso, mejorar la mesoporosidad uniforme para facilitar la difusión de compuestos de azufre policíclicos y aumentar su acidez de fuerza media para mejorar la dispersión del metal y adicionar al catalizador una nueva funcionalidad ácida.

Los sólidos MCM-41 tienen tamaño de poro grande, el cual puede variar dentro del intervalo de 20 a  $100 \text{ \AA}$ . Sin embargo, sus paredes de sílice son delgadas (generalmente miden menos de  $15 \text{ \AA}$ ) resultando en una baja estabilidad en presencia de agua. Esta pobre estabilidad hidrotérmica del MCM-41 ha restringido su aplicación potencial.

Si bien, los materiales MCM-41 recién sintetizados, así como los calcinados presentan una estructura ordenada perfectamente resuelta, después de ser calentados en agua hirviendo por seis horas, la estructura del MCM-41 es destruida y el material se vuelve amorfo. La estabilidad térmica está fuertemente relacionada con el espesor de pared y el precursor de sílice usado durante la síntesis. Se ha demostrado que los materiales MCM's preparados con sílice pulverizada tienen estabilidad térmica de al menos  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  mientras que los preparados con TEOS se colapsan completamente a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ryoo et al. [48] mostraron que la adición de una sal como NaCl o EDTA pueden aumentar la estabilidad hidrotérmica del MCM-41; pero esto representa un tratamiento adicional lo que no es atractivo para buscar una posible aplicación industrial.

#### **2.4.2 Materiales mesoporosos, SBA's**

En 1998 Zhao et al.[49] desarrollaron nuevas estructuras dentro de la familia de materiales mesoporosos ordenados de  $\text{SiO}_2$ . A diferencia de los

MCM's, en la síntesis de estas nuevas estructuras se usaron tensoactivos no iónicos de copolímeros de tres bloques (tales como copolímeros de óxido de etileno (EO) y propileno (PO) del tipo  $EO_nPO_mEO_n$ ) para dirigir la formación de diferentes estructuras de sílice ordenadas y con tamaño de poro grande bajo condiciones fuertemente ácidas [49]. Los nuevos materiales fueron llamados SBA's y entre ellos se encuentran el SBA-15 (de estructura hexagonal) y el SBA-16 (de estructura cúbica), de estos, el primero es el que ha sido más ampliamente estudiado.

El procedimiento desarrollado por Zhao y colaboradores representa un sobresaliente avance en la síntesis de materiales mesoporosos ordenados. El uso de copolímeros de tres bloques anfífilicos para dirigir la organización de especies de sílice polimerizables, resulta en la preparación de estructuras de sílice mesoporosas de diferentes geometrías, bien ordenadas, con tamaños de poro de hasta 300 Å, fracciones de volumen de poro de hasta 0.85 y espesores de pared de sílice de 31 a 64 Å. El SBA-15 puede ser preparado sobre un amplio intervalo de poro uniforme y espesor de pared a bajas temperaturas, usando una variedad de copolímeros de tres bloques de poli(óxido de alquileo) y por la adición de moléculas de cosolvente orgánico. Además, las especies de copolímeros pueden ser recuperadas para su reutilización por la extracción con etanol o removidas por calentamiento [50].

Los tensoactivos no iónicos de alquil-poli(oxietileno) y copolímeros de bloque poli(oxialquilenos) son importantes familias de tensoactivos que son ampliamente utilizados como emulsificantes, antiespumantes, recubrimientos, solubilizantes, limpiadores, lubricantes, en la industria farmacéutica, petroquímica y muchas otras. Estos compuestos exhiben excelentes propiedades de estabilización, son baratos, no tóxicos y biodegradables. En síntesis de materiales de deposición, los copolímeros no iónicos son una clase interesante de agentes que dirigen la estructura cuyas características autoensamblantes dejan estructuras apagadas cinéticamente. Los copolímeros de bloque tienen la ventaja de que sus propiedades de ordenamiento pueden ser continuamente modificadas ajustando la concentración, peso molecular o arquitectura del copolímero. Además permiten arreglos estructurales más largos en solución de los que se producen con tensoactivos de menor peso molecular y lo hacen con concentraciones menores.

Las mezclas polidispersas de copolímeros de tres bloques con un amplio intervalo de pesos moleculares usados en la síntesis de SBA-15, o copolímeros Pluronic, están caracterizadas por ciertas formulas y pesos moleculares

aproximados. También son conocidos por contener cantidades apreciables de dibloques de copolímero EO-PO e incluso cadenas libres de PO.

### 2.4.3 Mecanismos de formación y estructura porosa del SBA-15

De forma general, se puede resumir que la preparación de los materiales mesoporosos ordenados (tanto MCM's como SBA's) se lleva a cabo en tres pasos principales:

- ↓ Precipitación de especies de sílice en una solución de alguna sustancia (tensoactivo) que origina aglomeraciones de partículas precursoras ó primarias (etapa de formación del gel).
- ↓ Cristalización hidrotérmica que produce compuestos porosos durante la cual ocurre la condensación y polimerización de cadenas de sílice (etapa de maduración del gel).
- ↓ La eliminación del material volátil, lo que deja vacíos los poros del material (generalmente por calcinación).

La ruta general para producir los materiales SBA-15 de sílice pura es un esquema estructurado donde una solución acuosa ácida que contiene un tensoactivo anfifílico Pluronic, reacciona con una fuente de sílice como el tetraetilortosilicato. En una preparación típica, algún tensoactivo no iónico (usando como guía de la estructura) se disuelve en agua y se agrega una solución de algún ácido con agitación constante. Entonces, la fuente de sílice es añadida a la solución homogénea. Después de un tiempo (15-60 min) se forma el precipitado blanco. El producto sólido es recuperado, lavado y secado, además puede tener algún tratamiento posterior. Los rendimientos son similares a los obtenidos usando tensoactivos catiónicos de bajo peso molecular.

La formación de las estructuras de SBA-15 en presencia de copolímero Pluronic (la fórmula química de estos copolímeros se presenta en la Figura 2.10) fue descrita por Göltner-Spickermann [51] para diferentes relaciones sílice / tensoactivo y se ilustra en la Figura 2.11. La Figura 2.12 presenta un esquema general de síntesis del SBA-15 de estructura hexagonal.

El mecanismo de formación de materiales mesoestructurados en presencia de tensoactivos iónicos principalmente involucra la interacción electrostática entre la estructura creciente de sílice y los grupos externos de los tensoactivos. Para las estructuras preparadas en presencia de tensoactivos no iónicos o copolímeros de bloque anfifílicos no iónicos, se han descrito dos

principales mecanismos en la literatura: la solubilización de un precursor de sílice en el seno de una fase de cristal líquido liotrópico y la posterior solidificación.

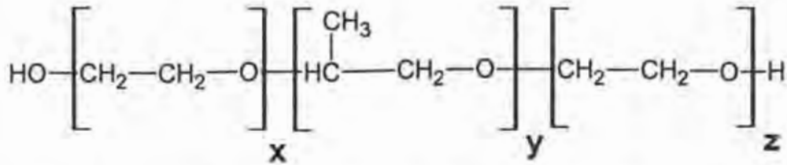


Figura 2.10. Fórmula química generalizada del Pluronic. Durante este trabajo se utilizó el Pluronic P123, en el cual  $x = 20$ ,  $y = 70$ ,  $z = 20$ .

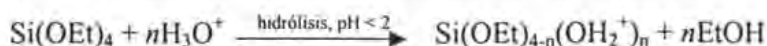
El mecanismo sugiere una combinación de la fuente de sílice con un tensoactivo que dirija la estructura, seguida por una precipitación del material nanoestructurado. Aquí la fuerza conductora del autoensamblaje supramolecular en el material híbrido tensoactivo – fase inorgánica es la interacción atractiva entre las partes exteriores polares de los tensoactivos y los oligómeros de sílice, combinada con la interacción hidrofóbica entre las cadenas. La interacción entre los grupos externos de la base (oligo- o poli(óxido de alquilenos)) y la red creciente de sílice es de particular interés, porque define la estructura de las paredes del material mesoporoso. Las partes hidrofóbicas del medio que dirige la formación de la estructura determina el tamaño final y el volumen de mesoporo.



Figura 2.11. Estructura de las micelas híbridas. A la izquierda las micelas puras, con núcleo hidrofóbico y manto hidrofílico. Al centro, a relaciones de sílice / tensoactivo de cuatro, se forma una capa de sílice penetrada por bloques de PEO. A relaciones de sílice / tensoactivo mayores de cuatro se forma una capa de sílice pobremente cruzada por las fibras de polímero.



El ensamble de la sílice mesoporosa dirigido por tensoactivos de óxido de alquil-etileno no iónicos o especies de copolímeros de tribloque de poli(óxido de alquileo) en medio ácido ocurre a través de un mecanismo de  $(S^0H^+)(XI^+)$ . Primero, las especies de alcoxisilano se hidrolizan:



La hidrólisis es seguida por una oligomerización parcial en la sílice. Los bloques EO del tensoactivo en medio fuertemente ácido se asocian con los iones hidronio:



Donde:

R = alquil o poli(óxido de propileno)

$X^- = Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, H_ySO_4^{-2+y}, H_yPO_4^{-3+y}$

De esta manera se forman las micelas cargadas positivamente y rodeadas por los contraiones  $X^-$ .

Zhao propone que estas unidades EO cargadas y las especies de sílice catiónica son ensambladas juntas por una combinación de interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno y de Van der Waals  $REO_{m-y}[(EO \cdot H_3O^+)]_y \cdots yX^- \cdots I^+$ , las cuales pueden ser designadas como  $(S^0H^+)(XI^+)$ . En este caso  $I^+$  representa a las especies catiónicas de sílice presentes en la solución.

En solución ácida se espera que las mitades EO hidrofílicas interactúen con la sílice protonada por el mecanismo  $(S^0H^+)(XI^+)$  descrito y de este modo estén asociadas cercanamente con la pared inorgánica. El incremento de la temperatura resulta en el incremento de la hidrofobicidad de la mitad EO y por lo tanto decreta las longitudes de los segmentos EO que están asociados con las paredes de sílice. Esta tendencia a incrementar los volúmenes hidrofóbicos de los agregados de tensoactivo resulta en el aumento del tamaño de mesoporos en los materiales SBA-15 preparados a temperaturas más altas.

Jaroniec et al. [54] confirmaron que el SBA-15 exhibe una amplia distribución de microporos desordenados y pequeños mesoporos. Encontraron que el volumen y tamaño de estos poros complementarios son dependientes de

los cambios en las temperaturas de síntesis y de envejecimiento. También demostraron que esta gran cantidad de poros pequeños se encuentra localizados en las paredes de los mesoporos primarios ordenados y sugiere su origen: los grupos de óxido de etileno oligoméricos y poliméricos penetran la estructura de los materiales de sílice. Estas cadenas poliméricas que quedan ocluidas dentro de las paredes del material. Así el SBA-15 calcinado exhibe mesoporos y microporos complementarios en las partes de la estructura donde una vez estuvieron localizados los bloques de EO, estos vacíos no son eliminados o bloqueados como resultado de la condensación de la estructura después de la calcinación.

Jaroniec también observó, durante el tratamiento del SBA-15, que el lavado con agua o etanol además de permitir la remoción de una cantidad significativa del contenido polimérico, está acompañado de una contracción estructural apreciable. Esta contracción fue inesperada porque el MCM-41 y otros materiales con estructura similar usualmente retienen el tamaño de sus poros después de una remoción del material polimérico a temperatura moderada, por lavado con solventes o tratamiento con ozono. Sus muestras lavadas con agua tienen mesoporos primarios completamente accesibles; las muestras lavadas con etanol también exhiben una porosidad accesible. Además, a pesar del apreciable contenido polimérico, las muestras lavadas con agua y etanol mostraron tamaño de poro más grande que los materiales calcinados.

En la subsiguiente caracterización, los materiales lavados con agua exhibieron menor volumen total de poros, menores áreas de superficie específica BET y mesoporos primarios más grandes, en comparación con los materiales que no fueron sometidos al lavado. Esta disminución del volumen de poros y el área específica fue atribuida a la presencia de cierta cantidad de copolímero en la estructura. Los lavados con etanol generalmente resultaron en la remoción de grandes cantidades del material polimérico. En algunos casos, la capacidad de adsorción y consecuentemente, el volumen de poro total de las muestras lavadas con etanol excede al volumen de los materiales calcinados. Estas muestras lavadas con etanol también exhibieron tamaños de poro más grandes que los de las muestras calcinadas y similares a las de las muestras lavadas con agua.

Las propiedades estructurales del SBA-15, su dependencia en la temperatura de síntesis y en el lavado pueden ser atribuidas a los cambios en el grado de penetración de las cadenas de poli(óxido de etileno) de la

estructura del copolímero en las paredes de silicio del SBA-15. Es importante mencionar que, el SBA-15 tiene las dimensiones de poro más grandes dentro de los materiales mesoporosos periódicamente estructurados conocidos a la fecha.

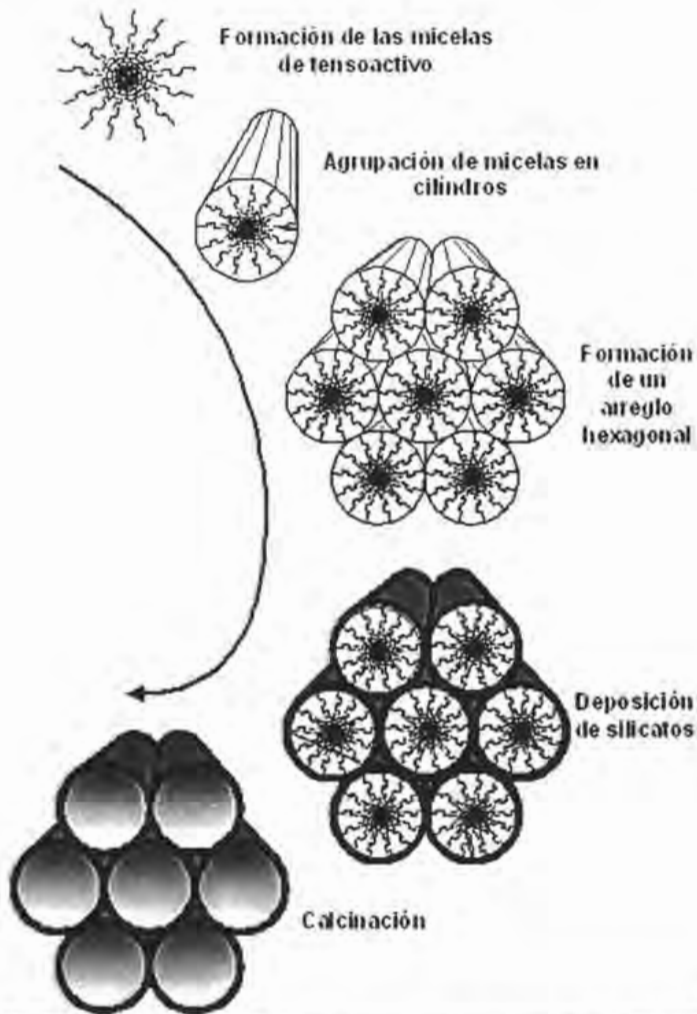


Figura 2.12. Síntesis del SBA-15. Los tensoactivos forman micelas al estar en medio acuoso, las cuales al agregarse forman estructuras tubulares y estas a su vez se aglomeran en estructuras hexagonales. Posteriormente se agrega el precursor de  $\text{SiO}_2$  y finalmente se remueve la base polimérica para obtener las estructuras mesoporosas de sílice.

#### 2.4.4 Efecto de parámetros de la síntesis de SBA-15

Bajo condiciones ácidas, el SBA-15 puede ser sintetizado sobre un amplio intervalo de concentraciones de copolímero PEO-PPO-PEO (2-6 % en peso), mezclas de reacción y condiciones. El uso de concentraciones de copolímero mayores a 6% en peso solo produce sílice gel o no producen la precipitación del producto de sílice; mientras que usando concentraciones de copolímero menores al 0.5 % en peso solo se obtiene sílice amorfa. Para la síntesis de SBA-15 son necesarias temperaturas de reacción de 35 a 80 °C. A temperatura ambiente los productos obtenidos son amorfos o escasamente ordenados, mientras que a temperaturas más altas (>80 °C) se obtiene sílice gel.

El Tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS) y tetrapropoxisilano (TPOS) son fuentes de sílice adecuadas para la preparación de SBA-15. El SBA-15 ha sido formado en medio ácido ( $\text{pH} < 1$ ) en presencia de diferentes ácidos: HCl, HBr, HI,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ó  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . A valores de pH de 2 a 6, arriba del punto isoeléctrico de la sílice ( $\text{pH} \sim 2$ ), no ocurre la precipitación o formación de sílice. A pH neutro ( $\text{pH} \sim 7$ ), solo se obtiene sílice amorfa.

El uso de Pluronic L121 ( $\text{EO}_3\text{PO}_{70}\text{EO}_5$ ) a bajas concentraciones (0.5 a 1 % en peso) en ausencia de cosolvente forma la especie SBA-15 mientras a mayores concentraciones (2 a 5% en peso) produce una mesoestructura laminar inestable. Mayores relaciones de EO:PO en el copolímero producen sílice mesoporosa cúbica.

El tamaño de poro y el espesor de la pared de sílice pueden ser ajustados por la variación de la temperatura (35° a 140°C) y el tiempo del SBA-15 en la solución (11 a 72 horas). Mayores temperaturas o tiempos más largos de reacción producen tamaños de poro más grandes y paredes de sílice más delgadas, lo cual puede ser causado por el incremento de la hidrofobicidad de los bloques de PEO del copolímero bajo las condiciones ácidas de la reacción.

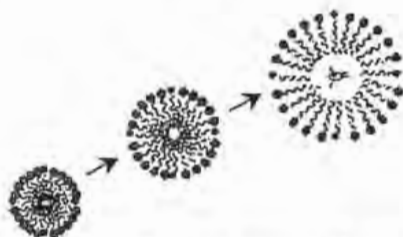
Wisner et al. [52] reportaron que en la síntesis del SBA-15 los bloques hidrofílicos están firmemente anclados en la fase inorgánica, resultando una sustancial restricción a la movilidad molecular, mientras que los bloques hidrofóbicos de la base, muestran una flexibilidad comparable a aquella observada para el seno del copolímero. La longitud del núcleo hidrofílico de los copolímeros anfílicos parece tener una influencia sustancial no solo sobre

la microporosidad, sino también en el diámetro del mesoporo de la sílice resultante.

Si el grupo exterior está íntimamente interconectado con la matriz inorgánica durante la solidificación, el producto mostrara un alto grado de microporosidad. En otras bases, donde los grupos exteriores que no sean suficientemente largos para imprimir una cavidad "molecular" en las paredes de la sílice no causaran las mismas características en el sistema de poros pero podrían causar variaciones en la densidad de las paredes. Los grupos exteriores del copolímero de bloque anfifílico, que no muestren el mismo grado de compatibilidad o solubilidad con las paredes de sílice, no causaran gran microporosidad.

Generalmente hay muchos métodos para controlar el tamaño de unidad periódica y el tamaño de poro de los materiales mesoporosos; existen tres principales caminos:

- ✦ La introducción de un agente dilatante puede hacer más grande el tamaño del poro; sin embargo, al mismo tiempo, existe la probabilidad de destruir la mesoestructura. El tamaño de poro del SBA-15 hexagonal mesoporoso puede ser expandido hasta aproximadamente 300 Å por la adición de moléculas de algún cosolvente orgánico como el 1, 3, 5-trimetilbenceno (TMB). Ver Figura 2.13.
- ✦ El método de control de condensación del entramado silíceo; que se puede hacer modificando las condiciones de reacción de hidrólisis de la fuente de sílice y de la condensación del silicato.
- ✦ El control de micelas, su cantidad y tamaño.



**Figura 2.13.** La inclusión de sustancias como solventes; es un método muy socorrido para aumentar el tamaño de los poros de las estructuras mesoscópicas.

Yamada y colaboradores [53] reportaron que los tamaños de poro de los silicatos mesoporosos SBA-15 hexagonal y del SBA-16 cúbico pueden ser

bien ajustados por el método de control de micelas. Este se lleva a cabo por la modificación de la micela del copolímero de tribloque en la solución acuosa por medio de la temperatura de solución. Esta temperatura afecta directamente el radio de la micela de copolímero, la concentración crítica de micelas, el calor de micelización y la fase de agregación en la solución acuosa.

Ellos encontraron que la relación entre el tamaño de poro ( $R_p$ ) de los silicatos sintetizados, el radio del núcleo de los copolímeros ( $R_c$ ) y la temperatura de la solución es:

$$\frac{R_p}{T} = \frac{R_c}{T} \approx (T - T_c)^{0.2}$$

También  $R_c$  (radio del núcleo) se incrementa cuando la temperatura aumenta.  $T$  es la temperatura de la solución y  $T_c$  es la temperatura crítica de miscelización.  $T_c$  es función de los números  $n$  y  $m$  de la estructura general  $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$  y la concentración de copolímero.

El método de control de micela está directamente relacionado con la temperatura de la solución que se puede variar de 30 a 80 °C. Así que la temperatura es un parámetro efectivo para controlar el tamaño de poro del silicato mesoporoso sintetizado de un copolímero de tribloque como los usados para los materiales SBA-15 y SBA-16.

A la temperatura usada en la síntesis de SBA-15 (35-90 °C) los bloques de PO son fuertemente hidrofóbicos, mientras que la hidrofobicidad de los bloques de EO incrementa fuertemente mientras incrementa la temperatura. Así, los bloques de PO no están apreciablemente hidratados mientras que el grado de hidratación de los bloques de EO disminuye dramáticamente a elevadas temperaturas. A temperaturas menores, las cadenas de poli(óxido de etileno) son rodeadas por moléculas de agua y mientras la temperatura aumenta, las cadenas de EO tienden a estar rodeadas con menos moléculas de agua. Esto sugiere que en el caso del SBA-15 preparado a menores temperaturas la estructura de sílice está llena con micelas de copolímero con bloques de EO apreciablemente extendidos que pueden penetrar la estructura.

También es sabido que la deshidratación de los bloques de EO toma lugar a temperaturas más altas [55, 56]. Esto puede dar lugar a la redistribución de los bloques de EO desde la estructura de sílice a la región adyacente a los núcleos de las micelas y/o la agregación de bloques de EO

dentro de la estructura de sílice. Las características del SBA-15 preparado por precipitación (espesor de las paredes, diámetro del mesoporo y la resistencia a la contracción después de la calcinación) y su dependencia en el tratamiento hidrotérmico postsintético, reflejan los cambios en el número de unidades EO y su grado de penetración dentro de las paredes de sílice [46].

#### 2.4.5 Comparación de MCM-41 y SBA-15

Lo más sobresaliente es que, en contraste con el MCM-41, todas las estructuras SBA sintetizadas a partir de tensoactivos oligoméricos o copoliméricos son estables después de calentarlos en agua hirviendo por al menos 48 h. Los resultados de Zhao et al. [48] confirman que el SBA-15 calcinado es hidrotérmicamente estable; debido a que tiene paredes más gruesas que el MCM-41. Esta es una importante ventaja de síntesis de un solo paso contra los tratamientos postsintéticos de dos pasos que se usan para estabilizar el MCM-41 por la reestructuración de las paredes inorgánicas con sílice adicional.

Los materiales MCM-41 son preparados con tensoactivos de cetiltrimetil amonio catiónico ( $\text{CTA}^+$ ). Y después de calcinación dejan un sólido con ordenamiento hexagonal con un tamaño de poro uniforme de 20 a 30 Å. Se pueden usar algunas moléculas de cosolvente orgánico como el 1,3,5-trimetilbenceno (TMB) para expandir el tamaño de poro hasta 100 Å, desafortunadamente dejan materiales menos resueltos geoméricamente. Mientras que el SBA-15 se ha sintetizado con una mesoestructura hexagonal de dos dimensiones altamente ordenada y espesores de pared uniforme (31 a 64 Å) usando condiciones acuosas ácidas ( $\text{pH} \cong 1$ ) y bajas concentraciones de copolímero de tribloque.

La solubilización de los tensoactivos de poli(alquilen oxido) no iónicos, en medio acuoso, se debe a la asociación de moléculas de agua con las mitades de oxido de alquilen a través de puentes de hidrógeno. Esto es mejorado en el medio ácido donde los iones hidronio, en lugar de moléculas de agua se asocian con los átomos de oxígeno del alquilen, también hay que agregar las interacciones coulombicas de largo alcance al proceso de coensamblaje. Debajo del punto isoeléctrico de la sílice, ( $\text{pH} \approx 2$ ), las especies catiónicas de sílice se presentan como precursores y el ensamblaje procede a través del intermediario ya mencionado de la forma  $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{XI}^+)$ . El anión puede estar coordinado directamente al átomo de silicio a través de la expansión de la esfera de su coordinación. Además a diferencia de los

tensoactivos convencionales, los copolímeros de bloque tienen la ventaja de que sus propiedades pueden ser continuamente modificadas durante la síntesis ajustando la composición, peso molecular o arquitectura.

Las paredes de sílice en particular del SBA-15 son diferentes de las más delgadas de las estructuras de MCM-41 hechas con tensoactivos convencionales y como ya se mencionó, dejan una estabilidad hidrotérmica significativamente más grande al SBA-15 sin tratamiento adicional. Khodakov et al. [38] reportaron que la incorporación de pequeñas cantidades de Co por impregnación incipiente provocan cambios dramáticos en la estructura del MCM-41, lo cual se refleja en las propiedades texturales y en el arreglo hexagonal de poros. En cambio, en el SBA-15, la estructura periódica y las propiedades texturales permanecen prácticamente iguales después de la incorporación de Co y la posterior calcinación.

Las temperaturas a las cuales las especies de copolímero de bloques PEO-PPO-PEO se descomponen y son desorbidas de los canales de SBA-15 (~150 °C) son mucho menores que las temperaturas necesarias para remover las moléculas de tensoactivos catiónicos CTA<sup>+</sup> de los canales del MCM-41 (~360°C). Como resultado de esto las especies orgánicas de copolímero pueden ser completamente removidas por el calentamiento del SBA-15 en aire a 140°C por 3 horas. Esto es sustancialmente más bajo que la temperatura de descomposición de los tensoactivos no iónicos alquilados como el C<sub>16</sub>EO<sub>10</sub> (~210°C).

Zhao y colaboradores también encontraron que la temperatura de descomposición (~150 °C) de las especies de copolímeros con bloques en el SBA-15 es mucho más baja que la temperatura de descomposición del EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> puro (~250°C). Se ha demostrado que el mismo copolímero EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> impregnado en SiO<sub>2</sub> gel puede ser descompuesto y desorbido a 190°C, lo cual es ~50°C más alto que la temperatura necesaria para el SBA-15. Mientras las especies de copolímero no estén fuertemente ligadas a las paredes de sílice de los poros su remoción del SBA-15 nunca ocurre a temperaturas relativamente bajas (140°C), lo que sugiere un proceso de descomposición catalítica.

Un método alternativo para remover las especies de tensoactivos de copolímero es por reflujo a baja temperatura en etanol (Zhao [49] reportó ~78°C). La extracción con solvente de SBA-15 recién sintetizado permite la remoción sin descomposición del copolímero de tribloque poli(óxido de



alquileno), de esta manera se puede recuperar y reutilizar (rendimiento de recuperación ~95%). Zhao ha usado las especies recicladas para sintetizar SBA-15 con características y propiedades idénticas a las de materiales producidos con polímero nuevo.

#### 2.4.6 Aplicaciones de los materiales mesoestructurados

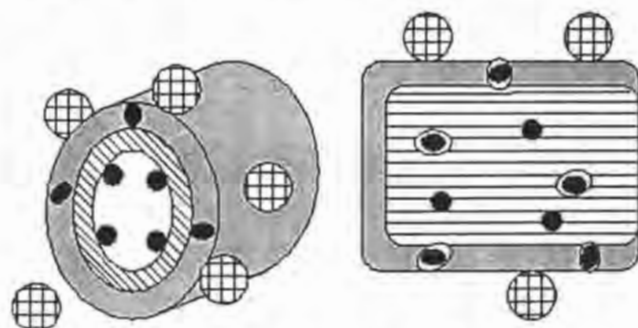
Se puede obtener una enorme cantidad de distintos materiales ordenados variando la elección de los bloques y la composición de los copolímeros, disolventes y arquitectura de las cadenas que son usados para el autoensamblaje. Mientras que las variables del proceso como la temperatura, el pH, etc. pueden ser manipulados para modificar la estructura resultante (tamaño y volumen de poros, área de microporos, etc.).

La mayor parte de las investigaciones sobre el uso de materiales mesoestructurados buscan el desarrollo de soportes catalíticos. Landau et al.[8], mencionan las ventajas que los materiales estructurados de sílice tienen sobre los soportes catalíticos convencionales.

- ✦ El área superficial de los materiales mesoestructurados es alrededor de tres veces más alta que la de los soportes mesoporosos tradicionales (sílice gel o alúmina). Esta alta área da una mayor concentración de sitios activos.
- ✦ Las limitaciones sobre el crecimiento de partícula dentro de los canales de diámetro controlado de las mesoestructuras mantienen una alta dispersión de la fase activa.
- ✦ Es posible establecer la localización de las fases activas en la matriz de sílice, dentro de los mesoporos (como partículas o capa fina), dentro de los microporos presentes en las paredes de la estructura, en la superficie externa o en más de uno de los sitios referidos, ver Figura 2.14.
- ✦ Existe una estabilización dentro de la mesoestructura de las partículas o aglomerados de fase activa con una inusual cristalografía de superficie y alta estabilidad térmica.

El SBA-15 hexagonal es actualmente el miembro más prominente de la familia de los materiales hechos con copolímeros de tribloque debido a su fácil síntesis, tamaño de poro ajustable, estabilidad hidrotérmica, y espesor de la pared de poro. Se pueden prever muchas aplicaciones del SBA-15 en los campos de la catálisis, adsorción y diseño avanzado de materiales. Específicamente, los materiales SBA-15 funcionalizados *via* incorporación a su estructura de heteroátomos de Al y Ti así como *via* enlaces químicos de organosilanos (Al igual que los MCM's) fueron encontrados útiles para el

tratamiento de proteínas [57] y para remover metales pesados de soluciones contaminadas y como catalizador heterogéneo quiral.



**Figura 2.14.** Localización posible de la fase activa en las sílices mesoestructuradas:

- Dentro de los microporos.
- ⊗ Capa en las paredes del poro.
- Nanopartículas dentro de los mesoporos.
- ⊕ Nanopartículas en la superficie externa.

Los sólidos SBA-15 también han sido usados como matrices para dirigir la formación de nanoredes metálicas y mallas moleculares de carbón mesoporoso (ver Figura 2.15). Los materiales SBA-15 se ha usado incluso en tecnología láser [58]. Por otro lado, las características estructurales del SBA-15, que lo hacen estable en peróxido de hidrógeno acuoso, puede servir como un versátil catalizador de oxidación selectiva para muchas moléculas grandes; de aquí que sea candidato ideal para usarlo en la obtención de algunos químicos específicos en la industria farmacéutica [59].

Relativamente, se ha hecho poco trabajo para lograr una caracterización comprensiva de estos importantes materiales, sus estructuras son frecuentemente complicadas y lejos de estar completamente entendidas. Y son aun más escasas las investigaciones que se han hecho para evaluar el desempeño del SBA-15 como soporte de catalizadores de interés industrial. Zhang et al. [126] han utilizado el SBA-15 en la epoxidación de estireno. Dhar et al. [35] sintetizaron catalizadores de Mo y Ni-Mo soportados sobre SBA-15 y probaron su actividad en las reacciones de HDS de tiofeno e hidrogenación de ciclohexeno. Observaron que los catalizadores soportados sobre SBA-15 (de sílice pura) son más activos que aquellos soportados sobre alúmina. También sugirieron que la superficie del SBA-15 es diferente a la superficie

de sílice sin arreglo poroso con respecto a la interacción con molibdeno y la actividad en hidrotratamiento.

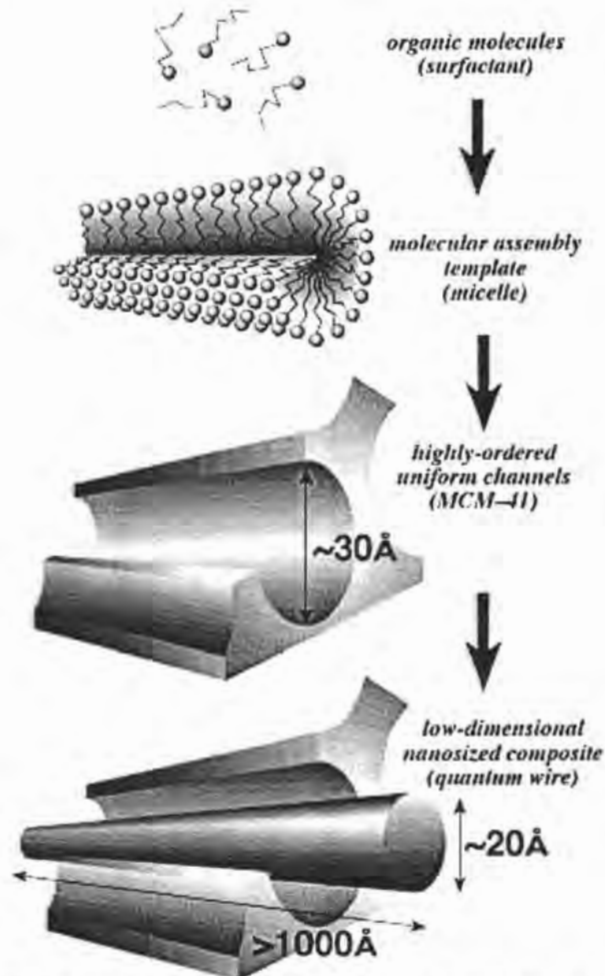


Figura 2.15. Ejemplo de la aplicación del MCM-41 para la formación de nanoredes. El SBA-15 puede ser utilizado para el mismo propósito además de tener todas las ventajas ya mencionadas.

Para las reacciones que nos interesan en este trabajo de tesis, el SBA-15, MCM-41 y materiales relacionados no son tan activos como se pudiera desear, por lo que se han incorporado muchos elementos a su estructura silícea [60], elementos tales como B, Al, Ga, Mn, V, Nb, Cr, Sn, Zr y Ti. Esto con el fin de crear sitios catalíticamente activos. Muchos reportes han descrito

la incorporación de centros de óxidos metálicos a la sílice mesoporosa por el injertado a la superficie del poro de dióxido de titanio, óxido de manganeso, vanadio, etc.

#### 2.4.7 Incorporación de heteroátomos en materiales mesoestructurados de sílice

Se puede añadir un metal M (Ti, Al, Mg, Zr, etc.) a la estructura de sílice durante el proceso de síntesis mismo o después, sometiendo el producto a otros tratamientos; así existen dos grandes divisiones de los métodos de incorporación de heteroátomos al material mesoporoso:

- ✚ Métodos sintéticos.
- ✚ Métodos postsintéticos.

Cuando se incorporan iones trivalentes como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , en las paredes de sílice, la estructura adquiere cargas negativas que son compensadas por protones y los sólidos pueden ser usados en reacciones ácidas. Cuando se incorporan otros cationes como  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ , se mantiene la electroneutralidad y los materiales son usados en reacciones específicas como catálisis redox [6].

La primera obtención exitosa de M-MCM-41 por métodos sintéticos fue realizada a dos años de su descubrimiento. Desde entonces, dado que los materiales MCM's son usualmente preparados bajo condiciones básicas, las cuales tienen un menor efecto sobre el enlace M-O-Si, la síntesis de los materiales MCM's sustituidos ha sido ampliamente reportada. Pero la baja estabilidad del MCM-41 ha restringido su aplicación potencial desde el punto de vista comercial; por otro lado, los materiales mucho más estables, SBA-15 de alta calidad son sintetizados bajo condiciones fuertemente ácidas a través de tratamiento hidrotérmico y los enlaces M-O-Si son más fáciles de disociar bajo estas condiciones.

La síntesis directa de M-SBA-15 a través de la síntesis hidrotérmica convencional puede no ser una alternativa posible por dos problemas principales [44]:

- ✚ Los materiales SBA-15 han sido sintetizados bajo condiciones hidrotérmicas fuertemente ácidas que fácilmente inducen la disociación de los enlaces M-O-Si, si se han llegado a formar.

✚ El otro es la gran diferencia en la rapidez de hidrólisis entre la mayoría de los precursores metálicos (usualmente alcóxidos) y los de sílice. La hidrólisis de los alcóxidos metálicos es virtualmente instantánea, mientras que la hidrólisis de los precursores de sílice es mucho más lenta.

Yue et al. [61] ha tratado de incorporar aluminio directamente a la estructura de los materiales SBA-15, pero el resultado fue la formación de muchas especies de aluminatos fuera de la estructura. Xiao et al. [62] han usado un complejo método para sintetizar materiales tipo SBA-15 sustituidos con metales (Al y Ti) en los cuales la estructura consiste en ZSM-5 nanocristalina, la cual es muy diferente de otros materiales mesoporosos que poseen una estructura amorfa. Newalker et al. [59] han obtenido recientemente materiales SBA-15 que contienen Ti usando un método sintético asistido por microondas. Zhang et al. [44] sintetizó exitosamente SBA-15 sustituido con Ti por un método de síntesis directa usando hidrólisis de TMOS acelerada con fluoruro.

Wang et al. [27] reportaron un método libre de solventes para la funcionalización del SBA-15. Lograron la incorporación de óxidos de cobre, cromo ó hierro por la mezcla mecánica con el SBA-15 de las sales correspondientes y su posterior descomposición térmica. Estos mismos autores lograron incorporar CuO o MgO [84] sobre la superficie del SBA-15 en un solo paso usando las sales de los metales correspondientes. Observaron que tanto los cationes como los aniones de las sales usadas influyen a las propiedades del material final. La incorporación se logró gracias a que las sales metálicas no interactúan con el tensoactivo en el paso hidrotérmico inicial sino con los grupos silanol durante una posterior evaporación de agua. Las especies metálicas residuales (después de la formación de la monocapa Si-O-M, donde M es Cu ó Mg), forman capas de óxidos metálicos al calcinar los materiales. Estos óxidos disminuyen las propiedades texturales del material. Por las características del método reportado por Wang et al., no se le puede considerar un método sintético sino una síntesis seguida de injertado e impregnación en un solo paso de adición de reactivos.

Otros autores reportan la incorporación de nanopartículas altamente dispersas de Au en el SBA-15 [29], mediante una serie de reacciones que incluyen rehidratación del material, organofuncionalización, intercambio con iones complejos y reducción. Acerca de las propiedades texturales, los autores solo mencionan que disminuyen en proporcionalmente a la carga de Au.

También se ha reportado un método de formación de nanopartículas de Fe y Pd dentro de los canales del SBA-15 [37] que utiliza al tensoactivo como vehículo para incorporar compuestos hidrofóbicos. El método consiste en poner en contacto una solución acuosa ácida de TEOS con una disolución del tensoactivo y el precursor hidrofóbico metálico en un disolvente orgánico (tetrahidrofurano). Cuando el polímero es eliminado, dentro de los poros del SBA-15 permanecen los óxidos metálicos que pueden ser reducidos para obtener partículas metálicas. Las nanopartículas se formaron estrictamente dentro de los poros del SBA-15 debido a la disolución a nivel molecular de los compuestos precursores en el núcleo hidrofóbico de las micelas de tensoactivo (Figura 2.16). Los autores lograron la incorporación manteniendo el arreglo poroso característico del SBA-15 pero no reportaron las propiedades texturales de los materiales obtenidos.



**Figura 2.16. Secuencia de la incorporación de nanopartículas metálicas dentro de los canales de SBA-15. a) Precursor metálico disuelto en el núcleo hidrofóbico de la micela de tensoactivo, b) Nanopartículas de óxidos metálicos después de calcinación, c) Nanopartículas metálicas después de reducción.**

Los métodos postsintéticos más usados para incorporar heteroátomos en el SBA-15 son:

- ↓ Impregnación.
- ✦ Injertado Químico.

Una descripción detallada de ambos métodos se da en el capítulo 6.2. El método de impregnación incipiente [63] consiste en impregnar el SBA-15 con una disolución de precursor metálico en algún disolvente para una posterior calcinación. La cantidad de disolución agregada corresponde al volumen de impregnación de la muestra de sílice.

El injertado químico es un método conocido [64] que consiste en poner en contacto la sílice con una solución de precursor metálico en algún disolvente. La mezcla se filtra y el sólido recuperado se calcina. Los grupos

silanol sirven como sitios activos para el injertado químico. Así que la abundancia en la superficie de grupos silanol está involucrada en la incorporación de heteroátomos.

Landau et al.[8] recapitularon sus más recientes métodos para incorporar heteroátomos (fases activas) a las estructuras mesoporosas de sílice: injertado en varias etapas, descomposición química en solución y precipitación homogénea. Un primer injertado multiplica los sitios donde se puede anclar una segunda capa de la fase activa. Específicamente se ha injertado alúmina y cesia en MCM-41 usando cuatro etapas de injertado[12]. Los otros dos métodos se describen en el siguiente apartado. Otros autores también han reportado métodos de incorporación de Ti y Zr diferentes al injertado químico e impregnación incipiente convencionales, algunos de ellos se mencionan más adelante.

#### **2.4.8 Incorporación de Ti y Zr en SBA-15**

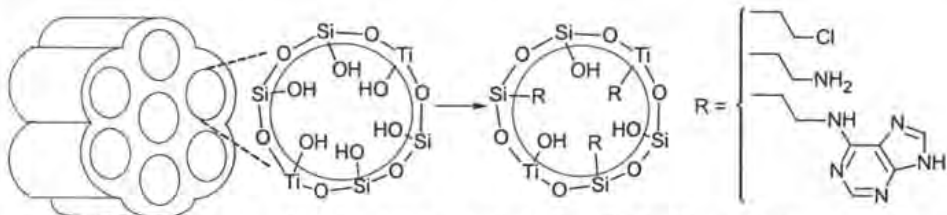
Se han publicado trabajos donde se incorporan Ti y Zr en sílices mesoestructuradas como los MCM's pero estos presentan las mismas desventajas particulares de la estructura de sílice inicial [81]. Dentro de estas investigaciones, una observación importante la hizo Aronson et al. [60]. Con el método de injertado químico observó que, después de calcinar, las muestras injertadas con titanía experimentaron una contracción más pequeña que la experimentada por las estructuras sin injertado, esto sugiere que la titanía incrementa la estabilidad térmica de la estructura y previene en cierto grado la contracción de la estructura después de la calcinación. También recomienda al  $TiCl_4$  como un precursor viable para injertar titanio dentro de la superficie interna de los soportes mesoporosos.

En cuanto a la incorporación de Ti o Zr a la estructura del SBA-15, la síntesis directa involucra la adición de una fuente de metal como isopropóxido en etanol al gel para la síntesis hidrotérmica [82]. Pero resulta que la incorporación de estructuras metálicas o nanopartículas dentro del SBA-15 por síntesis directa parece poco viable por las condiciones en la síntesis del SBA-15.

A la fecha son pocos los trabajos donde se incorpora Ti y Zr directamente a la estructura del SBA-15. Se han reportado algunos trabajos de incorporación sintética, por ejemplo, Bharat et al. [83] realizaron la incorporación directa de Zr en la estructura del SBA-15 por síntesis hidrotérmica asistida por microondas aunque solo a cargas muy bajas del

metal se mantiene la estructura mesoporosa. Independientemente, Newalkar et al. utilizaron el mismo método para incorporar Zr [83] y Ti [59]. Chen y colaboradores [85] lograron cargas mayores de Zr en SBA-15 por la síntesis de la estructura de sílice en un ambiente auto-acidificado en presencia de iones de  $Zr^{4+}$ . La incorporación de cargas mayores de metal puede llevarse a cabo por métodos postsintéticos que involucran la reacción con soluciones de iones de titanio y zirconio. Wu reportó [86] la inclusión de heteroátomos en el SBA-15 por un método llamado "Ajuste de pH", el cuál consiste en la adición de la fuente del heteroátomo en la mezcla inicial a valores de pH fuertemente ácidos (como en un método sintético); después, el pH de la mezcla se ajusta a pH neutro y se le da un tratamiento hidrotérmico adicional.

Luan et al. [90] sintetizaron Ti-SBA-15 por impregnación incipiente con isopropóxido de titanio en etanol. Calleja et al. [91] reportaron la incorporación de Ti al SBA-15 por injertado químico usando una solución de bicloruro de titanoceno ( $(Cp_2)TiCl_2$ ), además evaluó su actividad catalítica en la epoxidación de estireno. Srivastava et al. [87] injertaron Ti al SBA-15 usando tetrabutylato de titanio como precursor en una mezcla de disolventes y después incorporaron grupos orgánicos específicos para obtener materiales útiles en síntesis orgánica (ver Figura 2.17). Yongzhong et al. [92] injertaron propóxido de Zr sobre la superficie del SBA-15 y sin eliminar las cadenas alifáticas lo usaron para llevar a cabo reacciones de reducción.



**Figura 2.17. Incorporación de grupos orgánicos al SBA-15 modificado con Ti.**

Recientemente, van Grieken et al. [93] incorporaron Ti al SBA-15 utilizando un método postsintético con características de injertado químico e impregnación incipiente lo que resulta en la presencia de cristales de anatasa más pequeños que los que resultan de la impregnación común. Aunque lograron cargas de hasta 60 % en peso del metal, las propiedades texturales del SBA-15 no se mantuvieron de forma satisfactoria.

Retomando los métodos mencionados por Landau et al. [8], la descomposición química en solución ha sido utilizada para incorporar



nanocristales de zirconia tetragonal [89] y titanía anatasa dentro de los poros del SBA-15 [20]. El método consiste en calentar el SBA-15 impregnado de una disolución del alcóxido de Zr o Ti a la temperatura de descomposición del alcóxido, en una atmósfera saturada del disolvente (Figura 2.18). De esta forma se mantiene la solución líquida dentro de los poros del material hasta que se halla logrado la descomposición térmica del alcóxido. Con este método se logran cargas de óxido metálico mayores de 50 % pero la aparición de fases cristalinas tiene un impacto profundo en las propiedades texturales del material.

La precipitación homogénea, reportada también por Landau et al. [8], comprende dos etapas: un precursor metálico soluble en disolución es transformado en un precursor poco soluble que precipita durante la segunda etapa exclusivamente sobre la superficie del material gracias a la interacción entre la fase metálica y la sílice. La conversión del precursor soluble a uno poco soluble requiere un componente adicional que genera un hidróxido poco soluble después de una ligera basificación de la suspensión del soporte en la disolución del precursor. La basificación, que provoca una degradación de las mesoestructuras, puede ser reemplazada por otros métodos (como la ultrasonificación de precursores de W y Mo [25]).

Una ruta de precipitación homogénea no destructiva se basa en la hidrólisis de un alcóxido metálico dentro de los mesoporos de la estructura, donde el agua tiene el papel de componente adicional. La inmersión de SBA-15 cuyos poros han sido impregnados con una disolución del precursor de Ti en *n*-decano provoca la deposición de hidróxido de Ti dentro de los poros exclusivamente.

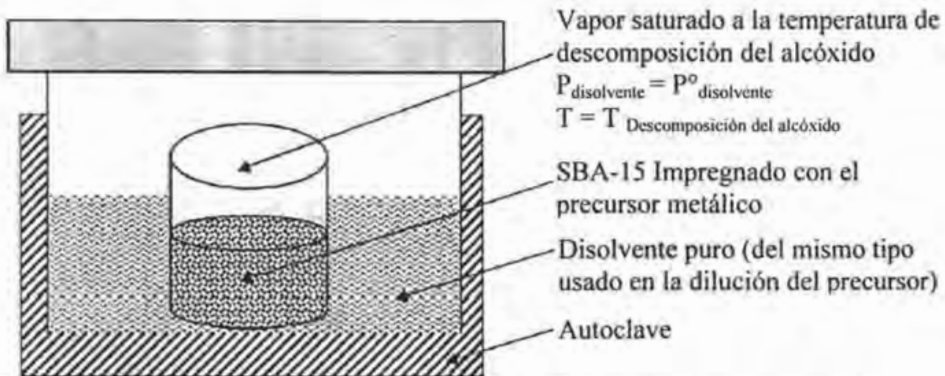


Figura 2.18. Esquema del método de descomposición química en solución.

Landau et al. [20] incorporaron cargas por arriba del 60 % de Ti en la estructura del SBA-15 por precipitación homogénea pero con una deformación importante del arreglo mesoporoso. Este material fue utilizado en la combustión catalítica del acetato de etilo [88].

Otros autores [39] reportaron la incorporación al SBA-15 de una monocapa y una doble capa de dióxido de titanio en CO<sub>2</sub> supercrítico. El alcóxido precursor se disuelve en el CO<sub>2</sub> supercrítico y se adsorbe químicamente en el SBA-15, donde fue hidrolizado con un exceso de agua. El TiO<sub>2</sub> incorporado se presentó mayoritariamente en forma de anatasa. Las propiedades texturales disminuyeron con el número de capas incorporadas de TiO<sub>2</sub>, el cuál se encuentra anclado químicamente en los mesoporos del SBA-15 como una capa de 5 Å de espesor.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Procedimientos experimentales

A continuación se describen los procedimientos experimentales empleados para sintetizar los soportes y los catalizadores de Mo y Ni-Mo, así como para activar los catalizadores y evaluar su actividad. Los cálculos y proporciones de las sustancias utilizadas se presentan en el anexo A. También se describen brevemente los métodos empleados para la caracterización de dichos materiales.

#### Síntesis de SBA-15

Los reactivos utilizados son: Pluronic P123 (PM = 5750, Polioles), ácido clorhídrico (HCl, 37.2 % en peso, J. T. Baker) y tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98 %); estos productos fueron utilizados sin tratamiento previo a la síntesis.

El procedimiento típico utilizado para sintetizar el SBA-15 se describe a continuación y es el mismo reportado por Zhao y colaboradores [50]. El Pluronic P123 fue agregado a 30 ml de agua destilada a temperatura ambiente y con agitación constante. Treinta minutos después se añadió la solución 2 M de HCl. Cuando la mezcla se volvió homogénea se colocó en una autoclave recubierta con teflón a 35 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura, se añadió el TEOS por goteo y con agitación vigorosa. Posteriormente, se disminuyó la intensidad de la agitación, se cerró el autoclave y se mantuvo a temperatura constante por 20 horas. Después se retiró la agitación, se elevó la temperatura del autoclave a 80 °C (temperatura de envejecimiento) y se dejó reposar la mezcla por 48 horas (periodo de maduración). El gel resultante fue filtrado, lavado con agua destilada y secado a vacío. Finalmente, el sólido seco fue pulverizado y calcinado a 100 °C por 1 hora, 300 °C por 30 minutos y 550 °C por 6 horas, siempre con velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

También se prepararon dos lotes de SBA-15 que no fueron calcinados. Para eliminar el tensoactivo, estos lotes fueron sometidos al reflujo de una solución de HCl en etanol por 24 horas (100 ml de HCl al 20% en 4 litros de alcohol etílico). Posteriormente estas muestras de SBA-15 fueron filtradas y secadas a vacío a temperatura ambiente.

### **Modificación de SBA-15 con titanio (Ti) y zirconio (Zr)**

Se utilizó isopropóxido de titanio (i-Pr-Ti, 97 % pureza, Aldrich) y propóxido de zirconio (Pr-Zr, 70 % pureza, Fluka) como precursores de Ti y Zr respectivamente, además de etanol absoluto (EtOH, 99.90 % pureza, J. T. Baker) como disolvente. Estas sustancias fueron usadas sin tratamiento posterior a su recepción.

El método utilizado para incorporar heterátomos (Ti y Zr) a la estructura del SBA-15 fue el de injertado químico de iones  $Ti^{4+}$  y  $Zr^{4+}$ . Este método es experimentalmente más sencillo que el método de impregnación incipiente y comprende básicamente cuatro pasos: eliminación del agua fisisorbida en el SBA-15, reacción de los grupos OH<sup>-</sup> de la superficie de sílice con el precursor metálico en solución, separación mecánica del sólido de la solución y eliminación de las cadenas orgánicas quimisorbidas en la superficie del SBA-15.

Previamente, la muestra de SBA-15 se secó a 120 °C por quince horas. Se disolvió el precursor de Ti o Zr en EtOH, 20 minutos después se agregó el SBA-15 a la disolución y se mantuvo una agitación media durante 8 h. El producto resultante fue filtrado, lavado con EtOH absoluto y secado a vacío. Finalmente, el sólido seco fue calcinado a 550 °C por 5 h con una velocidad de calentamiento de 0.8 °C/min.

### **Preparación de los óxidos de Ti y Zr puros**

Se prepararon los óxidos de Ti y Zr puros con el propósito de comparar sus propiedades físicas y químicas con las de los materiales basados en el SBA-15. Se utilizaron los mismos precursores usados para injertar Ti o Zr en el SBA-15, el método de síntesis se describe a continuación:

En una preparación típica, el precursor fue disuelto en propanol (n-PrOH, 99.5 %, Sigma-Aldrich) con agitación vigorosa por 30 minutos, al cabo de los cuales se agregó agua destilada por goteo. La solución se dejó con agitación lenta por 8 horas. El sólido resultante fue filtrado, secado a vacío y calcinado a 500 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 3 °C/min.

### **Pruebas térmicas**

A los materiales tipo SBA-15 modificados con Ti o Zr, así como a los óxidos puros de Si (SBA-15), Ti y Zr se les aplicó una serie de pruebas de

estabilidad térmica sometidos a las temperaturas de 700, 800, 900 y 1000 °C por una hora. Después de la calcinación, todos los materiales fueron caracterizados por fisisorción de N<sub>2</sub>, difracción de Rayos X de polvos y espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa. El equipo utilizado para llevar a cabo las pruebas de estabilidad térmica fue una mufla programable Ney Vulcan 3-550.

### **Síntesis de los catalizadores**

En el presente trabajo fueron preparados catalizadores de Mo (molibdeno) con carga de 12.37 % en peso y catalizadores Ni-Mo (níquel y molibdeno) que tienen la presencia de los óxidos metálicos MoO<sub>3</sub> y NiO en proporciones de 12 % y 3 % en peso, respectivamente.

### **Incorporación de Molibdeno (Mo) a los soportes**

Se utilizó heptamolibdato de amonio (HMA, 99.0 % de pureza, Merck) como fuente de Mo sin tratamiento previo a la incorporación.

Se utilizó la técnica de impregnación incipiente la cual consiste en seis pasos básicos: determinación del volumen de impregnación de la muestra sólida, previo tratamiento térmico del soporte, impregnación del sólido con una solución del precursor metálico, homogeneización de la mezcla sólido-líquido, eliminación del disolvente y formación de los óxidos metálicos.

Primero se determinó el volumen de impregnación de cada muestra, haciéndolo de la siguiente manera: a una muestra de soporte se agregó, por goteo, la mayor cantidad de agua destilada posible mientras la mezcla tuviera la apariencia de un polvo húmedo; durante la adición de agua, el soporte se mantuvo en movimiento para que la mezcla fuera homogénea. Si la mezcla adquiría la apariencia de una pasta, la cantidad de agua agregada había sido excesiva. Con las mediciones del volumen de agua agregado y la cantidad inicial de soporte seco se calculó el volumen de impregnación en ml/g (ver anexo A).

El soporte fue sometido a 100 °C durante 24 h antes de la impregnación. Se agregó el volumen necesario de una solución de HMA a la muestra de soporte con la misma técnica usada para medir el volumen de impregnación. Se dejó la mezcla resultante en reposo a temperatura ambiente por ocho horas y posteriormente se secó a 100 °C por 24 horas. Finalmente, el sólido se calcinó a 500 °C por 4 h con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

### **Incorporación de Níquel (Ni) a los catalizadores de Mo**

Se utilizó nitrato de níquel (NNi, 99.0 % de pureza, Aldrich) como fuente de Ni sin tratamiento posterior a su recepción.

Se midió el volumen de impregnación de los catalizadores de Mo con la técnica descrita anteriormente. Utilizando NNi como fuente de Ni, este se incorporó a los catalizadores de la misma forma que se incorporó el Mo.

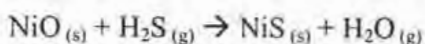
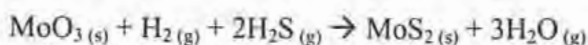
### **Evaluación de la actividad de los catalizadores**

Se utilizó el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, 97.0 % pureza, Aldrich) como reactivo modelo además de hexadecano (HX, 99.0% pureza, Aldrich) como disolvente; estas sustancias fueron usadas sin tratamiento previo a la reacción.

La evaluación experimental de la actividad catalítica se hizo en dos etapas principales: activación del catalizador y reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

#### **Activación de los catalizadores**

La activación de los catalizadores consiste en la transformación de los óxidos de Ni y Mo a sulfuros de acuerdo a las siguientes reacciones:



La activación se llevó a cabo en un sistema continuo que consta de un reactor de vidrio en forma de "U" con un plato poroso y termopozo, un horno de cerámica con termopar y un control de temperatura lineal marca West, una trampa de sosa para la eliminación de los gases desprendidos durante la operación y un sistema de tuberías para conducir gases con rotámetros y bypass. El diagrama de este sistema se muestra en la Figura 3.1.

El procedimiento de activación es el siguiente:

↓ Una muestra de 0.15 g de catalizador es depositada en el plato poroso del reactor.

- ↓ El reactor es conectado al sistema de conducción de gases dentro del horno y se coloca el termopar en el termopozo.
- ↓ La muestra es calcinada con la siguiente rampa de calentamiento: con una velocidad de 6.3 °C/min desde 22 °C hasta 400 °C, temperatura que se mantiene por cuatro horas. Posteriormente la temperatura disminuye nuevamente a razón de 6.3 °C/min hasta 22 °C.
- ↓ Desde que comienza el calentamiento a 22 °C y hasta que llega a 150 °C la muestra de catalizador es sometida a una corriente de 20 ml/min de nitrógeno (N<sub>2</sub>, Praxair ultra alta pureza). A partir de 150 °C, durante las cuatro horas a 400 °C y hasta que se enfríe de nuevo a 150 °C, el catalizador es sometido a una corriente de 20 ml/min de una mezcla hidrógeno-ácido sulfhídrico (85% de H<sub>2</sub> y 15% de H<sub>2</sub>S en volumen). Desde 150 °C hasta 22 °C, se retira el flujo de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S y se hace pasar N<sub>2</sub> (de nuevo 20 ml/min) a través de la muestra.
- ↓ Finalmente se aísla el contenido del reactor en una atmósfera de N<sub>2</sub> para evitar la oxidación de la fase sulfurada del catalizador.

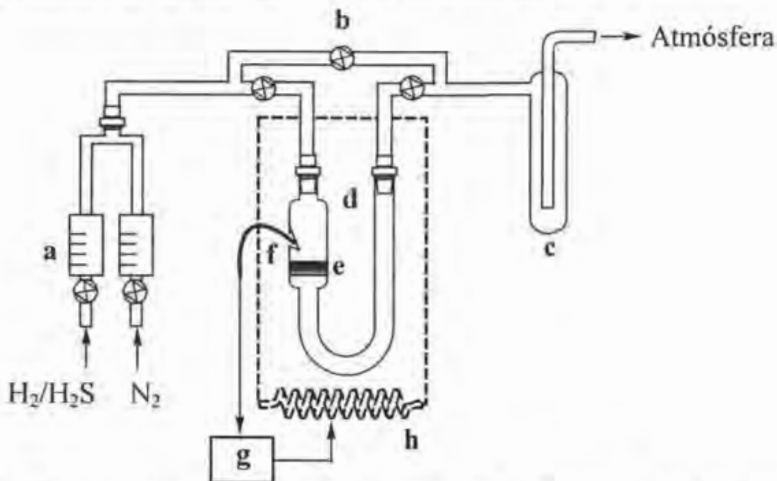


Figura 3.1. Sistema para la activación de los catalizadores: a) rotámetros, b) By-pass, c) trampa de sosa, d) reactor "U", e) plato poroso del reactor, f) termopar dentro del termopozo, g) control de temperatura, h) horno.

### Reacción de HDS del 4,6-DMBDT

Después de la activación del catalizador se evaluó su actividad mediante la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMBDT, la cual se llevó a cabo en un reactor batch a 300 °C, 1100 psig de presión total y agitación constante de 1000 rpm, durante 8 horas. El esquema del sistema de reacción se muestra en

la Figura 3.2 y consta de un reactor batch de alta presión (Parr, modelo 4561, serie 8531 de 300 ml), manómetro y termopar para el reactor, dispositivo para tomar muestras con circulación de agua de enfriamiento, sistema de agitación, manta de calentamiento y control de temperatura.

El procedimiento para efectuar la reacción es el siguiente:

- ↓ Se prepara una solución de 4,6-DMDBT en hexadecano con una concentración de 1000 ppm de S.
- ↓ Sin exponerla al ambiente, la muestra de catalizador activado es introducida al reactor junto con 40 ml de solución de 4,6-DMDBT; se cierra el reactor y se desaloja el aire del interior con cargas (300 psi) y descargas sucesivas de H<sub>2</sub>.
- ↓ Se introduce H<sub>2</sub> al reactor hasta alcanzar una presión de 700 psi.
- ↓ El reactor se monta en un soporte, donde se le coloca la manta de calentamiento y se conecta el termopar, la agitación y el dispositivo de muestreo.
- ↓ Se conecta la circulación de agua al dispositivo de muestreo; la temperatura del agua debe de ser 25 °C. Se activa la agitación y se inicia el calentamiento.
- ↓ Alcanzadas las condiciones de operación (300 °C y 1100 psig), se comienza a tomar las muestras para monitorear la reacción en intervalos de 1 h durante 8 horas.

Las muestras colectadas durante la reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC con inyección automática, operando a las siguientes condiciones:

- ↓ Temperatura inicial del horno: 90.0 °C.
- ↓ Temperatura final del horno: 200.0 °C.
- ↓ Velocidad de calentamiento del horno: 20.0 °C/min.
- ↓ Temperatura del inyector: 180.0 °C.
- ↓ Temperatura del detector: 225.0 °C.
- ↓ Flujo de aire: 400.0 ml/min.
- ↓ Flujo de N<sub>2</sub>: 14.0 ml/min.
- ↓ Flujo de H<sub>2</sub>: 40.0 ml/min.
- ↓ Flujo de Helio: 1.0 ml/min.
- ↓ Presión de la columna: 150.0 KPa.



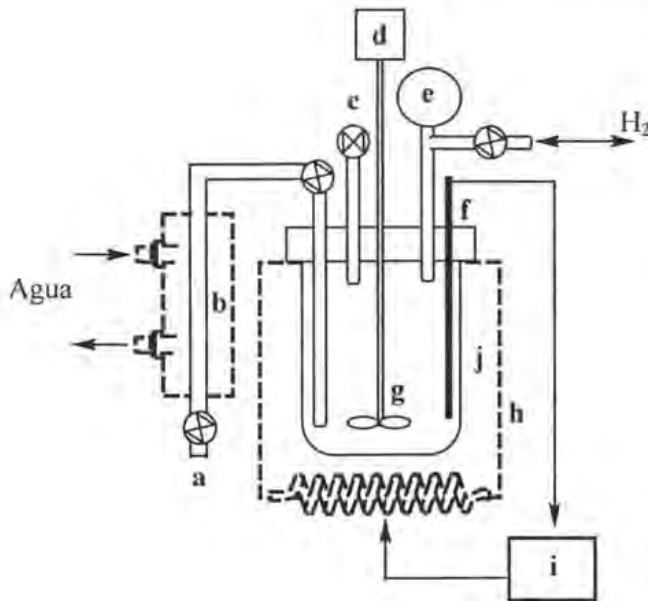


Figura 3.2. Sistema de reacción: a) dispositivo para tomar muestras, b) circulación de agua, c) válvula de seguridad, d) motor, e) manómetro, f) termopar, g) agitación, h) manta de calentamiento, i) control de temperatura, j) reactor.

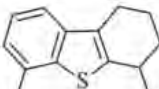
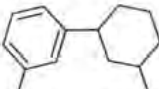
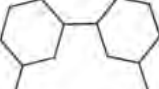
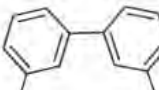
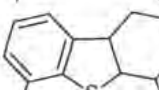
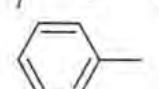
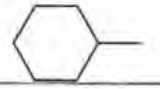
Con los resultados de la cromatografía de gases se calcularon los porcentajes de conversión del 4,6-DMDBT así como la relación HID/DSD. De esa forma, se evaluó la actividad de cada uno de los catalizadores. La conversión está calculada como:

$$\text{Conversión} = \frac{X - Y}{X} 100$$

Donde: X = Cantidad de 4,6-DMDBT al tiempo 0; Y = Cantidad de 4,6-DMDBT a cualquier tiempo mayor de 0.

Además de la disminución del 4,6-DMDBT, también se registró la aparición de varios productos de la reacción. El nombre común de estos productos, su estructura química y las abreviaciones utilizadas para nombrarlos se presentan en la Tabla 3.1; en adelante se nombrarán estos compuestos solo con las abreviaciones asignadas.

**Tabla 3.1. Productos principales de la reacción de HDS, estructura y abreviación utilizada.**

Estructura	Producto	Abreviación
	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno	4H-DMDBT
	Metilciclohexiltolueno	MCHT
	Dimetildiciclohexilo	DMDCH
	3,3-Dimetildifenilo	3,3-DMDF
	Hexahidrodimetildibenzotiofeno	6H-DMDBT
	Tolueno	T
	Metilciclohexano	MCH

En base al esquema de reacción de la Figura 3.3, la relación HID/DSD (la proporción de la conversión del 4,6-DMDBT por el camino hidrogenante y la hidrodesulfuración directa), se calculó de la forma:

$$\frac{\text{HID}}{\text{HDS}} = \frac{[\text{4H-DMDBT}] + [\text{MCHT}] + [\text{DMDCH}]}{[\text{3,3-DMDF}]}$$

Donde el 4H-DMDBT, el MCHT y el DMDCH son compuestos representativos de la ruta hidrogenante. El compuesto cuya aparición es representativa de la ruta de HDS directa es el 3,3-DMDF. Como la cantidad de cada compuesto se tomó su porcentaje obtenido por cromatografía cuando se ha alcanzó el 60 % de conversión del 4,6-DMDBT.

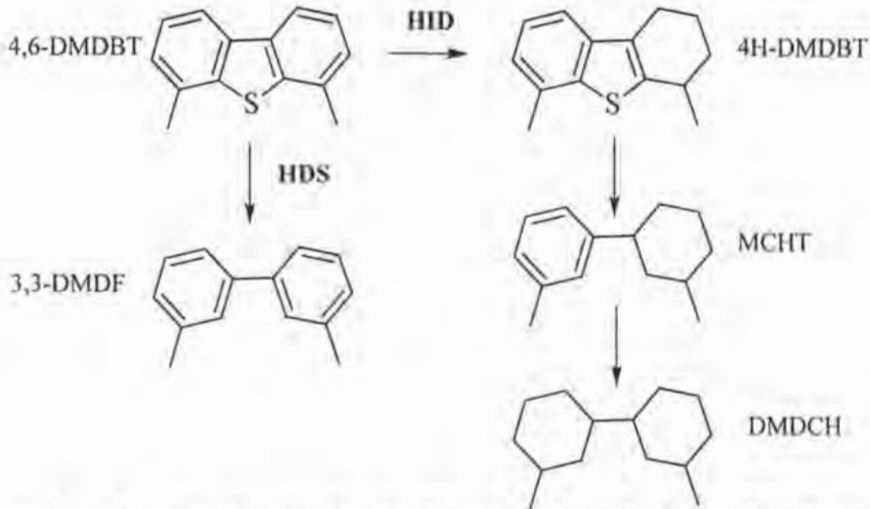


Figura 3.3. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT simplificado para calcular la relación HID/DSD.

### 3.2 Caracterización de soportes y catalizadores

Las técnicas empleadas son diversas y cada una de ellas proporciona información específica acerca de las propiedades físicas y químicas de los sólidos sintetizados. Soportes y catalizadores fueron caracterizados por fisiorción de  $N_2$ , difracción de Rayos X de polvos (DRX), difracción de Rayos X de ángulos bajos (DRX-ab), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis) y por microscopía electrónica de alta resolución (HREM). La composición de los soportes se determinó por microscopía de barrido (SEM-EDX); los catalizadores también fueron analizados por reducción a temperatura programada (TPR). A continuación se realizará una descripción breve de las técnicas empleadas.

#### 3.2.1 Fisorción de $N_2$

La textura de un sólido poroso comprende propiedades tales como área superficial específica ( $S_g$ ), área de microporos ( $S_M$ ), volumen total de poros ( $V_P$ ), volumen de microporos ( $V_M$ ), diámetro de poro de adsorción ( $D_A$ ) o de desorción ( $D_D$ ), entre otras. En el campo de la catálisis heterogénea es sumamente importante conocer las propiedades texturales del catalizador ya que su actividad catalítica depende en gran medida del área específica y del efecto que pueda generar la presencia de poros con tamaños y formas diferentes.

En la superficie de los sólidos se pueden presentar dos tipos de adsorción: la adsorción química (quimisorción) y la adsorción física (fisorción). En la adsorción química se presenta una reacción química entre la superficie del sólido (adsorbente) y las moléculas del fluido (adsorbato), por lo que las fuerzas de atracción involucradas son muy fuertes, del mismo tipo que las que se presentan en formación de enlaces químicos covalentes. La magnitud de la adsorción química no excede a una capa monomolecular. Este tipo de adsorción se lleva a cabo generalmente a altas temperaturas. El calor liberado en este proceso se encuentra entre 30 y 100 Kcal/mol.

En la adsorción física las fuerzas de atracción entre las moléculas del fluido y la superficie del sólido son de Van der Waals (débiles), la naturaleza de la superficie del sólido no es importante, prácticamente cualquiera puede ser el adsorbente, mientras que los adsorbatos, por lo general son gases a muy bajas temperaturas. La adsorción física no se limita a una capa monomolecular en la superficie, sino que se forman capas adsorbidas múltiples y a medida que aumenta el número de ellas el proceso se va pareciendo más a una condensación. El calor liberado en este caso es menor de 20 Kcal/mol.

La adsorción física de nitrógeno (fisorción de  $N_2$ ) a su temperatura de ebullición (77 °K) es uno de los métodos más utilizados en la caracterización de los sólidos porosos. La técnica proporciona los datos del volumen de  $N_2$  adsorbido ( $V_a$ ) en función de la presión relativa ( $P/P_0$ ) con los que se pueden construir las isotermas de adsorción y desorción. Estas isotermas proporcionan información sumamente importante en cuanto a la forma y tamaño de los poros y de las propiedades texturales de los sólidos porosos, así como de su interacción con el adsorbato.

La clasificación de la IUPAC [95] hace mención de seis tipos de isotermas de adsorción (Figura 3.4), aunque en la caracterización de catalizadores solo cuatro de estas isotermas han sido observadas: isotermas de los tipos I, II, IV y VI.

La isoterma del tipo I es típica de los sólidos microporosos en tanto que el llenado de la mayoría de los microporos ocurre a presiones por debajo de 0.1, el proceso de adsorción está usualmente completo a presiones parciales de 0.5. Un ejemplo es la adsorción de nitrógeno sobre carbón a 77 °K, también es la clásica isoterma de quimisorción.

La isoterma del tipo II es observada en sólidos no porosos finamente divididos o sólidos macroporosos. La formación de la monocapa es seguida

por la aparición de multicapas a altas presiones relativas. Esta isoterma es característica para adsorción física con la formación de multicapas.

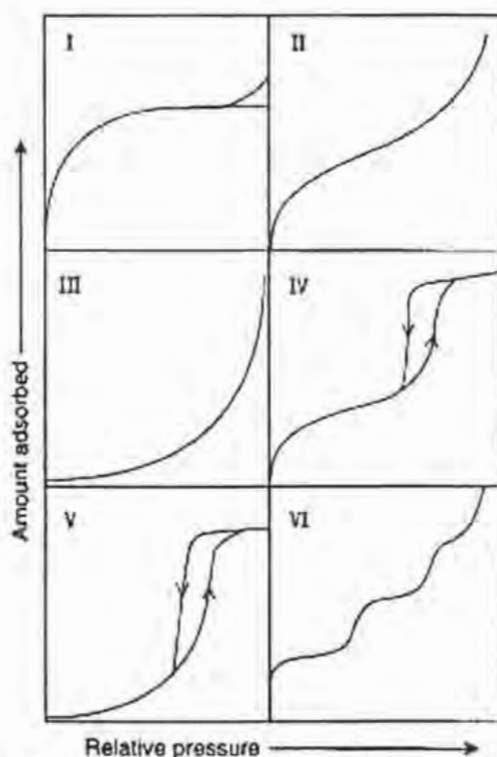


Figura 3.4. Clasificación IUPAC para las isotermas de adsorción.

La isoterma tipo III es convexa al eje de presión relativa, esta clase de isoterma es característica de débiles interacciones adsorbato-adsorbente. Está comúnmente asociada con adsorbentes no porosos y microporosos; las débiles interacciones adsorbente-adsorbato hacen que la isoterma se eleve poco a bajas presiones relativas pero una vez que una molécula ha sido adsorbida en un sitio primario de adsorción, la interacción adsorbato-adsorbato, que es mucho más fuerte, se vuelve la fuerza conductora del proceso de adsorción lo que resulta en elevaciones aceleradas a presiones relativas altas. Ejemplo de este tipo de isoterma es la adsorción de moléculas de agua en carbón donde los sitios primarios de adsorción contienen oxígeno.

La isoterma tipo IV contiene un ciclo que está asociado comúnmente con la presencia de mesoporosidad; la condensación capilar provoca la

histéresis y estas isotermas también exhiben elevaciones limitadas a altas presiones relativas.

La isoterma tipo V es convexa con respecto al eje de presión relativa y también son representativas de débiles interacciones adsorbato-adsorbente; son indicativas de sólidos mesoporosos o microporosos. Las razones por las cuales la isoterma tiene esta forma son las mismas que para la isoterma tipo III y un ejemplo es de nuevo la adsorción de agua sobre carbón.

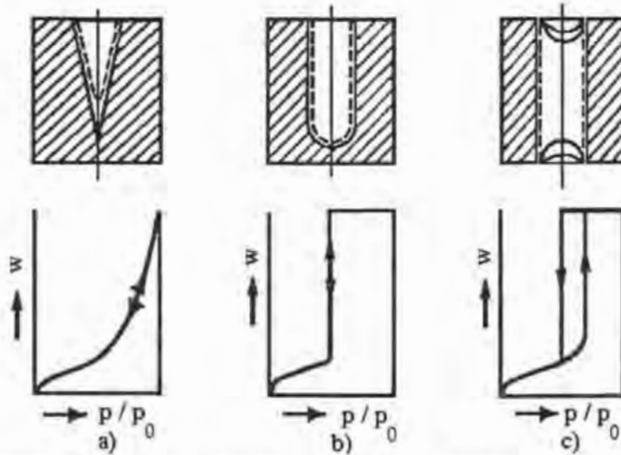
La isoterma tipo VI fue planteada en un principio como isoterma hipotética, la forma es debida a la formación de monocapas completas antes de la formación de la capa subsiguiente. Halsey [96] propuso que se presentaría en la adsorción sobre superficies no porosas extremadamente homogéneas donde la capacidad de monocapa corresponde a la altura del escalón. Leofanti et al. [97] mencionaron que este tipo de isotermas también se observa en sólidos ultramicroporosos uniformes, un ejemplo conocido es la adsorción de criptón sobre negro de carbón.

Los tipos III y V son típicos de la adsorción de vapor (como vapor de agua sobre materiales hidrofóbicos). Los tipos IV y V presentan un ciclo de histéresis generado por la condensación capilar del adsorbato en los mesoporos del sólido. Finalmente, el tipo escalonado VI se presenta en la adsorción de Nitrógeno sobre carbón. La desorción del adsorbato se realiza después de la saturación, es el proceso opuesto a la adsorción y usualmente tiene lugar a una presión más baja que la de la condensación capilar, ocasionando lo que se conoce como histéresis.

Una posible explicación de fenómeno de histéresis viene dada en términos del ángulo de contacto. El ángulo de contacto durante la adsorción, cuando el líquido avanza sobre una superficie seca, es generalmente mayor que el ángulo de contacto durante la desorción, en la que el líquido se va retirando de una superficie mojada. La presión por debajo de la cual el líquido se evapora de un capilar determinado será, en estas circunstancias, más baja que la presión necesaria para que ocurra la condensación.

Otra teoría sobre la histéresis supone que hay dos tipos de poros. El primer tipo tiene forma cónica, se llena y vacía de modo reversible, el otro tipo tiene una entrada estrecha y dentro es relativamente ancho. Se supone que estos últimos en forma de tintero se llenan completamente cuando se alcanza el valor de  $p/p_0$  que corresponde al interior del poro ancho, pero una vez que

están llenos retienen su contenido, mientras  $p/p_0$  no disminuya hasta alcanzar el valor que corresponde al radio relativamente pequeño del cuello del poro. La Figura 3.5 muestra algunos ciclos de condensación capilar predichos por la ecuación de Kelvin (descrita más adelante) para poros de distintas formas.



**Fig. 3.5.** Esquema de la condensación capilar en poros de distintas formas: a) cónico, b) cilíndrico cerrado en un extremo, c) cilíndrico abierto en ambos extremos.

En términos generales, el fenómeno de la histéresis depende de la geometría regular o irregular de los poros. Los cuatro ciclos de histéresis clasificados por la IUPAC se presentan en la Figura 3.6 [97].

La histéresis H1 es atribuida principalmente a poros cilíndricos abiertos por ambos lados y de acuerdo a Cohan [98], esta histéresis es causada por la condensación producida en un menisco cilíndrico con un radio de curvatura igual al radio del poro, menos el grosor de la película previamente condensada. La histéresis H2 es causada por la presencia de poros del tipo "cuello de botella", para los cuales, el vaciado de la porción ancha será retrasado durante la desorción. Por lo tanto, las curvas de desorción exhiben una pequeña pendiente a altas presiones relativas y una pendiente grande que corresponde al vaciado de la parte ancha de los poros. Ambos tipos de histéresis son característicos de sólidos formados por partículas atravesadas por canales cilíndricos cercanos o por agregados o aglomerados de partículas esferoidales. La principal diferencia entre ambos casos es que los poros pueden tener tamaño y forma uniforme (H1) o bien, el tamaño o la forma

pueden ser no uniformes (H2). La mayoría de los soportes y catalizadores presentan los ciclos de histéresis del tipo H1 y H2.

Las histéresis H3 y H4 están asociadas con poros del tipo “corte” y son características de los sólidos constituidos de agregados o aglomerados de partículas que forman “rendijas”, las cuales pueden ser de forma o tamaño uniforme (H3) o no uniforme (H4).

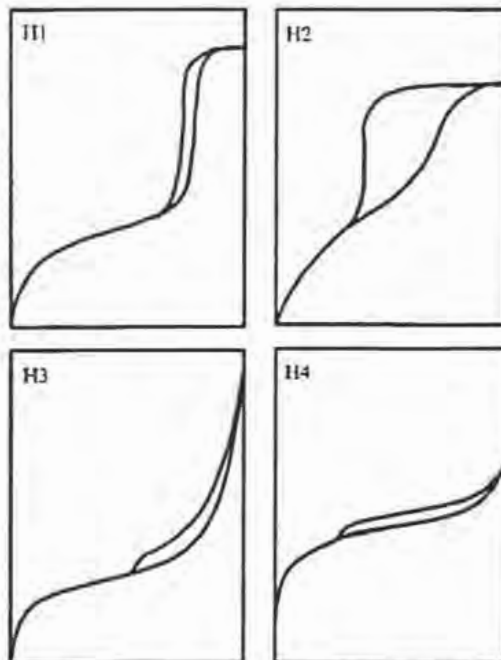


Figura 3.6. Ciclos de histéresis clasificados por la IUPAC.

El equipo empleado para realizar la fisisorción de  $N_2$  fue el ASAP 2000 de Micrometrics y el procedimiento se realizó en dos etapas: la etapa del tratamiento previo y la de obtención de las isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$ . En la primera etapa, la muestra es sometida a  $270\text{ }^\circ\text{C}$  y presiones de vacío del orden de  $10^{-4}$  Torr a fin de eliminar la mayor cantidad de gases y agua que pudiera estar adsorbida. En la segunda etapa se inyecta  $N_2$  a  $77\text{ K}$  a una presión conocida pero menor que la atmosférica, posteriormente el equipo espera a que se alcance el equilibrio físico y entonces determina la cantidad de  $N_2$  fisisorbido. Al ir aumentando la presión en el sistema se obtiene la isoterma de adsorción, mientras que la isoterma de desorción se genera al disminuirla.



Los datos de  $V_a$  contra  $P / P_o$  (isoterma de adsorción) permiten calcular el área específica ( $S_g$ ) de soportes y catalizadores con el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), el área de microporos con el método t-plot y hacer una estimación del tamaño de poros con el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH).

El método de BET [99] fue propuesto en 1938, basándose en la extensión del mecanismo de adsorción-desorción en una sola capa propuesto por Langmuir en 1916, a uno en multicapas. Las consideraciones que se tomaron para el desarrollo de este método son:

La adsorción se lleva a cabo sobre sitios homogéneos bien definidos, en los cuales solo se puede acomodar una molécula del adsorbato.

Las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción de la segunda capa y así sucesivamente. No existe interacción lateral entre las capas adsorbidas.

El calor de adsorción de todas las capas, excepto de la primera, es igual al calor de condensación.

Tomando en consideración lo anterior, se efectuó el tratamiento matemático correspondiente y se obtuvo lo que se conoce como la ecuación para la isoterma BET. La forma lineal de dicha ecuación es la que se presenta a continuación:

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} \frac{1}{P_o} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{CV_m} \frac{1}{P_o} \quad (1)$$

Donde:

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

$P_o$  = presión de vapor o de saturación del gas adsorbido.

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

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

$C = \text{constante} = K_1/K$ , siendo:

$K = \text{constante de equilibrio del sistema } N_{2(g)} \leftrightarrow N_{2(l)}$ .

$K_1 = \text{constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.}$

El área específica del sólido se determina conociendo el volumen de  $N_2$  correspondiente a la monocapa completa ( $V_m$ ), el cual se obtiene graficando y ajustando a una línea recta los valores de  $\frac{P}{V_a(1-P)}$  en función de la presión relativa,  $\frac{P}{P_0}$  en un intervalo de 0.05 a 0.30. Finalmente, el cálculo del área específica se realiza por medio de la siguiente ecuación:

$$S_g = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (2)$$

Donde:

$S_g = \text{área superficial específica o área BET (m}^2/\text{g).}$

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

$N_a = \text{número de Avogrado (6.022 x 10}^{23} \text{ moléculas/mol).}$

$V_m = \text{volumen de una monocapa completa de } N_2 \text{ a STP (ml/g).}$

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

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros ( $V_p$ ) de un sólido, es el volumen vacío total interno del sólido por unidad de masa. Se define operacionalmente como el volumen máximo de un gas que mediante la aplicación de una presión penetra dentro del sólido. Al realizar la fisisorción de  $N_2$ , este valor se puede estimar con base a la cantidad de  $N_2$  adsorbido sobre la muestra a una presión cercana a la de saturación ( $P/P_0 \approx 0.998$ ).

La importancia de los microporos radica en que algunos de los materiales tienen una buena parte de su área superficial residiendo en ellos. Basándose en la observación de una gran variedad de sólidos, en los cuales el

volumen adsorbido de gas por unidad de área (o el espesor estadístico  $t$  de la capa adsorbida) está dado por una ecuación empírica, De Boer y colaboradores [100] desarrollaron en 1965 el método t-plot. La ecuación empírica que se utilizó en este trabajo fue la de Harkins-Jura:

$$t = \left( \frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^2 \quad (3)$$

Con la ecuación anterior se asigna a cada volumen adsorbido de gas un espesor de pared  $t$ , se construye una gráfica con estos datos y con la ayuda de un ajuste estadístico y otros factores que proporciona el equipo donde se realizan las mediciones de  $V_a$ , es posible calcular el área externa del material, y a su vez, el área de los microporos presentes como:

$$S_\mu = S_g - S_E \quad (4)$$

Donde:

$S_\mu$  = Área superficial de microporos ( $m^2/g$ ).

$S_g$  = Área superficial específica ( $m^2/g$ ).

$S_E$  = Área superficial externa en ( $m^2/g$ ).

El volumen de microporos ( $V_\mu$ ) se obtiene también del análisis estadístico.

El modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [99] supone que los poros son cilíndricos, con una misma longitud y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas es retenida por el adsorbente mediante dos mecanismos: La adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los mismos. El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio  $r_c$  de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el radio de poro  $r_c$  no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor ( $\delta$ ), por lo que el espacio libre que queda en el poro está dado por el radio libre ( $r$ ), el cual es igual a:

$$r = r_c - \delta \quad (5)$$

A su vez el radio libre se relaciona con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas por medio de la ecuación de Kelvin:

$$r_c - \delta = \frac{-2\tau\omega\cos\alpha}{RT\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (6)$$

Donde:

$\tau$  = Tensión superficial del adsorbato (para la fase líquida del nitrógeno es igual a 8.85 erg/cm<sup>2</sup>).

$T$  = Temperatura (77.2 °K).

$\omega$  = Volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm<sup>3</sup>/mol).

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

$R$  = Constante universal de los gases (8.314 x 10<sup>7</sup> erg/(mol °K)).

Cuando el adsorbato es nitrógeno la ecuación anterior se reduce a:

$$r_c - \delta = - \frac{9.52}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (7)$$

Asimismo se ha encontrado una relación empírica entre el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa:

$$\delta = - \frac{3.54}{\left(\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (8)$$

Para un valor determinado de  $P / P_0$  las ecuaciones (7) y (8) proporcionan el valor del radio del poro por encima del cual todos los poros estarán vacíos de condensado capilar. Entonces, si se mide el volumen adsorbido para varios valores de  $P/P_0$ , se puede evaluar el volumen de los poros correspondientes a diversos diámetros. La diferenciación de la curva para un volumen de poros acumulativo, proporciona la distribución del volumen de poros ( $dV_{d \log D}$ ) en función del diámetro de los poros ( $D$ ).

Cuando se utilizan los valores de  $P / P_0$  y volumen adsorbido ( $V_a$ ) que se obtienen con fisiorción de  $N_2$ , la distribución del volumen de poros se puede calcular con las isothermas de adsorción y desorción, obteniendo así el diámetro de poro de adsorción ( $D_A$ ) o de desorción ( $D_D$ ) que puede ser diferente uno del otro de acuerdo al tipo de histéresis que presente el sólido poroso. Los diámetros de poro que es posible determinar mediante fisiorción de  $N_2$  son de 17 a 600 Å. En el presente trabajo se utilizó el diámetro de poro ( $D$ ) determinado a partir de la curva de adsorción de  $N_2$ .

### 3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX y DRX-ab)

Los fundamentos teóricos para ambas pruebas de difracción de Rayos X, polvos y ángulos bajos (DRX y DRX-ab respectivamente) son los mismos, en tanto que parten del mismo fenómeno. La diferencia radica solamente en la escala, la cual depende del ángulo en que incide la radiación.

La difracción de Rayos X de polvos (DRX) [101] es una técnica que nos permite identificar cualitativamente y cuantitativamente las fases cristalinas de los óxidos metálicos (Ti, Zr, Ni o Mo) presentes en soportes y catalizadores, siempre y cuando los tamaños de dichos cristales sean superiores a los 50 Å. Definiendo fase cristalina como fase sólida en la que las unidades componentes se empaquetan en una disposición regular.

La técnica DRX se basa en la difracción de Rayos X (radiaciones electromagnéticas de longitud de onda próxima a 1 Å) en los planos de un cristal. La difracción depende de la característica ondulatoria de los rayos y del espaciamiento uniforme de los planos de un cristal, ya que cuando los Rayos X pasan a través de una muestra cristalina, una parte de estos no interactúan con dicha muestra, otra parte son absorbidos y el resto son difractados elásticamente, es decir, sin pérdida de energía solamente cambian su dirección de movimiento. La distribución de los rayos difractados no es uniforme en el espacio, sino que es discreta, es decir, que existen regiones

donde se concentran alternadas con regiones de intensidad casi nula. Esta distribución discreta está ordenada con una regularidad que está relacionada con el orden espacial de los átomos que la originaron.

Dado que un átomo de un cristal dispersa los Rayos X incidentes en todas direcciones y que aún los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfieran constructivamente sería muy pequeña, si no fuera por que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La aproximación de Bragg a la difracción considera los cristales como una serie de capas o planos superpuestos, cada uno de ellos actúa como un espejo semi-transparente, de modo que parte de los Rayos X se reflejan y otros se transmiten y son reflejados por los planos siguientes. La interferencia constructiva requiere que el doble del producto de la distancia entre planos multiplicado por el seno del ángulo de incidencia sea un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación. Esta es la condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal y se conoce como la ley de Bragg [101]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9)$$

Donde:

$\theta$  = Es el ángulo entre el plano y el haz incidente.

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

$d$  = Distancia interplanar.

$\lambda$  = Longitud de onda del haz.

El poder de difracción de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones, por lo que la posición de los haces refractados por un cristal sólo depende del tamaño y forma de la unidad respectiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente. Mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad respectiva.

En el patrón de difracción de un arreglo cristalino se genera cierto número de reflexiones; cada una está asociada a un plano en el cristal (identificado por los índices de Miller), ocurre a una posición angular ( $2\theta$ ) y depende del espacio interplanar [ $d(h\ k\ l)$ ] y la longitud de onda de los rayos X

( $\lambda$ ). Este patrón o difractograma es como una “huella dactilar”, que permite identificar a un compuesto al compararlo con los estándares del “Joint Committee of Powder Diffraction Standards” (JCPDS, ver anexo B). El difractograma contiene mucha información estructural: la posición angular de las reflexiones está relacionada con el tamaño y forma de la celda unitaria (la unidad básica que se repite en el cristal) mientras que las intensidades reflejan la simetría del arreglo y la densidad electrónica (prácticamente la posición y tipos de átomos) dentro de la celda unitaria.

Otro parámetro importante en la caracterización de los soportes y catalizadores es la determinación del tamaño de los cristales de las fases cristalinas presentes. Este valor se obtiene con la ecuación de Scherrer [102].

$$D_c = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (10)$$

Donde:

$D_c$  = tamaño del cristal (Å).

$\lambda$  = longitud de onda.

$k$  = constante de Scheerer.

$B$  = anchura del pico a la altura media en radianes.

La Ley de Bragg establece que la distancia interplanar  $d$  de un objetivo es recíproco al ángulo al cuál los rayos X son dispersados, de tal forma que a ángulos suficientemente bajos, se pueden observar objetivos que sobrepasan por varios órdenes la escala atómica. Este es el principio de la prueba DRX-ab, la cual es una técnica ideal para nanoestructuras y ha sido ampliamente utilizado en la caracterización de materiales mesoestructurados donde se le da al arreglo poroso el mismo tratamiento que a los arreglos atómicos en la escala correspondiente. Al combinar la técnica de DRX-ab con la fisisorción de  $N_2$ , se obtiene información sumamente importante acerca de la estructura porosa de los materiales.

Los índices de Miller para una familia particular de planos son (h k l), donde h, l, y k son enteros positivos, negativos o cero y constituyen la forma más común de designar planos en una estructura cristalina o un arreglo poroso

según la escala de aplicación. La magnitud del espacio entre los planos es una función directa de estos índices, siendo entonces para una estructura hexagonal de la forma siguiente.

$$d_{hkl}^2 = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (11)$$

Donde:

$d_{hkl}$  = espacio interplanar definido con los índices de Miller (Å).

$a, c$  = Parámetros de celda (Å).

El espesor de pared del SBA-15 es un parámetro importante que se puede obtener mediante el análisis de rayos X de ángulos bajos. Para ello, es necesario obtener el valor del espacio interplanar correspondiente a alguna de las reflexiones características y calcular el parámetro de celda unitaria. La reflexión característica utilizada es la que corresponde al plano (100), donde  $h = 1$ ,  $k = 0$  y  $l = 0$ , entonces la ecuación (11) se puede expresar de la forma siguiente:

$$a = \frac{2d_{100}}{3} \quad (12)$$

Donde:

$a$  = Parámetro de celda (Å).

$d_{100}$  = Distancia interplanar en el plano (100) (Å).

Finalmente, el espesor de la pared de los poros del material SBA-15 se obtiene restando al parámetro de celda el valor del diámetro de poro determinado por el método de fisisorción de  $N_2$ :

$$\delta = a - D \quad (13)$$

Donde:

$\delta$  = Espesor de pared (Å).



$D$  = Diámetro de los mesoporos obtenido por fisisorción de  $N_2$  (Å).

Antes de realizar la prueba de DRX, la muestra fue pulverizada en un mortero de ágata. La DRX de polvos se llevó a cabo en un equipo SIEMENS D 5000, a 35 kV y 20 mA. La DRX-ab se realizó en un difractómetro BRUKER D8 Advance a 40 KV y 30 mA. La radiación empleada en ambos casos fue de  $CuK\alpha$ . Se utilizaron una rejilla de divergencia y una de convergencia de 1 mm, mientras que la rejilla del detector fue de 0.1 mm para DRX de polvos y de 0.002 mm para DRX-AB. El barrido se realizó en un intervalo de 3 a 80 ° en DRX-polvos y de 0.5 a 10 ° para DRX-ab, ambos en la escala  $2\theta$ .

### 3.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)

La reflectancia difusa fue desarrollada para facilitar el análisis de materiales que se presentan como polvos en su estado natural. Cuando un material no homogéneo es iluminado (ver Figura 3.7), parte de la radiación penetra la muestra (radiación difusa) y otra parte es reflejada por la superficie (radiación especular).

La reflectancia especular está descrita por las leyes de Fresnel y predomina cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda. La radiación que penetra la muestra se dispersa en varios puntos de su camino. La fracción de esta radiación que regresa desde el interior de la muestra es el componente reflejado difusivamente.

Las medidas de reflectancia, en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular contiene muy escasa información sobre la muestra, por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, por lo que es la base de las medidas que se realizan con esta técnica. La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk [103].

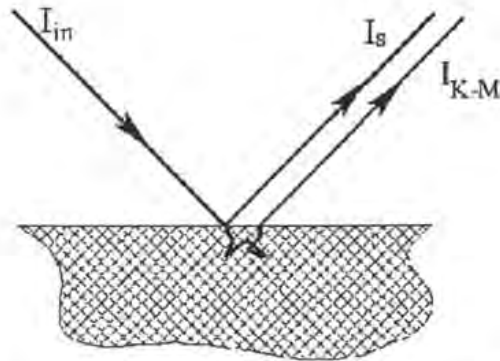


Figura 3.7. Esquema de los dos componentes de la radiación reflejada en DRS: especular ( $I_s$ ) y difusa ( $I_{K-M}$ ). Por claridad, los rayos reflejados se muestran en una sola dirección.

La teoría de Kubelka-Munk asume que la radiación que incide sobre un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción  $k$  y de dispersión  $s$ . En el caso de las muestras opacas y de espesor infinito, la función Kubelka-Munk se describe mediante:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s}$$

Donde  $R_{\infty}$  es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada. En el análisis cualitativo de la ecuación 1 puede escribirse en función de la concentración del analito absorbente  $c$  y de absorptividad molar  $a$  como:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{ac}{s}$$

En la práctica, en lugar de usar la reflectancia difusa  $R_{\infty}$  se utiliza la reflectancia relativa  $R$  que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y por un estándar. El estándar es un material estable, con una elevada y relativamente constante reflectancia absoluta como el KCl finamente pulverizado. Rescribiendo la ecuación de Kubelka-Munk en términos de reflectancia relativa se obtiene:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

La cantidad  $k$  está relacionada con la absorptividad molar  $a$  y la concentración molar del analito  $c$  mediante la relación:

$$k = 2.303ac$$

Los espectros de reflectancia son por lo tanto, una representación grafica de  $f(R_\infty)$  frente al número de onda. La técnica de espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre las especies metálicas oxidadas en la superficie de los materiales; especies que se pueden encontrar en coordinación octaédrica ó tetraédrica.

La energía de borde es un parámetro importante que se obtiene por DRS UV-Vis y que nos permite discernir entre las posibles estructuras metálicas que se pueden encontrar en los materiales. La energía de borde se obtiene al ajustar en la zona de baja energía, una línea recta en la grafica de  $[f(R_\infty)E]^2$  contra  $E$  (energía del fotón incidente) [104]. Al interceptar esta línea con el eje de las abscisas se obtiene el valor de la energía de borde. El valor de  $E$  se calcula de la forma siguiente:

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

Donde:

$h$  = constante de Planck ( $4.135732 \times 10^{-15}$  eV s)

$c$  = velocidad de la luz en el vacío ( $2.99792 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>)

$\lambda$  = longitud de onda (m)

Las especies atómicas o moleculares de la muestra absorben la radiación ultravioleta o visible en un proceso de dos etapas, la primera etapa implica una excitación electrónica cuyo producto es una especie electrónicamente excitada por un fotón. La segunda etapa es la relajación que se puede dar de diversas maneras.

El tipo de relajación más común es la conversión de la energía de excitación en calor. La absorción de radiación ultravioleta o visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia, las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace que existen en las especies en estudio.

Es útil distinguir tres tipos de transiciones electrónicas y clasificar las especies absorbentes en ellas. Las tres transiciones implican electrones  $\pi$  y  $\sigma$ , electrones  $d$  y  $f$ , y electrones de transferencia de carga. Esta última transición es la importante para el estudio de reflectancia difusa que se utiliza en la caracterización de los materiales sintetizados en este trabajo.

Para que se presente la transferencia de carga, un complejo debe tener un componente con propiedades de donador de electrones y otro que sea aceptor de electrones. Entonces, la absorción de la radiación implica la transferencia de un electrón desde el donador hasta un orbital que está muy asociado con el aceptor; en consecuencia, el estado excitado es el producto de un tipo de proceso de oxidación / reducción interno.

En la mayoría de los complejos de transferencia de carga que implica un ión metálico (M) y uno o varios ligandos (L), el metal (M) sirve de aceptor de electrones y los ligandos (L) como donadores de electrones. Las transiciones electrónicas  $L \rightarrow M$ , pueden distinguirse por la forma en que la energía cambia cuando el ión metálico es alterado. Para este tipo de transferencia de carga, la energía disminuye cuando el metal se vuelve más fácilmente reductible (como el cambio de ambiente tetraédrico a octaédrico) [105].

Antes de realizar las mediciones, los catalizadores fueron secados y pulverizados en un mortero de ágata. Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en un espectrómetro Cary (5E) UV-VIS-NIR, usando politetrafluoroetileno como referencia.

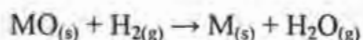
### **3.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR)**

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 con respecto al tiempo. La respuesta del sistema al cambio de temperatura es monitoreada al medir distintos parámetros. Este grupo de técnicas da 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.

La técnica TPR es de gran utilidad para la caracterización de los catalizadores. La esencia de ésta técnica es la reducción de un sólido por un gas al mismo tiempo que la temperatura del sistema se altera con una velocidad de calentamiento predeterminada. La información química es derivada de un registro de análisis de productos gaseosos. El sólido es reducido por un flujo de  $H_2$ , cuya concentración es monitoreada después del reactor, el registro del análisis es simplemente el consumo de  $H_2$  y es usualmente desplegado como una función de la temperatura del reactor.

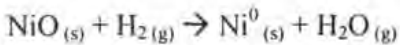
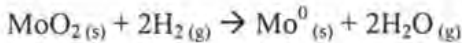
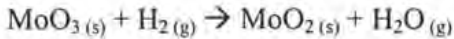
Un perfil de reducción consiste en una serie de picos donde cada intensidad representa un proceso de reducción distinto involucrando especies químicas particulares del sólido. La posición de cada pico en el perfil se determina por la naturaleza y ambiente del componente químico y el área de cada pico corresponde a la concentración del componente presente en el sólido. La reacción entre un sólido metálico (MO) e  $H_2$  para formar el metal (M) y vapor de agua puede representarse por la ecuación:



El vapor de agua formado es constantemente evacuado de la zona de reacción [106].

Algunos factores que también afectan la reducción son el arreglo instrumental utilizado para el análisis térmico, es decir el flujo de los reactivos gaseosos, la efectividad de la transferencia de masa y calor entre el sólido y los alrededores, la velocidad de calentamiento, etc. Otros factores están relacionados con la morfología del catalizador (tamaño de la partícula, estructura porosa, grado de dispersión del material inerte, presencia de impurezas, cristalinidad, etc.).

En el caso específico de los catalizadores estudiados en el presente trabajo, 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 depositadas con los soportes, ya que el único factor que interviene es la capacidad de reducción de los óxidos metálicos. La reducción se lleva a cabo en dos etapas para especies de Mo<sup>6+</sup> y en una sola etapa para especies de Ni<sup>2+</sup>, como se muestra a continuación:



De acuerdo con la secuencia de estas reacciones, podemos definir el grado de reducción ( $\alpha$ ) relacionando los consumos de  $\text{H}_2$  experimental y el teórico utilizado en la reducción de las especies oxidadas de Mo y Ni:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo Experimental de H}_2}{\text{Consumo teórico H}_2}$$

El análisis de reducción a temperatura programada se efectuó en el equipo ISRI RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), un reactor de cuarzo y un horno de cerámica. La cantidad de catalizador empleado en cada caso fue de 0.025 g. El catalizador primero fue tratado en el reactor, con una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde temperatura ambiente hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas en un flujo de aire.

Después de realizar el tratamiento previo de los catalizadores, se hizo pasar una corriente de  $\text{H}_2$  en argón (10 %  $\text{H}_2$ , 25 ml/min) mientras que el reactor era calentado a razón de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . El agua producida en la reducción se retuvo en una trampa de sílice. El procedimiento para conocer el consumo de hidrógeno incluye el cálculo del área bajo la curva de la señal de TPR en un intervalo de temperatura. El intervalo seleccionado fue de  $400$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  para todos los catalizadores por considerarse más representativo de las condiciones a las que se lleva a cabo activación (sulfuración) de catalizadores antes de su evaluación en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

### 3.2.5 Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)

Esta variación de la microscopia electrónica permite obtener información sobre la morfología del material y realizar su análisis químico, los resultados pueden obtenerse como mapa de distribución de diferentes elementos químicos o como un perfil lineal de concentraciones.

En esta técnica un haz electrónico se enfoca en una prueba fina y posteriormente se barre sobre un área rectangular pequeña. La interacción del haz con la muestra crea varias señales que pueden ser detectadas y asignadas a una fuente específica (electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc.). Estas señales son usadas para modular la brillantez de un tubo de rayos catódicos que 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 de la microscopía tradicional pero con mayor profundidad de campo [107].

### 3.2.6 Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)

Parte fundamental en el estudio de los catalizadores de HDS es la caracterización de la fase activa (sulfurada) del catalizador, para analizar su morfología se utiliza la microscopía de alta resolución (HREM).

La HREM es una técnica que con la ayuda de un microscopio electrónico de transmisión nos permite visualizar materiales mediante imágenes amplificadas. Esto es muy útil para el estudio de la estructura porosa de los soportes y de la morfología de la fase activa en la superficie de los catalizadores, es decir el tamaño y el apilamiento de los cristales de  $\text{MoS}_2$ . Estas características morfológicas, son sumamente importantes ya que influyen sobre la actividad y selectividad del catalizador.

Un microscopio electrónico de transmisión es un instrumento construido a base de la columna de electrones que puede dividirse en el cañón o fuente de electrones de alta energía y las lentes electromagnéticas. Al aplicar esta técnica, la fuente emite un haz monoenergético de electrones que realiza un barrido alrededor del objeto en estudio, (generalmente es una muestra sólida con un espesor menor a 200 nm). El haz electrónico es bombardeado en el vacío con la suficiente energía para propagarse a través de la muestra. Los electrones son transmitidos o dispersados debido a la interacción con los átomos que constituyen la muestra. Una vez colectados, estos electrones generan señales que son analizadas en el microscopio electrónico para obtener imágenes (que pueden ser desde  $1 \times 10^3$  hasta  $1 \times 10^6$  aumentos, con resolución detallada de menos de 1 nm) de la estructura atómica del material en la muestra.

Para estudiar los sulfuros, los catalizadores fueron primero sulfurados y dispersados en heptano (99.0% de pureza, Aldrich). Posteriormente, se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón, la

cual fue secada a temperatura ambiente para finalmente examinarla en el microscopio electrónico. En el caso de los soportes, el procedimiento a seguir fue el mismo a excepción de que los soportes no fueron sulfurados. El equipo utilizado para HREM fue un microscopio electrónico TEM 2010 JEOL con resolución de punto a punto de 1.9 Å.



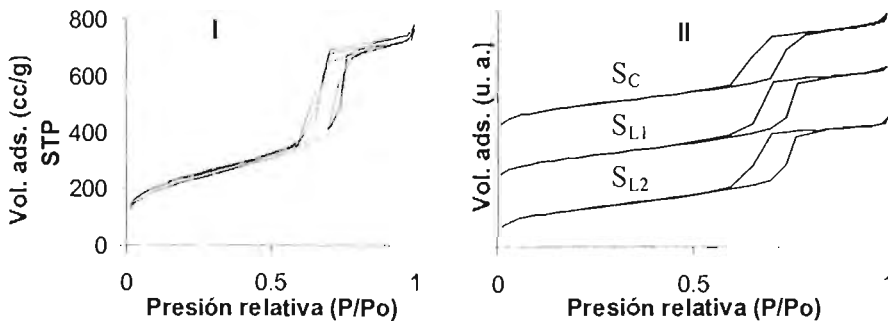
## 4. RESULTADOS

### 4.1 Soportes de óxidos puros

Se obtuvieron tres lotes de SBA-15, uno calcinado y dos lavados según se describió en la sección 3.1. La nomenclatura para estos soportes será  $S_C$ ,  $S_{L1}$  y  $S_{L2}$  respectivamente.

#### 4.1.1 Fisisorción de $N_2$

Las isothermas de fisisorción de  $N_2$  (Figura 4.1) presentan las características esperadas en los materiales del tipo SBA-15. Se observó que en todos los casos las isothermas de adsorción son del tipo IV con una forma de histéresis H1 de acuerdo a la clasificación IUPAC. Además las líneas de adsorción muestran un punto de inflexión alrededor del valor de presión relativa de 0.7. Estas características indican una condensación capilar dentro de mesoporos cilíndricos abiertos por dos extremos.



**Figura 4.1.** Isothermas de los soportes sintetizados. A la izquierda (I) se muestran las isothermas a escala normal, dada la similitud entre ellas es difícil distinguirlas. A la derecha (II) se muestran las mismas isothermas en una escala modificada en el eje ordenado (unidades arbitrarias, u.a.) para evitar el traslape y permitir una clara identificación de las líneas. En adelante, donde fue conveniente, las gráficas se presentan de la misma forma.

Las propiedades texturales obtenidas a partir de fisisorción de  $N_2$ , de los soportes de  $SiO_2$  (SBA-15),  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  puros se muestran en la Tabla 4.1. Se observaron en el soporte calcinado ( $S_C$ ) características texturales superiores a las de los soportes lavados ( $S_{L1}$ ,  $S_{L2}$ ). Las notables diferencias entre los dos lotes lavados pueden ser atribuidas a variaciones imprevistas en el procedimiento de síntesis. Los óxidos puros de Ti y Zr presentan

características muy inferiores a las del SBA-15. La discusión de los resultados obtenidos para el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZrO}_2$  se hace más profusamente en la sección de pruebas térmicas (capítulo 6.2).

**Tabla 4.1. Propiedades texturales de los óxidos puros.**

Soporte	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{M}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{P}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{M}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$S_{\text{C}}$	862	139	1.163	0.054
$S_{\text{L1}}$	845	107	1.151	0.040
$S_{\text{L2}}$	803	86	1.132	0.029
$\text{TiO}_2$	7	0	0.020	0
$\text{ZrO}_2$	9	0	0.014	0

La distribución del diámetro de poro de los soportes de  $\text{SiO}_2$  puro se muestra en la Figura 4.2. En todos los casos se observa una distribución bastante uniforme en los diámetros de poro. El soporte calcinado presenta un diámetro de poro menor en relación a los soportes lavados (Tabla 4.2).

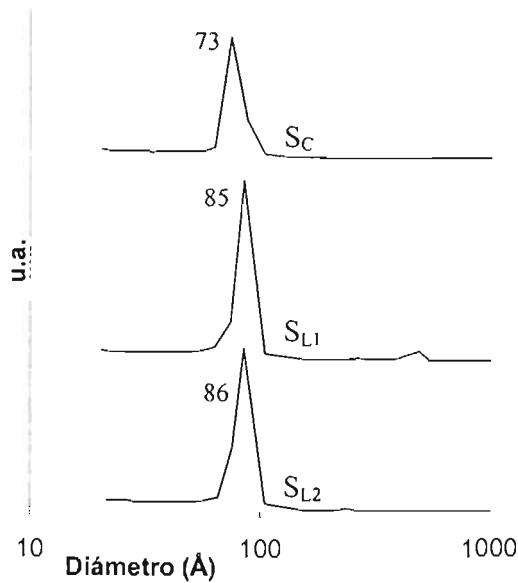


Figura 4.2. Distribución del diámetro de poro de los soportes sintetizados. El eje Y está dado por  $\frac{dV}{d \log(D)}$  (u.a.).

#### 4.1.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-ab)

Los difractogramas de DRX-ab de los soportes de  $\text{SiO}_2$  puro se muestran en la Figura 4.3. En todos los casos se observó el espectro típico del SBA-15: una señal muy intensa (100) y dos más débiles (110) y (200), lo que sugiere un alto ordenamiento en la estructura hexagonal mesoscópica. Pero se puede observar que el SBA-15 calcinado ( $S_C$ ) tiene una estructura mejor resuelta pues las señales están mejor definidas y son más intensas.

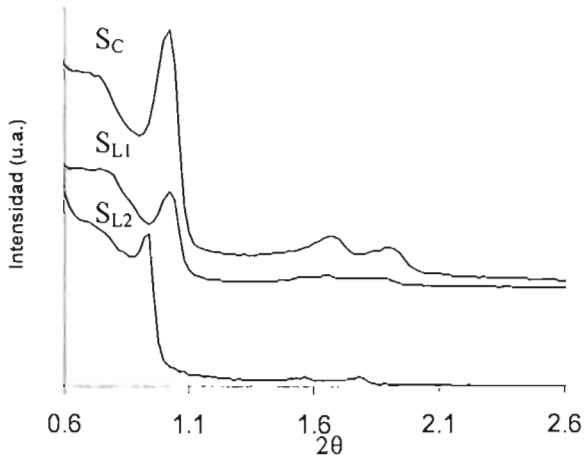


Figura 4.3. Resultados de DRX-ab de los soportes sintetizados.

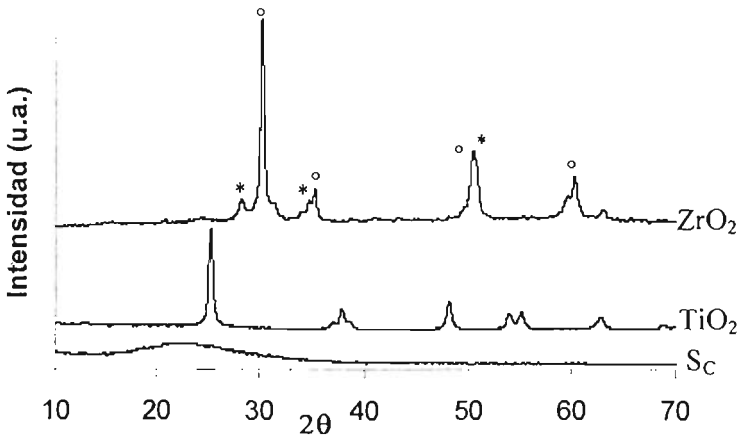
Por medio de los resultados de DRX-ab se pudieron determinar los parámetros de celda de los soportes y, con el diámetro de poro calculado en fisisorción de  $\text{N}_2$ , el espesor de la pared. Estos datos se presentan en la Tabla 4.2, se observa que el material  $S_C$  tiene el mayor espesor de pared.

Tabla 4.2. Parámetro de celda ( $a_0$ ), diámetro de poro ( $D$ ), y espesor de pared ( $\delta$ ) de los soportes sintetizados.

Soporte	$a_0$ (Å)	$D$ (Å)	$\delta$ (Å)
$S_C$	99.9	73	27
$S_{L1}$	99.9	85	15
$S_{L2}$	108.4	86	22

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

El soporte calcinado de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{S}_c$ ), así como los óxidos de Ti y Zr puros fueron caracterizados por DRX, los difractogramas se muestran en la Figura 4.4. Como se esperaba, el SBA-15 puro no presenta ninguna fase cristalina, es un material formado por la sílice amorfa. El  $\text{TiO}_2$  presenta las reflexiones características de la fase cristalina anatasa (número en el JCPDS, 21-1272) y el  $\text{ZrO}_2$  presenta una mezcla de las fases monoclinica (número en el JCPDS, 13-0307) y tetragonal (número en el JCPDS, 14-0534), siendo esta última mayoritaria. Se dan más detalles sobre estos óxidos metálicos en la sección de pruebas térmicas (capítulo 5.1). La identificación de estas fases se hizo en base a los datos del “Joint Committee of Powder Diffraction Standards” (JCPDS), en el anexo B se muestran las tarjetas correspondientes.



**Figura 4.4.** Difractogramas de DRX de los óxidos puros  $\text{SiO}_2$  ( $\text{S}_c$ ),  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ . Todas las reflexiones observadas en el  $\text{TiO}_2$  corresponden a la fase anatasa; las reflexiones en el  $\text{ZrO}_2$  corresponden a la fase tetragonal (°) y monoclinica (\*).

#### 4.1.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible (DRS UV-Vis)

Se obtuvieron los espectros de DRS UV-Vis de los soportes sintetizados (óxidos puros), los resultados se muestran en la Figura 4.5. La sílice no presenta conductividad eléctrica por lo que no esperaba ninguna señal en esta prueba, las señales de los óxidos de Ti y Zr son asignadas en un capítulo posterior.

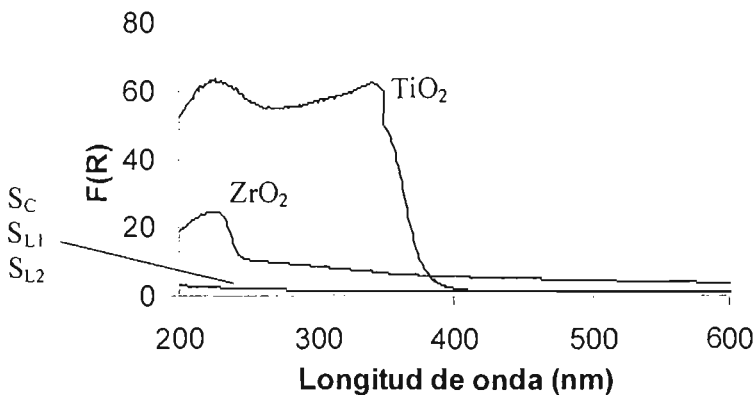


Figura 4.5. Espectros de DRS UV-Vis de los óxidos sintetizados.

#### 4.2 SOPORTES SBA-15 MODIFICADOS CON Ti

Se obtuvieron seis lotes de SBA-15 modificado con Ti; cinco de ellos fueron preparados a partir el soporte calcinado ( $S_C$ ) variando la cantidad de Ti injertado y uno fue obtenido sobre el lote de SBA-15 lavado ( $S_{L1}$ ). La nomenclatura para estos soportes será  $S_C\text{Ti}_{A-E}$  y  $S_{L1}\text{Ti}$ , respectivamente.

### 4.2.1 Análisis químico por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Se utilizó SEM-EDX para determinar el contenido de Ti de todas las muestras de soportes modificados con Ti. Los contenidos de  $\text{TiO}_2$  en diferentes muestras se presentan en la Tabla 4.3, en porcentajes masa, masa de  $\text{TiO}_2$  / gramo de  $\text{SiO}_2$  y átomos de Ti /  $\text{nm}^2$  de soporte. El último valor se calculó usando los valores respectivos de  $S_{\text{BET}}$ .

**Tabla 4.3. Contenido de  $\text{TiO}_2$  en los soportes modificados.**

Soporte	% en peso $\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2(\text{g}) / \text{SiO}_2(\text{g})$	Ti / $\text{nm}^2$
$S_{\text{C}}\text{Ti}_A$	11.1	0.1255	1.1
$S_{\text{C}}\text{Ti}_B$	16.6	0.1999	1.75
$S_{\text{C}}\text{Ti}_C$	19.2	0.2377	2.08
$S_{\text{C}}\text{Ti}_D$	20.1	0.2519	2.2
$S_{\text{C}}\text{Ti}_E$	20.5	0.2569	2.24
$S_{\text{L}}\text{Ti}$	21.4	0.2727	2.43

### 4.2.2 Isotherma de adsorción química de Ti sobre el SBA-15.

Mediante la diferencia entre la cantidad total de Ti usada en el procedimiento de injertado y la cantidad de Ti incorporado en los lotes de SBA-15 (muestras  $S_{\text{C}}\text{Ti}_A$ - $S_{\text{C}}\text{Ti}_E$ , Tabla 4.3) se obtuvo la cantidad de Ti que no se incorporó a la estructura de  $\text{SiO}_2$ . La relación entre el Ti (en forma de  $\text{TiO}_2$ ) incorporado y el no incorporado, es decir en solución, se presenta en la Figura 4.6. La curva observada en la Figura 4.6 es la isoterma de adsorción química de  $\text{Ti}^{4+}$  en la superficie del SBA-15.

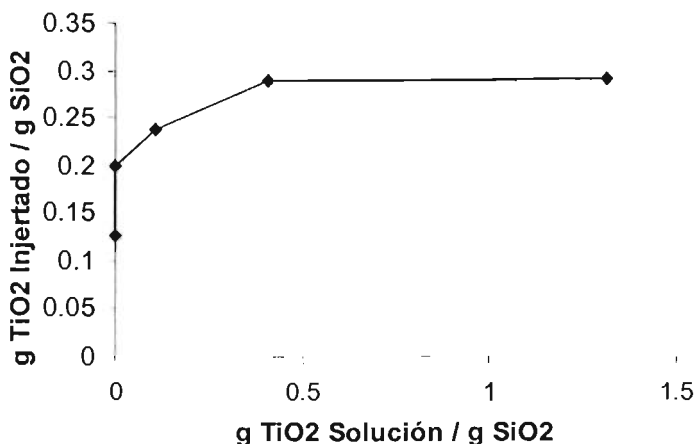
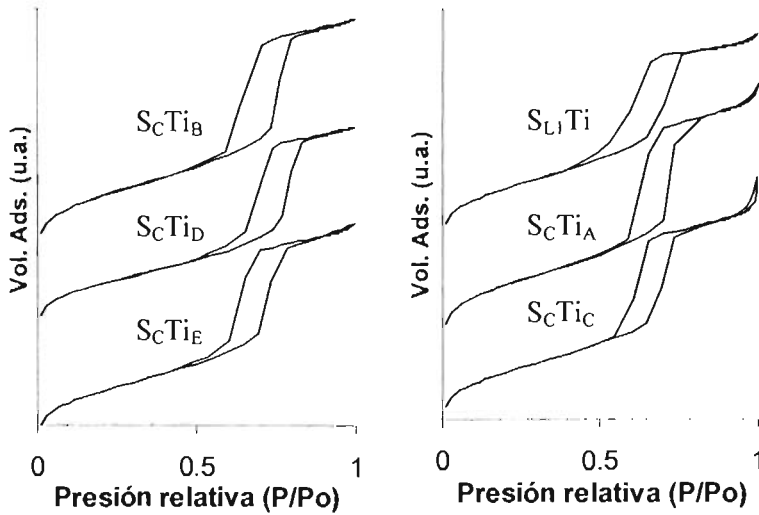


Figura 4.6. Isoterma de adsorción química de  $\text{Ti}^{4+}$  en la superficie del SBA-15.

#### 4.2.3 Fisisorción de $\text{N}_2$

En el presente trabajo se prepararon en total seis lotes de soportes SBA-15 modificado con Ti. Posteriormente solo tres muestras,  $\text{S}_\text{C}\text{Ti}_\text{A}$ ,  $\text{S}_\text{C}\text{Ti}_\text{C}$  y  $\text{S}_\text{L1}\text{Ti}$  fueron utilizadas para preparar catalizadores de Ni y Mo. La forma de las isothermas de fisisorción de  $\text{N}_2$  de los soportes modificados con Ti se presentan en la Figura 4.7. Las isothermas de adsorción-desorción se mantiene después de la incorporación del heteroátomo (Ti) por lo que se infiere que el inyectado de titanio prácticamente no altera las principales características de la estructura porosa del SBA-15.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA



**Figura 4.7.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  en los soportes modificados con Ti.

Las propiedades texturales de los soportes modificados con Ti, obtenidas a partir de fisisorción de  $N_2$ , se muestran en la Tabla 4.4. Los resultados indican que la incorporación de átomos de Ti sobre la superficie del SBA-15 produce un decremento de las propiedades texturales. En gran medida este efecto se debe a que la densidad del material aumenta al injertar el metal. También es posible que una parte de poros del precursor inicial se obstruya. Esto se discute más ampliamente en la sección de disminución de área (capítulo 6.1).

**Tabla 4.4. Propiedades texturales de los soportes SBA-15 con Ti.**

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_M$ ( $m^2/g$ )	$V_P$ ( $cm^3/g$ )	$V_M$ ( $cm^3/g$ )
$S_{CTi_A}$	690	114	0.938	0.045
$S_{CTi_B}$	614	112	0.785	0.045
$S_{CTi_C}$	638	121	0.853	0.049
$S_{CTi_D}$	506	96	0.681	0.039
$S_{CTi_E}$	551	90	0.741	0.036
$S_{Li_Ti}$	654	130	0.794	0.053



La distribución del diámetro de poro de los soportes modificados se muestra en la Figura 4.8. A medida que aumenta la carga de Ti la intensidad del pico principal disminuye ligeramente y la distribución de poros se hace menos uniforme. Otro detalle importante es que mientras que el tamaño de poro de los materiales  $S_CTi_X$  no cambió con respecto al SBA-15 inicial, el soporte  $S_{Li}Ti$  sufrió una disminución del diámetro muy apreciable con respecto al SBA-15 lavado inicial, de 85 a 77 Å (Figuras 4.2 y 4.8).

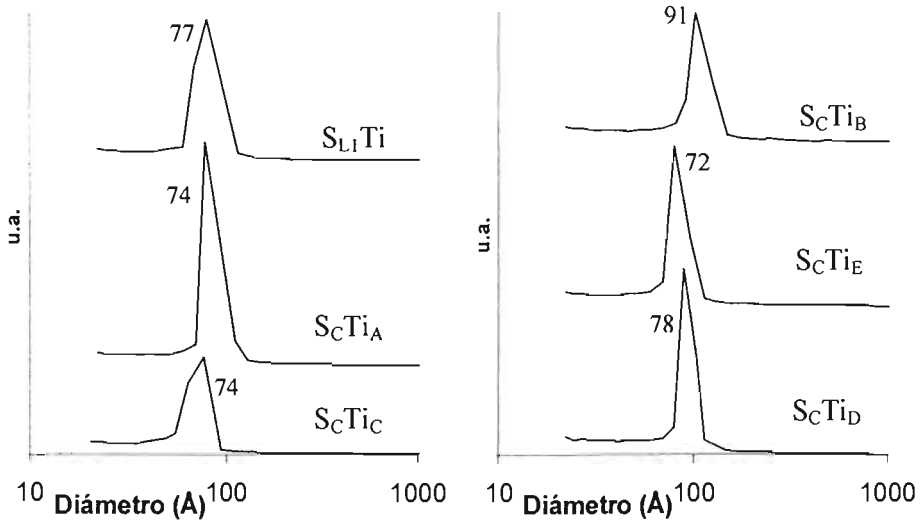


Figura 4.8. Distribución del diámetro de poro de los soportes modificados con Ti. El eje Y está dado por  $\frac{dV}{d \log(D)}$  (u.a.).

#### 4.2.4 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-ab)

Los difractogramas de DRX-ab de los lotes de soporte modificado  $S_CTi_A$ ,  $S_CTi_C$  y  $S_{Li}Ti$  se muestran en la Figura 4.8. En todos los casos se observaron los tres picos característicos del SBA-15 y prácticamente en las mismas posiciones con respecto al material inicial. Esto indica que la estructura del material no sufrió modificaciones importantes debidas al proceso de injertado.

Por medio de los resultados de DRX-ab se pudieron determinar los parámetros de celda de los soportes modificados y, con el diámetro calculado en fisisorción de  $N_2$ , el espesor de la pared. Estos datos se presentan en la Tabla 4.5. Es importante hacer notar que los valores de  $\delta$  para los materiales  $S_CTi_A$  y  $S_CTi_C$  son casi los mismos que del precursor inicial ( $S_C$ , Tabla 4.2). La muestra preparada por injertado de titanio sobre el soporte lavado ( $S_{L1}$ ) presenta un incremento del espesor de pared más notorio (de 15 a 25 Å).

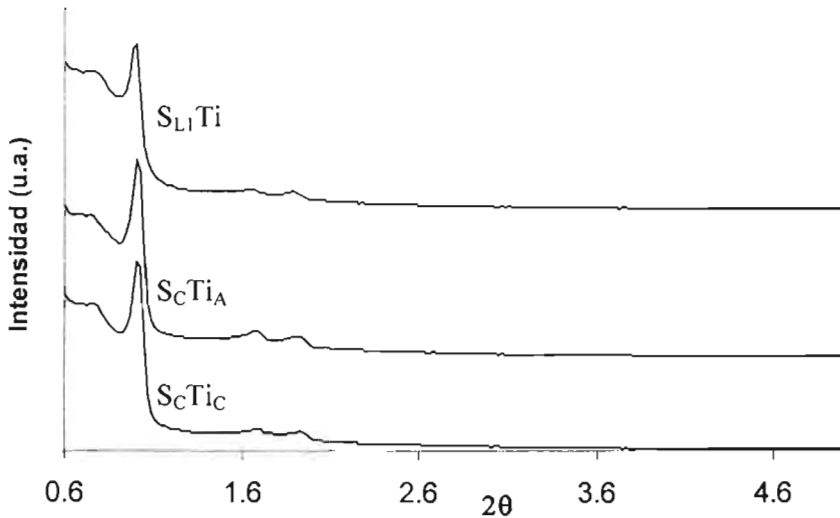


Figura 4.9. Resultados de DRX-ab de algunos soportes modificados con titanio.

Tabla 4.5. Parámetro de celda ( $a_0$ ), diámetro de poro( $D$ ), y espesor de pared( $\delta$ ) de los soportes modificados.

Soporte	$a_0$ (Å)	$D$ (Å)	$\delta$ (Å)
$S_CTi_A$	102	74	28
$S_CTi_C$	102	74	28
$S_{L1}Ti$	102	77	25

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

Los difractogramas de DRX de los soportes modificados con titanio ( $S_{C}Ti_{A}$ ,  $S_{C}Ti_{C}$  y  $S_{L1}Ti$ ), se muestran en la Figura 4.10. En ningún caso se observó la presencia de fases cristalinas aglomeradas de  $TiO_2$  (anatasa o rutilo). Esto significa que el tamaño de las especies depositadas es menor de 50 Å.

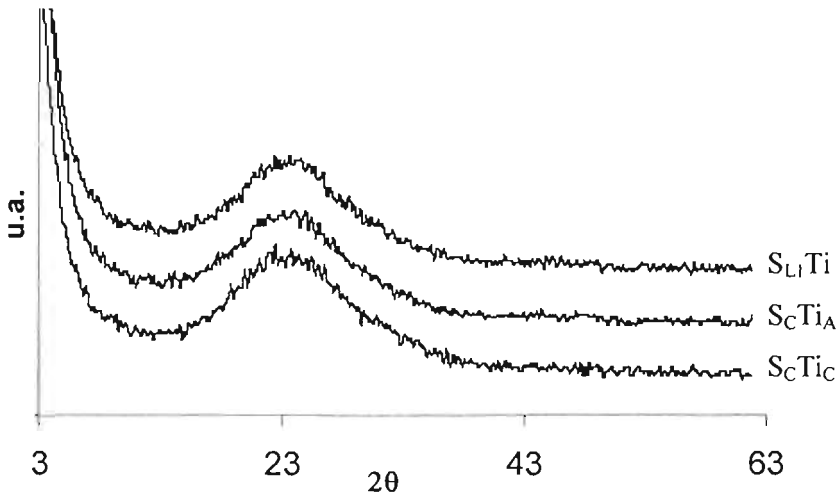


Figura 4.10. Difractogramas de DRX de los soportes SBA-15 modificados con titanio.

### 4.2.6 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible (DRS UV-Vis)

Se obtuvieron los espectros de DRS UV-Vis de los soportes modificados con Ti, los resultados se muestran en la Figura 4.11 (con fines comparativos se incluye el espectro del  $TiO_2$  puro). A partir de estos espectros de DRS UV-Vis se pueden determinar los valores de la energía de borde para cada muestra. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.6.

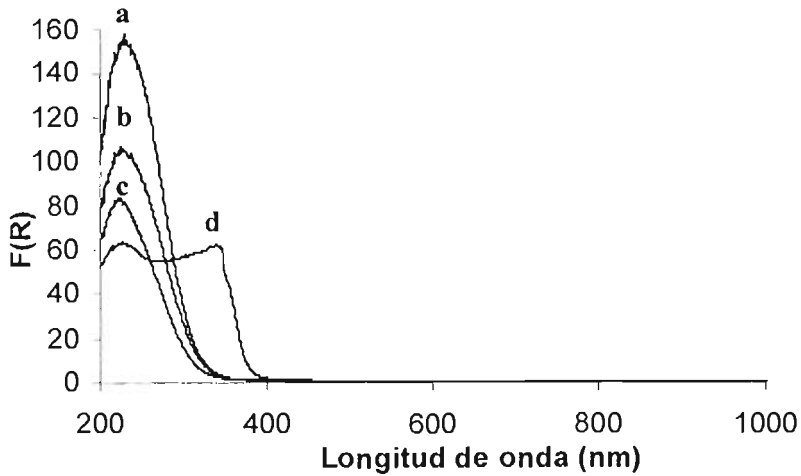


Figura 4.11. Espectros de DRS UV-Vis de los soportes SBA-15 modificados con Ti: a)  $S_{L1}Ti$ , b)  $S_CTi_C$ , c)  $S_CTi_A$ , d)  $TiO_2$ .

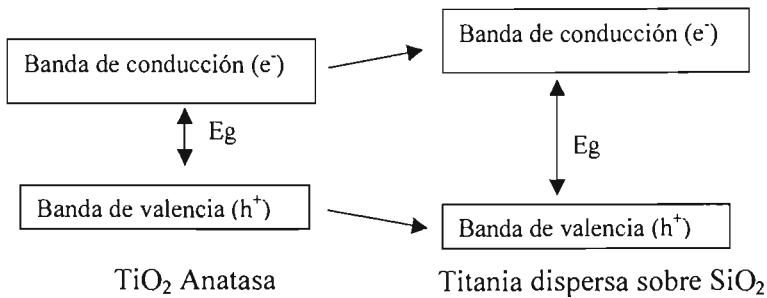
En el espectro del  $TiO_2$  puro se pueden apreciar dos picos, el primero corresponde a especies de Ti tetraédrico (220 nm). La segunda señal (350 nm) es atribuida a los sitios octaédricos de la fase anatasa [109]. En los casos del SBA-15 modificado no se aprecia Ti octaédrico, lo que confirma la ausencia de fases cristalinas y solo permanece el pico que corresponde al titanio en coordinación tetraédrica (titanio aislado). Aunque se puede observar un ligero corrimiento de la posición de este pico con respecto a los valores reportados en la literatura para Ti aislado. Posiblemente en nuestro caso están presentes algunos enlaces Ti-O-Ti. La intensidad de las señales es proporcional a la carga de Ti en los materiales [108].

Tabla 4.6. Energía de borde de los soportes SBA-15 modificados con titanio.

Soporte	Energía de borde (eV)
$S_CTi_A$	3.96
$S_CTi_C$	3.89
$S_{L1}Ti$	3.90
$TiO_2$	3.26

Se observa (Tabla 4.6) que la energía de borde de la titania pura es de 3.26 eV mientras que en las muestras de SBA-15 modificadas con Ti es de alrededor de 3.9 eV. Este aumento de energía de borde se debe a la fuerte interacción Ti-O-Si que es explicada [108] por la elevación de banda de conductividad y la disminución de la banda de valencia (ver la Figura 4.12).

La energía de borde de los soportes  $S_C Ti_C$  y  $S_{L1} Ti$  es prácticamente la misma mientras que el soporte  $S_C Ti_A$  tiene una energía ligeramente mayor. La pequeña diferencia es significativa pues indica que en los materiales  $S_C Ti_C$  y  $S_{L1} Ti$  abundan más los enlaces Ti-O-Ti y la energía de borde disminuye; esto se debe a que tienen una mayor concentración de Ti.



**Figura 4.12. Aumento de la energía de borde producido por la dispersión de Ti sobre la superficie de sílice.**

### 4.3 SOPORTES SBA-15 MODIFICADOS CON Zr

Se obtuvieron siete lotes de SBA-15 modificado con Zr; seis de ellos fueron preparados a partir el soporte calcinado ( $S_C$ ) variando la cantidad de Zr injertado y uno fue obtenido sobre el lote de SBA-15 lavado  $S_{L2}$ . La nomenclatura para estos soportes será  $S_C Zr_{A-F}$ , y  $S_{L2} Zr$ , respectivamente.

### 4.3.1 Análisis químico por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Se determinó el contenido de  $ZrO_2$  en todas las muestras de soportes SBA-15 modificados con Zr. Los resultados del contenido de  $ZrO_2$  se muestran en la Tabla 4.7, en porcentajes en masa, masa de  $ZrO_2$  / gramo de  $SiO_2$  y átomos de Zr /  $nm^2$  de soporte.

**Tabla 4.7. Contenido de  $ZrO_2$  en los soportes modificados.**

Soporte	% $ZrO_2$	$ZrO_2(g) / SiO_2(g)$	Átomos de Zr / $nm^2$
$S_CZr_A$	13.5	0.1566	0.89
$S_CZr_B$	16.8	0.2017	1.15
$S_CZr_C$	21.1	0.2677	1.52
$S_CZr_D$	22.4	0.2880	1.64
$S_CZr_E$	22.5	0.2907	1.65
$S_CZr_F$	22.8	0.2958	1.68
$S_{L2}Zr$	24.5	0.3249	1.98

### 4.3.2 Isotherma de adsorción química de Zr sobre el SBA-15.

Mediante la diferencia entre la cantidad total de zirconia utilizada en el procedimiento de injertado y la cantidad de  $ZrO_2$  incorporado en diferentes lotes de SBA-15 (Tabla 4.7) se obtuvo la cantidad de Zr que no se incorporó a la estructura de  $SiO_2$ . Estos datos permitieron graficar la isoterma de adsorción química de zirconia en la superficie de SBA-15 que se presenta en la Figura 4.13.

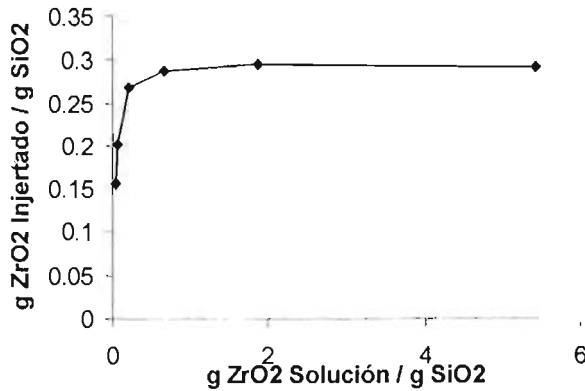


Figura 4.13. Isoterma de adsorción química de  $Zr^{4+}$  en la superficie del SBA-15.

### 4.3.3 Fisisorción de $N_2$

Las isothermas obtenidas a partir del análisis de fisisorción de  $N_2$  de los soportes modificados con Zr se presentan en la Figura 4.14. Cabe mencionar que de las siete muestras modificadas con Zr, cuatro de ellas ( $S_CZr_B$ ,  $S_CZr_C$ ,  $S_CZr_D$  y  $S_{L_2}Zr$ ) fueron utilizadas para preparar catalizadores de Ni y Mo. Se puede observar que en todas las muestras la estructura mesoporosa del SBA-15 se mantuvo.

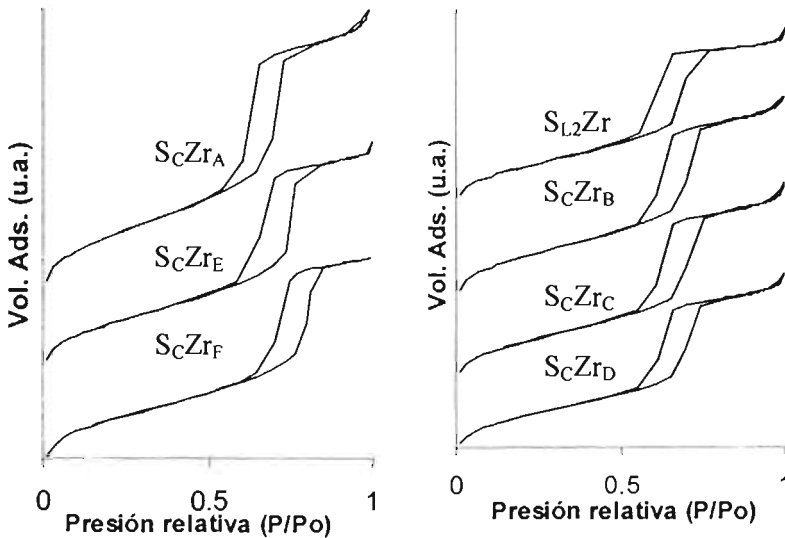


Figura 4.14. Isothermas de los soportes modificados con Zr.

Las propiedades texturales, de los soportes modificados con Zr se muestran en la Tabla 4.8. El injertado de Zr en la superficie del SBA-15 produce un decremento en las propiedades texturales del material. El decremento es mayor, con respecto a los materiales modificados con Ti, debido a que el Zr es más pesado, se encuentra en mayor porcentaje en peso en la superficie de la sílice y conlleva a un aumento mayor en la densidad del material.

**Tabla 4.8. Propiedades texturales de los soportes SBA-15 con Zr.**

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_M$ ( $m^2/g$ )	$V_P$ ( $cm^3/g$ )	$V_M$ ( $cm^3/g$ )
$S_CZr_A$	594	100	0.787	0.04
$S_CZr_B$	605	102	0.813	0.041
$S_CZr_C$	583	105	0.769	0.042
$S_CZr_D$	544	102	0.706	0.042
$S_CZr_E$	505	108	0.628	0.045
$S_CZr_F$	503	114	0.608	0.048
$S_{L2}Zr$	570	110	0.695	0.045

La distribución del diámetro de poro de los soportes modificados se muestran en la Figura 4.15. A medida que aumenta la carga de Zr, la intensidad del pico principal en la distribución de poros disminuye ligeramente. En el material obtenido a partir del SBA-15 lavado se observa el mismo fenómeno de contracción de estructura que en el caso del material lavado y modificado con Ti. Se puede resumir que las tendencias de los cambios en propiedades texturales de los soportes SBA-15 modificados con titanía y zirconia son muy similares.



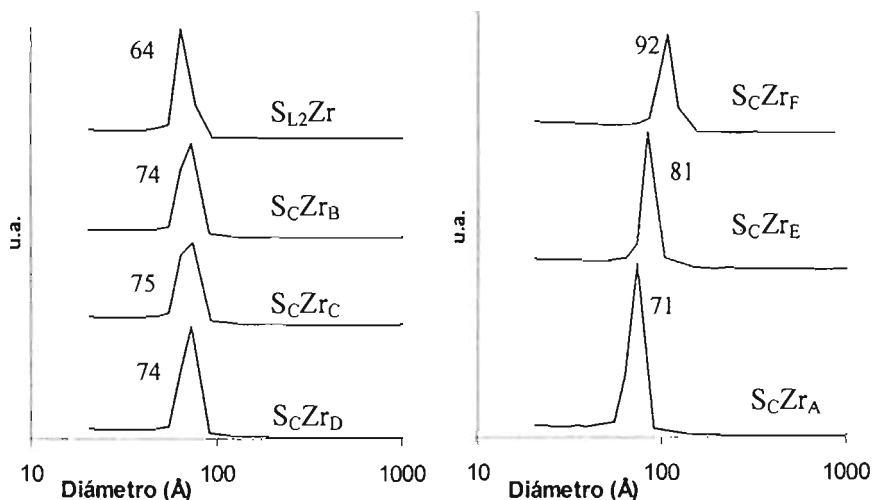


Figura 4.15. Distribución del diámetro de poro de los soportes modificados con Zr. El eje Y está dado por  $\frac{dV}{d \log(D)}$  (u.a.).

#### 4.3.4 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-ab)

Los difractogramas de DRX-ab de los soportes SBA-15 modificados con zirconia ( $S_CZr_B$ ,  $S_CZr_C$ ,  $S_CZr_D$  y  $S_{L2}Zr$ ) se muestran en la Figura 4.16. En todos los casos se observaron los tres picos característicos del SBA-15, lo que indica la conservación de la estructura hexagonal ordenada de mesoporos. Los picos de todas las muestras aparecen prácticamente en el mismo lugar y en las mismas posiciones con respecto al material inicial. El soporte  $S_{L2}Zr$  presenta una excepción. En este caso el precursor de sílice SBA-15 lavado y seco (sin calcinar) presentó el parámetro de celda unitaria  $a_0 = 108.4 \text{ \AA}$  (Tabla 4.2). Después del injertado de zirconio y la calcinación, esta muestra disminuyó el parámetro de celda hasta  $100 \text{ \AA}$ , lo que indica que el precursor SBA-15 no calcinado es susceptible a cambios estructurales aún después del depósito de Zr. El cambio es más drástico que en el material SBA-15 ( $S_C$ ) calcinado antes de incorporar el Zr. Este efecto es similar al observado y descrito anteriormente para las muestras  $S_{L1}$  y  $S_{L1}Ti$ .

Por medio de DRX-ab se pudieron determinar los parámetros de celda de los soportes modificados con zirconio y, utilizando el diámetro calculado de fisorción de  $N_2$ , el espesor de la pared. Estos datos se presentan en la Tabla 4.9. Dentro del error experimental, el espesor de pared de poro

calculado para los materiales  $S_CZr_B$ ,  $S_CZr_C$ ,  $S_CZr_D$  es el mismo. Además, el valor no difiere del espesor obtenido para el precursor  $S_C$  (SBA-15 calcinado), lo mismo se observó para los materiales modificados con Ti. El material  $S_{L_2}Zr$  si tuvo un cambio con respecto al soporte de sílice, el espesor tuvo un importante aumento (de 22 a 36 Å).

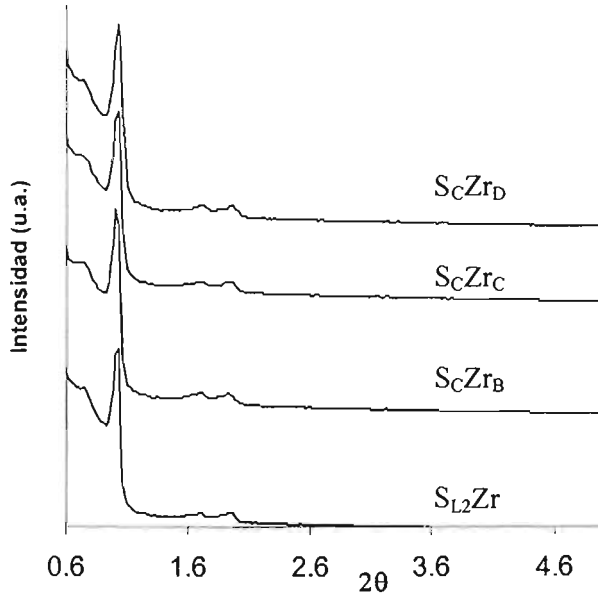


Figura 4.16. Resultados de DRX-ab de soportes SBA-15 modificados con Zr.

Tabla 4.9. Parámetro de celda ( $a_0$ ), diámetro de poro ( $D$ ), y espesor de la pared ( $\delta$ ) de los soportes modificados con zirconio.

Soporte	$a_0$ (Å)	$D$ (Å)	$\delta$ (Å)
$S_CZr_B$	102	74	28
$S_CZr_C$	100	75	25
$S_CZr_D$	100	74	26
$S_{L_2}Zr$	100	64	36

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

Se obtuvo el difractograma de DRX de los soportes SBA-15 modificados con zirconio ( $S_CZr_B$ ,  $S_CZr_C$ ,  $S_CZr_D$  y  $S_{L_2}Zr$ ). Los resultados se muestran en la Figura 4.17, no se observa la presencia de fases cristalinas aglomeradas de zirconia.

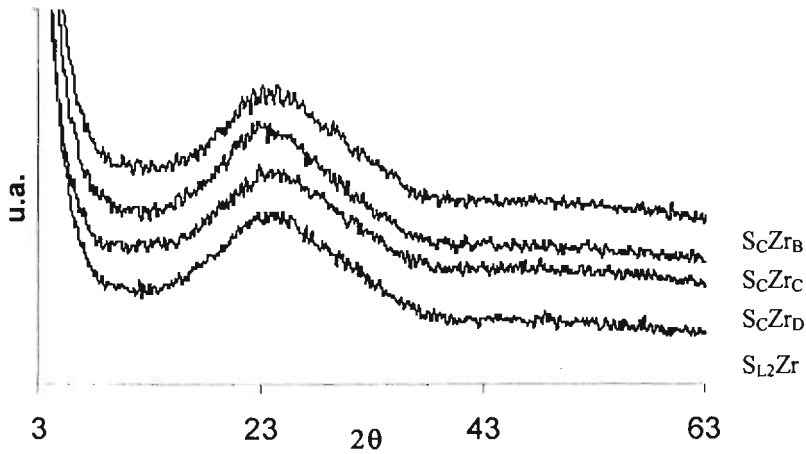


Figura 4.17. Difractogramas de DRX de los soportes SBA-15 modificados con zirconio.

#### 4.3.6 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible (DRS UV-Vis)

Se obtuvieron los espectros de DRS UV-Vis de los soportes modificados con Zr, los resultados se muestran en la Figura 4.18, para fines de comparación se presenta la señal que produce el  $ZrO_2$  puro. También se determinaron los valores de la energía de borde para estos soportes; los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.10.

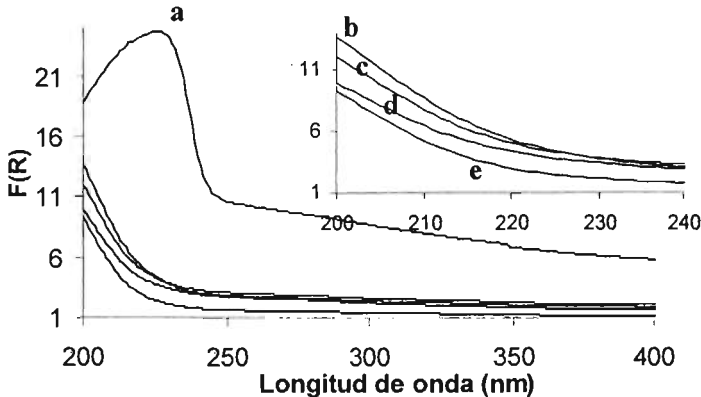


Figura 4.18. Espectro de DRS UV-Vis de los soportes SBA-15 modificados con zirconio: a)  $ZrO_2$ , b)  $S_CZrD$ , c)  $S_CZrC$ , d)  $S_CZrB$ , e)  $S_{L2}Zr$ .

La señal que produce el  $ZrO_2$  puro presenta el máximo en 225 nm lo que indica que las especies de Zr en este caso están en contacto, es decir hay una conectividad completa de enlaces Zr-O-Zr [111]. Esta conectividad no se observa en las muestras de SBA-15 injertadas con Zr, donde se observan señales alrededor de 200 nm que son atribuidas a transferencias de carga ligando-metal desde  $O^{2-}$  hacia  $Zr^{4+}$  completamente aislados uno del otro. Los máximos están desplazados hacia regiones de menor longitud de onda (inclusive no se aprecian bien definidos en los espectros). Este corrimiento de la señal está asociado con la formación de partículas de zirconia muy pequeñas en la matriz de sílice, lo que evidencia una dispersión de Zr muy alta [110].

**Tabla 4.10. Energía de borde de los soportes SBA-15 modificados con  $ZrO_2$ .**

Soporte	Energía de borde (eV)
$S_CZr_B$	5.54
$S_CZr_C$	5.38
$S_CZr_D$	5.40
$S_{L_2}Zr$	5.50
$ZrO_2$	5.15

La energía de borde del  $ZrO_2$  puro (Tabla 4.10) es de 5.15 eV lo que concuerda con el valor reportado (5.2 eV [123]). Los otros soportes dopados con Zr tienen una energía de borde de aproximadamente 5.4 eV. La causa de este aumento en la energía es la misma que en el caso de Ti-O-Si. Es decir, el carácter aislante del óxido de zirconio aumenta a medida que se forman partículas de  $ZrO_2$  más pequeñas y aisladas una de otra, lo que se acompaña con el aumento de la anchura de la banda prohibida del material.

## 4.4 CATALIZADORES DE Mo

Se prepararon ocho catalizadores de Mo, uno soportado en SBA-15 de SiO<sub>2</sub> puro, tres soportados en SBA-15 modificados con Ti y cuatro en SBA-15 modificado con Zr. La Tabla 4.11 muestra los soportes utilizados como base de los catalizadores preparados y la nomenclatura para catalizadores de Mo y Ni-Mo.

**Tabla 4.11. Soportes utilizados para preparar catalizadores de Mo y de Ni-Mo.**  
Nomenclatura utilizada.

Soporte	Catalizador Mo	Catalizador Ni-Mo
S <sub>C</sub>	S <sub>C</sub> /Mo	S <sub>C</sub> /NiMo
S <sub>C</sub> Ti <sub>A</sub>	S <sub>C</sub> Ti <sub>A</sub> /Mo	S <sub>C</sub> Ti <sub>A</sub> /NiMo
S <sub>C</sub> Ti <sub>C</sub>	S <sub>C</sub> Ti <sub>C</sub> /Mo	S <sub>C</sub> Ti <sub>C</sub> /NiMo
S <sub>L1</sub> Ti	S <sub>L1</sub> Ti/Mo	S <sub>L1</sub> Ti/NiMo
S <sub>C</sub> Zr <sub>B</sub>	S <sub>C</sub> Zr <sub>B</sub> /Mo	S <sub>C</sub> Zr <sub>B</sub> /NiMo
S <sub>C</sub> Zr <sub>C</sub>	S <sub>C</sub> Zr <sub>C</sub> /Mo	S <sub>C</sub> Zr <sub>C</sub> /NiMo
S <sub>C</sub> Zr <sub>D</sub>	S <sub>C</sub> Zr <sub>D</sub> /Mo	S <sub>C</sub> Zr <sub>D</sub> /NiMo
S <sub>L2</sub> Zr	S <sub>L2</sub> Zr/Mo	S <sub>L2</sub> Zr/NiMo

### 4.4.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

Las isothermas obtenidas a partir del análisis de fisisorción de N<sub>2</sub> (Figura 4.19) muestran que la incorporación de Mo no tuvo un efecto severo sobre el material, la forma de isoterma característica de SBA-15 se mantiene después de la incorporación de Mo. La asimetría del ciclo de histéresis, que resulta más evidente en los catalizadores obtenidos a partir de los soportes lavados, indica que la forma de poros de estos soportes fue ligeramente modificada después con la incorporación de Mo.

Como se esperaba, las propiedades texturales de los catalizadores (Tabla 4.12) son inferiores a las de los soportes y, en general, el impacto más grande se observa en las propiedades de microporos. Este descenso puede deberse por un lado al cambio de la densidad del material y por otro lado al taponamiento de los poros, principalmente microporos. Más adelante se hace un análisis detallado de la disminución del área superficial (S<sub>BET</sub>) desde los soportes hasta los catalizadores de Ni-Mo.

La distribución del diámetro de poro de los catalizadores de Mo se muestra en la Figura 4.20. Con respecto a los soportes de los que proceden, en todos los catalizadores se observa que la incorporación de Mo produce una pequeña disminución en la intensidad de los picos principales, además, estos picos presentan un ligero corrimiento hacia diámetros de poro más pequeños. Se puede decir por la forma de las isotermas de adsorción-desorción y la distribución de poros que, en general, los catalizadores con Zr mantienen mejor la estructura porosa inicial del soporte, que los catalizadores soportados en SBA-15 de sílice pura o SBA-15 modificado con titanio.

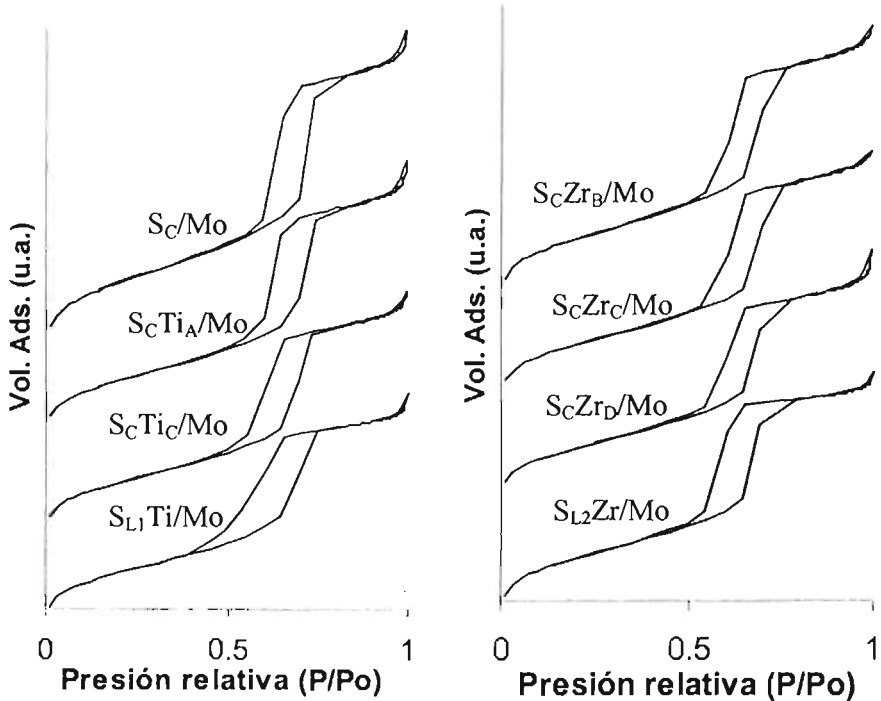


Figura 4.19. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores de Mo.

**Tabla 4.12. Propiedades texturales de los catalizadores de Mo.**

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{M}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{P}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{M}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$S_{\text{C}}/\text{Mo}$	601	82	0.851	0.031
$S_{\text{C}}\text{Ti}_{\text{A}}/\text{Mo}$	486	66	0.715	0.025
$S_{\text{C}}\text{Ti}_{\text{C}}/\text{Mo}$	466	69	0.656	0.027
$S_{\text{L1}}\text{Ti}/\text{Mo}$	467	69	0.616	0.524
$S_{\text{C}}\text{Zr}_{\text{B}}/\text{Mo}$	460	60	0.642	0.022
$S_{\text{C}}\text{Zr}_{\text{C}}/\text{Mo}$	419	53	0.592	0.019
$S_{\text{C}}\text{Zr}_{\text{D}}/\text{Mo}$	394	49	0.596	0.018
$S_{\text{L2}}\text{Zr}/\text{Mo}$	438	60	0.568	0.023

#### 4.4.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-ab)

Se sometieron a esta prueba los catalizadores de Mo:  $S_{\text{C}}/\text{Mo}$ ,  $S_{\text{C}}\text{Ti}_{\text{C}}/\text{Mo}$ ,  $S_{\text{C}}\text{Zr}_{\text{C}}/\text{Mo}$ ,  $S_{\text{L1}}\text{Ti}/\text{Mo}$  y  $S_{\text{L2}}\text{Zr}/\text{Mo}$ . Los difractogramas resultantes se muestran en la Figura 4.21. La tendencia observada es que los catalizadores obtenidos a partir de los soportes lavados presentan reflexiones menos definidas que los demás materiales, esto se relaciona directamente con un desarreglo estructural.

Por medio de los resultados de DRX-ab se pudieron determinar los parámetros de celda de los catalizadores y, con el diámetro calculado en fisisorción de  $\text{N}_2$ , el espesor de la pared. Estos datos se presentan en la Tabla 4.13. El parámetro de celda  $a_0$  es el mismo en todos los casos, pero el diámetro es menor en comparación a los respectivos soportes, lo que resulta en un engrosamiento de las paredes del material.

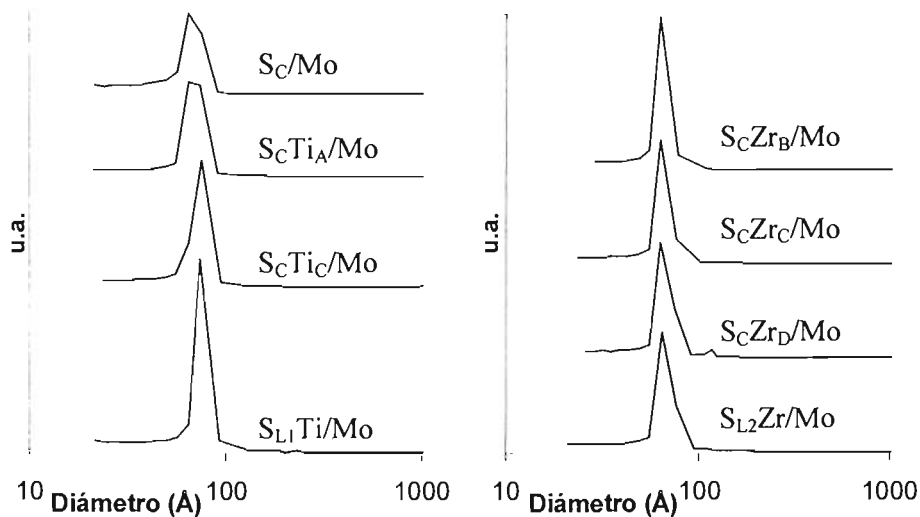


Figura 4.20. Distribución del diámetro de poro de los catalizadores de Mo. El eje Y está dado por  $\frac{dV}{d \log(D)}$  (u.a.).

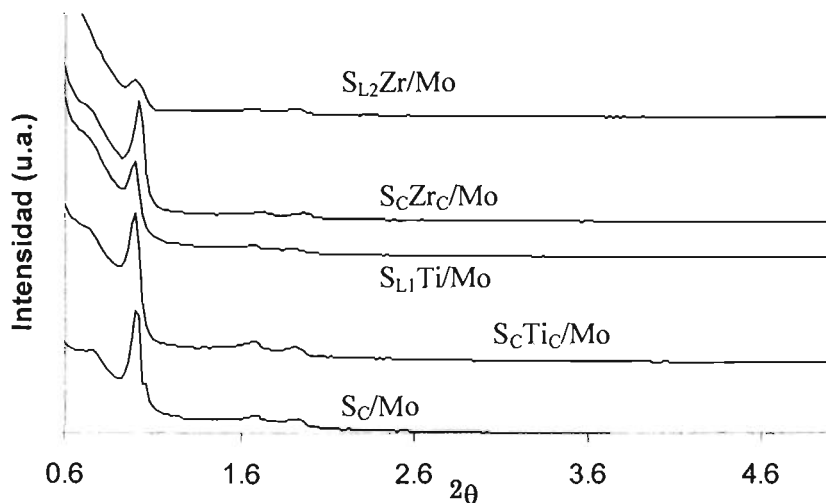


Figura 4.21. Resultados de DRX-ab de los catalizadores sintetizados.

Se puede suponer que este aumento de espesor de pared de poros junto con la disminución del diámetro de poro se debe a la deposición de especies de Mo en el interior de los canales de SBA-15, modificado con Ti o Zr. Cabe



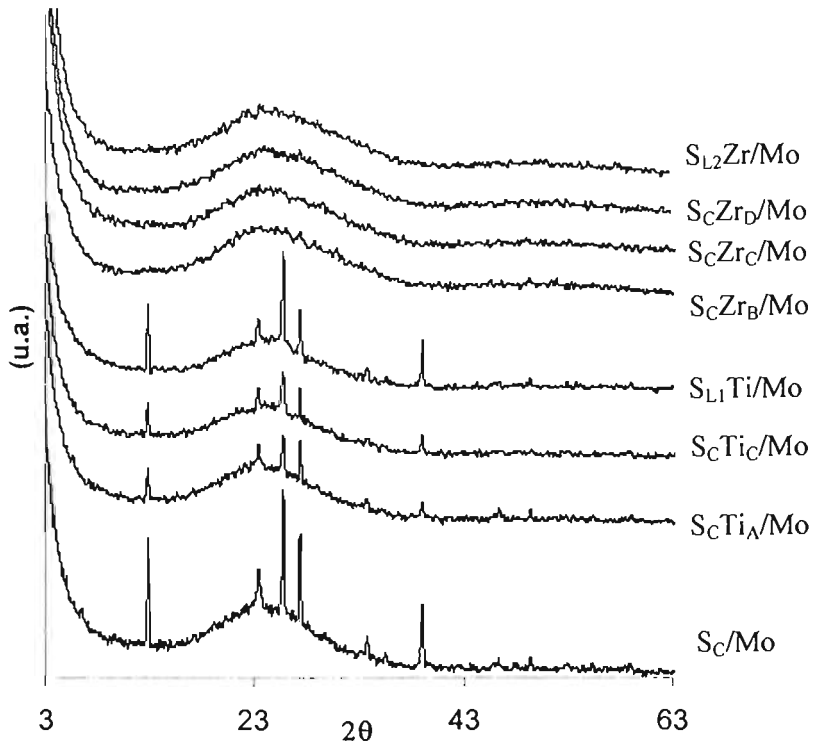
mencionar que, si se usa el soporte SBA-15 de sílice pura, no se observa un incremento similar del espesor de pared de poro después de la incorporación de Mo. Lo anterior permite esperar que en este caso las especies de Mo se aglomeren (probablemente en la superficie exterior de las partículas de SBA-15) en lugar de distribuirse uniformemente recubriendo las paredes de poros. La validez de esta suposición se vio confirmada con DRX de polvos, como a continuación se muestra.

**Tabla 4.13. Parámetro de celda ( $a_0$ ), diámetro de poro (D), y espesor de pared ( $\delta$ ) de los catalizadores de Mo.**

Catalizador	$a_0$ (Å)	D (Å)	$\delta$ (Å)
S <sub>C</sub> /Mo	102	75	27
S <sub>C</sub> Ti <sub>C</sub> /Mo	102	69	34
S <sub>L1</sub> Ti/Mo	102	65	37
S <sub>C</sub> Zr <sub>C</sub> /Mo	102	64	37
S <sub>L2</sub> Zr/Mo	100	64	36

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

Se obtuvieron los difractogramas de DRX de los catalizadores de Mo, los cuales se muestran en la Figura 4.22. En los patrones de difracción de catalizadores de Mo soportados en S<sub>C</sub> y SBA's modificados con Ti aparecen picos característicos de la fase cristalina de MoO<sub>3</sub> (número en el JCPDS, 35-609, anexo B). Por otro lado, ningún catalizador con Zr presentó indicios de fases cristalinas aglomeradas.



**Figura 4.22. Difractogramas de DRX de los catalizadores de Mo.**

Todas las señales observadas en la Figura 4.22 corresponden al  $\text{MoO}_3$ . Específicamente a las reflexiones: (020) en  $2\theta = 12.8^\circ$ , (110) en  $2\theta = 23.3^\circ$ , (040) en  $2\theta = 25.8^\circ$ , (021) en  $2\theta = 27.3^\circ$ , (111) en  $2\theta = 33.8^\circ$ , (041) en  $2\theta = 35.5^\circ$ , (060) en  $2\theta = 39^\circ$  y (002) en  $2\theta = 49.4^\circ$ . La intensidad de las señales es mayor cuando el molibdeno se deposita sobre la estructura de sílice pura. Por otro lado, no se observó ninguna relación entre el contenido de Ti y la dispersión del  $\text{MoO}_3$ . Utilizando los patrones de difracción de polvos y aplicando la ecuación de Sherrer, se determinó el tamaño promedio de los cristales de  $\text{MoO}_3$  presentes, los resultados se muestran en la Tabla 4.14.

**Tabla 4.14. Tamaños de cristal de MoO<sub>3</sub> en los catalizadores de Mo.**

Catalizador	Tamaño (Å)
S <sub>C</sub> /Mo	824.9
S <sub>C</sub> Ti <sub>A</sub> /Mo	725.1
S <sub>C</sub> Ti <sub>C</sub> /Mo	566.7
S <sub>L1</sub> Ti/Mo	811.7

En la Tabla 4.14 se aprecia claramente que mientras el contenido de Ti aumenta, el tamaño de cristal de MoO<sub>3</sub> disminuye; con la excepción del catalizador S<sub>L1</sub>Ti/Mo que pese a tener el mayor contenido de Ti, muestra un tamaño de cristal mayor a los otros catalizadores con Ti.

#### 4.4.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (DRS UV-Vis)

Se obtuvieron los espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de Mo (Figura 4.23), los resultados fueron tratados de tal forma que solo se aprecian las señales de Mo ya que del espectro se ha eliminado la señal debida a la presencia de especies de Ti o Zr.

La intensidad de todas las señales es inversamente proporcional al contenido de Ti o Zr. Los catalizadores soportados en SBA-15 modificado con zirconio presentaron señales más intensas seguidos por el catalizador sin heteroátomo y finalmente, los catalizadores dopados con Ti presentaron las señales menos intensas. Cada catalizador con Zr presentó una sola señal con máximo alrededor de 220 nm. Los catalizadores con Ti también muestran una sola señal, los materiales S<sub>C</sub>Ti<sub>C</sub>/Mo y S<sub>L1</sub>Ti/Mo presentan el máximo en 292 nm mientras que el material S<sub>C</sub>Ti<sub>A</sub>/Mo alrededor de 265 nm. La banda de absorción del catalizador S<sub>C</sub>Mo es más ancha, presenta el máximo en 220 nm y dos hombros cerca de 250 y 305 nm.

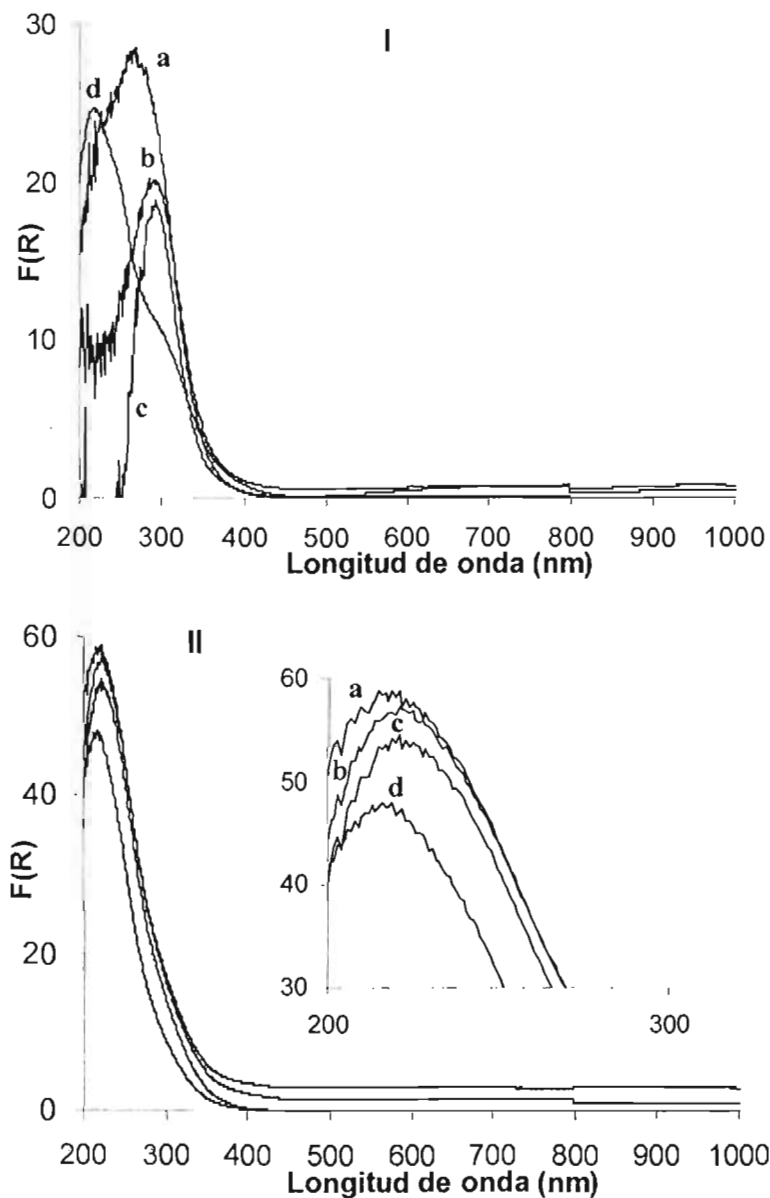


Figura 4.23. Espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de Mo. I: a)  $S_CTi_A/Mo$ , b)  $S_CTi_C/Mo$ , c)  $S_{L1}Ti/Mo$ , d)  $S_C/Mo$ . II: a)  $S_CZr_C/Mo$ , b)  $S_CZr_B/Mo$ , c)  $S_CZr_D/Mo$ , d)  $S_{L2}Zr/Mo$ .

Se ha demostrado que la dispersión del Mo oxidado sobre el soporte y la esfera de coordinación del ión Mo(VI) son dos factores importantes que influyen en la posición e intensidad de las bandas de absorción en los espectros de DRS UV-Vis [113]. De lo anterior se puede concluir que a mayor longitud de onda se encuentre el máximo de absorción, mayor la cantidad de especies de Mo aglomeradas. En todos los casos, los espectros muestran bandas de absorción en la región entre 200 y 400 nm que son asignadas a los iones Mo(VI) con una configuración  $d^0$  debida a una transferencia de carga de ligando a metal:  $O^{2-}$  a  $Mo^{6+}$  [112]. Cabe mencionar que de acuerdo a la información bibliográfica, la banda de absorción entre 250 y 280 nm se puede asignar a las especies de Mo en coordinación tetraédrica, mientras que las especies de Mo en coordinación octaédrica presentan señales en el intervalo entre 300 y 330 nm [113].

A partir de los resultados de DRS UV-Vis se puede establecer una diferencia entre los catalizadores soportados en diferentes materiales. De forma que es posible inferir que las especies de Mo formadas sobre los catalizadores con Zr están mucho más dispersas que aquellas depositadas sobre los catalizadores con Ti. Mientras que el catalizador  $S_CMo$  presenta tanto las especies de Mo formadas en presencia de Ti, como las especies de Mo que aparecen en presencia de Zr. Es decir, en este caso sobre la superficie del soporte de sílice pura está presente una mezcla de especies de  $Mo^{6+}$  con diferente estado de coordinación y aglomeración.

La energía de borde calculada a partir de los resultados de DRS UV-Vis se presentan en la Tabla 4.15, también se muestran las especies de Mo que pueden ser asignadas a cada valor de energía de borde. El valor calculado de  $N_{Mo}$  se define más adelante. En todos los casos se observa una relación directa entre el contenido de Ti o Zr y la energía de borde. Dado que la energía de borde puede ser asociada a la distancia relativa entre iones Mo [114] se puede concluir que la dispersión en los catalizadores de Mo, según la prueba de DRS UV-Vis, aumenta con la incorporación de Ti o Zr en el soporte catalítico y con el incremento de la cantidad de heteroátomos incorporados (Tabla 4.15).

Las especies polianiónicas mostradas en la Tabla 4.15 ilustran el hecho de que los agregados más grandes presentan los valores de energía de borde más bajos; esto es una reminiscencia del corrimiento hacia menores energías que acompaña al crecimiento de partículas semiconductoras. En base a las asignaciones se conoce una correlación empírica lineal entre la energía de borde y el grado de agregación local de las partículas aglomeradas medido

como el número de Mo vecinos que forman las partículas ( $N_{Mo}$ ):  $N_{Mo} = 16 - 3.8 \times E$  [104]. Los valores de  $N_{Mo}$  mostrados en la Tabla 4.15 no distinguen entre Mo tetraédrico y octaédrico pero ilustran muy bien la diferencia de dispersión entre los diferentes catalizadores. Cabe señalar que el Mo en la especie  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  (a) es octaédrico, mientras que en las especies  $[Mo_2O_7]^{2-}$  (b) y  $[MoO_4]^{2-}$  (c) es tetraédrico. En la Tabla 4.15, la especie a-b significa que la energía de borde observada es intermedia a la reportada para las especies a)  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  y b)  $[Mo_2O_7]^{2-}$ , octaédrica y tetraédrica respectivamente.

**Tabla 4.15. Energía de borde de los catalizadores de Mo. Especie asignada en base a la referencia [104]: a)  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ , b)  $[Mo_2O_7]^{2-}$ , c)  $[MoO_4]^{2-}$ . Valor de  $N_{Mo}$ .**

	Catalizador	Energía de borde (eV)	Especies posibles presentes	$N_{Mo}$
Dispersión de Mo ↓	$S_C/Mo$	3.31	b	3.42
	$S_C Ti_A/Mo$	3.45	a-b	2.89
	$S_C Ti_C/Mo$	3.49	a-b	2.74
	$S_{L1}Ti/Mo$	3.55	a-b	2.51
	$S_C Zr_B/Mo$	3.88	b	1.26
	$S_C Zr_C/Mo$	3.91	b	1.14
	$S_C Zr_D/Mo$	3.94	b	1.01
	$S_{L2}Zr/Mo$	4.01	b-c	0.76

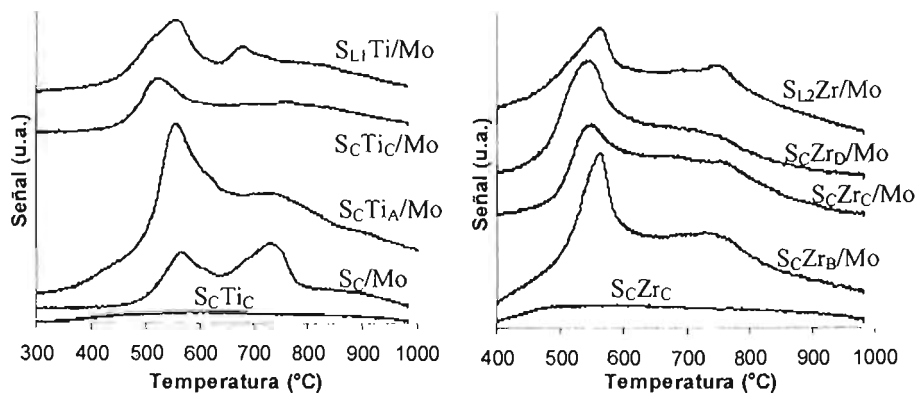
Es importante señalar que el hecho de que la energía de borde calculada corresponda a las especies  $[Mo_2O_7]^{2-}$  y  $[MoO_4]^{2-}$ , según el estudio de Weber [104], no afirma que las especies presentes en los sólidos estudiados sean tetraédricas. El molibdeno puede encontrarse en fases octaédricas altamente dispersas o como una mezcla de especies octaédricas y tetraédricas. La prueba de TPR ayuda a definir la coordinación de las especies de Mo presentes en los catalizadores.

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

Los catalizadores de Mo se sometieron a la prueba de reducción a temperatura programada, los resultados se muestran en la Figura 4.24. Se incluyen los resultados de TPR de los soportes  $S_C Ti_C$  y  $S_C Zr_C$  sin Mo.

El catalizador de Mo soportado en SBA-15 de sílice pura ( $S_C/Mo$ ) presenta dos picos de reducción con máximos alrededor de: 570 y 730 °C y dos hombros a 610 y 690 °C. El pico a 570 °C puede ser asignado a la reducción parcial (primera etapa:  $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$ ) de óxidos de Mo en múltiples

capas o heteropolimolibdatos (especies de Mo octaédricas aglomeradas) [115]. La señal en 610 °C se debe a la reducción de cristales ortorrómbicos de  $\text{MoO}_3$  que se encuentran en la superficie externa de este soporte como fue detectado por DRX de polvos (Figura 4.22) [116]. El pico a 690 °C corresponde a la reducción profunda de todas las especies de Mo (segunda etapa:  $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$ ); el último pico (730 °C) es atribuible a la primera etapa de reducción de especies de  $\text{Mo}^{6+}$  tetraédricas [117].



**Figura 4.24.** Termogramas de reducción de los catalizadores de Mo. Se incluyen las señales obtenidas de dos soportes sin Mo.

En los catalizadores  $\text{S}_{\text{C}}\text{Ti}_{\text{A}}/\text{Mo}$  y  $\text{S}_{\text{C}}\text{Ti}_{\text{C}}/\text{Mo}$  la intensidad relativa del primer pico crece mientras los picos de mayor temperatura se ensanchan y acortan en forma proporcional al contenido de Ti. Al aumentar el contenido de titanio se observa un corrimiento del primer pico hacia menores temperaturas. Lo anterior significa que al aumentar la cantidad de Ti, la proporción de especies octaédricas bien dispersas también aumenta. Por el contrario, las fases cristalinas de  $\text{MoO}_3$  y el Mo en coordinación tetraédrica disminuyen.

En el catalizador  $\text{S}_{\text{L1}}\text{Ti}/\text{Mo}$ , pese a tener el porcentaje más alto de Ti, el segundo pico a 570 °C aún se distingue de forma clara y también se observa un hombro alrededor de 500 °C. Estas dos señales también son atribuibles a fases aglomeradas de  $\text{MoO}_3$ . Se distingue claramente el pico correspondiente a la segunda etapa de reducción de Mo (alrededor de 670 °C). Es notorio que el pico asignado a especies de Mo tetraédricas (730 °C) disminuyó considerablemente.

Se observa un comportamiento similar en los catalizadores modificados con Zr en cuanto a la asignación de los picos de alta temperatura y al

corrimiento hacia temperaturas de reducción menores de forma proporcional al contenido de zirconia. Se observa un solo pico de baja temperatura que corresponde a la primera etapa de reducción de Mo octaédrico disperso, lo que sugiere ausencia de fases cristalinas de MoO<sub>3</sub>.

En las muestras que contienen Zr, los picos asignados a reducción de especies de Mo tetraédricas se mantienen mejor definidas que en los casos con Ti. De hecho, en los catalizadores S<sub>C</sub>Zr<sub>B</sub>/Mo y S<sub>L2</sub>Zr/Mo es más prominente este pico (alrededor de 740°C) que el asignado a la segunda etapa de reducción del Mo (alrededor de 690°C). Se puede decir entonces, que el Zr favorece la formación de especies de Mo tetraédricas y octaédricas dispersas más que el Ti.

De las pruebas de TPR se pudo conocer el grado de reducción de cada catalizador en el intervalo de temperatura seleccionado (400 – 600 °C) gracias a que se conoce la relación entre la intensidad de las señales del detector y el consumo de H<sub>2</sub>. Los resultados se muestran en la Tabla 4.16. Los valores de  $\alpha$  obtenidos son muy bajos, esto se debe al reducido intervalo de integración de las señales de TPR. En general, los catalizadores con Ti consumen más H<sub>2</sub> en el intervalo dado. Se observa que el consumo de hidrógeno, y por ende  $\alpha$ , es proporcional al contenido de Ti o Zr, con excepción de los catalizadores S<sub>C</sub>/Mo, S<sub>L1</sub>Ti/Mo y S<sub>L2</sub>Zr/Mo que no siguen esta tendencia y presentan consumos de H<sub>2</sub> intermedios. Los catalizadores con Ti consumen más hidrógeno que los catalizadores con Zr.

**Tabla 4.16. Consumo de H<sub>2</sub> y grado de reducción  $\alpha$  de los catalizadores de Mo.**

Catalizador	Consumo de H <sub>2</sub> $\mu$ mol / g catalizador	$\alpha$
S <sub>C</sub> /Mo	13.6	0.22
S <sub>C</sub> Ti <sub>A</sub> /Mo	14.0	0.22
S <sub>C</sub> Ti <sub>C</sub> /Mo	22.1	0.35
S <sub>L1</sub> Ti/Mo	14.6	0.23
S <sub>C</sub> Zr <sub>B</sub> /Mo	10.1	0.16
S <sub>C</sub> Zr <sub>C</sub> /Mo	11.9	0.19
S <sub>C</sub> Zr <sub>D</sub> /Mo	18.3	0.29
S <sub>L2</sub> Zr/Mo	13.9	0.22



## 4.5 Catalizadores de níquel-molibdeno (Ni-Mo)

Se obtuvieron ocho catalizadores de Mo promovidos con Ni, preparados a partir de los catalizadores de Mo. En la Tabla 4.11 se mostraron los soportes utilizados para preparar los catalizadores y la nomenclatura para catalizadores de Mo y Ni-Mo.

### 4.5.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

Las isothermas obtenidas a partir del análisis de fisisorción de N<sub>2</sub> (Figura 4.25) muestran que el tipo de poro característicos del SBA-15 se mantienen en los catalizadores de Ni-Mo. Sin embargo, con respecto a los soportes iniciales y los catalizadores de Mo, se da una distorsión proporcional al contenido de Zr o Ti (más evidente con este último metal).

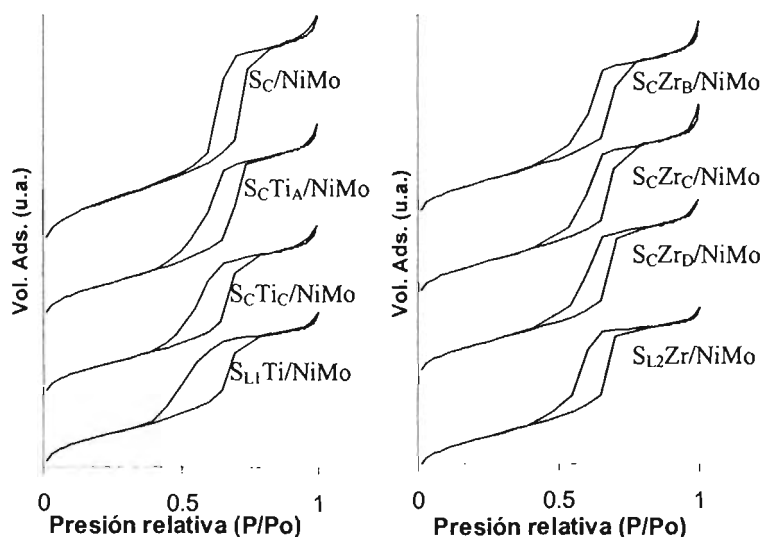


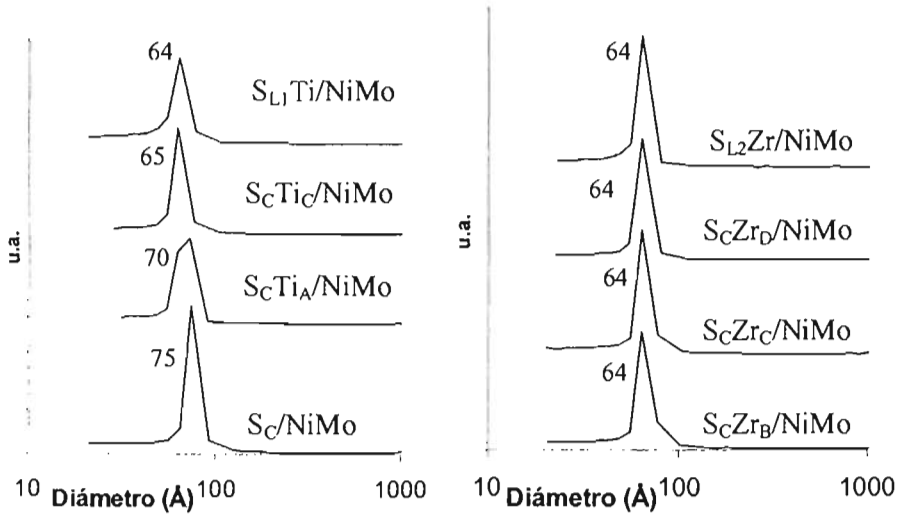
Figura 4.25. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores de Ni-Mo.

Las propiedades texturales, obtenidas a partir de fisisorción de N<sub>2</sub>, de los catalizadores de Ni-Mo se muestran en la Tabla 4.17. Las propiedades texturales de los soportes de Ni-Mo son inferiores a las de los catalizadores de Mo. El porcentaje de Ni incorporado es pequeño (3 % en peso de NiO<sub>3</sub>), por lo que el cambio de las propiedades texturales puede ser atribuido con mayor seguridad a un taponamiento de poros que al incremento de la densidad.

**Tabla 4.17. Propiedades texturales de los catalizadores de Ni-Mo.**

Catalizador	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_M$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_P$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_M$ (cm <sup>3</sup> /g)
$S_C/NiMo$	550	71	0.784	0.026
$S_CTi_A/NiMo$	433	37	0.644	0.012
$S_CTi_C/NiMo$	398	42	0.575	0.015
$S_{L1}Ti/NiMo$	398	43	0.524	0.015
$S_CZr_B/NiMo$	450	53	0.646	0.019
$S_CZr_C/NiMo$	378	44	0.552	0.016
$S_CZr_D/NiMo$	367	39	0.537	0.014
$S_{L2}Zr/NiMo$	371	43	0.499	0.016

La distribución del diámetro de poro de los catalizadores de Ni-Mo se muestra en la Figura 4.26. En todos los casos, se observa un corrimiento apenas perceptible hacia diámetros de poro menores y una ligera disminución en la intensidad de los picos, lo que habla del depósito de las especies oxidadas de Ni y Mo en el interior de los poros.



**Figura 4.26. Distribución del diámetro de poro de los catalizadores de Ni-Mo.**  
El eje Y está dado por  $\frac{dV}{d \log(D)}$  (u.a.).

#### 4.5.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-ab)

Se sometieron a esta prueba varios catalizadores de Ni-Mo. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 4.27. No se observó ninguna tendencia en la intensidad de las señales; además se aprecian los tres picos característicos del arreglo hexagonal de mesoporos de SBA-15 en todos los catalizadores de Ni-Mo, lo que indica que el arreglo ordenado del soporte SBA-15 se mantuvo en todos los casos después de depositar los metales (Ni y Mo).

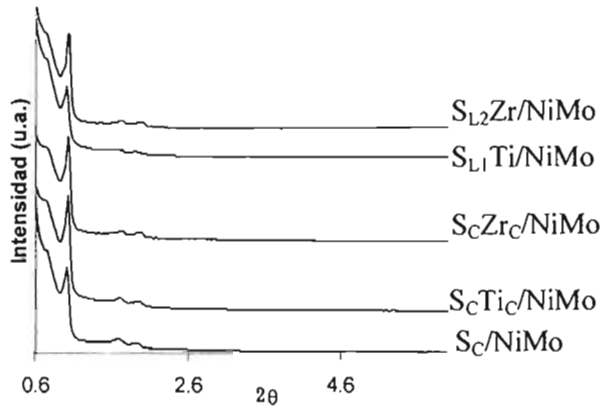


Figura 4.27. Resultados de DRX-ab de los catalizadores de Ni-Mo.

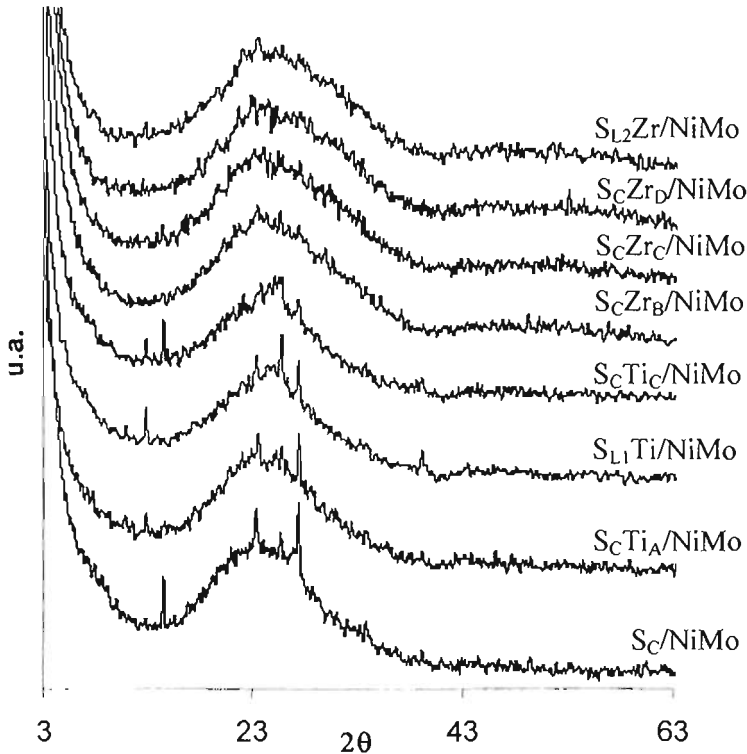
Por medio de la caracterización por DRX-ab se pudieron determinar los parámetros de celda de los catalizadores de Ni-Mo y, con el diámetro calculado en fisisorción de  $N_2$ , el espesor de la pared. Estos datos se presentan en la Tabla 4.18. Dentro del error experimental, los valores obtenidos de  $a_0$ ,  $D$  y  $\delta$  son similares a los obtenidos para los respectivos catalizadores de Mo; esto es señal de un impacto mínimo de la incorporación de Ni en los catalizadores de Mo.

Tabla 4.18. Parámetro de celda ( $a_0$ ), diámetro de poro ( $D$ ), y espesor de la pared ( $\delta$ ) de los catalizadores de Ni-Mo soportados en materiales SBA-15.

Soporte	$a_0$ (Å)	$D$ (Å)	$\delta$ (Å)
$S_C/NiMo$	102	75	27
$S_CTiC/NiMo$	100	65	35
$S_{L1}Ti/NiMo$	102	64	38
$S_CZrC/NiMo$	100	64	36
$S_{L2}Zr/Mo$	98	64	34

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

Los difractogramas de DRX de los catalizadores de Ni-Mo se muestran en la Figura 4.28. En los catalizadores con Zr no se aprecia ninguna fase cristalina aglomerada. Por otro lado, en los catalizadores con Ti disminuyó la intensidad de las señales de fase cristalina de  $\text{MoO}_3$  (número en el JCPDS, 35-609, anexo B) en relación a los respectivos catalizadores de Mo.



**Figura 4.28. Difractogramas de DRX de los catalizadores de Ni-Mo**

De nuevo, las señales observadas corresponden al  $\text{MoO}_3$ . Se aprecian claramente las reflexiones: (020) en  $2\theta = 12.8^\circ$ , (110) en  $2\theta = 23.3^\circ$ , (040) en  $2\theta = 25.8^\circ$ , y (021) en  $2\theta = 27.3^\circ$ . De existir cristales de óxido de Ni ó Ni-Mo no son suficientemente grandes para ser detectados por DRX. El mayor grado de aglomeración se sigue dando sobre la estructura de sílice pura y la intensidad de los picos disminuye conforme aumenta la proporción de Ti presente en los catalizadores. Utilizando los patrones de difracción de polvos y

aplicando la ecuación de Sherrer, se determinó el tamaño promedio de los cristales de  $\text{MoO}_3$  presentes, los resultados se muestran en la Tabla 4.19.

**Tabla 4.19. Tamaños de cristal de  $\text{MoO}_3$  en los catalizadores de Ni-Mo.**

Catalizador	Tamaño (Å)
$\text{S}_C/\text{NiMo}$	722.9
$\text{S}_C\text{Ti}_A/\text{NiMo}$	612.3
$\text{S}_C\text{Ti}_C/\text{NiMo}$	484.6
$\text{S}_{L1}\text{Ti}/\text{NiMo}$	509.9

En la Tabla 4.19 se aprecia claramente una disminución del tamaño de cristal de  $\text{MoO}_3$  al aumentar el contenido de Ti en los catalizadores. Tomando como referencia el tamaño de cristal de los catalizadores de Mo, la disminución del tamaño de cristal de  $\text{MoO}_3$  al incorporar Ni fue de 19.6 % en promedio.

#### 4.5.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible (DRS UV-Vis)

Los espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de Ni-Mo, se muestran en la Figura 4.29. Los resultados fueron tratados de tal forma que solo se aprecian las señales de Mo ya que se han eliminado las señales debidas al soporte.

Para los catalizadores con Zr, la intensidad de la señal es proporcional al contenido del heteroelemento, en los catalizadores con Ti no se observa una tendencia clara. Los catalizadores de Ni-Mo con Zr presentan una señal alrededor de 220 nm de la misma forma que los catalizadores de Mo. El catalizador  $\text{S}_{L1}\text{Ti}/\text{NiMo}$  presenta también un solo pico con alrededor de 300 nm; mientras que los catalizadores  $\text{S}_C\text{Ti}_X/\text{NiMo}$  presentan dos picos, el primero en 230 y el segundo en 300 nm. El catalizador  $\text{S}_C/\text{NiMo}$  presenta el máximo en 220 nm y solo un rastro del hombro a 250 nm que presentaba el catalizador de Mo.

Al igual que en el caso de los catalizadores de Mo, las bandas de absorción son asignadas a los iones  $\text{Mo(VI)}$  con una configuración  $d^0$ . La incorporación de Ni no modifica la tendencia y posición de las señales de absorción de los catalizadores con Zr. Pero en los catalizadores con Ti aparece una señal (en 230 nm) inexistente los catalizadores de Mo; esto refleja la presencia de dos especies de Mo, una ya observada en los catalizadores de Mo y otra semejante a las especies presentes en los catalizadores de Zr. Entonces,

la mayor dispersión producida por la incorporación de Ni en los catalizadores con Ti se nota claramente en las pruebas de DRS UV-Vis.

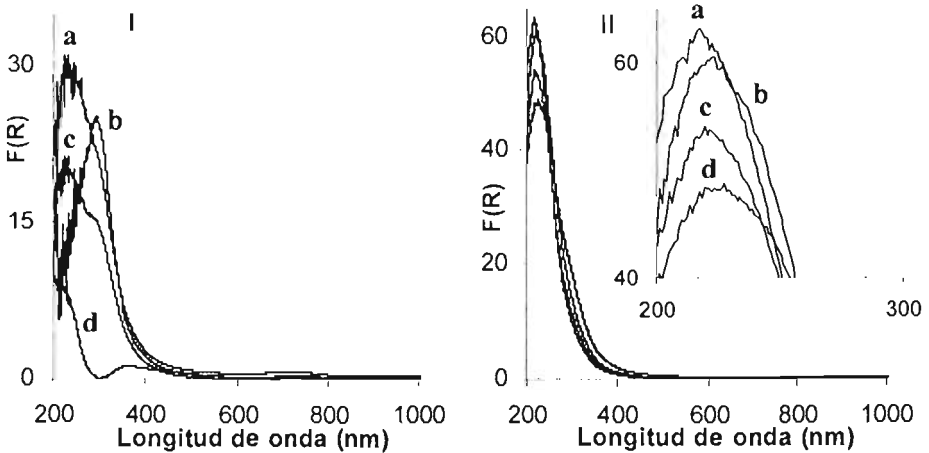


Figura 4.29. Espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de Ni-Mo. I: a)  $S_C Ti_C / NiMo$ , b)  $S_{L1} Ti / NiMo$ , c)  $S_C Ti_A / NiMo$ , d)  $S_C / NiMo$ . II: a)  $S_{L2} Zr / NiMo$ , b)  $S_C Zr_B / NiMo$ , c)  $S_C Zr_C / NiMo$ , d)  $S_C Zr_B / Mo$ .

El Ni produce bandas tenues y de muy baja intensidad pero es posible conocer las especies presentes en los catalizadores ampliando una sección del espectro de DRS UV-Vis. Esto se presenta en la Figura 4.30. En todos los casos se observan bandas con máximo en 720 nm que son atribuidas a iones de  $Ni^{2+}$  en coordinación octaédrica. En los catalizadores con Zr además de la señal en 720 nm ( $Ni$  octaédrico) se nota una señal apenas perceptible alrededor de 640 nm, lo que indica la presencia de trazas de iones de níquel con coordinación tetraédrica [118].

La energía de borde calculada a partir de los resultados de DRS UV-Vis se presentan en la Tabla 4.20, también se muestra la especie de Mo que ha sido asignada a cada valor así como el valor calculado de  $N_{Mo}$ . Como en el caso de los catalizadores de Mo, se observa una relación proporcional entre el contenido de Zr con la energía de borde, por lo que se puede concluir que la dispersión en los catalizadores de Mo aumenta según se muestra en la Tabla 4.20.

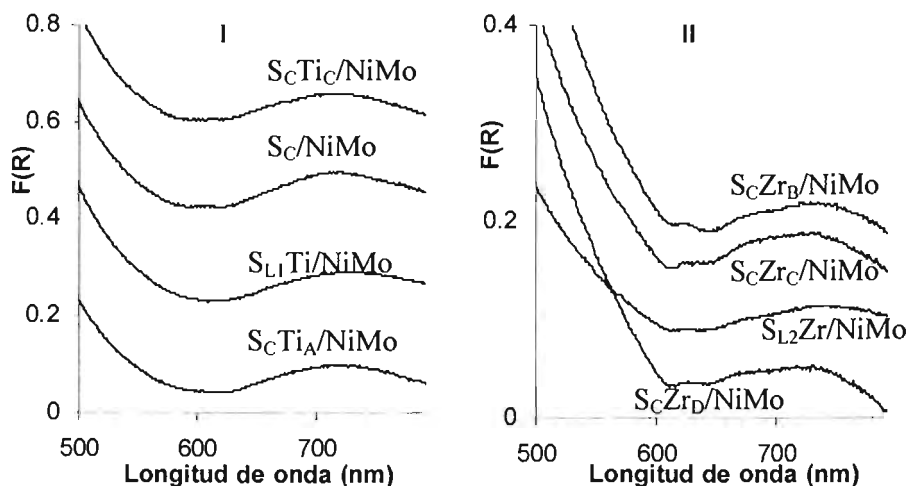


Figura 4.30. Espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de Ni-Mo en una escala apropiada para observar las bandas de Ni.

Tabla 4.20. Energía de borde de los catalizadores de Ni-Mo. Especie asignada en base a la referencia [104]: a)  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ , b)  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ , c)  $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2-}$ . Valor de  $N_{\text{Mo}}$ .

	Catalizador	Energía de borde (eV)	Especies posibles presentes	$N_{\text{Mo}}$
Dispersión de Mo ↓	$\text{Sc}/\text{NiMo}$	3.47	a	2.81
	$\text{ScZr}_B/\text{NiMo}$	3.94	b	1.03
	$\text{ScZr}_C/\text{NiMo}$	4.11	b	0.38
	$\text{ScZr}_D/\text{NiMo}$	4.13	b	0.31
	$\text{SL}_2\text{Zr}/\text{NiMo}$	4.16	b-c	0.19

Es notable que, con respecto a los catalizadores de Mo, la adición de Ni no tuvo efecto sobre la energía de borde del catalizador son  $\text{Sc}/\text{NiMo}$  mientras que aumentó la energía de los catalizadores con Zr.

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

Los catalizadores de Ni-Mo se sometieron a la prueba de reducción a temperatura programada, los resultados se muestran en la Figura 4.31, donde se incluyeron los resultados correspondientes a  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  soportando la fase activa Ni-Mo. El efecto más notorio de la incorporación de Ni es que los picos

aparecen a temperaturas menores, lo que indica una mejor dispersión y facilidad de reducción con respecto a los respectivos catalizadores de Mo.

La diversificación de las especies de Mo provocada por la incorporación de Ni, hace difícil su análisis pues los picos de reducción se traslapan impidiendo su identificación. Aún así es posible obtener información de los termogramas. En la literatura [119] se manejan las siguientes posiciones para los picos de reducción de un catalizador de Ni-Mo: Mo<sub>I</sub> 450-500 °C, Mo<sub>II</sub> 780-860 °C, Ni<sub>III</sub> 600-700 °C, Ni<sub>IV</sub> 800-850 °C; donde los subíndices I y II indican la etapa de reducción primera y segunda respectivamente de las especies de Mo, y los subíndices III y IV indican las etapas de reducción de las especies de Ni. A pesar de que estos valores corresponden a Ni y Mo sobre otros soportes, son una referencia útil para analizar los resultados obtenidos. También se debe recordar que la etapa de reducción Mo<sub>II</sub> comprende la segunda etapa de reducción de Mo octaédrico y la primera etapa de reducción del Mo en coordinación tetraédrica. La etapa Ni<sub>III</sub> involucra la reducción de las especies octaédricas mientras que la etapa Ni<sub>IV</sub> consiste en la reducción de las especies Ni<sup>2+</sup> en coordinación tetraédrica que interaccionan fuertemente con el soporte.

En todos los catalizadores de Ni-Mo se presenta el primer máximo entre 420 y 460 °C que corresponde a la primera etapa de reducción de Mo octaédrico. En los catalizadores S<sub>C</sub>/NiMo y S<sub>C</sub>Ti<sub>A</sub>/NiMo se percibe un hombro alrededor de 490 °C que de acuerdo a las pruebas de DRX puede ser atribuida a la reducción de Mo octaédrico más aglomerado. El pico alrededor de 540 °C en todos los catalizadores puede deberse a la presencia de especies octaédricas de Mo cristalinas, como MoO<sub>3</sub>, que se detecto por DRX de polvos. Por otro lado, una señal alrededor de 600 °C que solo es perceptible de forma clara en los catalizadores S<sub>C</sub>Ti<sub>A</sub>/NiMo y S<sub>L2</sub>Zr/NiMo puede deberse a la reducción de Ni<sup>2+</sup> en coordinación octaédrica. La señal alrededor de 700 (catalizadores S<sub>C</sub>/NiMo y con Ti) y 750 °C (catalizadores con Zr) puede corresponder a la segunda etapa de reducción de Mo octaédrico.

En el catalizador TiO<sub>2</sub>/NiMo se observan tres picos alrededor de 500, 650 y 750 °C, mientras que el catalizador ZrO<sub>2</sub>/NiMo se observan dos picos alrededor de 500 y 700 °C. Varios autores [120, 121] coinciden en que la primera señal corresponde a la primera etapa de reducción del Mo octaédrico como MoO<sub>3</sub> mientras que las últimas señales, entre 700 y 800 °C, corresponden a la segunda etapa de reducción del Mo. Se reportan diversas asignaciones para las señales intermedias, (aparece una en el catalizador



TiO<sub>2</sub>/NiMo) pero por la intensidad es posible que correspondan a la reducción de alguna fase mixta entre MoO<sub>3</sub> y NiO.

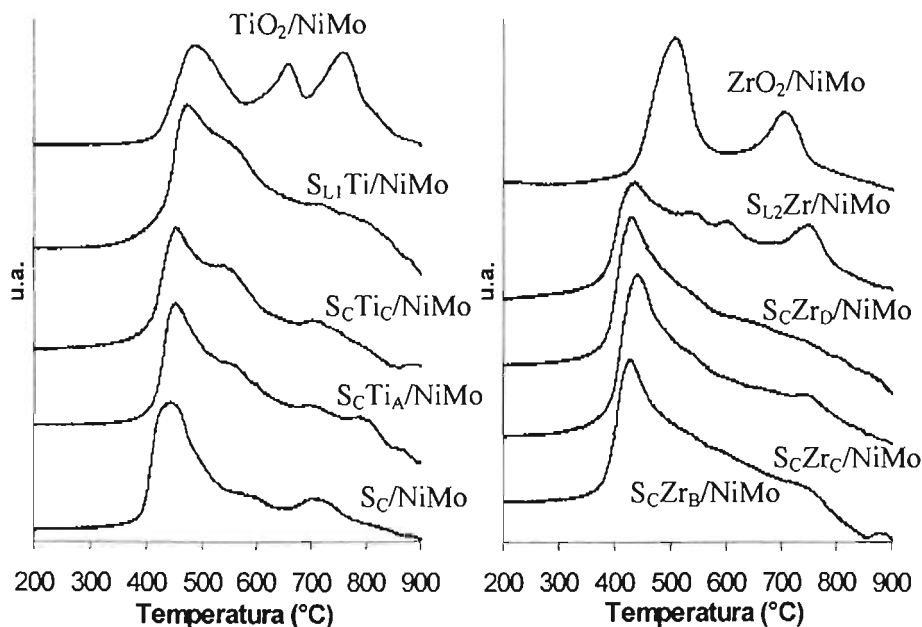


Figura 4.31. Termogramas de reducción de los catalizadores de Ni-Mo.

El consumo de H<sub>2</sub> calculado para cada catalizador se presenta en la Tabla 4.21. El consumo de H<sub>2</sub>, y por ende  $\alpha$ , de los catalizadores de Ni-Mo es sensiblemente mayor al calculado para los catalizadores de Mo. Los catalizadores con Ti siguen presentando consumos mayores de H<sub>2</sub> y se observa la misma relación proporcional entre el consumo de H<sub>2</sub> y el contenido de Ti y Zr, esta vez con la única excepción del catalizador S<sub>L1</sub>Ti/NiMo. Por otro lado, los catalizadores soportados sobre los óxidos de Ti y Zr puros presentan consumos muy parecidos entre sí pero pequeños con respecto a los demás catalizadores.

Tabla 4.21. Consumo de H<sub>2</sub> y grado de reducción de los catalizadores de Ni-Mo.

Catalizador	Consumo de H <sub>2</sub> μmol / g catalizador	α
S <sub>C</sub> /NiMo	35.0	0.48
S <sub>C</sub> Ti <sub>A</sub> /NiMo	35.3	0.49
S <sub>C</sub> Ti <sub>C</sub> /NiMo	46.9	0.65
S <sub>L1</sub> Ti/NiMo	41.2	0.57
S <sub>C</sub> Zr <sub>B</sub> /NiMo	33.6	0.46
S <sub>C</sub> Zr <sub>C</sub> /NiMo	34.9	0.48
S <sub>C</sub> Zr <sub>D</sub> /NiMo	36.3	0.49
S <sub>L2</sub> Zr/NiMo	36.3	0.49
TiO <sub>2</sub> /NiMo	27.9	0.38
ZrO <sub>2</sub> /NiMo	27.8	0.39

#### 4.5.6 Actividad catalítica

Los ocho catalizadores de Ni-Mo fueron evaluados por medio de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. La Figura 4.32 muestra la conversión del reactivo (4,6-DMDBT) en función del tiempo cuando las reacciones se llevaron a cabo en presencia de los catalizadores con Ti. Mientras que la Figura 4.33 muestra el desarrollo de las reacciones en donde se usaron los catalizadores con Zr. Como referencia, en ambas figuras también se muestra el desempeño del catalizador S<sub>C</sub>/NiMo (sobre SiO<sub>2</sub> puro) y de los catalizadores soportados sobre los respectivos óxidos de Ti y Zr puros.

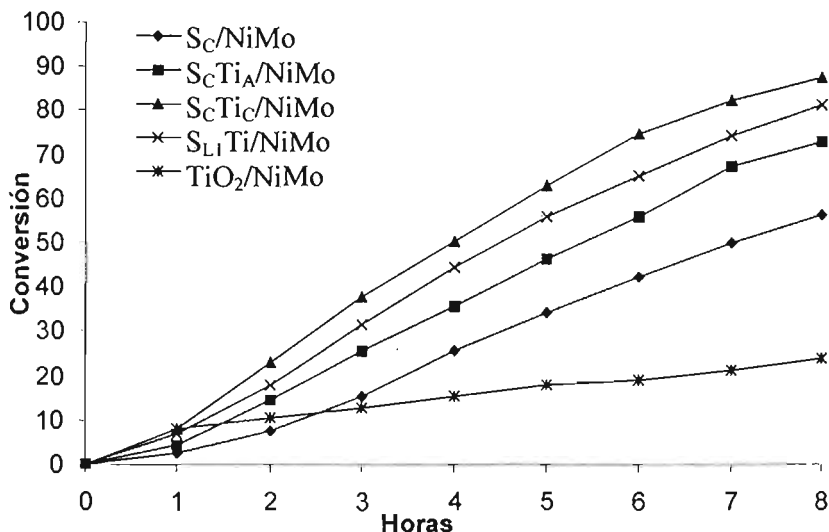
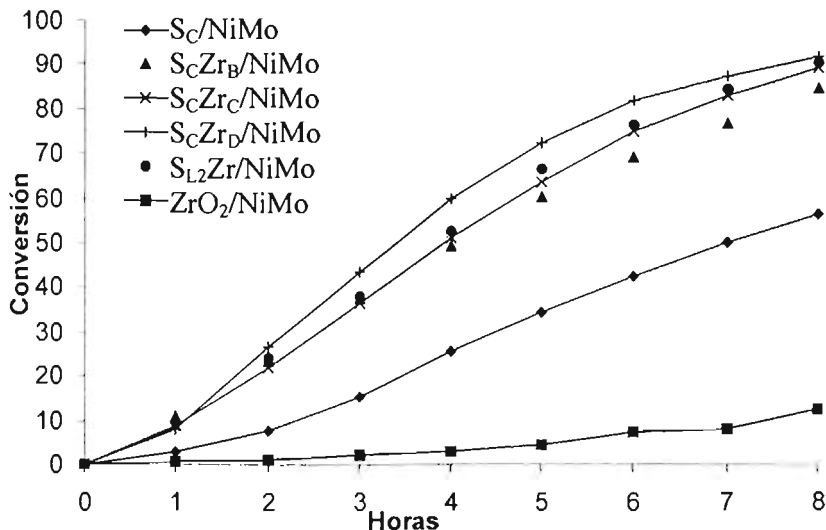


Figura 4.32. Conversión de 4,6-DMDBT en función del tiempo obtenida empleando catalizadores de Ni-Mo soportados en materiales SBA-15 de sílice pura y modificados con Ti y en  $TiO_2$  puro.

De las Figuras 4.32 y 4.33 resulta evidente que la incorporación del heteroátomo (Ti o Zr) en la estructura del soporte, incrementa la actividad del catalizador. En el caso de catalizadores soportados en SBA-15 calcinados y posteriormente modificados por medio de injertado de Ti o Zr, se observa que la conversión de 4,6-DMDBT crece proporcionalmente al contenido de Ti o Zr en el soporte. Los catalizadores soportados en SBA-15 lavado y modificado con Ti o Zr sin calcinación previa, muestran una actividad intermedia (ligeramente menor que los catalizadores de la serie  $S_CTi/NiMo$  y  $S_CZr/NiMo$ ). Este resultado no fue esperado debido a que el contenido de Ti o Zr en estos soportes ( $S_{L1}Ti$  y  $S_{L2}Zr$ ) fue el mayor de todos los soportes modificados con heteroátomos.



**Figura 4.33.** Conversión del 4,6-DMDBT obtenida en función del tiempo empleando catalizadores de Ni-Mo soportados en SBA-15 modificado con Zr y sobre  $ZrO_2$  puro.

En la Figura 4.34 se puede ver la conversión obtenida al término del tiempo de reacción fijado (8 h). Dentro de los catalizadores basados en SBA-15, el catalizador  $S_C/NiMo$  alcanzó la conversión más baja (56 %) mientras que el más activo resultó ser el  $S_CZr_D/NiMo$  (91.7 %). Casi todos los catalizadores modificados presentaron conversiones mayores de 80 %. Sin embargo, para hacer una comparación entre el efecto producido por la incorporación de Ti y Zr en SBA-15, hay que tomar en cuenta que el zirconio es un elemento mucho más pesado que el Ti por lo que no es correcto comparar los catalizadores soportados en SBA-15 modificados con Ti y con Zr en función del contenido porcentual en masa de  $TiO_2$  o  $ZrO_2$ . La Figura 4.35 muestra la actividad catalítica de los materiales en función del contenido de Ti o Zr expresado como  $mmol M(Ti \text{ ó } Zr) / g \text{ soporte}$  para poder ser comparados.

En la Figura 4.35 se aprecia que, a la misma carga de heteroátomo en el soporte ( $mmol M / g \text{ soporte}$ ), los catalizadores con Zr fueron más activos que aquellos con Ti. Los materiales  $S_{L_2}Zr/NiMo$  y  $S_{L_1}Ti/NiMo$  pueden ser excluidos de la tendencia puesto que fueron obtenidos a partir de soporte distintos al resto de los catalizadores.

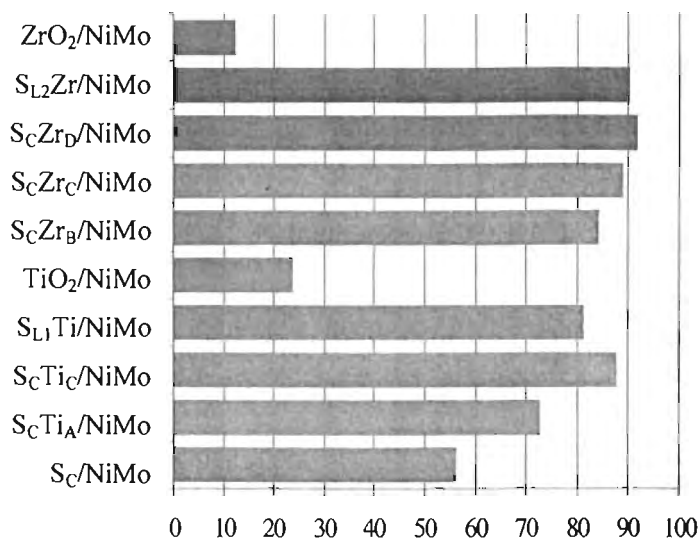
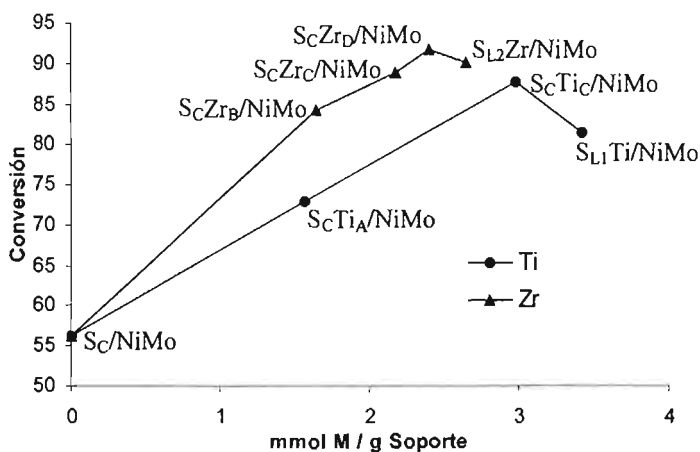


Figura 4.34. Conversión al cabo de ocho horas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT empleando los catalizadores de Ni-Mo.



4.35. Conversión alcanzada usando los catalizadores de Ni-Mo en función del contenido de Ti o Zr en el soporte SBA-15.

En la Tabla 4.22 se muestran las proporciones de productos de HID/DSD obtenidas con cada catalizador a 60 % de conversión total de 4,6-DMDBT. Es evidente que en todos los casos se favorece la ruta de hidrogenación alrededor de diez veces más que la ruta de desulfuración directa. Se observa que a mayor carga de Ti o Zr la relación HID/DSD

aumenta exceptuando a los catalizadores  $S_{L1}Ti/NiMo$ ,  $S_{L2}Zr/NiMo$  y  $S_C/NiMo$  que presentan valores intermedios. Los catalizadores de referencia  $TiO_2/NiMo$  y  $ZrO_2/NiMo$  presentaron las relaciones más bajas y, al cabo de 8 horas de reacción, no alcanzan la conversión de 60 % por lo que se presenta la relación HID / DSD final.

**Tabla 4.22. Proporción HID/DSD a 60 % de conversión.**

Catalizador	HID/DSD
$S_C/NiMo$	9.1
$S_CTi_A/NiMo$	8.4
$S_CTi_C/NiMo$	11.9
$S_{L1}Ti/NiMo$	11.8
$S_CZr_B/NiMo$	8.3
$S_CZr_C/NiMo$	9.9
$S_CZr_D/NiMo$	11.6
$S_{L2}Zr/NiMo$	10.2
$TiO_2/NiMo^*$	7.7
$ZrO_2/NiMo^{**}$	2.1

\* Calculado al cabo de 8 h, la conversión total alcanzada es de 23.86 %

\*\* Calculado al cabo de 8 h, la conversión total alcanzada es de 12.35 %

En la Figura 4.36 se presenta el seguimiento de varios productos de reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando los catalizadores  $S_C/NiMo$ ,  $S_CTi_C/NiMo$  y  $S_CZr_C/NiMo$ . En todos los casos el producto principal de reacción es el MCHT.

#### 4.5.7 Microscopia electrónica de alta resolución (HREM)

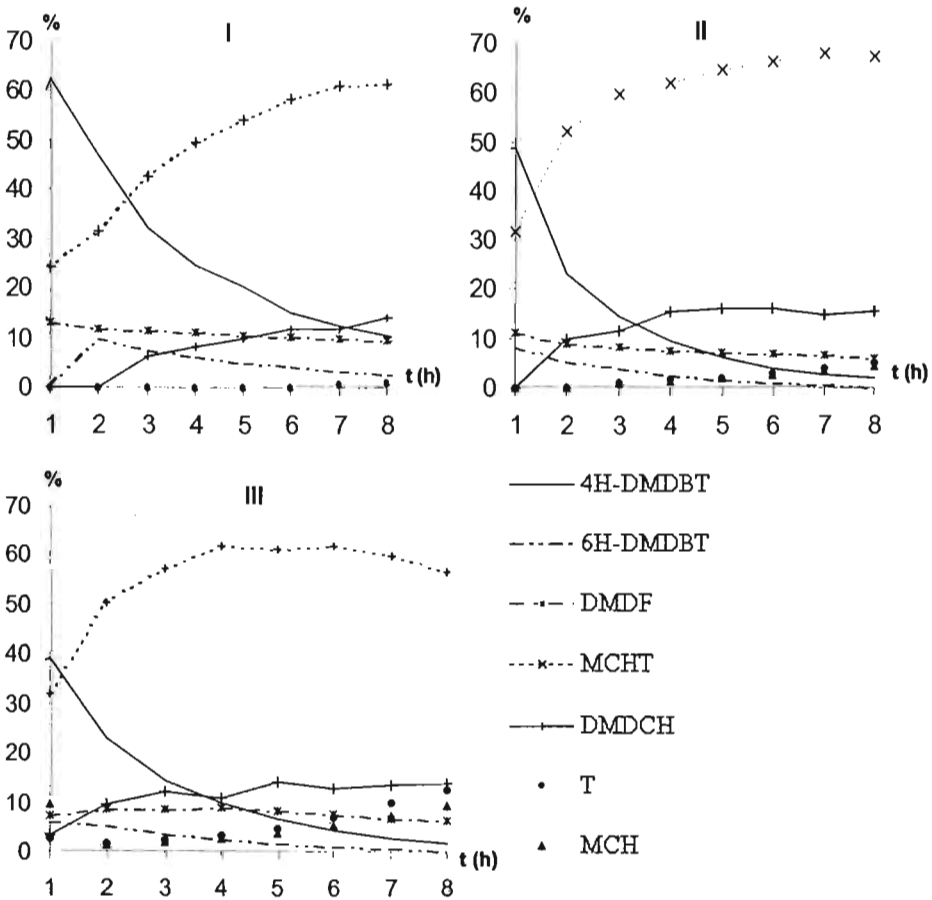
La prueba de HREM se aplicó en primera instancia al material SBA-15 de sílice pura. En la figura 4.37 se muestran dos micrografías con las vistas transversal y longitudinal de una partícula de SBA-15, puede distinguirse claramente el arreglo hexagonal de poros. Por otro lado, en las figuras 4.38, 4.39, 4.40 y 4.41 se muestran las micrografías de algunos catalizadores soportados sobre SBA-15 puro y modificado con Ti o Zr.

Después de un conteo y tratamiento estadístico, a partir de las micrografías correspondientes de los catalizadores, se pudo obtener las características promedio de la fase activa (sulfuro de Mo) sobre tres diferentes soportes:  $S_C$ ,  $S_CTi_C$  y  $S_CZr_C$ . En la tabla 4.23, se observa que los sulfuros están más apilados y tienen mayor longitud sobre el SBA-15 de sílice pura. Comparando los materiales modificados con Ti contra los que tienen Zr, se

nota que en presencia de Ti los sulfuros están menos apilados pero tienen mayor longitud.

**Tabla 4.23. Resultados de HREM de diferentes catalizadores.**

Soporte	Capas	Longitud (nm)
S <sub>C</sub> (SBA-15)	3.53	2.5
S <sub>C</sub> Ti <sub>C</sub>	2.36	2.0
S <sub>C</sub> Zr <sub>C</sub>	2.79	1.8



**Figura 4.36. Seguimiento de la aparición de los productos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando los catalizadores: S<sub>C</sub>/NiMo (I), S<sub>C</sub>Ti<sub>C</sub>/NiMo (II), S<sub>C</sub>Zr<sub>C</sub>/NiMo (III).**

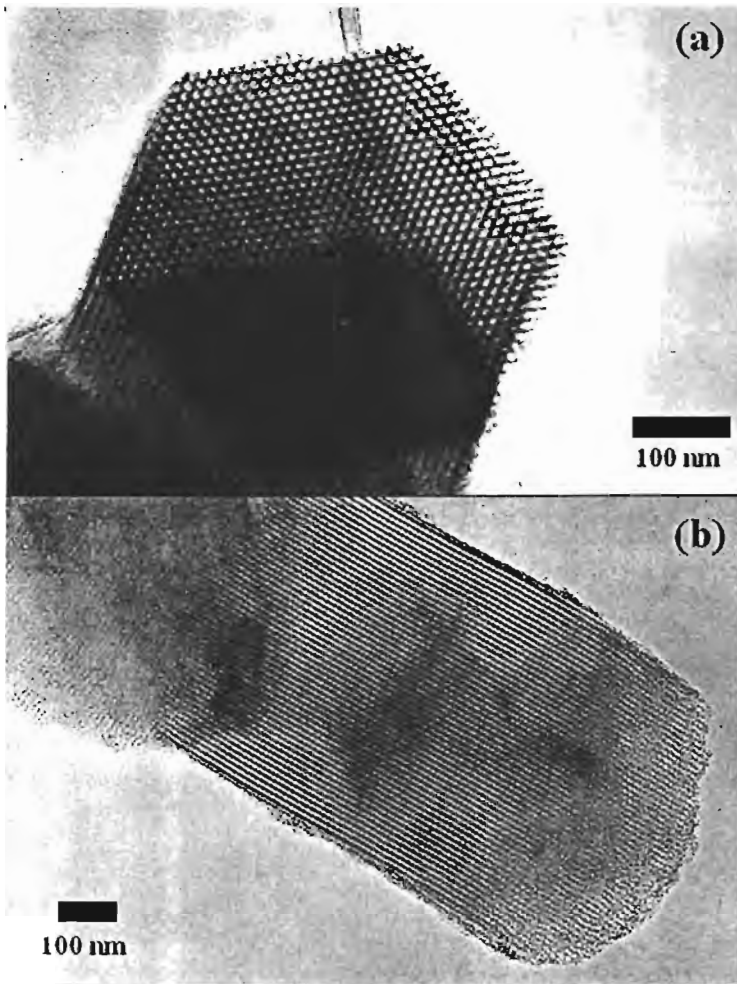
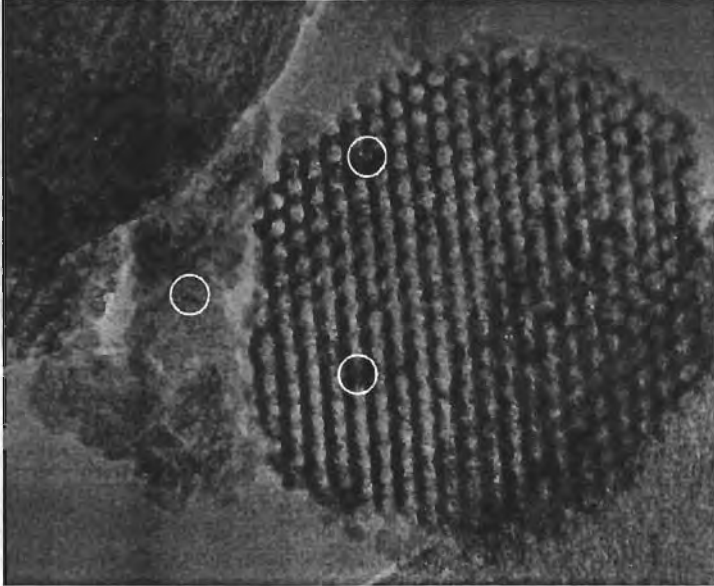
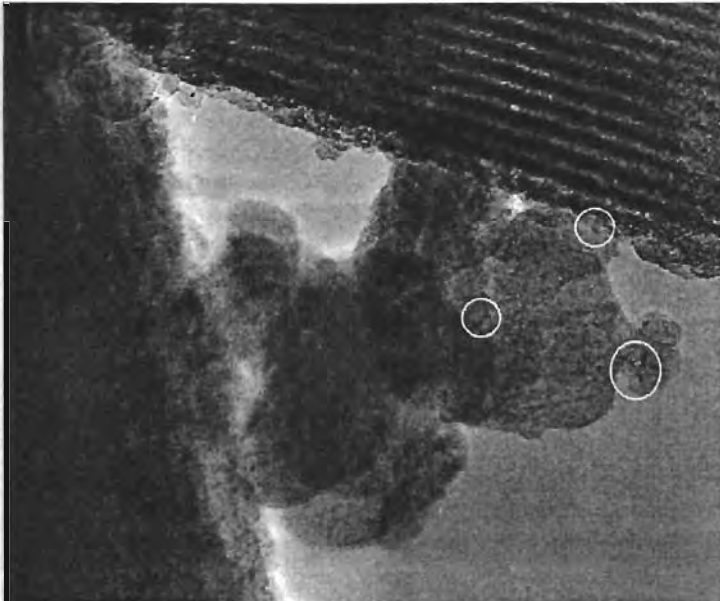


Figura 4.37. Micrografía de SBA-15. Vista transversal (a) y longitudinal (b).

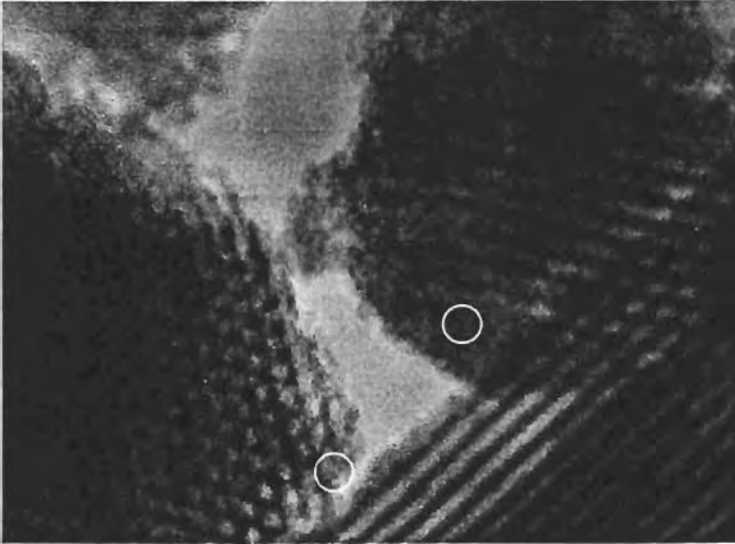




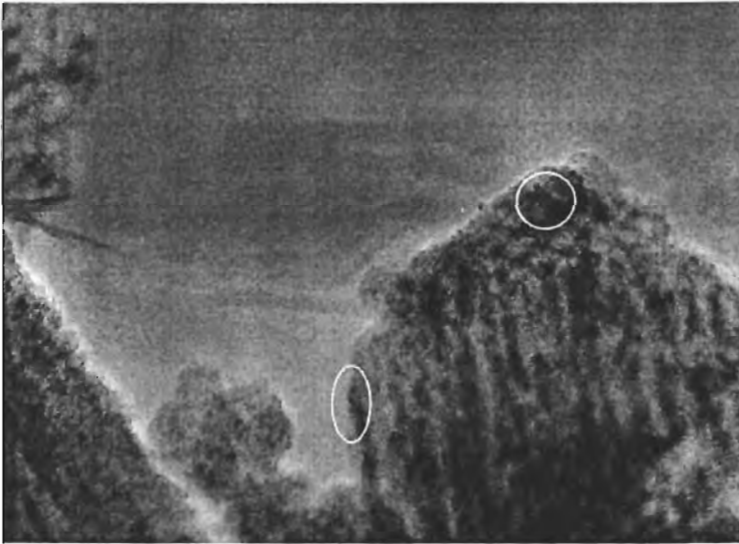
**Figura 4.38.** Micrografía de catalizador de Mo soportado en SBA-15. Los círculos blancos señalan algunas capas visibles de sulfuros de Mo.



**Figura 4.39.** Micrografía de catalizador de Ni-Mo soportado en SBA-15. Los círculos blancos señalan algunas capas visibles de sulfuros de Mo.



**Figura 4.40.** Micrografía de catalizador de Mo soportado en SBA-15 modificado con  $ZrO_2$  al 21 % en peso. Los círculos blancos señalan algunas capas visibles de sulfuros de Mo.



**Figura 4.41.** Micrografía de catalizador de Ni-Mo soportado en SBA-15 modificado con  $TiO_2$  al 19 % en peso. Los círculos blancos señalan algunas capas visibles de sulfuros de Mo.

## 5. RESULTADOS DE PRUEBAS DE ESTABILIDAD TÉRMICA

### 5.1 Pruebas térmicas de los óxidos de Ti y Zr puros

Además de los materiales de sílice pura, se prepararon los óxidos  $\text{TiO}_2$  (titania) y  $\text{ZrO}_2$  (zirconia), los cuales fueron sometidos a calcinación a las temperaturas de 700, 800, 900 y 1000 °C por una hora para estudiar la aparición y transición de fases cristalinas.

#### 5.1.1 Fisisorción de $\text{N}_2$

Después del tratamiento térmico, los óxidos fueron caracterizados por fisisorción de  $\text{N}_2$  y las isotermas de adsorción-desorción resultantes se muestran en la Figura 5.1.

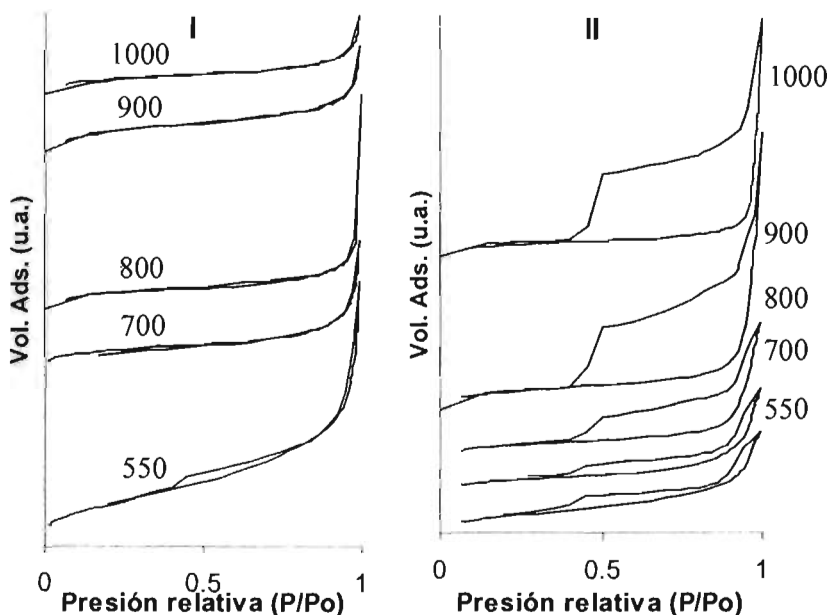


Figura 5.1. Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  en los óxidos de titanio y zirconio:  $\text{TiO}_2$  (I),  $\text{ZrO}_2$  (II). En la figura se muestran las temperaturas de calcinación (°C) utilizadas.

La isoterma a 550 °C del  $\text{TiO}_2$  es del tipo II, lo que indica una baja porosidad. La histéresis es del tipo H3, lo que indica que los poros son de diversas formas (piramidales, cuñas) pero no cilíndricos. Es un material no estructurado y conforme aumenta la temperatura de calcinación la histéresis

desaparece. Esto indica que el interior de los poros se destruye, uniformizando el diámetro del poro para minimizar la diferencia entre adsorción y desorción. Mientras que la isoterma inicial (550 °C) para el ZrO<sub>2</sub> se puede considerar similar a la de TiO<sub>2</sub> (Tipo II, con histéresis H3), al aumentar la temperatura de calcinación, las histéresis que se presenta es del tipo H2. Cuando se presenta esta histéresis la distribución del tamaño de poro y la forma no están definidas, pero se relaciona con los poros tipo cuello de botella. Es decir, al calcinar, la entrada a los poros del TiO<sub>2</sub> se ensancha mientras que los poros del ZrO<sub>2</sub> son estrangulados. Esta idea es respaldada por la variación del tamaño promedio de poros con respecto a la temperatura de calcinación, a mayor temperatura, mayor tamaño de poro de adsorción y menor de desorción.

En la Tabla 5.1 se muestra el comportamiento del tamaño de poro del ZrO<sub>2</sub> referido arriba. También se muestran los valores obtenidos para el TiO<sub>2</sub> en donde se observa que a partir de 700 °C, ambos valores (para absorción y desorción) disminuyen. En general, el área específica disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. A pesar de que la zirconia presentó mayor área superficial en todos los casos, los errores experimentales resultan importantes dada la baja área específica que presentan ambos óxidos.

**Tabla 5.1. Área total ( $S_{BET}$ ), diámetro de poro de adsorción ( $D_A$ ) y desorción ( $D_D$ ) de los óxidos sometidos a diferentes temperaturas de calcinación.**

Temperatura (°C)	TiO <sub>2</sub>			ZrO <sub>2</sub>		
	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_A$ (Å)	$D_D$ (Å)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_A$ (Å)	$D_D$ (Å)
550	7.93	49	35	9.26	86	60
700	3.56	107	73	6.57	126	84
800	3.00	89	61	6.80	160	70
900	4.28	73	57	9.08	269	55
1000	3.16	79	54	6.56	345	44

### 5.1.2 Difracción de rayos X de polvos

Los resultados de difracción de rayos X de polvos de las pruebas térmicas se muestran en la Figura 5.2.

Los difractogramas de DRX de polvos muestran que la titanía inicial está compuesta por anatasa pura (número en el JCPDS, 21-1272, anexo B). Después de someterse a calcinación a 700 °C, la fase rutilo ya es mayoritaria (número en el JCPDS, 21-1276, anexo B). A partir de 800 °C no se observa la fase anatasa.

La zirconia recién sintetizada es mayoritariamente tetragonal (número en el JCPDS, 14-0534, anexo B) con algunas trazas de la fase monoclinica (número en el JCPDS, 13-0307, anexo B). En las muestras sometidas a calcinación a 700 °C se observa una mezcla de fases. A 800 °C solo se observan trazas de la zirconia tetragonal. A temperaturas mayores solo la fase monoclinica está presente.

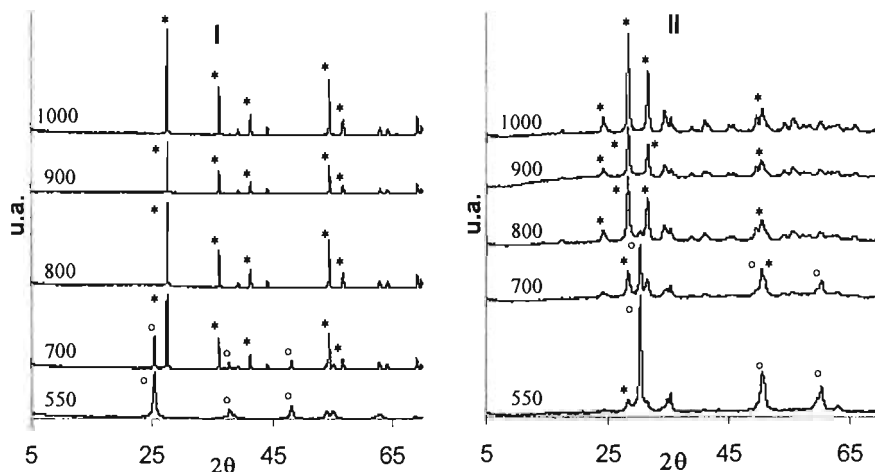


Figura 5.2. Difractogramas de los óxidos  $\text{TiO}_2$  (I) y  $\text{ZrO}_2$  (II) sometidos al tratamiento térmico. Sobre los difractogramas se muestran las temperaturas a las que fueron calcinados los soportes (°C). Para  $\text{TiO}_2$ : señales de rutilo (\*) y señales de anatasa (°). Para  $\text{ZrO}_2$ : señales de la fase monoclinica (\*) y señales de la fase tetragonal (°).

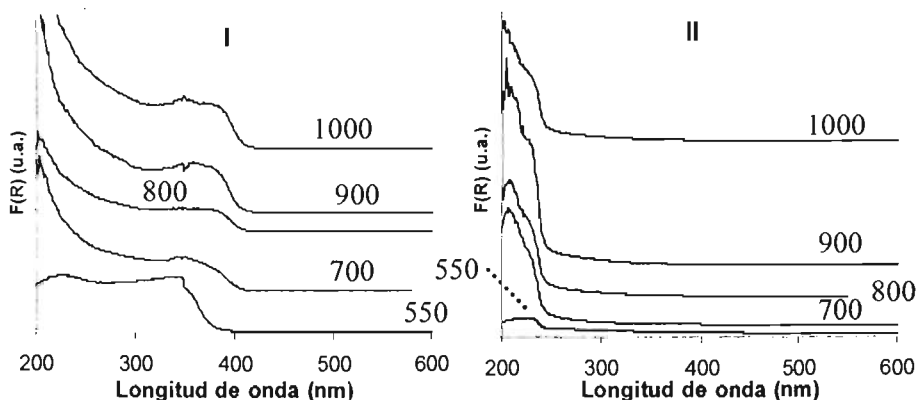
### 5.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (DRS UV-Vis)

Se realizó la prueba de DRS UV-Vis en todas las muestras sometidas a pruebas térmicas. Los resultados se muestran en la Figura 5.3.

En el espectro de DRS UV-Vis del  $\text{TiO}_2$  se puede apreciar una banda ancha de absorción entre 200 y 400 nm que corresponde a los sitios octaédricos de la fase anatasa [122]. Cuando el material es sometido a calcinación, el borde de absorción corre hacia longitudes de onda mayores, lo que concuerda con la transformación de  $\text{TiO}_2$  anatasa a rutilo (384 nm, 3.23 eV para anatasa y 411 nm, 3.02 eV para rutilo[108, 125]).

Las bandas que producen todas las muestras de  $\text{ZrO}_2$  presentan máximos en 225 nm lo que indica una conectividad completa Zr-O-Zr [111].

Además, en los materiales calcinados a temperaturas de 700 °C o mayores se observa una señal en intervalos menores a 220 nm. La energía de borde calculada para la muestra de ZrO<sub>2</sub> recién sintetizada es de 5.15 eV, valor muy cercano al reportado para la zirconia tetragonal pura de 5.2 eV [123].



**Figura 5.3. Resultados de DRS UV-Vis de los óxidos sometidos a pruebas térmicas: TiO<sub>2</sub> (I) y ZrO<sub>2</sub> (II). Sobre las líneas se muestran las temperaturas a las que fueron calcinados (°C).**

Las energías de borde calculadas para ambos óxidos (TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>) sometidos a las diferentes temperaturas de calcinación se muestran en la Tabla 5.3.

## 5.2 Pruebas térmicas del SBA-15

Con el objetivo de conocer el efecto del injertado químico en la resistencia térmica de los materiales, se seleccionaron los soportes: S<sub>C</sub>, S<sub>C</sub>Ti<sub>C</sub> y S<sub>C</sub>Zr<sub>C</sub> para calcinarlos a temperaturas elevadas. Además de la temperatura normal de calcinación (550 °C), se sometieron por una hora a las temperaturas de 700, 800, 900 y 1000 °C.

### 5.2.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

Después del tratamiento térmico, los materiales fueron caracterizados por fisisorción de N<sub>2</sub>. Las isotermas de adsorción-desorción resultantes se muestran en la Figura 5.4. En la Tabla 5.2 se presenta el área total (S<sub>BET</sub>) y el área de microporos (S<sub>M</sub>) de los soportes sometidos a calcinación.

El SBA-15 es un material muy resistente, se puede notar en la sección I de la Figura 5.4 que no se pierde el arreglo característico de forma apreciable

aún a 900 °C. La incorporación de Ti o Zr conduce a un decremento natural de las propiedades texturales. La destrucción drástica se aprecia a 1000 °C.

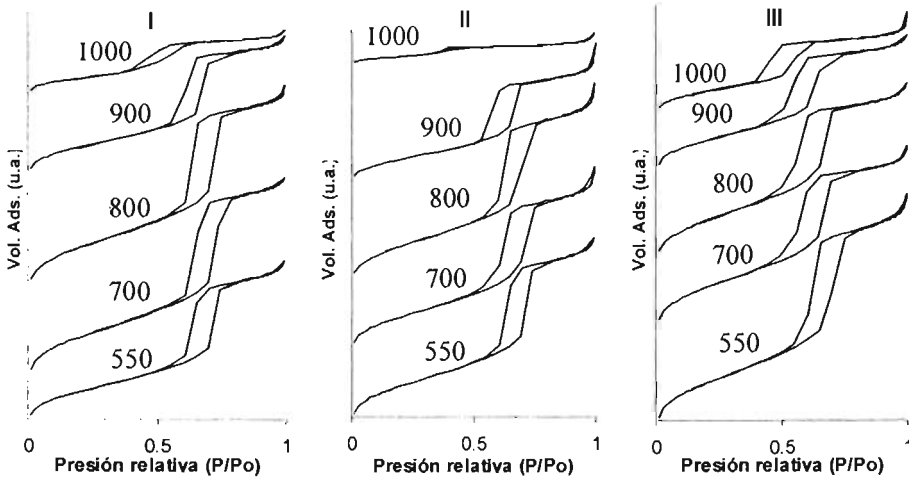


Figura 5.4. Isothermas de adsorción-desorción de los materiales sometidos a pruebas térmicas:  $S_C$  (I),  $S_{CTiC}$  (II) y  $S_{CZrC}$  (III). En la figura se muestran las temperaturas de calcinación (°C) utilizadas.

Tabla 5.2. Área total ( $S_{BET}$ ) y área de microporos ( $S_M$ ) de los materiales SBA-15 sometidos a diferentes temperaturas de calcinación.

Temperatura (°C)	$S_C$		$S_{CTiC}$		$S_{CZrC}$	
	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_M$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_M$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_M$ (m <sup>2</sup> /g)
550	862	139	638	121	583	100
700	751	89	532	54	509	66
800	715	61	512	11	487	42
900	499	50	337	6	358	26
1000	259	0	104	0	229	0

En la Figura 5.5 se muestra el decremento porcentual del área ( $S_{BET}$ ) de cada soporte en función de la temperatura a la que fue sometido. Todos los soportes presentan el mismo comportamiento y, en base a la pérdida de área superficial, la estabilidad disminuye en el orden:  $S_{CZrC}$  -  $S_C$  -  $S_{CTiC}$ . Se llega a esta misma conclusión juzgando la forma de las isothermas a 1000 °C. Hasta antes de 900 °C todos los soportes son muy estables (no pierden más del 20 % de área total). A partir de dicha temperatura la destrucción de la estructura se acelera.

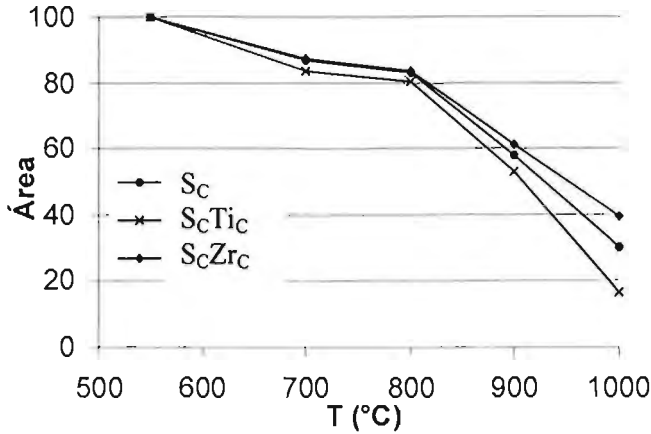


Figura 5.5. Decremento porcentual del área  $S_{BET}$ , de los soportes sometidos a las pruebas térmicas.

### 5.2.2 Difracción de rayos X de polvos

Se aplicó la prueba de difracción de rayos X de polvos únicamente a los soportes dopados con Ti o Zr. Los difractogramas resultantes se muestran en la Figura 5.6. En los materiales Ti-SBA-15 se aprecian señales de anatasa a partir de 700 °C; esta fase cristalina sigue presente hasta 1000 °C, cuando su proporción aumenta significativamente pero no se aprecia la fase rutilo.

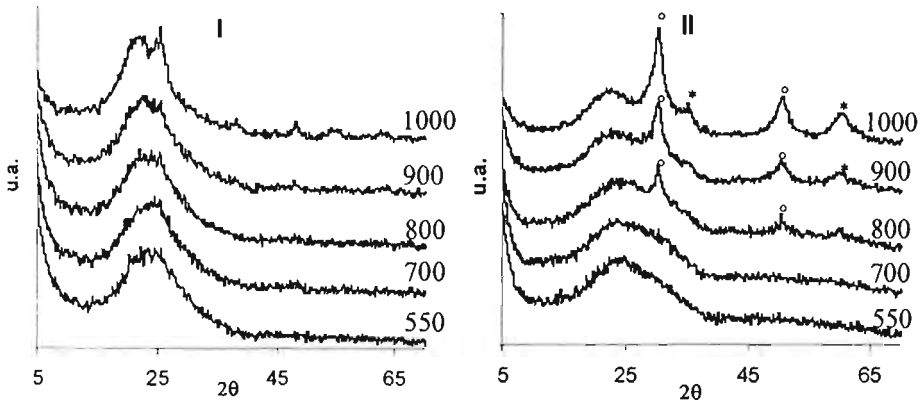


Figura 5.6. Difractogramas de los soportes  $S_{CTiC}$  (I) y  $S_{CZrC}$  (II) sometidos al tratamiento térmico. Las señales en el recuadro (I) corresponden a la anatasa; en el recuadro (II) se aprecian las fases monoclinica (\*) y tetragonal (°). Sobre las líneas se muestran las temperaturas a las que fueron calcinados los soportes (°C).



Para los materiales Zr-SBA-15 los difractogramas de rayos X no muestran señales evidentes de alguna fase cristalina hasta 900 °C donde se observa la aparición de la fase tetragonal. A 1000 °C se observa una mezcla de fases monoclinica y tetragonal aunque esta última sigue siendo predominante.

### 5.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (DRS UV-Vis)

Se realizó la prueba de DRS UV-Vis en todas las muestras sometidas a pruebas térmicas. Los resultados se muestran en la Figura 5.7. En los espectros del soporte  $S_CTiC$  se observa que la intensidad de las señales disminuye al mismo tiempo que se ensanchan de forma proporcional a la temperatura del tratamiento. Por el contrario, las señales del soporte  $S_CZrC$  aumentan y se definen al aumentar la temperatura. Incluso aparece un máximo a partir de 900 °C. Todos estos fenómenos tienen la misma explicación: el corrimiento de las señales hacia longitudes de onda mayores, mismo que está asociado a la aglomeración progresiva de las especies oxidadas de Ti o Zr.

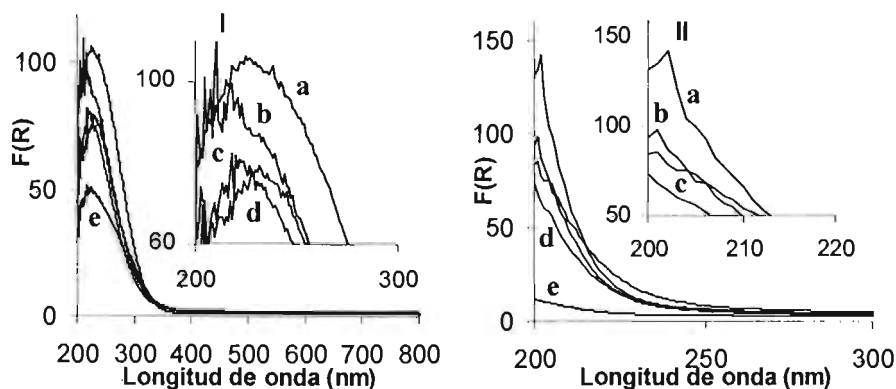


Figura 5.7. Resultados de DRS UV-Vis de los soportes sometidos a pruebas térmicas:  $S_CTiC$  (I) y  $S_CZrC$  (II). Las temperaturas a las que fueron calcinados (°C) son: a) 1000, b) 900, c) 800, d) 700, e) 550.

La señal en 230 nm que aparece en los espectros del soporte  $S_CTiC$  corresponde a especies aisladas de Ti tetraédrico, el corrimiento observado proporcional a la temperatura refleja la aparición de enlaces Ti-O-Ti con el aumento la temperatura. En el espectro del soporte  $S_CZrC$  el pico en 210 nm que aparece a partir de 900 °C aún se encuentra en el intervalo atribuido a los iones  $Zr^{4+}$  aislados; pero el corrimiento con respecto al soporte calcinado a temperatura normal (550 °C) indica un creciente enlazamiento Zr-O-Zr. Pese a lo anterior, los resultados de DRS UV-Vis no reflejan una importante

condensación de especies metálicas en todo el intervalo de temperatura estudiado.

A partir de los resultados de DRS UV-Vis, se calculó la energía de borde de todos los materiales sometidos a diferentes temperaturas de calcinación. Los valores se presentan en la Tabla 5.3.

**Tabla 5.3. Energía de borde (eV) de los materiales sometidos a diferentes temperaturas de calcinación.**

Temperatura de calcinación (°C)	S <sub>C</sub> Ti <sub>C</sub> (SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> )	TiO <sub>2</sub>	S <sub>C</sub> Zr <sub>C</sub> (SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> )	ZrO <sub>2</sub>
550	3.89	3.28	5.38	4.88
700	3.75	3.04	5.66	5.06
800	4.00	3.03	5.75	5.05
900	3.91	3.03	5.74	5.00
1000	3.84	3.01	5.69	4.98

En la Tabla 5.3 se observa que la energía de borde de los materiales SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (S<sub>C</sub>Ti<sub>C</sub>) es más alta que las correspondientes muestras de TiO<sub>2</sub> puro. Lo mismo sucede al comparar los sistemas mixtos SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (S<sub>C</sub>Zr<sub>C</sub>) con las diferentes muestras de ZrO<sub>2</sub> puro. En el caso del TiO<sub>2</sub> se aprecia una disminución paulatina de la energía de borde al aumentar la temperatura de calcinación, esto corresponde a la transición entre la fase anatasa a rutilo.

Se sabe que la primera fase cristalina del TiO<sub>2</sub> es la anatasa y aparece a 550 °C. Para el ZrO<sub>2</sub> se ha reportado [124] una mezcla de fases tetragonal y monoclinica a 400 °C. Pero los resultados de las pruebas térmicas indican que la temperatura de cristalización de los óxidos de Ti y Zr aumentan cuando están químicamente asociados con sílice. Esto se debe en gran medida a la alta dispersión de los heterocompuestos (óxidos de Ti y Zr) que se logra por el método de injertado químico.

## 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 6.1 Disminución de área

#### 6.1.1 Factor de obstrucción

En el presente trabajo se prepararon muestras con diferentes contenidos de Ti o Zr (hasta 21.4 % en peso de  $\text{TiO}_2$  y 24.5 % en peso de  $\text{ZrO}_2$ ). Se observó que las propiedades texturales del precursor SBA-15 disminuyen a medida que aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$  en los soportes. También se observó una disminución de  $S_{\text{BET}}$  después de la incorporación de Ni y Mo.

Con el propósito de conocer el efecto que tiene la cantidad de óxido de Ti, Zr o de Ni y Mo incorporado en la estructura del SBA-15, se realizó un análisis adicional a la variación del área superficial total ( $S_{\text{BET}}$ ).

Se definió un “factor de obstrucción”  $f_o$  definido como la diferencia adimensional de áreas antes y después de la incorporación de algún metal (Ti, Zr, Mo o Ni). Donde el área de la muestra después de la incorporación del heteroátomo debe ser corregida con base en el contenido neto de  $\text{SiO}_2$  para eliminar el efecto del aumento de densidad.

$$f_o = \frac{S_1 - S_2^*}{S_1}$$

Donde  $S_1$  es la propiedad antes de la incorporación del metal y  $S_2^*$  es la misma propiedad después de la incorporación pero con la corrección:

$$S_2^* = \frac{S_2}{X_{\text{SiO}_2}}$$

Donde  $S_2$  es la propiedad tomada directamente de la prueba de fisisorción de  $\text{N}_2$  y  $X_{\text{SiO}_2}$  es la fracción de sílice en el material. En todos los casos se tomó como referencia el área del material inicial SBA-15, constituido solo por  $\text{SiO}_2$ . Los valores de  $X_{\text{SiO}_2}$  fueron los obtenidos por SEM-EDX. Con un sencillo tratamiento algebraico se llega a la ecuación utilizada en el análisis:

$$f_o = 1 - \frac{S_2}{S_1 X_{SiO_2}}$$

Nótese que el decremento corregido (sin el efecto del aumento de densidad) porcentual del área está dado por  $100 f_o$ . El factor de obstrucción se puede entender como una medida de los cambios en el área del material. Si  $f_o \approx 0$ , entonces no hubo variación apreciable en la propiedad; si  $f_o > 0$ , entonces hubo una disminución de la propiedad debida a la obstrucción parcial de poros o al engrosamiento de las paredes; si  $f_o < 0$ , entonces por algún motivo la propiedad aumentó.

### 6.1.2 Variación del área superficial a lo largo de los distintos procesos de incorporación de metales

En la Figura 6.1 se muestra la disminución porcentual bruta del área total ( $S_{BET}$ ) que experimentaron los soportes estudiados a lo largo de los distintos procesos de incorporación de metales. Mientras que en la Figura 6.2 se muestra la disminución porcentual corregida del área total ( $S_{BET}$ ). La referencia es el área del SBA-15 inicial (a la cual le corresponde el 100 %). Se puede observar los cambios en las áreas de SBA después de incorporar Ti o Zr (soportes), así como después de la impregnación de Mo (catalizador de Mo) y Ni (catalizador de Ni-Mo).

En la Figura 6.1 se observa que el primer decremento bruto (soportes) del área superficial es claramente proporcional al contenido másico del heterocompuesto ( $TiO_2$  o  $ZrO_2$ ) y al tamaño del heteroión. De tal forma que los soportes con Ti sufrieron una disminución menor del área que todos los soportes con Zr.

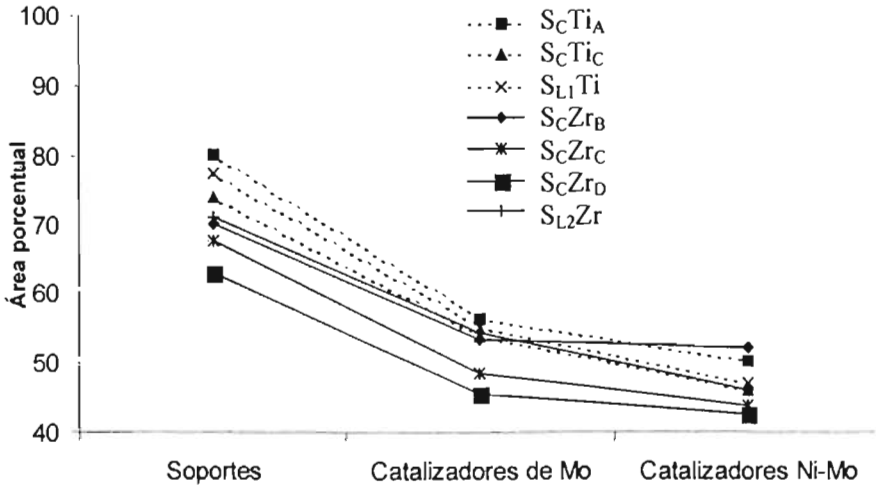


Figura 6.1. Disminución porcentual bruta del área total ( $S_{BET}$ ) a lo largo de la incorporación de metales con respecto al área del SBA-15 inicial.

Cuando se corrige el impacto del aumento de la densidad (Figura 6.2), después del injertado de Ti o Zr, se observa que los materiales que sufrieron el menor decremento de área fueron los que partieron del SBA-15 lavado. Esto es consecuencia de que la incorporación del heterocompuesto comprende una etapa de calcinación, en la cuál, se eliminan los vestigios de tensoactivo que no se removió durante el lavado del SBA-15. El espacio desocupado por el polímero contribuye al valor de  $S_2$ , específicamente al área de microporos ( $S_M$ ) y no refleja el efecto de la incorporación del heterocompuesto. Las otras muestras mantienen la tendencia de disminución de área proporcional al contenido de heterocompuesto ( $TiO_2$  o  $ZrO_2$ ), pero es menos evidente en las etapas posteriores (incorporación de Mo y Ni).

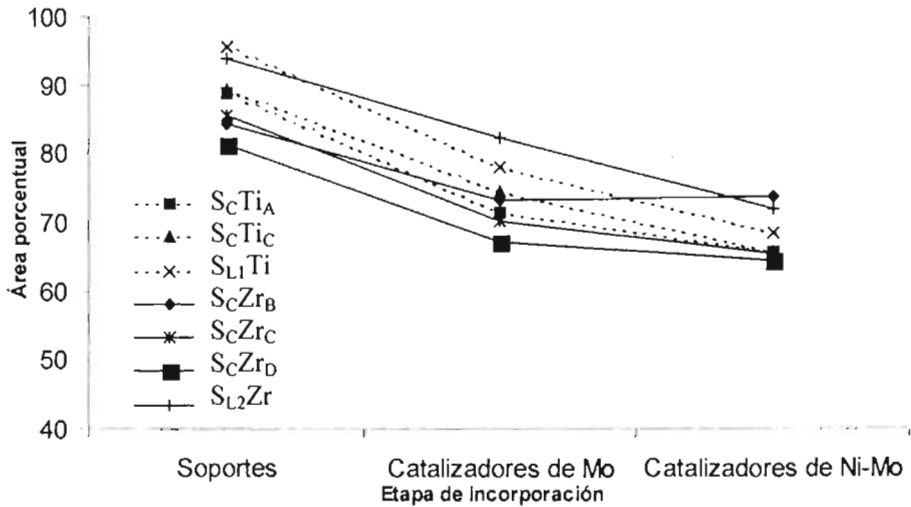


Figura 6.2. Disminución porcentual neta del área total ( $S_{BET}$ ) a lo largo de la incorporación de metales con respecto al área del SBA-15 inicial.

Se debe hacer notar que en promedio, los decrementos brutos en el área superficial de los materiales SBA-15 modificados con  $TiO_2$  o  $ZrO_2$  fueron de 0.3, después de incorporar el Mo de 0.15 y de 0.5 para los catalizadores de Ni-Mo. Pero cuando se utilizan valores de  $f_0$  (que elimina el efecto del cambio de densidad), en promedio, la disminución en la primera etapa (modificación de SBA-15 con Ti y Zr) es de  $f_0 = 0.101$ , en la segunda etapa (preparación de catalizadores de Mo) de 0.153 y en la última etapa (adición de Ni) de 0.058 (Tabla 6.1). Evidentemente, el impacto sobre el área total del proceso de injertado es menor que el impacto de la incorporación de Mo por impregnación incipiente, aunque se incorpore menor cantidad de Mo que de Ti o Zr.

El método de injertado tiene un impacto mínimo en las propiedades texturales del soporte. Las observaciones en la variación del área superficial conducen a la conclusión de que en el método de injertado químico, el fenómeno dominante es el engrosamiento de las paredes de los poros que está relacionado con la cantidad y tamaño del heteroátomo. Mientras que cuando se realiza la incorporación de Mo y Ni por impregnación, el tamaño del heteroátomo de Ti o Zr no es importante.

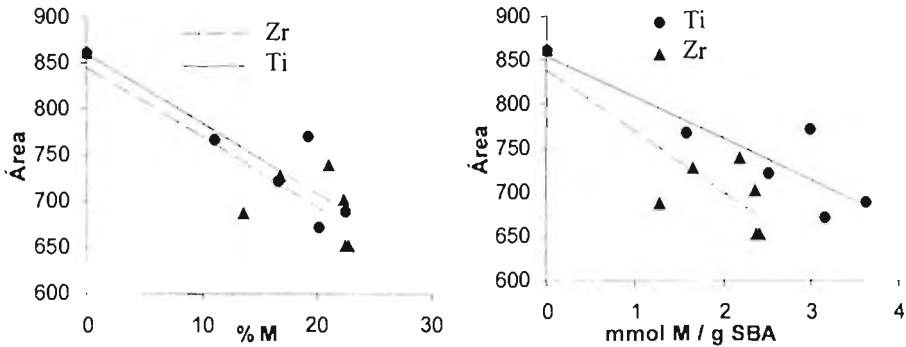
**Tabla 6.1. Valores de  $f_0$  de los materiales estudiados a lo largo de las etapas de incorporación de metal: Ti o Zr (1); Mo (2) y Ni (3). Se incluye el promedio de cada etapa y  $\Delta f_0$  que es el decremento de la propiedad con respecto a la etapa anterior.**

Material	Soporte* (1)	Catalizador /Mo (2)	Catalizador /NiMo (3)
S <sub>C</sub>	0	0.204	0.249
S <sub>C</sub> Ti <sub>A</sub>	0.111	0.285	0.343
S <sub>C</sub> Ti <sub>C</sub>	0.106	0.255	0.344
S <sub>L1</sub> Ti	0.042	0.219	0.314
S <sub>C</sub> Zr <sub>B</sub>	0.156	0.268	0.262
S <sub>C</sub> Zr <sub>C</sub>	0.143	0.297	0.346
S <sub>C</sub> Zr <sub>D</sub>	0.187	0.328	0.355
S <sub>L2</sub> Zr	0.060	0.176	0.280
Promedio	0.101	0.254	0.312
$\Delta f_0$	0.101	0.153	0.058

\* Con respecto al área inicial del SBA-15 (100 %)

### 6.1.3 Variación del área superficial con respecto al contenido de Ti o Zr en SBA-15

En la figura 6.3 se muestra la variación del área superficial corregida con respecto al contenido de metal (Ti o Zr) incorporado por injertado químico. Cuando el contenido de Ti o Zr se expresa como porcentaje en masa, no existe una clara separación de las mediciones por lo que las tendencias están muy cercanas. Cuando se utiliza mmol M / gramo de sílice como medida de contenido del metal, las tendencias se observan más claramente. En ambos casos la incorporación de Zr provoca un descenso mayor en el área. Lo más interesante es que no importa si se trata de Ti o Zr, existe un máximo de incorporación por injertado alrededor de 22 % en peso del óxido metálico. Debido a la diferencia de pesos atómicos, esto significa que se puede incorporar menos átomos de Zr en el SBA-15 que Ti, tal y como lo muestra la Figura 6.3 donde se aprecia que el máximo de incorporación de Ti es de 3.6 mmol / gSiO<sub>2</sub> mientras que el de Zr es de 2.4 mmol / gSiO<sub>2</sub>.



**Figura 6.3.** Variación del área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) con respecto al contenido de Ti o Zr (M) expresado como porcentaje en masa y como mmol de metal por un gramo de sílice. Se muestran las tendencias lineales.

Intuitivamente, se podría esperar una tendencia contraria. Partiendo del mismo SBA-15 con un número determinado de grupos hidroxilo en la superficie, se espera que un heteroátomo se asocie con un OH de forma que los contenidos máximos de Zr y Ti sean los mismos expresados como número de átomos o milimoles de metal por unidad de SBA-15. La consecuencia de esto sería que el contenido máximo de Zr sería mayor que el máximo de Ti expresado como porcentaje en masa.

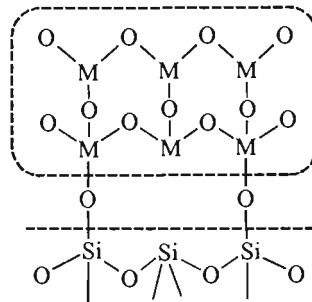
El efecto observado se puede explicar parcialmente por el alto contenido de microporos del material SBA-15. Por el tamaño de las moléculas, el isopropóxido de Ti podría penetrar más profundamente en los microporos que el isopropóxido de Zr y reaccionar con un mayor número de grupos OH. Por otro lado, las relaciones Ti/OH y Zr/OH pueden ser diferentes de uno. Este tema se discute más ampliamente en la siguiente sección.



## 6.2 Pruebas Térmicas de los materiales SBA-15 modificados con Ti o Zr

El injertado químico fue utilizado en el presente trabajo para incorporar los átomos de Ti o Zr en la superficie de SBA-15. Para entender la naturaleza de este método se hará su comparación con otro método ampliamente usado para incorporar heteroátomos a un material dado, que es la impregnación incipiente.

En la impregnación incipiente, la adición de precursor puro provoca una acumulación poco uniforme y al remover los compuestos orgánicos, el óxido metálico se aglomera formando cristales de diversos tamaños que no se encuentran distribuidos uniformemente. La Figura 6.4 muestra la forma en que los aglomerados de óxidos metálicos se asocian con la superficie del SBA-15.



**Figura 6.4. Representación esquemática de partículas de óxido metálico (M = Ti o Zr) depositadas en la superficie del SBA-15 usando el método de impregnación incipiente de alcóxidos correspondientes.**

En el método de injertado químico, el precursor metálico reacciona con los grupos hidroxilo de la superficie del SBA-15. Esto conduce, después de la remoción de la parte orgánica, a una capa homogénea del metal sobre la superficie del material. La Figura 6.5 presenta este proceso de forma esquemática. Dada la naturaleza de este método, la carga de metal depende de la cantidad de grupos OH presentes en la sílice.

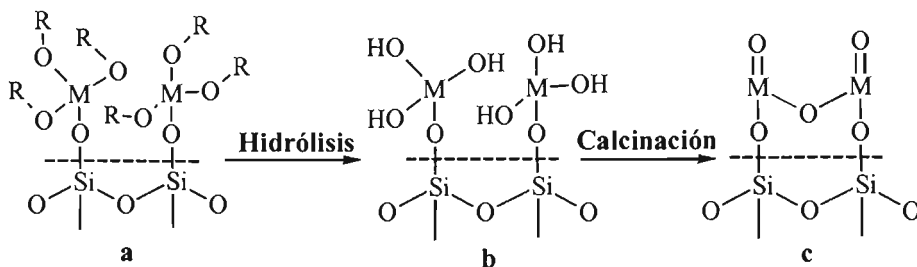


Figura 6.5. Diagrama del proceso de incorporación de metal M por injertado químico, M es el metal (Ti o Zr) y R el grupo alifático (i-Pr en el caso del Ti ó n-Pr en el caso del Zr): a) El precursor metálico (alcóxido) reacciona con los grupos OH de la superficie de sílice, b y c) la eliminación de la parte orgánica conduce a átomos de metal relativamente aislados (capa fina de óxido metálico en la superficie de SBA-15).

La Figura 6.6 muestra de forma esquemática la diferencia entre los materiales modificados por injertado y por impregnación incipiente. Por el método de injertado, el precursor podría llegar más profundamente en los poros estrechos, en zonas donde los heteroátomos estarían más cercanos entre ellos. Lo contrario pasaría en el método de impregnación donde se podrían bloquear los microporos y los mesoporos inclusive.

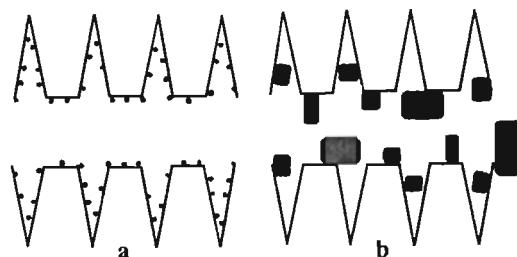


Figura 6.6. Esquema del material modificado por injertado químico (a), donde los puntos representan la monocapa del óxido metálico y por impregnación incipiente (b), donde los aglomerados cristalinos podrían crecer fuera o dentro de microporos o mesoporos.

El cambio de la proporción de área de microporos con respecto al área total en el material ilustra los efectos descritos anteriormente. En el SBA-15 inicial, la proporción de microporos es del 16 %, en el injertado de ambos metales es del 18 % (esto se explica por la existencia de regiones en los microporos que no se ven afectados por la incorporación porque los precursores metálicos no pueden llegar). Se sabe por una investigación

paralela que la incorporación por el método de impregnado resulta en mayores áreas superficiales con respecto a los materiales injertados (por la contribución de área de óxidos metálicos aglomerados) pero en proporciones de microporos del 14 % para ambos metales, además de volúmenes de poro inferiores. Lo anterior indica que la obstrucción de los poros y especialmente de microporos es mayor por el método de impregnado que en el injertado químico.

Por otro lado, las pruebas de SEM-EDX indican que por el método de injertado se incorporan más átomos de Ti por  $\text{nm}^2$  que átomos de Zr. Esto se puede deber a dos efectos, primero a que el precursor de Zr ocupa mayor volumen que el de Ti. Debido a esto, el Zr podría asociarse con más de un grupo OH y segundo, el precursor de Ti podría tener mayor acceso a los microporos resultando en que la concentración de Ti en los microporos es mayor que la de Zr.

Se observa en las pruebas térmicas que existe una mayor degradación de los materiales modificados con Ti. En esta línea de razonamiento esto se podría atribuir en primera instancia en que el SBA-15 tiende a perder los microporos con mayor velocidad que los mesoporos (como se observó con las pruebas térmicas de SBA-15 puro). Pero en los materiales injertados con Ti, la cercanía de los heteroátomos propiciaría la formación de enlaces M-O-M a bajas temperaturas acelerando la pérdida de microporos y deformando la estructura porosa. Este efecto es menor utilizando Zr puesto que su concentración sería relativamente baja en los microporos.

Todo lo anterior explica la tendencia de resistencia térmica observada:  
Zr-SBA > SBA-15 > Ti-SBA

## 6.3 Soportes y catalizadores

### 6.3.1 Soportes

En el presente trabajo fueron preparados los materiales SBA-15 modificados con Zr ó Ti mediante el injertado químico. Para esto, primero fueron sintetizados los sólidos SBA-15 pero de sílice pura y posteriormente en estos precursores fueron incorporadas las especies metálicas (Ti ó Zr) haciendo reaccionar el alcóxido correspondiente con los grupos hidroxilo de la superficie del SBA-15.

Se realizó un intento de obtener precursores de sílice pura con estructura y arreglo poroso típicos del SBA-15 con diferente densidad de los grupos OH en la superficie. Para esto, se preparó el material SBA-15 siguiendo la metodología tradicional donde para obtener el arreglo hexagonal de poros se utilizó el Pluronic P123 y para eliminar el tensoactivo después de la síntesis se realizó la calcinación del material bajo atmósfera de aire ( $S_C$ ). También se hicieron dos lotes más de SBA-15 ( $S_{L1}$  y  $S_{L2}$ ) en los cuales el tensoactivo fue removido de la estructura de SBA-15 utilizando lavados con una solución de HCl en etanol (en sustitución de la calcinación), lo que debió resultar en el material SBA-15 con una mayor densidad de los grupos OH en la superficie.

Ambos metales (Ti y Zr) se encontraron bien dispersos sobre la superficie del SBA-15 dado que en los difractogramas de DRX no se observó ninguna fase cristalina, ya sea de  $TiO_2$  o  $ZrO_2$ , pero el Zr se encuentra aún mejor disperso. Los espectros de DRS UV-Vis de las muestras  $ScTi_x$  y el corrimiento de la energía de borde, con respecto al valor reportado para el Ti tetraédrico, sugirieron la presencia de algunos dominios con enlaces Ti-O-Ti. Pero para los materiales con Zr los valores de la energía de borde reflejaron una alta dispersión del metal. Esta dispersión se debió en parte a que la concentración de átomos de Zr sobre la superficie del material es menor según los resultados del análisis químico de SEM-EDX.

El injertado químico tuvo un bajo efecto sobre la estructura y características porosas del SBA-15. Así lo demostraron las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , (que no se modificaron con respecto a los precursores SBA-15) y los resultados de DRX-ab, los cuales mostraron las mismas estructuras hexagonales bien definidas (mejor resueltas en el SBA-15 calcinado que en los materiales lavados) y un ligero engrosamiento de las paredes de los materiales obtenidos a partir del SBA-15 lavado. Por otro lado, el mantenimiento del tamaño de poro en los materiales calcinados recién modificados fue una evidencia de que los heteroátomos están distribuidos uniformemente en las paredes del SBA-15 y no formaron aglomerados que pudieran afectar al diámetro de los poros e incluso bloquearlos de forma apreciable.

Se observó que ambos lotes de SBA-15 lavados sin calcinar ( $S_{L1}$  y  $S_{L2}$ ) retuvieron tensoactivo. Los resultados de fisisorción de  $N_2$  mostraron que materiales lavados sin calcinar tienen propiedades texturales inferiores a las correspondientes al material calcinado. El tensoactivo remanente se localizó principalmente en los microporos disminuyendo la aportación de ellos en el área total del soporte de 16 % (en el soporte calcinado) a 10 % en los soportes lavados.

La diferencia entre las propiedades texturales y estructurales de los materiales lavados ( $S_{L1}$ ,  $S_{L2}$ ) y el calcinado se debe a la contracción que sufre la estructura de sílice durante la calcinación; los materiales lavados al no ser sometidos a este proceso mantuvieron diámetros de poros mayores y paredes más delgadas.

La calcinación de los materiales lavados, posterior al injertado de heteroátomos tuvo tres efectos importantes: mejoró las características estructurales del SBA-15 (las señales en los espectros de DRX de ángulos bajos se definieron mejor en comparación con el SBA-15 lavado de sílice pura), se removió todo el tensoactivo y se observó la contracción en la estructura del material reflejada en el hecho de que mientras que el tamaño de poro de los materiales  $S_CTi_x$  y  $S_CZr_x$  no varió con respecto al SBA-15 calcinado previamente, los soportes  $S_{L1}Ti$  y  $S_{L2}Zr$  sufrieron una disminución del diámetro muy apreciable con respecto al precursor SBA-15 lavado.

La incorporación de heteroátomos (Ti y Zr) fue difícil en los microporos (lo que ya se ha discutido en el apartado anterior), esto se observó en el hecho de que, como era de esperarse, las propiedades texturales disminuyeron después del injertado del metal pero la contribución de microporos al área total aumentó. Por otro lado, en los materiales  $S_{L1}Ti$  y  $S_{L2}Zr$ , al eliminar el tensoactivo remanente, el área de microporos creció y contrarrestó, en cierta medida, la disminución del área total.

Otro aspecto importante es que la concentración de grupos hidroxilo fue mayor en la superficie del SBA-15 lavado pues, pese a no estar completamente libre de polímero, presentó las mayores cargas de los metales. Además, estos grupos debieron encontrarse relativamente aislados. Una proximidad excesiva de grupos OH podría haber provocado que en los materiales lavados se incorporara menos metal que en el material calcinado, por una abundancia de iones metálicos asociados con más de un grupo OH.

### 6.3.2 Catalizadores de Mo

Los resultados de DRX-ab y fisisorción de  $N_2$  muestran que después de la incorporación de Mo se mantuvieron las características texturales y estructurales del SBA-15. Aunque las ligeras alteraciones en la forma de las isotermas y el aumento en el espesor de pared con respecto a los correspondientes soportes sugirieron la presencia de aglomerados de especies de Mo depositadas dentro de los poros del SBA-15 de sílice pura.

La dispersión de las especies de Mo se mejoró con el aumento en el contenido de Ti o Zr en el soporte, así lo demostraron los difractogramas de DRX de polvos y los espectros de DRS UV-Vis. En DRX de polvos la aglomeración del Mo sobre el SBA-15 de sílice pura fue evidente pues se apreciaron señales de fase cristalina de  $MoO_3$  y en menor medida sobre los materiales con Ti. Pero en los catalizadores con Zr no se apreció ninguna señal. También se puede decir que sobre todos los soportes modificados con Ti o Zr existió una mayor homogeneidad de las especies de Mo que sobre el SBA-15 de sílice pura sin modificar ( $S_C$ ) donde se observó una variedad de especies de Mo. Así se apreció en los espectros de DRS UV-Vis y en los termogramas de TPR.

Además, el tamaño de cristal de  $\text{MoO}_3$  calculado indica que la aglomeración de Mo disminuyó al aumentar la cantidad de Ti con excepción del catalizador  $\text{S}_{\text{L1}}\text{Ti}/\text{Mo}$ . Para los materiales lavados, durante el proceso de injertado existían áreas con tensoactivo inaccesibles para el precursor metálico, a pesar de lo cual, la concentración de metal injertado (Ti) es más alta que en el soporte  $\text{S}_{\text{C}}\text{Ti}_x$ . En los soportes injertados sin calcinación previa es posible la existencia de regiones con mayores concentraciones de Ti o Zr. Dada que la interacción  $\text{Mo}-\text{MO}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) es más fuerte que la  $\text{Mo}-\text{SiO}_2$ , las especies de Mo se depositarían preferentemente en las áreas de mayor concentración de metal (Ti o Zr), lo que provocaría una mayor concentración de especies de Mo sobre las fracciones de superficie modificadas con Ti o Zr que sobre sílice.

La mejor dispersión de Mo se alcanzó sobre materiales con Zr que sobre SBA-15 modificado con Ti. Esto se confirma con los espectros de DRS UV-Vis y las energías de borde de absorción de las especies de Mo, las cuales corresponden a la presencia de Mo tetraédrico y octaédrico disperso (Tabla 4.15). La dispersión de Mo en los catalizadores soportados sobre materiales lavados e injertados con Ti y Zr fue mejor que sobre materiales similares preparados usando soporte calcinado ( $\text{S}_{\text{C}}$ ), lo que se puede atribuir a la mayor cantidad de enlaces  $\text{Mo}-\text{O}-\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  ó  $\text{Zr}$ ).

En el análisis de TPR de los soportes, se observó que la señal producida (consumo de  $\text{H}_2$ ) fue muy baja en comparación a la señal de los catalizadores (Figura 4.24), por lo tanto, para el análisis de los termogramas de los catalizadores, se pudo considerar que las señales presentes pertenecen exclusivamente a la reducción de Mo. El termograma de TPR del catalizador  $\text{S}_{\text{C}}\text{Mo}$  confirma que hay gran variedad de especies de Mo en este catalizador (especies de Mo en coordinación octaédrica con diferentes grados de aglomeración y Mo en coordinación tetraédrica). Las especies metálicas (Ti o Zr) llevaron al aumento de la proporción de especies de Mo fáciles de reducir (Mo octaédrico disperso), sobre todo el Zr. Esto indica que la interacción  $\text{Mo}-\text{ZrO}_2$  es más fuerte que la  $\text{Mo}-\text{TiO}_2$ .

Resumiendo, los resultados de caracterización por diferentes técnicas fisicoquímicas descritas anteriormente indican que la incorporación de heteroátomos (Ti ó Zr) en la superficie de SBA-15 de sílice pura mejoró significativamente la dispersión de las especies oxidadas de Mo. Este efecto fue más notorio en el caso de soportes modificados con zirconio debido a una interacción más fuerte de las especies de Mo con  $ZrO_2$  que con  $TiO_2$ .

### 6.3.3 Catalizadores de Ni-Mo

La incorporación de Ni también disminuyó ligeramente las propiedades texturales del material con relación al SBA-15 inicial (como lo demuestran las pruebas de fisisorción de  $N_2$ , Tabla 4.17). Pero el ordenamiento hexagonal de poros típico del SBA-15 no se alteró como se puede ver con DRX-ab (Figura 4.27).

La adición del Ni mejora la dispersión de las especies de Mo, lo que se evidencia mediante todas las técnicas de caracterización usadas (DRX, DRS UV-Vis).

El tamaño de los cristales de  $MoO_3$  en catalizadores de Ni-Mo sobre soportes con Ti disminuyó después de la adición de Ni, sin embargo, para esta serie de soportes no se pudo lograr la desaparición completa de las señales de  $MoO_3$  cristalino, aún en presencia de Ni. La diferencia en dispersión de  $MoO_3$  en los materiales SBA-15 con Ti y Zr también siguió siendo muy notoria en los catalizadores de Mo promovidos con Ni pues en DRX no se detectaron aglomerados sobre los materiales con Zr al contrario del caso de los soportes con Ti.

Los termogramas de TPR mostraron que la incorporación de Ni promueve el incremento de la proporción de especies de Mo fáciles de reducir y el incremento del consumo de  $H_2$ .



### 6.3.4 Pruebas de actividad

En todos los casos se observó claramente que la actividad del catalizador estuvo relacionada con la dispersión de las especies de Mo sobre el soporte, la cual fue proporcional al contenido y a la homogeneidad de los metales (Ti y Zr) en la superficie del SBA-15.

La remoción de azufre de compuestos refractarios se da preferentemente a través de la ruta hidrogenativa. En nuestro trabajo se pudo observar que los catalizadores más activos resultaron ser aquellos que mostraron una mayor habilidad hacia la ruta de HID.

Es notable (Figuras 4.32 y 4.33) que en los catalizadores con Ti existió una marcada dependencia de la actividad catalítica con el contenido de Ti. Mientras que en los materiales con Zr, las conversiones obtenidas con los distintos catalizadores no se diferenciaron significativamente a lo largo de las ocho horas de reacción. Esto implica que la menor cantidad de  $ZrO_2$  incorporado al soporte ya fue suficiente para dispersar bien todo el Mo depositado y por lo tanto un aumento adicional en la cantidad de Zr sobre SBA-15 ya no tuvo un efecto considerable.

Las micrografías obtenidas con HREM mostraron que la presencia de heteroátomos (Ti o Zr) en el soporte, afectó la morfología de la fase activa (sulfuro de molibdeno). Sobre SBA-15 de sílice pura, los sulfuros tendieron a ser más grandes (longitud promedio 2.5 nm) y a estar más apilados (apilamiento promedio 3.53 capas). Comparando los materiales  $S_CZr_C$  y  $S_CTi_C$ , se puede ver (Tabla 4.23) que la dispersión de la fase sulfurada ( $MoS_2$ ) se mejoró en ambos casos. Se observa que el apilamiento de  $MoS_2$  es ligeramente mayor sobre el soporte modificado con Zr (2.79 capas) que sobre  $S_C$  con Ti (2.36 capas), pero en contraste, la longitud de cristales  $MoS_2$  es mayor sobre  $S_CTi$ .

Los cambios en la morfología de los cristales de  $\text{MoS}_2$  inducidos por la incorporación de Ti o Zr en el soporte y en particular la disminución del tamaño y cambio en el apilamiento se vieron reflejados en: el aumento de la actividad de los catalizadores en HDS de 4,6-DMDBT y el cambio en la proporción de los productos obtenidos por las dos rutas posibles de reacción (DSD y HID). Se observó que los catalizadores soportados en SBA-15 modificado con Ti tienen una capacidad hidrogenante mayor que los soportados en los materiales modificados con Zr.

Resumiendo todo lo anterior, se puede concluir que los catalizadores de Ni-Mo soportados sobre materiales SBA-15 modificados con Ti y especialmente con Zr son altamente activos en HDS de 4,6-DMDBT.

## 7. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se prepararon materiales SBA-15 modificados con Ti o Zr por el método de injertado químico, así también, se evaluó su desempeño como soportes para los catalizadores de Ni-Mo en HDS de 4,6-DMDBT. Cabe destacar que es la primera vez que se reporta la síntesis de los catalizadores de Ni-Mo sobre SBA-15 modificado con Ti o Zr, su caracterización y evaluación de la actividad en la reacción de HDS de compuestos refractarios de azufre.

Los resultados obtenidos muestran que el SBA-15 es un material que, además de presentar características texturales sobresalientes, tiene alta estabilidad térmica aún después de incorporar metales como Zr o Ti en la superficie. La presencia de microporos en la estructura del SBA-15 puede ser un inconveniente según se demostró en este trabajo puesto que: es difícil remover el tensoactivo por métodos diferentes a la calcinación, son de difícil acceso a los precursores metálicos para reaccionar con los grupos OH y representan una fracción de área de catalizador que no es utilizada. Por lo que, para muchas aplicaciones, es deseable disminuir la microporosidad de la matriz de sílice.

El método de injertado químico utilizado en el presente trabajo resultó viable para la incorporación de Ti y Zr sobre la superficie del material mesoestructurado SBA-15. Este método permite obtener una alta dispersión del elemento incorporado, su impacto sobre las propiedades texturales del SBA-15 es mínimo, evita la formación de aglomerados cristalinos de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$  en el material recién modificado y retrasa la aparición de fases cristalinas cuando el material es sometido a altas temperaturas. Sin embargo, por la naturaleza química del método de injertado, el contenido de átomos metálicos (Ti y Zr) incorporados en la estructura silíceo del soporte no puede ser aumentado mucho más de 20 % en peso de  $\text{TiO}_2$  ó 22 % en peso de  $\text{ZrO}_2$ .

En el presente trabajo por primera vez se estudió la opción de incorporación de Ti o Zr en la superficie de SBA-15 no calcinado. El hecho de reemplazar la calcinación por un lavado en la síntesis de SBA-15 buscaba aumentar la cantidad de grupos OH en la superficie de la sílice, esto traería como consecuencia la incorporación de mayor cantidad del heteroátomo (Zr o Ti). Esto se logró, puesto que los soportes lavados presentaron el mayor contenido de metal injertado. Sin embargo, la actividad y las características de

los catalizadores preparados a partir de estos soportes fueron inferiores a las que se observaron en sus contrapartes obtenidos a partir del soporte calcinado.

La fijación de las especies oxidadas de Ti o Zr en la superficie de SBA-15 aumenta la estabilidad de las fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  anatasa y  $\text{ZrO}_2$  tetragonal a temperaturas altas (cuando estos óxidos puros ya se transforman a la fase rutilo o fase monoclinica respectivamente). Lo anterior no solo abre las posibilidades a su uso como soporte catalítico en una gran variedad de reacciones en diversas ramas de investigación, sino que lo hace una opción real e inmediata para sustituir a varios soportes industriales.

Con respecto a los catalizadores de Ni-Mo soportados en los materiales sintetizados, se observó que aunque la incorporación de Mo y Ni mediante impregnación incipiente afecta en gran medida la textura del soporte, los catalizadores resultantes aún mantienen su arreglo poroso y propiedades sobresalientes. Esto se debe tanto al ordenamiento de la estructura del SBA-15 como a la alta dispersión de los metales (Ni y Mo) alcanzada gracias a la adición de Ti y Zr en la superficie de SBA-15.

La modificación de la superficie de SBA-15 mediante el injertado de Zr lleva a un cambio más fuerte en las características de las especies de Mo depositadas y su desempeño catalítico que la modificación del soporte con Ti. Los materiales Zr-SBA-15 presentaron una habilidad sobresaliente para la dispersión de las especies de Mo activas en HDS. Las pruebas de actividad revelaron que la adición de Zr o Ti al soporte mejora de forma considerable la actividad del catalizador de Ni-Mo. Pero se demostró que el soporte modificado con  $\text{ZrO}_2$  aumenta la actividad del catalizador por encima de lo que lo hacen los materiales modificados con  $\text{TiO}_2$ . Se debe resaltar que dicho fenómeno no había sido reportado antes.

Finalmente se puede concluir que el Zr es una mejor opción para modificar al SBA-15 utilizado como soporte para catalizadores de HDS profunda. Esto es gracias a una interacción entre los óxidos de Mo y Zr más fuerte que entre los óxidos de Mo y Ti. El Zr depositado en la superficie del soporte actúa en los catalizadores de Ni-Mo como el segundo promotor (además del Ni).

Es importante decir que los resultados obtenidos en el proyecto ya se han presentado en diversos congresos, nacionales e internacionales (anexo C). Próximamente, dos trabajos se enviarán a revistas internacionales para ser considerados para publicación.

**GLOSARIO DE ABREVIACIONES**


---

3,3-DMDF	3,3-Dimetildifenilo
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
4H-DMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
6H-DMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de aluminio, alúmina
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de boro
BET	Método de Brunauer, Emmett y Teller
CO	Monóxido de carbono
CoMoS <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Forma activa (sulfurada) del catalizador cobalto-molibdeno soportado en alúmina
Co(Ni)MoS <sub>x</sub>	Forma activa (sulfurada) del catalizador de molibdeno promovido con cobalto o níquel
Co(Ni)-Mo(W)	Catalizador de Co o Ni como promotor y Mo o W como fase activa
Co(Ni)WS <sub>x</sub>	Forma activa (sulfurada) del catalizador de tungsteno promovido con cobalto o níquel
CTA <sup>+</sup>	Cetiltrimetil amonio catiónico
D, D <sub>A</sub>	Diámetro de poro de adsorción
D <sub>D</sub>	Diámetro de poro de desorción
DMDCH	Dimetildiciclohexilo
DRS UV-Vis	UV-Vis de reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos X de polvos
DRX-ab	Difracción de rayos X de ángulos bajos
DSD	Ruta de desulfuración directa
EO	Óxido de etileno
EO <sub>n</sub> PO <sub>m</sub> EO <sub>n</sub>	Copolímero de tres bloques de óxido de etileno y propileno
EPA	Environmental Protection Agency
EtOH	Alcohol etílico
<i>f</i> <sub>o</sub>	Factor de obstrucción
H <sub>2</sub> S	Sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
HBr	Ácido bromhídrico
HCK	Ruptura catalítica o hidrocraqueo
HCl	Ácido clorhídrico
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesmetalización

---

---

HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfurización
HDT	Hidrotratamiento
HI	Ácido iodúrico
HID	Hidrogenación, ruta hidrogenativa
HMA	Heptamolibdato de amonio
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
HREM	Microscopia electrónica de alta resolución
HX	Hexadecano
IUPAC	Internacional Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
M	Metal
MCH	Metilciclohexano
MCHT	Metilciclohexiltolueno
MCM-41	Material mesoporoso con arreglo de poros hexagonal
MCM-48	Material mesoporoso con arreglo de poros cúbico
MCM-51	Material mesoporoso con arreglo de poros laminar
MCM's	Familia de materiales mesoporosos ordenados
MoO <sub>3</sub>	Óxido de molibdeno
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catalizador de Mo no promovido soportado en alúmina
MoS <sub>2</sub>	Sulfuro de Molibdeno
MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catalizador de sulfuro de molibdeno soportado en alúmina
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Catalizador de sulfuro de molibdeno soportado en titania
Mo/TiO <sub>2</sub>	Catalizador de Mo no promovido soportado en titania
Mo/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catalizador de molibdeno no promovido soportado en una mezcla de óxidos de titania y alúmina
Mo/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	Catalizador de molibdeno no promovido soportado en una mezcla de óxidos de titania y sílice
Mo/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Catalizador de molibdeno no promovido soportado en una mezcla de óxidos de titania y zirconia
NaCl	Cloruro de sodio
NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catalizador de molibdeno promovido con Ni soportado en γ-alúmina
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catalizador de molibdeno promovido con Ni soportado en una mezcla de óxidos de zirconia y alúmina
NNi	Nitrato de níquel
NiO	Óxido de níquel
NiS	Sulfuro de níquel
NO <sub>x</sub>	Especies de óxidos de nitrógeno

---

---

n-PrOH	Alcohol n-propílico
PEO	Poli(óxido de etileno)
PO	Óxido de propileno
PPO	Poli(óxido de propileno)
ppm	Partes por millón
ppmw	Partes por millón en base peso
SBA-15	Material mesoporoso con arreglo de poros hexagonal
SBA-16	Material mesoporoso con arreglo de poros cúbico
SBA's	Familia de materiales mesoporosos ordenados
S <sub>BET</sub>	Área superficial medida por el método BET
SEM-EDX	Microscopia electrónica de barrido con análisis químico
S <sub>C</sub>	Abreviatura para el soporte SBA-15 de sílice pura sometido a calcinación para remover el tensoactivo
S <sub>C</sub> /Mo	Catalizador de Mo soportado sobre el material S <sub>C</sub>
S <sub>C</sub> /NiMo	Catalizador de Ni-Mo soportado sobre el material S <sub>C</sub>
S <sub>C</sub> Ti <sub>A-E</sub>	Serie de materiales modificados con diferentes cantidades de Ti (ver tabla 4.3) obtenidos a partir del material S <sub>C</sub>
S <sub>C</sub> Ti <sub>A(C)</sub> /Mo	Catalizadores de Mo soportados sobre los materiales S <sub>C</sub> Ti <sub>A(C)</sub>
S <sub>C</sub> Ti <sub>A</sub> /NiMo	Catalizadores de Ni-Mo soportados sobre los materiales S <sub>C</sub> Ti <sub>A(C)</sub>
S <sub>C</sub> Zr <sub>A-F</sub>	Serie de materiales modificados con diferentes cantidades de Zr (ver tabla 4.7) obtenidos a partir del material S <sub>C</sub>
S <sub>C</sub> Zr <sub>B-D</sub> /Mo	Catalizadores de Mo soportados sobre los materiales S <sub>C</sub> Zr <sub>B-D</sub>
S <sub>C</sub> Zr <sub>B-D</sub> /NiMo	Catalizadores de Ni-Mo soportados sobre los materiales S <sub>C</sub> Zr <sub>B-D</sub>
S <sub>g</sub>	Área superficial total m <sup>2</sup> /g
S <sub>L1</sub>	Abreviatura para el primer lote de soporte SBA-15 de sílice pura sometido a lavado para remover el tensoactivo
S <sub>L2</sub>	Abreviatura para el segundo lote de soporte SBA-15 de sílice pura sometido a lavado para remover el tensoactivo
S <sub>L1</sub> Ti	Material modificado con Ti (ver tabla 4.3) obtenido a partir del material S <sub>L1</sub>
S <sub>L1</sub> Ti/Mo	Catalizador de Mo soportado sobre el material S <sub>L1</sub> Ti
S <sub>L1</sub> Ti/NiMo	Catalizador de Ni-Mo soportado sobre el material S <sub>L1</sub> Ti
S <sub>L2</sub> Zr	Material modificado con Zr (ver tabla 4.7) obtenido a partir del material S <sub>L2</sub>
S <sub>L2</sub> Zr/Mo	Catalizador de Mo soportado sobre el material S <sub>L2</sub> Zr
S <sub>L2</sub> Zr/NiMo	Catalizador de Ni-Mo soportado sobre el material S <sub>L2</sub> Zr
S <sub>M</sub>	Área de microporos m <sup>2</sup> /g
SiO <sub>2</sub>	Óxido de silicio, sílice

---

---

SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre
SO <sub>x</sub>	Especies de óxidos de azufre
T	Tolueno
TEOS	Tetraetilortosilicato
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio, titania
TMB	1,3,5-trimetilbenceno
TMOS	Tetrametoxisilano
TPOS	Tetrapropilortosilicato
TPR	Reducción a temperatura programada
V <sub>M</sub>	Volumen de microporos m <sup>3</sup> /g
V <sub>P</sub>	Volumen total de poros m <sup>3</sup> /g
W(Mo)S <sub>2</sub>	Forma activa (sulfurada) del catalizador de molibdeno o tungsteno
ZrO <sub>2</sub>	Óxido de zirconio, zirconia

---



**LISTA DE TABLAS**

Número	Título
ANTECEDENTES	
Tabla 2.1	Mercados mundiales de catalizadores para refinación de petróleo
Tabla 2.2	Comparación de las especificaciones para combustibles diesel
Tabla 2.3	Regulación de combustibles en México
Tabla 2.4	Síntesis de varias estructuras mesoporosas bajo diferentes condiciones de reacción
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Tabla 3.1	Productos principales de la reacción de HDS, estructura y abreviación utilizada
RESULTADOS	
Tabla 4.1	Propiedades texturales de los óxidos puros
Tabla 4.2	Parámetro de celda, diámetro de poro promedio, y espesor de pared de los soportes sintetizados
Tabla 4.3	Contenido de $\text{TiO}_2$ en los soportes modificados
Tabla 4.4	Propiedades texturales de los soportes SBA-15 con Ti
Tabla 4.5	Parámetro de celda, diámetro de poro promedio, y espesor de pared de los soportes modificados con Ti
Tabla 4.6	Energía de borde de los soportes SBA-15 modificados con titanio
Tabla 4.7	Contenido de $\text{ZrO}_2$ en los soportes modificados
Tabla 4.8	Propiedades texturales de los soportes SBA-15 con Zr
Tabla 4.9	Parámetro de celda, diámetro de poro promedio, y espesor de pared de los soportes modificados con Zr
Tabla 4.10	Energía de borde de los soportes SBA-15 modificados con $\text{ZrO}_2$
Tabla 4.11	Soportes utilizados para preparar catalizadores de Mo y de Ni-Mo, nomenclatura
Tabla 4.12	Propiedades texturales de los catalizadores de Mo
Tabla 4.13	Parámetro de celda, diámetro de poro promedio, y espesor de pared de los catalizadores de Mo seleccionados
Tabla 4.14	Tamaños de cristal de $\text{MoO}_3$ en los catalizadores de Mo

---

Tabla 4.15	Energía de borde de los catalizadores de Mo
Tabla 4.16	Consumo de H <sub>2</sub> y grado de reducción $\alpha$ de los catalizadores de Mo
Tabla 4.17	Propiedades texturales de los catalizadores de Ni-Mo
Tabla 4.18	Parámetro de celda, diámetro de poro promedio, y espesor de pared de los catalizadores de Ni-Mo seleccionados
Tabla 4.19	Tamaños de cristal de MoO <sub>3</sub> en los catalizadores de Ni-Mo
Tabla 4.20	Energía de borde de los catalizadores de Ni-Mo
Tabla 4.21	Consumo de H <sub>2</sub> y grado de reducción de los catalizadores de Ni-Mo
Tabla 4.22	Proporción HID/DSD a 60 % de conversión
Tabla 4.23	Resultados de HREM de diferentes catalizadores

#### RESULTADOS DE PRUEBAS DE ESTABILIDAD TÉRMICA

Tabla 5.1	Área total, diámetro de poro de adsorción, y desorción de los óxidos sometidos a diferentes temperaturas de calcinación
Tabla 5.2	Área total, y área de microporos, de los materiales SBA-15 sometidos a diferentes temperaturas de calcinación
Tabla 5.3	Energía de borde (eV) de los materiales sometidos a diferentes temperaturas de calcinación

#### ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 6.1	Valores de $f_0$ de los materiales estudiados a lo largo de las etapas de incorporación de metal
-----------	--

---

**LISTA DE FIGURAS**

Número	Título
ANTECEDENTES	
Figura 2.1	Reactividad de varios compuestos orgánicos azufrados en HDS con relación al tamaño de anillo y las posiciones de los sustituyentes alquilo en el anillo
Figura 2.2	Reacciones típicas de HDS de los compuestos orgánicos azufrados presentes en el petróleo
Figura 2.3	Rutas para la extracción de azufre de los compuestos 4,6-dialquildibenzotiofénicos
Figura 2.4	Modelo de las vacancias
Figura 2.5	Estructura hexagonal de las capas S-Mo-S y los enlaces de Van Der Walls intercapa
Figura 2.6	Modelo Cuerpo - Borde (Rim - Edge)
Figura 2.7	Cristal de MoS <sub>2</sub>
Figura 2.8	Modelo Co-Mo-S
Figura 2.9	Morfología y orientación de los agrupamientos de MoS <sub>2</sub> en el soporte
Figura 2.10	Fórmula química generalizada del Pluronic
Figura 2.11	Estructura de las micelas híbridas
Figura 2.12	Síntesis del SBA-15
Figura 2.13	La inclusión de sustancias como solventes
Figura 2.14	Localización posible de la fase activa en las sílices mesoestructuradas
Figura 2.15	Ejemplo de la aplicación del MCM-41 para la formación de nanoredes
Figura 2.16	Secuencia de la incorporación de nanopartículas metálicas dentro de los canales de SBA-15
Figura 2.17	Incorporación de grupos orgánicos al SBA-15 modificado con Ti
Figura 2.18	Esquema del método de descomposición química en solución
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Figura 3.1	Sistema para la activación de los catalizadores
Figura 3.2	Sistema de reacción
Figura 3.3	Esquema de reacción simplificado para calcular la relación

## HID/DSD

- Figura 3.4 Clasificación IUPAC para las isotermas de adsorción  
Figura 3.5 Esquema de la condensación capilar en poros de distintas formas  
Figura 3.6 Ciclos de histéresis clasificados por la IUPAC  
Figura 3.7 Esquema de los dos componentes de la radiación reflejada en DRS

## RESULTADOS

- Figura 4.1 Isotermas de los soportes sintetizados  
Figura 4.2 Distribución del diámetro de poro de los soportes sintetizados  
Figura 4.3 Resultados de DRX-ab de los soportes sintetizados  
Figura 4.4 Difractogramas de DRX de los óxidos puros SiO<sub>2</sub> (S<sub>C</sub>), TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>  
Figura 4.5 Espectros de DRS UV-Vis de los óxidos sintetizados  
Figura 4.6 Isotherma de adsorción química de Ti<sup>4+</sup> en la superficie del SBA-15  
Figura 4.7 Isotermas de adsorción-desorción de en los soportes modificados con Ti  
Figura 4.8 Distribución del diámetro de poro de los soportes modificados con Ti  
Figura 4.9 Resultados de DRX-ab de algunos soportes modificados con titanio  
Figura 4.10 Difractogramas de DRX de los soportes modificados con titanio  
Figura 4.11 Espectros de DRS UV-Vis de los soportes SBA-15 modificados con Ti  
Figura 4.12 Aumento de la energía de borde producido por la dispersión de Ti sobre la superficie de sílice  
Figura 4.13 Isotherma de adsorción química de ZrO<sub>2</sub> en la superficie del SBA-15  
Figura 4.14 Isotermas de los soportes modificados con Zr  
Figura 4.15 Distribución del diámetro de poro de los soportes modificados con Zr  
Figura 4.16 Resultados de DRX-ab de soportes SBA-15 modificados con Zr  
Figura 4.17 Difractogramas de DRX de los soportes SBA-15 modificados con zirconio  
Figura 4.18 Espectro de DRS UV-Vis de los soportes SBA-15 modificados con zirconio  
Figura 4.19 Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores de Mo

- 
- Figura 4.20 Distribución del diámetro de poro de los catalizadores de Mo.  
Figura 4.21 Resultados de DRX-ab de los catalizadores sintetizados  
Figura 4.22 Difractogramas de DRX de los catalizadores de Mo  
Figura 4.23 Espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de Mo  
Figura 4.24 Termogramas de reducción de los catalizadores de Mo, se incluyen las señales obtenidas de dos soportes sin Mo  
Figura 4.25 Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  en los catalizadores de Ni-Mo  
Figura 4.26 Distribución del diámetro de poro de los catalizadores de Ni-Mo  
Figura 4.27 Resultados de DRX-ab de los catalizadores de Ni-Mo  
Figura 4.28 Difractogramas de DRX de los catalizadores de Ni-Mo  
Figura 4.29 Espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de Ni-Mo  
Figura 4.30 Espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de Ni-Mo en una escala apropiada para observar las bandas de Ni  
Figura 4.31 Termogramas de reducción de los catalizadores de Ni-Mo  
Figura 4.32 Conversión de 4,6-DMDBT en función del tiempo obtenida empleando catalizadores de Ni-Mo soportados en materiales SBA-15 de sílice pura y modificados con Ti y en  $TiO_2$  puro  
Figura 4.33 Conversión del 4,6-DMDBT obtenida en función del tiempo empleando catalizadores de Ni-Mo soportados en SBA-15 modificado con Zr y sobre  $ZrO_2$  puro  
Figura 4.34 Conversión al cabo de ocho horas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT empleando los catalizadores de Ni-Mo  
Figura 4.35 Conversión alcanzada usando los catalizadores de Ni-Mo en función del contenido de Ti o Zr en el soporte SBA-15  
Figura 4.36 Seguimiento de la aparición de los productos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT  
Figura 4.37 Micrografía de SBA-15  
Figura 4.38 Micrografía de catalizador de Mo soportado en SBA-15  
Figura 4.39 Micrografía de catalizador de Ni-Mo soportado en SBA-15  
Figura 4.40 Micrografía de catalizador de Mo soportado en SBA-15 modificado con  $ZrO_2$  al 21 % en peso  
Figura 4.41 Micrografía de catalizador de Ni-Mo soportado en SBA-15 modificado con  $TiO_2$  al 19 % en peso

#### RESULTADOS DE PRUEBAS DE ESTABILIDAD TÉRMICA

- Figura 5.1 Isotermas de adsorción-desorción en los óxidos de titanio y zirconio  
Figura 5.2 Difractogramas de los óxidos  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  sometidos al
-

- 
- tratamiento térmico
- Figura 5.3 Resultados de DRS UV-Vis de los óxidos sometidos a pruebas térmicas
- Figura 5.4 Isotermas de adsorción-desorción de los materiales SBA-15 sometidos a pruebas térmicas
- Figura 5.5 Decremento porcentual del área  $S_{BET}$ , de los soportes sometidos a las pruebas térmicas
- Figura 5.6 Difractogramas de los soportes  $S_CTi_C$  (I) y  $S_CZr_C$  (II) sometidos al tratamiento térmico
- Figura 5.7 Resultados de DRS UV-Vis de los soportes SBA-15 sometidos a pruebas térmicas

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

- Figura 6.1 Disminución porcentual bruta del área total ( $S_{BET}$ ) a lo largo de la incorporación de metales con respecto al área del SBA-15 inicial
- Figura 6.2 Disminución porcentual neta del área total ( $S_{BET}$ ) a lo largo de la incorporación de metales con respecto al área del SBA-15 inicial
- Figura 6.3 Variación de  $S_{BET}$  con respecto al contenido de Ti o Zr (M)
- Figura 6.4 Representación esquemática de partículas de óxido metálico depositadas en la superficie del SBA-15 usando el método de impregnación incipiente
- Figura 6.5 Diagrama del proceso de incorporación de metal M por injertado químico
- Figura 6.6 Esquema del material modificado por injertado químico y por impregnación incipiente
-

## REFERENCIAS

- 1 T.Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E. F. Vansant, *Adv. colloid interface sci.*, 103 (2003) 121.
- 2 R. P. Silvy, *Oil Gas J.* 81 (2002).
- 3 K. G. Knudsen, B. H. Cooper, B. H. H. Tøpsoe, *Appl. Catal. A*, 189 (1999) 205.
- 4 C. Song, C.S. Hsu, I. Mochida, Chemistry of diesel fuels, Taylor & Francis, New York, 2000.
- 5 C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B*, 41 (2003) 207.
- 6 K. Schrijnemakers, N. R. Impens, E. F. Vansant, *Langmuir*, 15 (1999) 5807.
- 7 P. Grange, X., *Catal. Today*, 36 (1997) 375.
- 8 M. V. Landau, L. Vradman, A. Wolfson, P. M. Rao, M. Herskowitz, *C. R. Chimie*, 8 (2005) 679.
- 9 Norma oficial mexicana NOM-086-ECOL-1994, Contaminación atmosférica especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles, Diario oficial de la federación, 2 de diciembre, 1994. Modificación publicada en el Diario oficial de la federación, 4 de noviembre, 1997.
- 10 B. C. Gates, H. Tøpsoe, *Polyhedron*, 16 (1997) 3213.
- 11 N. Hill, *EU Fuel Quality Monitoring*, 2003 Summary Report, Final report produced for the European Commission, DG Environment.
- 12 A. Goldbourn, M. V. Landau, S. Vega, *J. Phys. Chem.B*, 107 (2003) 724.
- 13 D. D. Whitehurst, T. Isoda, A. Mochida, *Ad. Cat.*, 42 (1998) 345.
- 14 L. Vradman, M.V. Landau, M. Herskowitz, V. Ezersky, M. Talianker, S. Nikitengo, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *J. Catal.*, 213 (2003), 163.
- 15 W. K. A. Shiflett, User's guide to the to the chemistry, kinetics and basic reactor engineering of hydroprocessing, Proceedings of the fifth International Conference on Refinery Processing, AIChE 2002 Spring National Meeting, New Orleans, March, 11-14, 2002, pp. 101.
- 16 C. Song, *Catal. Today*, 86 (2003) 211.
- 17 C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B*, 41 (2003) 207.
- 18 X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 748.
- 19 X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, *Energy Fuels*, 9 (1995) 33.
- 20 M. V. Landau, L. Vradman, X. Wang, L. Titelman, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 78 (2005) 117.
- 21 H. Shimada, *Catal. Today*, 86(2003) 17.

- 
- 22 M. Daage, R. R. Chianelli, *J. Catal.*, 194 (1994) 414.
  - 23 H. Tøpsoe, N. Tøpsoe, O. Sorensen, R. Candia, B. S. Clausen, S. Kalesoe, E. Pedersen, *Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Prepr.*, 28 (1983), 1525.
  - 24 R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N.-Y. Tøpsoe, B.S. Clausen, H. Tøpsoe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93(1984) 763.
  - 25 L. Vradman, M. V. Landau, M. Herskowitz, V. Ezersky, M. Tlianker, S. Nikitenko, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 146 (2003) 721.
  - 26 IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 31, 578 (1972).
  - 27 Y. M. Wang, Z. Y. Wu, J. H. Zhu, *J. solid state chem.*, 177 (2004) 3815.
  - 28 Y. Okamoto, T. Kubota, *Catal. Today*, 86 (2003) 31.
  - 29 K. J. Chao, M. H. Cheng, Y. F. Ho, P. H. Liu, *Catal. Today*, 97 (2004) 49.
  - 30 M. Ledoux, A. Peter, E. A. Blekkan, F. Luck, *Appl. Catal. A*, 133 (1995) 321.
  - 31 A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, Y. Futamura, N. Matsubayashi, T. Kameoka, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 31 (1988) 109.
  - 32 Y. Saih, K. Segawa, *Catal. Today*, 86(2003) 61.
  - 33 F. Luck, *Bull. Chim. Soc. Belg.*, 100 (1991) 781.
  - 34 J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, *Appl. Catal.*, 52 (1989) 211.
  - 35 G. G. Dhar, G. M. Kumaran, M. Kumar, K. S. Rawat, L. D. Sharma, B. D. Raju, K. J. Rama Rao, *Catal. Today*, 99 (2005) 309.
  - 36 J. Ramírez, L. Ruiz, L. Cedeno, V. Hale, M. Vrinat, M. Breyse, *Appl. Catal. A*, 93 (1993) 163.
  - 37 J. L. Gu, J. Shi, L. Xiong, H. Chen, M. Ruan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 74 (2004) 199.
  - 38 A. Y. Khodakov, V. L. Zholobenko, R. Bechara, D. Durand, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 79 (2005) 29.
  - 39 D. Sun, Z. Liu, J. He, B. Han, J. Zhang, Y. Huang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 80 (2005) 165.
  - 40 L. Coulier, J. A. R. Van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *Catal. Lett.*, 79 (2002) 149.
  - 41 S. Kasztelan, L. Jalowiecki, A. Wambeke, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 96 (1987) 1003.
  - 42 G. Murali Dhar, B. N. Srinivas, M. S. Rana, M. Kumar, S. K. Maity, *Catal. Today*, 86 (2003), 45.
  - 43 E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, T. Suzuka, *Appl. Catal. A*, 175 (1998) 237.
-



- 
- 44 W. Zhang, J. Lu, B. Han, M. Li, J. Xiu, P. Ying, C. Li, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3413.
  - 45 J.S. Beck, J.C. Vartulli, W.R. Roth, M. Leonowicz, C. Fresge, K. Schimitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Schlenker, *Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
  - 46 Y. Bennadja, P. Beaunier, D. Margolese, A. Davidson, *Microporous Mesoporous Mater.*, 44-45 (2001) 147.
  - 47 B. J. Aronson, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2842.
  - 48 R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 17718.
  - 49 D. Zhao, J. Fengm, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 23.
  - 50 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024.
  - 51 C. Gölner-Spickermann, *Science*, 7 (2002) 173.
  - 52 R. Ulrich, A. D. Chesne, U. Wiesner, *Adv. Mater.*, 11 (1999) 141.
  - 53 T. Yamada, H. Zhou, K. Asai, I. Honma, *Mat. Letters*, 56 (1-2), (2002) 93.
  - 54 M. K. M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1961.
  - 55 G. Wanka, H. Hoffman, W. Ulbricht, *Macromolecules*, 27 (1994) 4145.
  - 56 P. Alexandridis, T. A. Hatton, *Colloids Surf.*, A 96 (1995) 1.
  - 57 Y. J. Han, G. D. Stucky, A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 9897.
  - 58 P. Yang, G. Wirnsberger, H. C. Huang, S. R. Cordro, M. D. McGehee, B. Scott, T. Deng, G. M. Whitesides, B. F. Chmelka, S. K. Buratto, G. D. Stucky, *Science*, 287 (2000) 465.
  - 59 B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 552.
  - 60 B. J. Aronson, C. F. Blanford, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2842.
  - 61 Y. Yue, A. Gedeon, J. Nonardet, N. Melosh, J. D'Espinoze, J. Fraissard, *Chem. Commun.*, (1999) 1967.
  - 62 Y. Han, F. Xiao, S. Wu, Y. Sun, X. Meng, D. Li, S. Lin, F. Deng, X. Ai, *J. Phys Chem B*, 105 (2001) 7963
  - 63 L. Zhaohua, L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 44-45 (2001) 337.
  - 64 Z. Yongzhong, S. Jaenicke, G. Chuah, *J. Catal.*, 218 (2003) 396.
  - 65 S. Riyas, P. N. Mohan Das, *Brit. Cer. Trans.*, 103 (2004) 23.
  - 66 L. Zhao, J. Chang, W. Zhai, *J. Biomat. Appl.*, 19, 3 (2005) 237.
  - 67 X. P. Gao, Y. Lan, H. Y. Zhu, J. W. Liu, F. Wu, D. Y. Song, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, 1 (2005) A26.
-

- 
- 68 X. Yan, J. He, D. G. Evans, X. Duan, Y. Zhu, *Appl. Catal. B*, 55, 4 (2005) 243.
- 69 F. Fresno, J. M. Coronado, D. Tudela, J. Soria, *Appl. Catal. B*, 55, 3 (2005) 159.
- 70 Y. Li, N. Lee, D. Hwang, J. S. Song, E. G. Lee, S. Kim, *Langmuir*, 20, 25 (2004) 10838.
- 71 P. Mercera, J. van Ommen, E. Doesburg, A. Burggraaf, J. Ross, *Appl. Catal. A.*, 78 (1991) 79.
- 72 X. Gao, J. Fierro, I. Wachs, *Langmuir*, 15 (1999) 3169.
- 73 M. Jia, P. Afanasiev, M. Vrinat, *Appl. Catal. A*, 278, 2 (2005) 213.
- 74 Z. Ma, C. Yang, W. Wei, W. Li, Y. Sun, *J. Mol. Catal. A*, 231, 1 (2005) 75.
- 75 S. Damyanova, P. Grange, B. Delmont, *J. Catal.*, 168, (1997) 421.
- 76 J. G. Santiesteban, J. C. Vartuli, S. Han, R. D. Bastian, C. D. Chang, *J. Catal.*, 168, 2 (1997) 431.
- 77 B. M. Reddy, P. M. Srekanth, V. R. Reddy, *J. Mol. Catal. A*, 225, 1 (2005) 71.
- 78 S. Gontier, A. Tuel, *Appl. Catal. A*, 143 (1996) 125.
- 79 A. Kazushi, *Appl. Catal. A*, 146 (1996) 3.
- 80 P. Liu, J. S. Reddy, A. Adnot, A. Sayari, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 431 (1996) 101.
- 81 C. Chena, S. Chenga, H. Lin, S. Wong, C. Moua, *Appl. Catal. A*, 215 (1-2) (2001) 21.
- 82 Z. Luan, E. M. Maes, P. A. Van der Heide, D. Zhao, R. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3680.
- 83 B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 8356.
- 84 Y. M. Wang, Z. Y. Wu, Y. L. Wei, J. H. Zhu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 84 (2005) 127.
- 85 S. Chen, L. Jang, S. Cheng, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4174.
- 86 S. Wu, Y. Han, Y. Zou, J. Song, L. Zhao, Y. Di, S. Liu, F. Xiao, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 486.
- 87 R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 233 (2005) 1.
- 88 X. Wang, M. V. Landau, H. Rotter, L. Vradman, A. Wolfson, A. Erenburg, *J. Catal.* 222, 2 (2004) 565.
- 89 M. V. Landau, L. Titelman, L. Vradman, P. Wilson, *Chem. Comm.*, 9, 5 (2003) 594.
- 90 Z. Luan, E. M. Maes, P. A. van der Heide, D. Zhao, R.S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3680.
-

- 
- 91 G. Calleja, R. van Grieken, R. García, J. A. Melero, J. Iglesias, *J. Mol. Catal.*, 182-183, (2002) 215.
  - 92 Z. Yongzhong, S. Jaenicke, G. Chuah, *J. Catal.*, 218 (2003) 396.
  - 93 R. van Grieken, J. Aguado, M. J. López, J. Marugán, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 148 (2002) 315.
  - 94 N. Yamagata, Y. Owada, S. Okazaku, K. Tanabe, *J. Catal.*, 47 (1977) 358.
  - 95 D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principios de análisis instrumental, 5ª edición, McGraw-Hill Interamericana, España, 2001.
  - 96 G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 931.
  - 97 G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, 41 (1998) 207.
  - 98 L. H. J. Cohan, *Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 433.
  - 99 J. M. Smith, Ingeniería de la cinética química, 3ª Edición, Compañía editorial Continental, S. A. de C. V., México, 1986.
  - 100 J. H. De Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, *J. Catal.*, 3 (1964) 36.
  - 101 A. R. West, Basic Solid State Chemistry, 2ª edición, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2001.
  - 102 T. Klimova, *Appl. Catal. A.*, 253 (2003) 321.
  - 103 Kubelka, F. Z. Munk, *Tech. Phys.*, 12 (1931) 593.
  - 104 R. S. Weber, *J. Catal.*, 51 (1995) 470.
  - 105 A. P. B. Lever, Electronic spectra of inorganic compounds, 2nd edition. New York, 1984.
  - 106 F. Jones, B. Ma. Micol. Temperature-Programmed reduction for solid materials. Characterization, (1980)
  - 107 D. Solis, "Síntesis y caracterización de catalizadores Ni-Mo-HNaY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Tesis, 2003, UNAM.
  - 108 X. Gao, I. E. Wachs, *Catal. Today*, 51 (1999) 233.
  - 109 A. Hagen, K. Schueler, M. Voskamp, *Stu.Surf. Sci. Cat.*, 130 (2000) 3059.
  - 110 G. Zaitseva, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.*, 13, 5 (2002) 611.
  - 111 M. S. Moery, G. D. Stucky, S. Schwarz, M. Fröba, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 2037.
  - 112 S. Brauna, L. G. Appelb, M. Schmal, *Appl. Surf. Sci.*, 201 (2002) 227.
  - 113 M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.*, 119 (1989) 400.
  - 114 T. Machej, J. Haber, A. M. Turek, I. E. Wachs, *Appl. Catal.*, 70 (1991) 115.
  - 115 S. Rajagopal, H. J. Marini, J. A. Marzani, R. Miranda, *J. Catal.*, 147 (1994) 417.
  - 116 L. Qu, W. Zhang, P. J. Kooyman, R. Prins, *J. Catal.*, 215 (2003) 7.
-

- 
- 117 T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, *Appl. Catal. A*, 240 (2003) 29.
  - 118 C. Kim, W. Yoon, I. Lee, S. Woo, *Appl. Catal. A*, 144 (1996) 159.
  - 119 J. L. Brito, J. Laine, *J Catal.*, 139 (1993) 540.
  - 120 M. Łaniecki, M. Małecka-Grycz, F. Domka, *Appl. Catal. A*, 196 (2000) 293.
  - 121 V. R. Komandur, T. Bhaskar, K. K. Seela, K. Sri Lakshmi, K. R. Reddy. *Appl. Catal. A*, 208 (2001) 291.
  - 122 R. J. Davis, Z. Liu, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2311.
  - 123 X. Gao, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, *Langmuir*, 15 (1999) 3169.
  - 124 G. Štefanić, S. Musić, R. Trojko, *J. alloy. compd.*, 388 (2005) 126.
  - 125 M. I. Litter, I. Marta, *Appl. Catal. B*, 23, 2-3 (1999) 89.
  - 126 W. Zhang, J. Lu, B. Han, M. Li, J. Xiu, P. Ying, C. Li, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3413.
-

## ANEXOS

### A

#### Cálculos y proporciones de las sustancias involucradas en los procedimientos experimentales

##### Síntesis de SBA-15

En una síntesis típica se utilizaron 4 g de Pluronic, 120 ml de solución 2 M de HCl y 8.5 g de TEOS

Las proporciones necesarias de HCl concentrado y agua destilada para obtener 120 ml de solución 2 M de HCl son:

$$0.12L \left( \frac{2\text{mol}}{1L} \right) \left( \frac{36.45\text{gHCl}}{1\text{molHCl}} \right) \left( \frac{1\text{mlHCl}}{0.8432\text{gHCl}} \right) \left( \frac{100}{36.8} \right) = 28.2\text{ml de HCl concentrado}$$

en 91.8 ml de H<sub>2</sub>O

##### Modificación de SBA-15 con titanio(Ti) y zirconio(Zr)

La cantidad utilizada de alcohol absoluto esta dada por la relación: 200 ml EtOH / 1 g SiO<sub>2</sub>.

A continuación se muestran los cálculos para determinar la cantidad a utilizar de precursor de Ti o Zr, en función de la carga de heteroátomos deseada y la cantidad de sílice a modificar. En la siguiente expresión  $X$  es la fracción de TiO<sub>2</sub> que se busca tener en el soporte final;  $1-X$  es la fracción de SiO<sub>2</sub>.  $Y$  es la cantidad de sílice que se desea modificar y  $W$  es la cantidad de Ti(i-Pro)<sub>4</sub> que se debe utilizar.

$$Y\text{gSiO}_2 \left( \frac{X\text{gTiO}_2}{(1-X)\text{gSiO}_2} \right) \left( \frac{1\text{molTiO}_2}{79.87\text{gTiO}_2} \right) \left( \frac{1\text{molTi(i-Pro)}_4}{1\text{molTiO}_2} \right) \left( \frac{284.26\text{gTi(i-Pro)}_4}{1\text{molTi(i-Pro)}_4} \right) \left( \frac{100}{97} \right) = W$$

En la siguiente expresión  $X$  es la fracción de ZrO<sub>2</sub> que se busca tener en el soporte final;  $(1-X)$  es la fracción de SiO<sub>2</sub>.  $Y$  es la cantidad de sílice que se desea modificar y  $W$  es la cantidad de Zr(i-Pro)<sub>4</sub> que se debe utilizar.

$$YgSiO_2 \left( \frac{XgZrO_2}{(1-X)gSiO_2} \right) \left( \frac{1molZrO_2}{123.22gZrO_2} \right) \left( \frac{1molZr(i-Pr)_4}{1molZrO_2} \right) \left( \frac{327.58gZr(i-Pr)_4}{1molZr(i-Pr)_4} \right) \left( \frac{100}{97} \right) = W$$

### Síntesis de los óxidos puros de Ti y Zr

Para sintetizar 5 g de  $TiO_2$  o  $ZrO_2$  se utilizan 300 ml de n-PrOH y una relación de 35 mol  $H_2O$  / 1 mol de óxido metálico deseado. De forma que para obtener 5 g de  $TiO_2$  se utilizaron:

$$5gTiO_2 \left( \frac{1molTiO_2}{79.87gTiO_2} \right) \left( \frac{1molTi(i-Pr)_4}{1molTiO_2} \right) \left( \frac{284.26gTi(i-Pr)_4}{1molTi(i-Pr)_4} \right) \left( \frac{100}{97} \right) = 18.35gTi(i-Pr)_4$$

$$5gTiO_2 \left( \frac{1molTiO_2}{79.87gTiO_2} \right) \left( \frac{35molH_2O}{1molTiO_2} \right) \left( \frac{18gH_2O}{1molH_2O} \right) = 39.44gH_2O$$

Para obtener 5 g de  $ZrO_2$  se utilizaron:

$$5gZrO_2 \left( \frac{1molZrO_2}{123.2gZrO_2} \right) \left( \frac{1molZr(n-Pr)_4}{1molZrO_2} \right) \left( \frac{327.6gZr(n-Pr)_4}{1molZr(n-Pr)_4} \right) \left( \frac{100}{70} \right) = 18.99gZr(n-Pr)_4$$

$$5gZrO_2 \left( \frac{1molZrO_2}{123.2gZrO_2} \right) \left( \frac{35molH_2O}{1molZrO_2} \right) \left( \frac{18gH_2O}{1molH_2O} \right) = 25.57gH_2O$$

### Volumen de impregnación

Dadas las mediciones de volumen de agua y cantidad de soporte o catalizador utilizado, el volumen de impregnación se calcula de la siguiente forma:

$$\frac{\text{Volumen de agua}(ml)}{\text{Masa de material}(g)} = V_{IMP} (ml H_2O / g \text{ material})$$

### Síntesis de los catalizadores

El catalizador debe tener una composición en peso final de 85% de soporte, 12% de  $\text{MoO}_3$  y 3 % de  $\text{NiO}$ , a continuación se muestran los cálculos para determinar las cantidades de promotor de Mo y Ni necesarias por gramo de soporte.

$$\left( \frac{0.12\text{gMoO}_3}{0.85\text{gSoporte}} \right) \left( \frac{1\text{molMoO}_3}{143.9\text{gMoO}_3} \right) \left( \frac{1\text{molHMA}}{7\text{molMoO}_3} \right) \left( \frac{1235.9\text{gHMA}}{1\text{molHMA}} \right) \left( \frac{100}{99} \right) = 0.1749\text{gHMA} / \text{gSoporte}$$

$$\left( \frac{0.03\text{gNiO}}{0.85\text{gSoporte}} \right) \left( \frac{1\text{molNiO}}{74.7\text{gNiO}} \right) \left( \frac{1\text{molNNi}}{7\text{molNiO}} \right) \left( \frac{290.81\text{gNNi}}{1\text{molNNi}} \right) = 0.1374\text{gNNi} / \text{gSoporte}$$

La composición de las soluciones de HMA o NNi que se utilizan para impregnar los diferentes materiales esta dada por las relaciones:

$$\frac{0.1749\text{gHMA} / \text{gSoporte}}{V_{\text{IMP}} (\text{ml } H_2O / \text{g Soporte})} = 0.1749\text{gHMA} / \text{ml}$$

$$\frac{0.1374\text{gNNi} / \text{gSoporte}}{V_{\text{IMP}} (\text{ml } H_2O / \text{g Soporte})} = 0.1374\text{gNNi} / \text{ml}$$

El valor  $V_{\text{IMP}}$  determina el volumen necesario de cada solución para impregnar los soportes o catalizadores.

Preparación de la solución 1000 ppmw S de 4,6-DMDBT en hexadecano.

El contenido de azufre en 1g de 4,6-DMDBT es:

$$1\text{gDMDBT} \left( \frac{97}{100} \right) \left( \frac{1\text{molDMDBT}}{212.32\text{gDMDBT}} \right) \left( \frac{1\text{molS}}{1\text{molDMDBT}} \right) \left( \frac{32.06\text{gS}}{1\text{molS}} \right) = 0.14647\text{gS}$$

Por lo que la cantidad necesaria de hexadecano es:

$$0.14647 \text{ gS} \left( \frac{10^6 - 1000 \text{ gC}_{16}\text{H}_{34}}{1000 \text{ gS}} \right) \left( \frac{1 \text{ mlC}_{16}\text{H}_{34}}{0.773 \text{ gC}_{16}\text{H}_{34}} \right) \left( \frac{100}{99} \right) = 191.2 \text{ mlC}_{16}\text{H}_{34}$$

## B

## Tarjetas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

TiO<sub>2</sub> en la fase cristalina anatasa, número: 21-1272

21-1272

d	3.52	1.99	2.38	3.52	TiO <sub>2</sub>	★					
1/l <sub>1</sub>	100	35	70	100	Titanium Oxide	(Anatase)					
Rad. CuKα 1.54056 Filter Mono. Dia. Cutoff 1/1 Diffractometer Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7 (1969)						d Å	1/l <sub>1</sub>	hkl	d Å	1/l <sub>1</sub>	hkl
Sys. Tetragonal S.G. I4 <sub>1</sub> /amd (141) a <sub>0</sub> 3.7852 b <sub>0</sub> c <sub>0</sub> 9.5139 A C α β γ Z 4 D <sub>x</sub> 3.893						3.52	100	101	1.0438	4	321
Ref. Ibid.						2.431	10	103	1.0182	2	109
ca D nωβ mp εγ Sign 2V Ref. Ibid. Color Colorless						2.378	20	004	1.0076	2	209
Pattern at 25°C						2.332	10	112	0.9967	2	313
						1.892	35	200	.9553	4	316
						1.6999	20	105	.9464	4	400
						1.6865	20	211	.9246	2	307
						1.4930	4	215	.9192	2	325
						1.4808	14	204	.9138	2	411
						1.3641	6	116	.8956	4	219, 111 <sup>2</sup>
						1.3578	6	220	.8890	2	278
						1.2795	2	107	.8819	2	413
						1.2649	10	215	.8793	2	404
						1.2509	4	301	.8654	2	420
						1.1304	2	008	.8308	2	327
						1.1125	2	303	.8268	4	415
						1.1654	6	224	.8102	2	309
						1.1608	4	312	.7974	4	424
						1.0500	2	217	.7928	2	0012
						1.0517	4	305			

TiO<sub>2</sub> en la fase cristalina rutilo, número: 21-1276

21-1276

d	3.25	1.69	1.49	3.25	TiO <sub>2</sub>	★					
1/l <sub>1</sub>	100	60	50	100	Titanium Oxide	(Rutile)					
Rad. CuKα 1.54056 Filter Mono. Dia. Cutoff 1/1 Diffractometer Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7 (1969)						d Å	1/l <sub>1</sub>	hkl	d Å	1/l <sub>1</sub>	hkl
Sys. Tetragonal S.G. P4 <sub>2</sub> /mm (136) a <sub>0</sub> 4.5933 b <sub>0</sub> c <sub>0</sub> 2.9592 A C α β γ Z 2 D <sub>x</sub> 4.250						3.25	100	110	1.0425	6	411
Ref. Ibid.						2.487	50	101	1.0364	6	312
ca D nωβ mp εγ Color Sign 2V Ref. No impurity over 0.001%						2.297	8	200	1.0271	4	420
						2.188	25	211	0.9703	2	421
						2.054	10	210	.9644	2	103
						1.6874	60	211	.9438	2	113
						1.6232	20	220	.9072	4	402
						1.4797	10	002	.9009	4	510
						1.4528	10	310	.8892	4	212
						1.4243	2	221	.8774	8	431
						1.3598	20	301	.8738	8	332
						1.3465	12	112	.8437	6	422
						1.3041	2	311	.8192	8	303
						1.2441	4	202	.8156	12	521
						1.2050	2	212	.8120	2	440
						1.1702	6	321	.7877	2	530
						1.1483	4	400			
						1.1343	2	410			
						1.0956	8	222			
						1.0827	4	330			



ZrO<sub>2</sub> en la fase cristalina monoclinica, número: 13-0307.

13-0307										Wavelength= 1.5418									
ZrO <sub>2</sub>										d(A) Int h k l									
Zirconium Oxide										5.036	6	1	0	0	1.321	6	1	0	4
										3.09	18	0	1	1	1.309	2	2	3	2
										3.03	14	1	1	0	1.298	2	2	1	3
Beddleyite										3.157	100	1	1	1	1.289	2	4	0	0
Rad.: CuKα 1: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: Debye-S. 114										2.834	65	1	1	1	1.281	2	1	4	0
Cut off: 12.0 Int.: Diffract. Moor.:										2.817	20	0	0	2					
										2.598	12	0	2	0					
Ref: Lewis, General Electric Co., ANP Dept., Cincinnati 15, Ohio, USA, Private Communication										2.538	14	2	0	0					
										2.458	4	1	0	2					
										2.328	6	0	2	1					
Sys.: Monoclinic										2.285	2	2	1	0					
S.G.: P2 <sub>1</sub> /c (14)										2.252	4	1	1	2					
a: 5.1477 b: 5.2030 c: 5.3158 A: 0.9894 C: 1.0216										2.213	14	2	1	1					
α: β: 99.38 γ: Z: 4 mp:										2.182	6	1	2	1					
Ref: Ibid.										2.015	8	1	1	2					
										1.989	8	2	1	1					
										1.845	18	0	2	2					
										1.818	12	2	2	0					
Dx: 5.827 Dm: 5.710 B <sub>0</sub> /FOM: F <sub>30</sub> = 13(0.063, 45)										1.801	12	1	2	2					
										1.780	6	2	2	1					
ω: 2.13 ω <sub>h</sub> : 2.19 ω <sub>k</sub> : 2.20 θ <sub>gn</sub> : 2V: 3θ										1.681	14	2	0	2					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.										1.656	14	0	1	3					
										1.640	8	1	3	0					
										1.608	8	2	1	2					
										1.591	4	1	3	1					
Color: Brown, colorless										1.581	4	2	2	2					
Chemical analysis (wt.%): Fe 0.005, C 0.04, Cr, Na 0.01 Hf,										1.541	10	3	0	2					
Mn, Ni, P, Ti, Zn <0.01 and traces of Li, S, V, W. Validated										1.508	6	1	1	3					
by calculated pattern 24-1155. Also called: zirconia,										1.495	10	2	1	3					
zirconia, C.D. Cell: a=5.316, b=5.203, c=5.148, β=99.38,										1.476	6	3	1	1					
a/b=1.0216, c/b=0.9894, S.G.=P2 <sub>1</sub> /c(14), PSC: mP12. Deleted										1.447	4	0	3	2					
by 35-420 and 37-1484. Plus 34 lines to 0.8852. Optical										1.420	6	3	2	1					
data-reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.,										1.358	2	1	3	2					
Structural reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.										1.348	2	1	2	3					

ZrO<sub>2</sub> en la fase cristalina tetragonal, número: 14-0534.

14-0534										Wavelength= 1.5418									
ZrO <sub>2</sub>										d(A) Int h k l									
Zirconium Oxide										2.949	100	1	1	1					
										2.584	20	0	0	2					
										2.542	80	2	0	0					
Rad.: CuKα 1: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:										1.804	100	2	2	0					
Cut off: Int.: Estimation Moor.:										1.551	40	1	1	3					
Ref: Kombarova, Simanov, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 5, 687 (1960)										1.535	60	3	1	1					
										1.474	40	2	2	2					
										1.291	40	0	0	4					
										1.270	50	4	0	0					
Sys.: Tetragonal																			
S.G.:																			
a: 5.09 b: c: 5.18 A: C: 1.0177																			
α: β: γ: Z: mp:																			
Ref: Ibid.																			
Dx: Dm: B <sub>0</sub> /FOM: F <sub>g</sub> = 2i(0.143, 32)																			
CAS #: 1314-23-4, Deleted by 27-997. Mwt: 123.22.																			
Volume[CD]: 134.20.																			

MoO<sub>3</sub> en la fase cristalina ortorrómbica, número: 35-609.

35-609

MoO <sub>3</sub>	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Molybdenum Oxide	6.921	36	020	1.7203	2	240
	3.868	77	110	1.6932	5	221
	3.464	38	040	1.6626	10	112
	3.420	35	120	1.6301	9	042
	3.238	100	021	1.6265	9	122
	3.074	7	130	1.5969	12	171
	2.702	15	101	1.5869	3	180
	2.653	26	111	1.5745	2	132
	2.508	3	140	1.5682	11	081
	2.507	7	041	1.5079	1	142
	2.329	8	131	1.5039	3	260
	2.268	21	062	1.4779	10	251
	2.207	13	150	1.4585	1	161
	2.131	7	141	1.4432	7	062
	1.952	2	160	1.4337	8	152
	1.942	8	200	1.4204	4	270
	1.935	12	001	1.3931	1	261
	1.849	1	151	1.3854	3	030
	1.825	1	220	1.3518	1	262
	1.843	15	072	1.3518	3	202
	1.829	9	230	1.3453	3	212
	1.740	2	022	1.3380	1	191
	1.705	2	170	1.3096	1	271
	1.759	4	161	1.2975	8	252
	1.724	15	211	1.2786	1	172

C JCPDS 1945

654

## C

**Congresos donde se ha participado con trabajos derivados del desarrollo del presente proyecto de investigación.**

Trabajo: *"Síntesis y caracterización de nuevos materiales SBA-15 modificados con Ti y Zr"*. Presentado en el XXVI Encuentro Nacional AMIDIQ, 3 al 6 de mayo de 2005, Acapulco, México.

Trabajo: *"SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts"*. Presentado en el 19<sup>th</sup> North American Meeting of the North American Catalysis Society, 22 al 27 de mayo de 2005, Philadelphia, USA.

Trabajo: *"SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts"*. Presentado en el XIV International Materials Research Congress Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium, 21 al 25 de agosto de 2005, Cancún, México.



**UDLA**  
P U E B L A

**AMIDIQ**

ACADEMIA MEXICANA DE INVESTIGACIÓN  
Y DOCENCIA EN INGENIERÍA QUÍMICA A.C.

**XXVI ENCUENTRO NACIONAL AMIDIQ**  
**3 al 6 de mayo de 2005**  
**Hotel Continental Emporio, Acapulco, Guerrero, México**

---

Cholula, Puebla a 15 de Marzo de 2005

Estimado(s) Colega(s):

Agradecemos sinceramente el interés por participar en el **XXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ**, y por este conducto me complace informarle(s) que su trabajo:

**MAT 08**  
**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES SBA-15**  
**MODIFICADOS CON Ti Y Zr**

O. Gutiérrez-Tinoco\*, K. Romero-Moreno, E. Leocadio-Cerón y T. Klimova-Berestneva

Ha sido **aceptado** para presentación en el área de: **Materiales**

Los detalles de la programación e inscripción al encuentro, así como las reservaciones de alojamiento, puede ser consultada a través de la página web: [www.udlap.mx/~amidq](http://www.udlap.mx/~amidq).

ATENTAMENTE

**Dr. Jorge F. Vélez Ruiz**  
Presidente del Comité Técnico

**Dr. René Reyes Mazzoco**  
Presidente del Comité Organizador  
XXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ

INBOX: 54 de 55

[Mover](#) | [Copiar](#) este mensaje a: -

[Eliminar](#) | [Responder](#) | [Responder a todos](#) | [Reenviar](#) | [Redirigir](#) |  
[Reanudar](#) | [Guardar como](#)



[Regresar a](#)  
[INBOX](#) ◀ ▶


Fecha Tue, 08 Feb 2005 15:21:25 -0500

De [Ingrid Sherrer <isherrer@cape.uwaterloo.ca>](mailto:isherrer@cape.uwaterloo.ca)

Para [klimova@servidor.unam.mx](mailto:klimova@servidor.unam.mx)

Asunto 19 NAM Abstract # 194

Partes  2 [Poster Letter \(Gutierrez\) w05.doc](#) application/msword 688.32 KB 

 [\(fuente\)](#)

Dear Oliver Gutierrez:

The Technical Program Committee would like to thank you for the support of the 19th North American Catalysis Society Meeting. The general response was overwhelming with close to 900 abstract submissions.

We are pleased to announce that your abstract submission (# 194) entitled "SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts" was accepted for a poster presentation. The specifications for the poster size and other information will follow at a later date.

For our planning purposes, please send a confirmation of your intent to participate in the poster program by Thursday, February 17, 2005. Send your response by e-mailing to Roger Grey at [[roger.grey@lyondell.com](mailto:roger.grey@lyondell.com)].

We are looking forward to seeing you in Philadelphia.

Sincerely,

Flora T.T. Ng, PhD, FCIC  
Department of Chemical Engineering  
University of Waterloo  
Waterloo, ON  
Canada N2L 3G1

[Eliminar](#) | [Responder](#) | [Responder a todos](#) | [Reenviar](#) | [Redirigir](#) |  
[Reanudar](#) | [Guardar como](#)

[Regresar a](#)  
[INBOX](#) ◀ ▶

[Mover](#) | [Copiar](#) este mensaje a: -



ACADEMIA MEXICANA DE CIENCIA  
DE MATERIALES, A.C.

MESA DIRECTIVA

DR. PEDRO HUGO HERNANDEZ  
Presidente

DR. ROMEO DE COSS  
Vicepresidente

DR. ENRIQUE SANORES CUEVAS  
Secretario

DR. DEMETRIO MENDOZA ANAYA  
Tesorero

DR. LUIS FUENTES COBAS  
Vocal Región Norte

DR. TEZOZOMOC PEREZ  
Vocal Región Sur

DR. XAVIER MATHIEW  
Vocal Región Centro

DR. ALFONSO LASTRAS MARTINEZ  
Vocal Región Oriente

DRA. OLIVIA GRAEVE  
Vocal Estados Unidos

## ACADEMIA MEXICANA DE CIENCIA DE MATERIALES, A. C.

Mr. Oliver Yair Gutiérrez Tinoco  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Apdo. Postal 70-186, C.P. 04510, México, D.F., México

Dear Mr. Gutiérrez:

I am pleased to inform you that your paper entitled "**SBA-15 Supports Modified by Ti and Zr Grafting for NiMo Hydrodesulfurization Catalysts**" has been accepted for presentation at the Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium during the XIV International Materials Research Congress (August 21-25, Cancun, Mexico). Your poster presentation has been scheduled for Tuesday, August 23 from 18:30 to 20:00 hrs.

As presenting author you must register for the conference at:

<http://www.viep.buap.mx/imrc2005.htm>

and pay the appropriate registration fee.

The conference organizers also encourage you to make your hotel reservations at the Gran Melia Hotel. You can make your reservations at the same web site given above.

Thank you for your participation in the XIV International Materials Research Congress. If you have any questions, feel free to contact me at [oagraeve@unr.edu](mailto:oagraeve@unr.edu) or (775) 784-7098.

Sincerely,

Dr. Olivia A. Graeve  
Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium Chair  
XIV International Materials Research Congress