



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"NUEVOS CATALIZADORES NiMo SOPORTADOS EN  
Ti-SBA-15. SINTESIS, CARACTERIZACION Y EVALUACION  
EN HDS DE 4,6-DMDBT"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :**

**EDER LEOCADIO CERON**



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2005

m347243



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

---

---

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Celestino Montiel Maldonado.
Vocal	Prof. Pedro Roquero Tejeda
Secretario	Prof. Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva
1er suplente	Prof. María Rafaela Gutierrez Lara
2do suplente	Prof. José Fernando Barragán Aroche

Lugar donde se desarrolló la tesis:

Laboratorio 222, Conjunto "E", Facultad de Química

Departamento de Ingeniería Química

UNAM

Asesor de Tesis

Supervisor técnico



---

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

---

I.Q. Oliver Y. Gutiérrez Tinoco

Sustentante



---

Eder Leocadio Cerón

## Agradecimientos

---

A la Dra. Tatiana Klimova, debido a su apoyo, paciencia y a sus conocimientos transmitidos se pudo concretar este trabajo de tesis, gracias sinceramente.

Al I.Q. Oliver Y., Gutiérrez por toda su aportación en el laboratorio y sus opiniones para finalizar este trabajo.

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

Al M. En C. Manuel Aguilar Franco por la elaboración de los análisis de DRX de ángulos bajos.

Al Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita y al M. En C. Ángel Martínez Hernández por su colaboración y asesoría en la realización de los análisis de TPR y DRS-Vis.

Al proyecto DGAPA IN-103102 por el apoyo económico brindado para la elaboración de esta tesis.

A quienes amo o sea a mis padres (Silviano y Lydia) que siempre me han dado su amor, apoyo y comprensión, por todos sus cuidados, y quienes nunca han dejado de creer en mi; a ti gordito que eres mi ídolo y me has enseñado que hay que luchar por ser mejor día con día y pensar a lo grande, y a ti chabelita que con tu cariño me has transmitido el tratar de ser una persona agradecida y ayudar a los demás.

A mis hermanos (Hugo y Esmeralda) que los quiero mucho y a pesar de todas nuestras peleas y momentos felices, siempre he querido lo mejor para ustedes y los he extrañado durante este tiempo, gracias por todo mely y robotín. Y saben algo... siempre voy a ver por mis sobrinos (Roberto y Marlon) y chorreadita.

A ti tío (Paquito) que más que un tío has sido un buen amigo, y habías soñado con esto y finalmente se ha vuelto realidad, y sin duda alguna has colaborado en mi formación, gracias y te quiero.

A mis abuelos, tíos y primos que me han dado mucho amor y con quienes muchas veces he convivido y me han escuchado, gracias por todo, los quiero.

A mis amigos que en las buenas y en las malas han estado conmigo, que me han aconsejado y que ustedes saben que siempre estaré para lo que quieran, son muy chidos.

A mí querida niña (Lore) que quiero muchísimo y que a su lado he pasado bellos momentos, eres una gran persona y muy tenaz, y rqMGMyTQM peke.

A todas aquellas personas que he conocido y han conocido aunque sea un poco de mi.

Capítulo	Página
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	4
3. Objetivos.....	21
4. Desarrollo experimental.....	24
4.1 Preparación de los soportes.....	24
4.2 Pruebas de estabilidad térmica de los soportes.....	27
4.3 Preparación de los catalizadores.....	29
4.4 Métodos de caracterización.....	30
4.4.1 Fisisorción de nitrógeno.....	30
4.4.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX).....	40
4.4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).....	41
4.4.4 Reducción a temperatura programada (TPR).....	43
4.5 Evaluación de actividad catalítica.....	45
4.5.1 Metodología experimental.....	45
4.5.2 Sulfuración del catalizador.....	45
4.5.3 Reacción de HDS.....	46
5. Resultados y Discusión.....	48
5.1 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	48
5.1.1 Soportes.....	48
5.1.2 Pruebas de estabilidad térmica.....	50
5.1.3 Catalizadores.....	54
5.2 Difracción de rayos X (DRX).....	60

---

5.2.1 Soportes.....	60
5.2.2 Pruebas de estabilidad térmica.....	62
5.2.3 Catalizadores.....	66
5.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).....	69
5.3.1 Soportes.....	69
5.3.2 Pruebas de estabilidad térmica.....	71
5.4 Reducción a temperatura programada (TPR).....	75
5.4.1 Catalizadores de NiMo.....	75
5.5 Actividad catalítica.....	78
6. Conclusiones.....	84
7. Bibliografía.....	86
8. Anexos.....	90

# **1. INTRODUCCIÓN**

En la actualidad uno de los problemas más graves que enfrenta la sociedad y que debe superar es la contaminación atmosférica que se produce globalmente, y especialmente en las grandes ciudades y zonas industriales. Una de las soluciones a este problema es generar normas que regulen las emisiones de elementos nocivos. Debido a esto es muy importante la calidad de los combustibles provenientes del petróleo. Como estos combustibles contienen compuestos de azufre, al ser quemados éstos desprenden grandes cantidades de óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), que al ser emitidos a la atmósfera provocan severos problemas.

Los  $\text{SO}_x$  representan un peligro para el medio ambiente y la salud humana. Pueden producir irritación en los ojos, nariz, boca y pulmones debido a que forma ácido sulfúrico al entrar en contacto con la humedad de los tejidos. La exposición prolongada provoca un mal funcionamiento de los pulmones, fatiga crónica y alteraciones en los sentidos del gusto y el olfato; la exposición en repetidas ocasiones puede provocar problemas cardiovasculares y erosión en los dientes [1]. En el ambiente, el  $\text{SO}_3$  y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) son causantes de la lluvia ácida, la cuál representa un problema muy severo para los ecosistemas. La lluvia ácida contamina los lagos impidiendo la supervivencia de muchas especies, daña los troncos de los árboles al disolver la capa de cera que los recubre y favorece la movilización de metales tóxicos como cobre y aluminio que son dañinos para las plantas y animales.

Debido a esto la industria del petróleo se enfrenta a exigencias mucho más severas impuestas por el interés de proteger al ambiente disminuyendo el contenido de azufre, metales y compuestos aromáticos en los combustibles.

Por otro lado, es claro que existe un deterioro en la calidad del petróleo crudo que alimenta a dicha industria, ya que las concentraciones de compuestos de azufre, nitrógeno,

oxígeno, metales y aromáticos son cada vez más altas. Debido a que la mayoría de las reservas del crudo son de petróleo pesado, con un mayor contenido de contaminantes, los procesos de hidrotratamiento (HDT) tienen una importancia aún mayor en los procesos de refinación. Esta problemática ha impulsado el estudio y desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento con una alta actividad hacia la hidrodesulfuración de las moléculas que contienen azufre, tales como el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquil-sustituidos: 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [ 2, 3].

El azufre en las moléculas de DBT's alquil-sustituidas no puede ser removido completamente usando las formulaciones comunes como Ni(Co)Mo soportados en  $-Al_2O_3$  [3, 4]. La extremadamente baja reactividad de las moléculas 4-MDBT y 4,6-DMDBT es atribuida al impedimento estérico que existe entre los grupos metilo de la molécula de DBT y los sitios activos del catalizador. Se observó que la hidrogenación de la molécula metil-sustituida antes de la remoción del azufre lleva a evitar el problema estérico y facilita la reacción de HDS [4, 5].

El diseño y síntesis de catalizadores que contienen óxidos de los metales de transición soportados demandan un adecuado control del estado de oxidación, características de fase, estabilidad durante el tratamiento o utilización y la dispersión de los mismos. Los catalizadores más importantes empleados en los procesos de HDS a escala industrial son los que contienen molibdeno y níquel (como metal base de la fase activa y promotor, respectivamente) soportados en alúmina.

Se sabe que la modificación del soporte catalítico puede alterar las propiedades de la fase activa y en consecuencia la actividad catalítica, lo que ha acaparado la atención de los investigadores en la síntesis de nuevos y mejores catalizadores para HDS [6]. En los intentos por mejorar los procesos para eliminar el azufre del crudo y de los combustibles, los soportes de

TiO<sub>2</sub> han atraído el interés debido a la alta actividad intrínseca en catalizadores de molibdeno para HDS. Esto se debe a que la titania en su fase cristalográfica anatasa promueve la reducción y sulfuración de las especies de Mo<sup>6+</sup> lo que favorece la formación de MoS<sub>2</sub> catalíticamente activo. Sin embargo, los soportes de TiO<sub>2</sub> presentan como desventaja importante un área específica baja, además que resultan particularmente difícil someterlos a extrusión, y la anatasa, que es la fase cristalina que promueve la actividad catalítica de las fases de Mo, posee una baja estabilidad térmica. Así, el TiO<sub>2</sub> por sí solo, presenta propiedades indeseables para aplicaciones industriales [7].

El presente trabajo, nos muestra una nueva alternativa para resolver el problema; utilizando un soporte de sílice mesoporosa del tipo SBA-15 modificado con titania (TiO<sub>2</sub>) para el catalizador de níquel-molibdeno (NiMo).

## **2. ANTECEDENTES**

## Hidrodeshulfuración

La legislación reciente y futura en países europeos referentes a la contaminación atmosférica por el gas producto de la combustión del diesel incita a los refinadores para reducir considerablemente el contenido del azufre de los combustibles, a partir de 0.2 % en peso en 1994 a 0.05 % en peso en 1996 y seguir bajando probablemente en el futuro cercano [8]. En la tabla 2.1 se muestran el país más y menos estricto en cuanto al contenido de azufre en el diesel pertenecientes a la comunidad europea, y aún Grecia que es el país que permite mayor contenido de azufre en el diesel este número está por debajo del permitido en nuestro país. Para los compuestos de azufre, las altas conversiones requeridas se pueden alcanzar con los actuales procesos del hidrodeshulfuración solamente usando métodos costosos y drásticos tales como aumento de la temperatura y de la presión en el reactor o disminución de la velocidad cada hora líquida del espacio. El desarrollo de catalizadores nuevos es por lo tanto un desafío para los investigadores y productores de los catalizadores, pero tal éxito se podría alcanzar más fácilmente con base en un conocimiento más profundo del proceso profundo de la hidrodeshulfuración [9, 10].

Tabla 2.1. Contenido máximo permisible de azufre ( ppm) en el diesel para el año 2003.

Diesel	Contenido de S (ppm)
Suecia	2
Grecia	290
E.U.A.	300
México	500

Muchas investigaciones se han realizado en los últimos 20 años para descubrir qué compuestos son refractarios al proceso de HDS. Se sabe que dichas moléculas son los alquildibenzotiofenos, y especialmente compuestos sustituidos en las posiciones 4 y/o 6.

A partir de 1940 con la guerra vino la explotación masiva de los recursos petroleros. Fundamentalmente el crecimiento de esta industria en esos años estuvo ligado al desarrollo de un catalizador, el catalizador de desintegración. El proceso de desintegración produce la ruptura de moléculas pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras para su uso en gasolinas principalmente. Este catalizador ha sido mejorado a través del tiempo en varias ocasiones, siendo actualmente el más utilizado en la refinación del petróleo. En la actualidad se considera que de los procesos de transformación química del petróleo el 90% son catalíticos. Hasta la fecha el desarrollo y mejoramiento tecnológico de los procesos del tratamiento del petróleo ha ido más rápido que la comprensión de los numerosos fenómenos que están involucrados en ellos. Esto hace que en algunos aspectos se considere que la *catálisis* sea una disciplina tecnológica y empírica, más que de investigación científica. Sin embargo, a partir de mediados de los años setenta el estudio de los fenómenos catalíticos ha crecido muy fuertemente de manera que se puede considerar en la actualidad una rama de la ciencia.

Entre los procesos catalíticos más importantes por su volumen de aplicación en estos momentos se pueden citar:

- ♦ La desintegración catalítica que aumenta el rendimiento del petróleo en productos ligeros.
- ♦ La reformación de gasolinas para uso en automóviles y camiones.
- ♦ Los convertidores catalíticos en los escapes de automóvil para disminuir la contaminación atmosférica.
- ♦ Los procesos de hidrotratamiento (**hidrodesulfuración**, hidrogenitrogenación, hidrodemetalización) para disminuir impurezas del petróleo.

*Catálisis heterogénea:* El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta, muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

En los Estados Unidos de Norteamérica, la Environmental Protection Agency (EPA) propone reducir aún más el contenido de azufre en el diesel, ya que de acuerdo con esta agencia, se requieren contenidos de azufre extremadamente bajos para el buen funcionamiento de los tubos de escape de NOx, particularmente para los que funcionan con sistemas de filtrado [11].

El término hidrodesulfuración se refiere a la eliminación de azufre de una molécula que lo contenga, haciéndola reaccionar con hidrógeno produciendo H<sub>2</sub>S. Este proceso se lleva a cabo en las refinerías de todo el mundo, pero, hasta ahora no ha sido posible remover el azufre de algunos compuestos de una forma eficiente y que a su vez sea favorable en cuanto a calidad de gasolina y viabilidad económica. Cada molécula que contiene azufre tiene una reactividad diferente frente al proceso de HDS. Esto se debe a diferencias en las propiedades químicas y estructurales de los diferentes compuestos. En la figura 2.1 se observan algunos ejemplos de especies azufradas contenidas en el crudo y se comparan sus reactividades en la reacción de HDS.

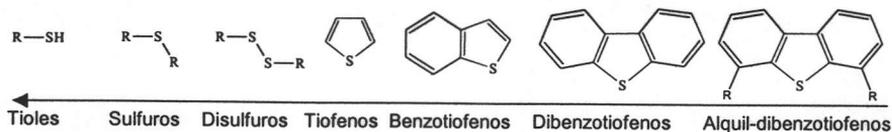


Figura 2.1 Reactividad hacia la desulfuración [3].

Como se puede observar en la fig 2.1, la reactividad relativa de la molécula que contiene azufre varía significativamente dependiendo de la estructura molecular y la ubicación del átomo de azufre. Los tiofenos poliaromáticos son considerados los más refractarios debido a su estructura química y en particular a la participación de electrones libres  $p$  del átomo de azufre en conjugación con los electrones  $\pi$  de los anillos aromáticos.

La dificultad para obtener una desulfuración completa radica en eliminación de azufre de los compuestos menos reactivos, los cuales son el dibenzotiofeno (DBT), el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y especialmente el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [3].

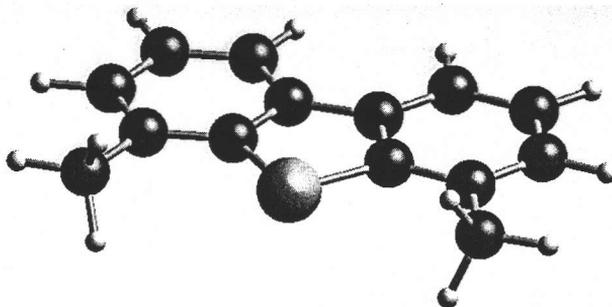


Figura 2.2. El efecto estérico de los grupos metilo en el 4,6-DMDBT que dificulta el acceso de átomo de S de esta molécula a los sitios activos del catalizador.

### Mecanismos de HDS

Existen diversos mecanismos para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT (la hidrogenación selectiva, la reacción de HDS después de la migración de los grupos metilo y la desulfuración directa) pero para los catalizadores soportados en materiales que no tienen una fuerte acidez de Brönsted, como el Si-SBA-15 y  $\text{TiO}_2/\text{Si-SBA-15}$ , se lleva a cabo por dos rutas (figura 2.3): la hidrogenación (HYD) y la desulfuración directa (DSD). En todos los casos la ruta predominante es la HYD. Se busca favorecer la ruta de la hidrogenación ya que ésta puede llegar a ser 100 veces más rápida que la desulfuración directa [12].

La ruta de HYD es más favorable para la hidrodesulfuración de la molécula de 4,6-DMDBT, debido a que en este caso la molécula de 4,6-DMDBT se adsorbe de forma plana donde el impedimento estérico de los grupos metilo no afecta la interacción de la molécula de 4,6-DMDBT con el catalizador. Para que la reacción de HDS se pueda llevar a cabo por la ruta de HYD se necesita tener más sitios activos para HYD sobre la superficie de  $\text{MoS}_2$ , lo que se puede lograr utilizando soportes que proporcionan al  $\text{MoS}_2$  la morfología adecuada (apilamiento y longitud de los cristales). Entre los soportes que llevan a la formación de fase sulfurada  $\text{MoS}_2$  con las características adecuadas para la ruta de HYD se encuentran sílice y titania.

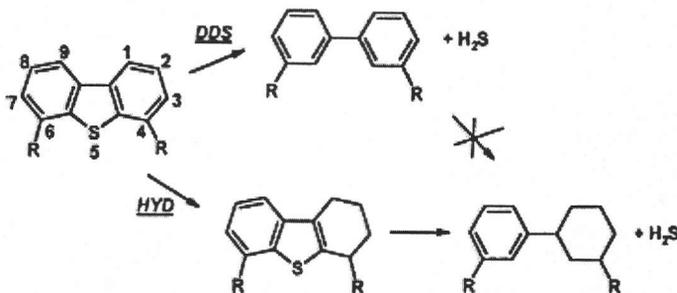


Figura 2.3. Hidrodesulfuración de DBT ( $R=H$ ) o 4,6-DMDBT ( $R=\text{CH}_3$ ), sobre el catalizador sulfatado  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , DDS vía desulfuración directa; HYD, vía hidrogenación [13].

## Catalizadores de HDS

La catálisis heterogénea es la utilizada para la reacción de hidrodesulfuración, lo cual quiere decir, que el catalizador se encuentra en diferente fase que los reactivos y productos, siendo en la gran mayoría de los casos sólido, y los reactivos y productos son gases o líquidos [14].

Los catalizadores de HDS están constituidos por tres componentes:

➤ Soporte.

El soporte catalítico se considera como un factor de gran importancia para la distribución del componente activo ya que la naturaleza del soporte tiene una gran influencia en la estructura y propiedades superficiales del catalizador [3]. El soporte debe contar con un área específica grande, debe ser estable en las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción, tener ciertas propiedades mecánicas y una distribución uniforme de los poros. El soporte juega un papel determinante en la naturaleza y número de sitios activos del catalizador y, por lo tanto, en su actividad.

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

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

➤ Promotor.

El promotor tiene como objetivo mejorar la actividad y selectividad del catalizador o estabilizar al agente catalítico para prolongar su vida útil. Generalmente el promotor está presente en cantidades muy pequeñas y tiene por si mismo muy poca actividad catalítica.

Los promotores pueden clasificarse en dos tipos: texturales y estructurales.

- ❖ Promotores texturales: tienen un efecto físico, el cual radica en la inhibición de segregación (formación de microcristales) del catalizador al estar presente como partículas muy finas. Al separar los cristales, se evita la pérdida de superficie activa. El promotor debe tener un tamaño de partícula considerablemente menor al catalizador y debe estar bien disperso. Los promotores texturales no tienen un efecto sobre la energía de activación, ni producen cambios en las isothermas de adsorción.
  
- ❖ Promotores estructurales: son sustancias que cambian la composición química de la fase activa del catalizador. Este tipo de promotores puede catalizar la formación de un intermediario o producir cambios en la estructura electrónica del catalizador. También puede favorecer el proceso al inhibir reacciones no deseadas.

➤ Catalizador (fase activa).

El catalizador es la sustancia que afecta la rapidez o la dirección de una reacción química sin que se consuma. Para el caso de HDS es el sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) que cataliza la reacción. Se considera que los sitios activos catalíticamente son cationes de  $\text{Mo}^{4+}$  en la superficie de cristales de  $\text{MoS}_2$  que tienen por lo menos una vacancia de azufre, lo que permite que las moléculas de reactivo se unan al catalizador para después eliminar el azufre en forma de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Tradicionalmente los catalizadores de HDS están constituidos por el soporte (alúmina, sílice, etc.), el promotor (Ni ó Co) y un componente activo ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ). El componente activo tiene como función efectuar la eliminación del átomo no deseado (S, N, O ó metales).

## Sitios Activos

Existen diferentes teorías que mencionan la forma en que actúan los catalizadores y sus sitios activos. Los modelos o teorías más mencionadas son la de Topsøe, Okamoto, y Wambeke.

### Teoría de Topsøe

Los catalizadores bimetalícos como Ni(Co)Mo soportados en alúmina se han usado durante mucho tiempo, la naturaleza y estructura de las especies activas aún no están bien definidas. Sin embargo, las figuras 2.4 y 2.5 presentan en una forma esquemática las estructuras de  $\text{MoS}_2$  [15] y de la fase mixta NiMoS [16], respectivamente.

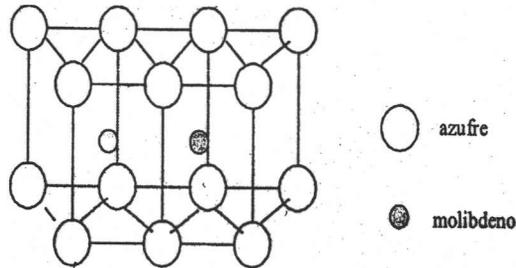


Figura 2.4. Estructura plana del  $\text{MoS}_2$  [15].

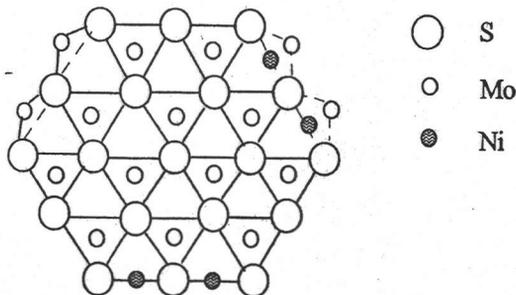


Figura 2.5. Estructura del  $\text{MoS}_2$  promovido con Ni en el estado sulfurado [16].

De acuerdo con el modelo de Topsøe, la mayoría de las especies activas están en pequeños cristales de  $\text{MoS}_2$  enlazados a la superficie, y el promotor decora los bordes de estos cristales, tal y como se ilustra en las figuras 2.4 y 2.5. En este caso la mayoría de los sitios activos están adicionados con Co ó Ni en forma de nuevas especies, en las cuales el Co ó el Ni están enlazados a los bordes de cristales de  $\text{MoS}_2$  a través de puentes de azufre. La fase obtenida se denomina Ni-Mo-S. Topsøe menciona que existen 2 o 3 tipos de sitios activos [16], que han sido denominados como sitios "Borde" y sitios "Esquina" y son relativos a la posición del átomo promotor en la periferia del cristal de  $\text{MoS}_2$  (figura 2.6).

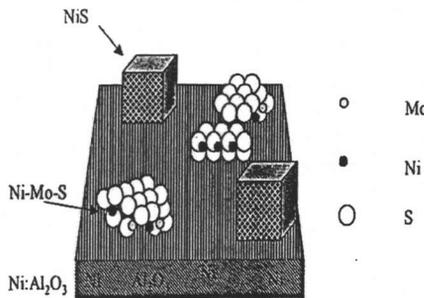


Figura 2.6. Naturaleza de las fases sulfuradas de molibdeno y de níquel [15].

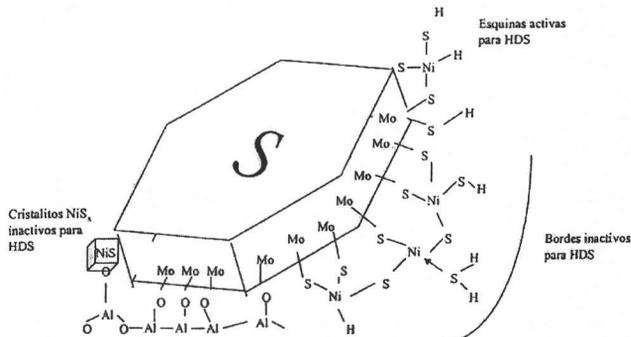


Figura 2.7. Modelo del cristal Ni-Mo-S [15].

De acuerdo con lo reportado en la figura 2.7, la postulación de Topsøe [15,16], dice que los sitios "Borde" son responsables de la actividad de hidrogenación (HYD), y los sitios "Esquina" son los responsables de la extracción directa de azufre (DSD). Por lo tanto, habrá más sitios "esquina" cuando el  $\text{MoS}_2$  se encuentra en forma de pequeños cristales, que cuando se aglomera en multicapas donde abundarán los sitios "Borde".

### Teoría de Okamoto

Okamoto describe la diferencia entre los sitios "Borde" y los sitios "Esquina" [17], donde se define que hay sitios con 3 y 2 vacancias, localizados en los bordes y esquinas del  $\text{MoS}_2$ , nombrándolos en este caso, como sitio- $\alpha$  y sitio- $\beta$  (figura 2.8). Asumiendo una estructura hexagonal para el  $\text{MoS}_2$ , los bordes están formados de los planos  $(10\bar{1}0)$  y  $(\bar{1}010)$ . En el caso del plano  $(\bar{1}010)$  se producen sitios  $\alpha$ , mientras que en el plano  $(10\bar{1}0)$  se producen sitios  $\beta$  (figura 2.9).

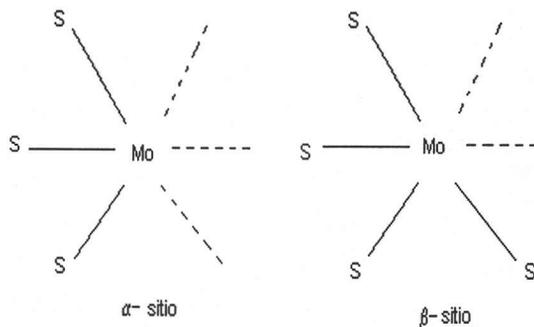


Figura 2.8. Sitios  $\alpha$  y  $\beta$  propuestos en catalizadores de molibdeno sulfurados [17].

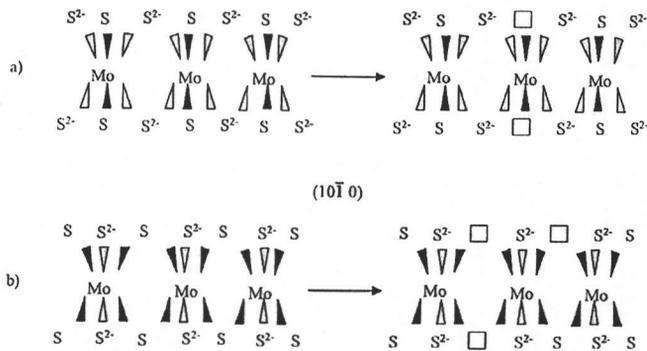


Figura 2.9. Dibujo esquemático de los planos  $(10\bar{1}0)$  y  $(1010)$  en el  $\text{MoS}_2$  [17].

Después de numerosas investigaciones Okamoto [17] sugiere que con la aglomeración y crecimiento del  $\text{MoS}_2$ , en el borde el plano  $(10\bar{1}0)$  se hace más importante que el plano  $(10\bar{1}0)$  y, por lo tanto, en el catalizador aumenta la proporción de los sitios  $\alpha$  y en consecuencia crece su habilidad hidrogenante.

### Teoría de Wambeke

Esta teoría es muy semejante a la de Okamoto. Wambeke complementa el trabajo realizado por Okamoto, sugiriendo que los sitios con triples vacancias (sitios- $\alpha$ ) son los responsables de la hidrogenación, mientras que los sitios con doble vacancia (sitios- $\beta$ ) hacen la desulfuración [18].

Estos datos bibliográficos indican las diferencias que existen entre los sitios activos para la DSD e HYD, por lo que cada tipo de sitio debe tener las funciones indicadas a continuación [13]:

Para la hidrogenación:

- Debe haber al menos una vacancia que adsorba el sustrato a través de al menos uno de sus anillos aromáticos;
- Una vacancia que adsorba un átomo de hidrógeno con un carácter de hidruro;
- Un átomo de S en la vecindad que adsorba un átomo de hidrógeno como un protón.

Para la extracción directa de azufre.

- Una vacancia que adsorba el dihidro-, tetrahidro-, o hexahidrointermediario;
- Una vacancia para activar (centro tipo Lewis) y retener el átomo de azufre;
- Un átomo de  $S^{2-}$  actuando como sitio básico.

**Materiales Ordenados**

Generalmente los catalizadores comerciales se preparan por impregnación acuosa del soporte de  $\gamma$ -alúmina con soluciones de las sales de molibdeno y de níquel. Los catalizadores antes de ser usados se someten a un pretratamiento que consiste en la calcinación y sulfuración, que se lleva a cabo para obtener la fase sulfurada del catalizador, que es la fase activa para HDS, a partir de su fase oxidada.

Recientemente se han desarrollado nuevas familias de materiales mesoporosos ordenados compuestos por sílice ( $SiO_2$ ). Para sintetizar estos materiales se utilizan tensoactivos, que en medio acuoso forman micelas, las cuales, al agregarse entre sí forman estructuras tubulares y a su vez se conforman en arreglos hexagonales o cúbicos. Al agregar un precursor de sílice se puede lograr que las especies de sílice se coordinen alrededor de las micelas del surfactante formando estructuras ordenadas de sílice. El resultado final depende de

la naturaleza del tensoactivo y las condiciones de reacción. Al calcinar el material híbrido orgánico-inorgánico se logra tener estructuras mesoporosas de sílice pura (como lo muestra la figura 2.10) con ciertas características que las hacen atractivas en un gran número de aplicaciones [19].

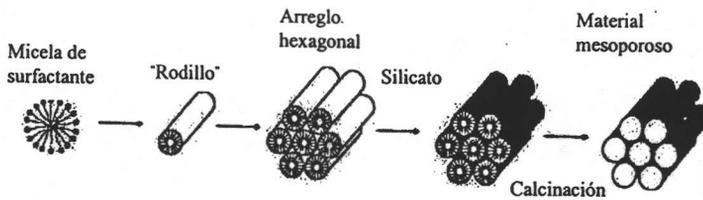


Figura 2.10. Esquema general de síntesis de un material mesoporoso con arreglo hexagonal [20].

Dentro de estos materiales mesoporosos ordenados encontramos a los MCM's, los cuáles pueden presentar arreglo hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) y lamelar (MCM-51), tienen un tamaño de poro de 10 Å a 100 Å y la síntesis se realiza con tensoactivos iónicos. Las características de MCM's como diámetro de poro y espesor de pared pueden variarse dependiendo de las condiciones de síntesis. Al regular el tamaño de poro se puede controlar de forma selectiva la difusión de las moléculas dentro del MCM, y esta propiedad, junto con las áreas elevadas que presenta, hace que estos materiales sean de interés en el área de catálisis. Un problema que presentan los MCM's es que a medida que se obtienen poros más grandes, las paredes se vuelven más delgadas, trayendo como consecuencia una menor estabilidad ya que la estructura se colapsará con relativa facilidad.

Los primeros materiales mesoporosos que fueron sintetizados mostrando regularidad en el arreglo de poros y una distribución del tamaño de poro homogéneo fue el MCM-41. Los sólidos del tipo MCM-41 están compuestos por arreglos hexagonales bien definidos de

mesoporos separados por paredes amorfas, sus poros cilíndricos tienen un diámetro entre 20 Å y 100 Å con lo que la propagación de las moléculas es buena a través de dicho material. Asimismo el área específica de este material va de los 700 m<sup>2</sup>/g a 1400 m<sup>2</sup>/g lo que les da buena capacidad de adsorción [21,19].

A raíz del descubrimiento de los materiales MCM-41, se puso especial atención a las investigaciones concernientes a estos, como, entre muchas otras, las dedicadas al control de su textura y estructura. Las investigaciones recientes han dado información de cómo es que al variar los parámetros de síntesis de los materiales mesoporos ordenados, se pueden obtener diferentes tamaños de poros, área específica, estructura y composición deseados [22]. Algunos de estos parámetros son:

- Al aumentar la cadena hidrofóbica del tensoactivo, generalmente se observa un incremento en el diámetro de poro.
- Al adicionar moléculas orgánicas expansoras como el 1,2,3-trimetilbenceno, que son solubles en la región hidrofóbica de las moléculas se incrementa el diámetro de poro.
- Variar otros parámetros tales como el incremento de la temperatura y/o el tiempo de síntesis [23].

Se han preparado catalizadores de níquel-molibdeno soportados sobre MCM-41 los cuales condujeron a altos rendimientos en la reacción de hidrodesulfuración de dimetilbenzotiofeno. Ya que estos soportes de sílice pura favorecieron la ruta de hidrogenación, en lugar de la desulfuración directa [24]. No obstante, las paredes de los poros de los materiales tipo MCM-41 son amorfas y delgadas (10-20 Å) lo que los hacen poseer una baja estabilidad hidrotérmica, así como problemas en sus propiedades mecánicas, lo que les resta aplicación a nivel industrial [21, 25].

Aunque los materiales mesoporosos ordenados (MCM, SBA, ect.) presentan buenas propiedades texturales, se ha demostrado que al utilizar soportes de  $\text{SiO}_2$  para catalizadores de molibdeno no se favorece la dispersión de las especies metálicas, por lo que se obtienen catalizadores con baja actividad. Se sabe que la dispersión de fases activas en estos catalizadores depende de la concentración de hidrófilos presentes en la superficie. Sin embargo, especies con altas concentraciones de estos grupos como la titania o alúmina presentan bajas áreas específicas y tamaño de poro pequeño.

Con base en el análisis bibliográfico realizado, en el presente trabajo de tesis se ha propuesto la síntesis de un nuevo catalizador que utiliza SBA modificado con  $\text{TiO}_2$  para mejorar la dispersión de las especies metálicas; molibdeno, que será la fase activa y níquel como promotor.

### SBA-15

En 1998 investigadores de la universidad de Santa Barbara, California, reportaron la síntesis de un nuevo material mesoporoso de arreglo hexagonal hecho a base de un fuente de sílice y un tensoactivo no iónico de tribloque. Este material denominado SBA-15 posee un tamaño de poro uniforme de hasta 300 Å, fue sintetizado en medio ácido lo que produjo un arreglo bidimensional hexagonal y un intervalo de espesor de pared de 31 a 64 Å. El SBA-15, pudo ser fácilmente preparado con un extenso rango de tamaño de poro y espesor de pared a temperaturas bajas (35 a 80°C) utilizando diferentes tipos de tensoactivos no iónicos de tribloque, los mismos que fueron removidos por calcinación [26].

El SBA-15 es sintetizado en medio ácido para producir una estructura altamente ordenada hexagonal bidimensional. Al calcinar a 550 °C esta estructura porosa regularmente

tiene una distancia de 74.5 a 320 Å entre planos (100), tamaño de poro de 46 a 300 Å, volumen de poro en fracciones arriba de 0.85, espesor de pared de 31 a 64 Å [26].

Para variar el tamaño de poro y espesor de pared, se puede variar la temperatura y tiempo de la síntesis utilizando diferentes tipos de tensoactivos del tipo poli(óxido de alqueno) entre otros, mismo que puede ser removido por el aumento de temperatura.

Por ejemplo, SBA-15 preparado con  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  en reacción a 85°C durante 20 horas, posteriormente calentado a 100°C por 48 horas y finalmente calcinado a 550 °C, tiene un tamaño de poro de 89Å, volumen de poro de 1.17  $\text{cm}^3/\text{g}$  y un área superficial BET de 850  $\text{m}^2/\text{g}$  [21].

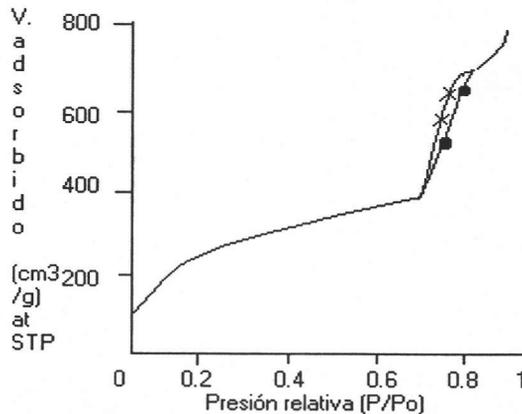


Figura 2.11. Isotherma de fisisorción de nitrógeno (.) adsorción, (x) desorción.

Existen otros tipos de materiales SBA con diferentes arreglos de poros:

**SBA-11.** Es una sílice mesoporosa cúbica, cuya síntesis ha sido hecho con el tensoactivo  $C_{16}EO_{10}$  y tiene un área superficial BET de  $1070 \text{ m}^2/\text{g}$  y tamaño de poro de  $25 \text{ \AA}$ .

**SBA-12.** Es una sílice porosa tridimensional hexagonal cuya síntesis fue hecha utilizando como tensoactivo  $C_{18}EO_{10}$  y tiene un área superficial BET de  $610 \text{ m}^2/\text{g}$  y tamaño de poro de  $24 \text{ \AA}$ .

**SBA-16.** Es una sílice mesoporosa cúbica, cuya síntesis fue hecha utilizando como tensoactivo poli(óxidos de alquileno) como el  $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$  y tiene un área superficial BET de  $740 \text{ m}^2/\text{g}$  y tamaño de poro de  $54 \text{ \AA}$  [27].

# **3. OBJETIVOS**

El objetivo general de esta tesis es:

Examinar el efecto de la presencia del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) incorporado al material SBA-15, sobre la dispersión y características de las fases metálicas (Ni y Mo), así como evaluar el desempeño del catalizador de NiMo soportado en el SBA-15 modificado con Ti en la reacción de HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Para cumplir el objetivo general, se proponen los siguientes objetivos particulares:

- Preparar y caracterizar materiales del tipo Si-SBA-15 modificados con titanio bajo tres métodos de incorporación los cuales son el injertado químico, impregnación incipiente e impregnación modificada con la adición de agua.
- Estudiar el efecto del método de incorporación de titanio sobre las características de los materiales preparados.
- Estudiar el efecto que tiene la incorporación de titanio en la superficie del SBA-15 sobre su estabilidad térmica realizando la comparación con titanio puro.
- Estudiar el efecto del método de incorporación de titanio y el contenido de titanio en el soporte sobre la actividad y selectividad del catalizador.

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

- 1) Preparación del precursor de SBA-15 de sílice pura.
- 2) Incorporación de titanio vía tres métodos post-sintéticos: injertado químico, impregnación incipiente e impregnación modificada con la adición de agua, para una sola carga de titanio.

3) Caracterización de los soportes mediante:

- Fisisorción de nitrógeno
- Difracción de rayos X de polvos (DRX)
- Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX de ángulos bajos)
- Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

4) Preparación de óxido de titanio puro, Si-SBA-15 y Si-SBA-15 modificado con titanio, vía dos métodos de incorporación post-sintéticos: injertado químico e impregnación incipiente y la calcinación de éstos a diferentes temperaturas para realizar pruebas de estabilidad térmica.

5) Caracterización de las pruebas de estabilidad térmica mediante:

- Fisisorción de nitrógeno.
- Difracción de rayos X de polvos (DRX).
- Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).

6) Preparación de los catalizadores NiMo por el método de impregnación incipiente.

7) Caracterización de los catalizadores mediante:

- Fisisorción de nitrógeno
- Difracción de rayos X de polvos (DRX).
- Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX de ángulos bajos).
- Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).
- Reducción a temperatura programada (TPR).

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

El cumplimiento de estos objetivos permitirá evaluar la viabilidad de uso de los nuevos materiales mesoestructurados modificados con Ti en calidad de soportes catalíticos para catalizadores de HDS y definir el método más adecuado para la incorporación de Ti en sólidos de tipo SBA-15.

# **4. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### 4.1 Preparación de los soportes

Se prepararon soportes SBA-15 de sílice pura (Si-SBA-15) a los cuales posteriormente se les incorporó el óxido de titanio IV ( $\text{TiO}_2$ ) por diferentes vías. La síntesis de estos soportes se realizó de la siguiente manera:

Se preparó una solución acuosa de HCl (37% en peso, Baker). Mientras que en un vaso de precipitados se colocó el copolímero Pluronic P123 (P123, Polioles) al cual se le agregó la mitad de la solución de HCl preparada (150 mL de HCl 2M); esta solución se agitó constantemente a temperatura ambiente, después de 30 min se le agregó el resto del HCl y se siguió agitando hasta disolución completa del polímero. Después se trasvasó la solución a un autoclave y se estabilizó la temperatura a 35°C continuando con la agitación. Posteriormente se adicionó gota a gota tetraortosilicato (TEOS, 99.999% de pureza, Aldrich). Se dejó durante 20 horas a 35°C, después de este tiempo se retiró la agitación y se elevó la temperatura hasta 80°C manteniéndola durante 48 horas más. Finalmente se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente, el gel formado se filtró, se lavó con agua destilada y se secó dejándolo 24 horas a 100°C. Se calcinó con las siguientes rampas:

Tabla 4.1. Rampas de calcinación para el Si-SBA-15.

Rampa	Velocidad de incremento de la temperatura (°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
1	1	1	100
2	1	0.5	300
3	1	6	550

Una vez listo el soporte de Si-SBA-15, se incorporó la titania por 3 métodos que son: el injertado químico, la impregnación incipiente y la impregnación modificada (Anexo 1).

- a) En la impregnación incipiente [28], se hizo la determinación del volumen de impregnación de la Si-SBA-15. Esto se hace tomando el volumen de agua desionizada que el Si-SBA-15 puede retener sin que el agua se vea fuera del Si-SBA-15; en otras palabras, que se vea mojado pero que no existan gotas de agua fuera del material. La cantidad de agua agregada corresponde al volumen de impregnación. Tomando en cuenta el volumen de impregnación se preparó una solución de isopropóxido de titanio (IV) ( $\text{Ti}(\text{i-Pro})_4$ ) en alcohol etílico absoluto, se agregó esta solución al Si-SBA-15 lentamente, dejando secar para posteriormente calcinar.
  
- b) En el injertado químico [29], se preparó una solución de isopropóxido de titanio (IV) (97 % de pureza, Aldrich) en alcohol etílico absoluto (99.999% de pureza, Aldrich) y se agregó la Si-SBA-15, se dejó a temperatura ambiente con agitación constante durante 8 horas, para posteriormente filtrar, lavar con alcohol etílico absoluto, secar y finalmente calcinar.
  
- c) Para la impregnación modificada [30], se hizo una solución de  $\text{Ti}(\text{i-Pro})_4$  en n-propanol con una relación en peso 1:8, la cual se adicionó al Si-SBA-15. La mezcla se agitó durante 45 min a temperatura ambiente, después se le agregó agua destilada (gota a gota) con la relación molar 1:160 ( $\text{Ti}(\text{i-Pro})_4:\text{H}_2\text{O}$ ) continuando la agitación durante otros 45 minutos más, posteriormente se filtró, se secó y finalmente se calcinó.

La calcinación del material una vez agregada la titania (ya sea el método de impregnación incipiente, injertado químico o impregnación modificada) se hace con un incremento en la temperatura de 1 °C/min desde temperatura ambiente hasta 550°C donde se mantiene por 5 horas.

Para poder realizar un estudio comparativo todos los soportes modificados con titania se prepararon manteniendo la carga de TiO<sub>2</sub> de 18% en peso, utilizando diferentes métodos para la incorporación de la titania.

También se sintetizó el soporte de titania pura (TiO<sub>2</sub>), el cuál se preparó de la siguiente manera. Se hizo una solución de Ti(i-Pro)<sub>4</sub> en n-propanol (n-PrOH) con la relación en peso 1:16.5, esta solución se agitó constantemente durante 30 minutos, posteriormente se agregó agua destilada a la solución, con la siguiente relación: Ti(i-Pro)<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O molar 1:34.5. Se continuó agitando durante 24 horas más, finalmente se filtró al vacío, se secó y calcinó a 550 °C durante 6 h, con la velocidad de calentamiento de 1 °C/min

En la tabla 4.2 se muestran los soportes que fueron sintetizados, su precursor, la carga de TiO<sub>2</sub> que contiene cada soporte si es su caso, y la vía de preparación.

Tabla 4.2. Soportes preparados y sus nombres.

Precursor	% TiO <sub>2</sub> agregado	Método de preparación	Nombre del soporte
TEOS	0	Síntesis hidrotérmica	Si-SBA-15
Si-SBA-15	18	Impregnación incipiente	Ti-SBA-15 (a)
Si-SBA-15	18	Injertado químico	Ti-SBA-15 (b)
Si-SBA-15	18	impregnación modificada	Ti-SBA-15 (c)
Ti(i-Pro) <sub>4</sub>	100	Hidrólisis	TiO <sub>2</sub>

- (a) = Impregnación Incipiente  
 (b) = Injertado químico  
 (c) = Impregnación modificada

## 4.2 Pruebas de estabilidad térmica de los soportes

Se llevaron a cabo una serie de pruebas térmicas para poder determinar que tan estable es la estructura de los soportes, si se forman cristales, y de qué tipo son. Para esto se tomaron los soportes de Si-SBA-15 modificados con  $\text{TiO}_2$  por el método de injertado químico e impregnación incipiente, y también el soporte de titania ( $\text{TiO}_2$ ). Estos soportes (Ti-SBA-15 (a), Ti-SBA-15 (b) y  $\text{TiO}_2$ ) una vez sintetizados se les calcinó a diferentes temperaturas como se muestra en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Rampas de calcinación para pruebas térmicas de soportes

Prueba térmica	Velocidad de incremento de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Tiempo (h)	Temperatura de calcinación ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	10	1	550
2	10	1	700
3	10	1	800
4	10	1	900
5	10	1	1000

Se tomó 0.1 g de soporte para cada prueba térmica: se muestran los nombres de los soportes sometidos a pruebas térmicas en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Nombres de los soportes sometidos a pruebas térmicas.

Soporte	Temperatura de calcinación (°C)	Nombre de la muestra
SBA-15	550	SBA-15-550
SBA-15	700	SBA-15-700
SBA-15	800	SBA-15-800
SBA-15	900	SBA-15-900
SBA-15	1000	SBA-15-1000
Ti-SBA-15 (a)	550	Ti-SBA-15 (a) 550
Ti-SBA-15 (a)	700	Ti-SBA-15 (a) 700
Ti-SBA-15 (a)	800	Ti-SBA-15 (a) 800
Ti-SBA-15 (a)	900	Ti-SBA-15 (a) 900
Ti-SBA-15 (a)	1000	Ti-SBA-15 (a) 1000
Ti-SBA-15 (b)	550	Ti-SBA-15 (b) 550
Ti-SBA-15 (b)	700	Ti-SBA-15 (b) 700
Ti-SBA-15 (b)	800	Ti-SBA-15 (b) 800
Ti-SBA-15 (b)	900	Ti-SBA-15 (b) 900
Ti-SBA-15 (b)	1000	Ti-SBA-15 (b) 1000
TiO <sub>2</sub>	550	TiO <sub>2</sub> 550
TiO <sub>2</sub>	700	TiO <sub>2</sub> 700
TiO <sub>2</sub>	800	TiO <sub>2</sub> 800
TiO <sub>2</sub>	900	TiO <sub>2</sub> 900
TiO <sub>2</sub>	1000	TiO <sub>2</sub> 1000

### 4.3 Preparación de los catalizadores

A los soportes obtenidos se les agregó  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiO}$  en una proporción de 12% y 3% en peso, respectivamente. Esto se llevó a cabo por el método de impregnación incipiente de manera sucesiva (primero el Mo y posteriormente el Ni). En la tabla 4.5 se muestran los nombres asignados a los catalizadores sintetizados.

Tabla 4.5. Nombres asignados a los catalizadores.

Precursor	Nombre del catalizador
Si-SBA-15	NiMo/ Si-SBA-15
Ti-SBA-15 (a)	NiMo/Ti-SBA-15 (a)
Ti-SBA-15 (b)	NiMo/Ti-SBA-15 (b)
Ti-SBA-15 (c)	NiMo/Ti-SBA-15 (c)
$\text{TiO}_2$	NiMo/ $\text{TiO}_2$

Se prepararon soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA, 99.0% de pureza, Merck) y de nitrato de níquel hexahidratado (NN, 99.0% de pureza, Aldrich). Primero se realizó la impregnación con HMA, el catalizador se dejó secar por 12 horas a temperatura ambiente y posteriormente se calcinó como se observa en la tabla 4.6. Después se realizó la impregnación de NN, donde las condiciones empleadas tanto de secado como de calcinación fueron las mismas que en el caso de la impregnación de HMA.

Tabla 4.6. Rampas de calcinación de los catalizadores

Rampa	Velocidad de incremento de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Tiempo (h)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	3	4	500

## 4.4 Métodos de caracterización

### 4.4.1 Fisisorción de nitrógeno

La adsorción sobre un sólido se puede clasificar como adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). En la fisisorción un gas se deposita en el sólido por las fuerzas de Van der Waals, llevándose a cabo este fenómeno a temperaturas bajas (-196 °C para nitrógeno). En cambio en la quimisorción se produce una reacción química en la superficie del sólido, y las moléculas del gas se mantienen unidos con enlaces químicos relativamente fuertes, llevándose a cabo este fenómeno a temperatura elevada (500°C).

En nuestro estudio se realizó la fisisorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido. Con este método podemos obtener información acerca de las propiedades texturales de los soportes y a su vez de los catalizadores. Los datos más importantes para nuestro estudio que podemos obtener mediante este método son:

- Área Específica
- Volumen de Poros
- Distribución del Diámetro de Poros

Este método de caracterización está constituido por 2 etapas, las cuales son:

- Desgasificación de las muestras.

Con lo cual se elimina cualquier rastro de gas que se encuentra adsorbido en el sólido. Para realizarlo la muestra se calienta a 270°C y presión de vacío del orden de  $10^{-4}$  torr en un portamuestras.

- o Medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de  $N_2$ .

Esto se realizó sumergiendo el portamuestras en un baño de  $N_2$  líquido ( $T_E = -196$  °C) para posteriormente bajar la presión muy por debajo de la presión atmosférica ( $P/P_0 = 0.01$ ). Hecho esto el aparato introduce  $N_2$  gaseoso, tomando los puntos de la isoterma de adsorción cuando la presión se estabiliza dentro del portamuestras (hasta  $P/P_0 = 0.998$ ). Una vez tomados los puntos pedidos de la isoterma de adsorción, el aparato baja la presión, tomando de esta forma los puntos de la isoterma de desorción.

La información inicial que arroja el método de fisisorción es la isoterma que se obtiene. Brunauer definió 5 diferentes tipos de isotermas. La isoterma del tipo IV es típica de los materiales mesoporosos. Una característica importante es el aumento del volumen adsorbido a valores altos de  $P/P_0$ . La forma característica de la isoterma del tipo IV es resultado de la cobertura superficial de las paredes del mesoporo y del llenado de los poros. [31]

Para el análisis e interpretación de los resultados, se utilizó el método de BET (Brunauer, Emmett y Teller) [32]. Este método nos habla acerca de la adsorción física que se llevó a cabo. La adsorción que se plantea en este método es en multicapas. El método de BET nos dice que las fuerzas de interacción de las moléculas del gas son iguales a las fuerzas correspondientes a condensación de vapores. Langmuir había postulado, que la superficie donde se llevaba a cabo la adsorción era homogénea y que solo se relacionaba con la primera capa que estaba en contacto con el gas. La ecuación de BET nos dice que no hay un límite en el número de capas que pueden adsorber el gas. Desde el punto de vista experimental la ecuación de BET, es fácil de utilizar y los resultados que se arrojan son consistentes. La ecuación se ha convertido en un estándar para las determinaciones prácticas de las áreas superficiales, cuando se utiliza

nitrógeno como adsorbato. La precisión del método, así como su reproducibilidad, es una de las razones por las cuales se utiliza de una manera muy amplia.

➤ **Determinación del área específica**

Se utilizó el método BET para el análisis de los datos obtenidos del ASAP 2000 Micromeritics.

Brunauer, Emmett y Teller [33, 34] desarrollaron un modelo para la adsorción en capas múltiples (Isoterma de BET). La primera etapa de la adsorción es:



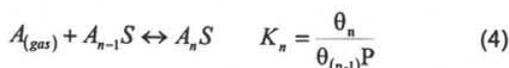
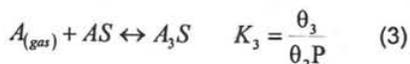
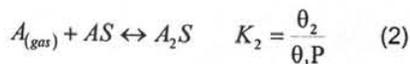
$K_1$  = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

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

$\theta_v$  = Fracción de sitios vacíos.

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

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



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

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

$K_i$  = Constante de equilibrio de la formación de una capa i adsorbida.

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

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

K = Constante de equilibrio del sistema  $N_2$  (gas)  $\leftrightarrow$   $N_2$  (líquido). Entonces:

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

$P_0$  = Presión de saturación del gas adsorbido.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\theta_i = \frac{CKP(1-KP)}{1+(C-1)KP} \quad (15)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Empleando el valor de  $\theta_1$  de la (ec. 15), ésta se convierte en:

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

La cantidad adsorbida se presenta generalmente como el volumen del gas adsorbido, medido a

STP<sup>1</sup>. El volumen es proporcional a  $N$ , de forma que  $N/N_m = V_a/V_m$ , o también

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

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

$V_m$  = Volumen de  $N_2$  que corresponde a la formación de una monocapa completa (a condiciones STP).

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

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

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

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

Sacando el recíproco de ambos miembros y reorganizando se obtiene:

$$\frac{P/P_0}{V_a\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (25)$$

Al acomodar los términos de la ecuación (25) como se muestra en la figura 4.1 se pueden obtener las constantes  $C$  y  $V_m$ .

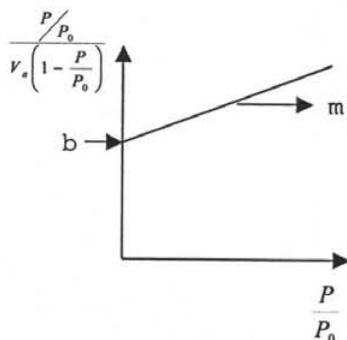


Figura 4.1. Representación gráfica de la forma lineal de la isoterma de BET.

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

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

$$b = \frac{1}{V_m C} \quad ; \quad V_m = \frac{1}{m + b} \quad (27)$$

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

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

Donde:

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

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

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

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

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

Al sustituir los valores conocidos de  $N_a$ ,  $V$  y  $\sigma$  en la ecuación (28) se obtiene que:

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

#### ➤ *Volumen total de poros*

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

#### ➤ *Distribución del tamaño de poros*

Esta determinación resulta de gran interés ya que da una idea de la efectividad en la difusión de los reactivos y productos en el interior de los poros de un catalizador poroso. Se pueden utilizar dos métodos: adsorción física de un gas, el cuál es aplicable en poros con

diámetro en el intervalo de 2 nm a 60 nm y penetración de mercurio, aplicable a poros con diámetros mayores a 10 nm [35].

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

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

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

Donde:

$\tau$  = Tensión superficial del adsorbato.

$\omega$  = Peso molecular del adsorbato.

$\alpha$  = Ángulo de contacto.

$T$  = Temperatura (77.2 K).

$R$  = Constante universal de los gases.

$\rho$  = Densidad del adsorbato.

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

Considerando un sólido poroso en contacto con un vapor a una presión relativa  $P/P_0$ , y el nitrógeno mojando la superficie, se tiene que  $\cos \alpha = 1$ . Una capa adsorbida de grosor  $t$  estará presente en las paredes de todos los poros que no se encuentren llenos. Se asume que

el radio del menisco de estos poros no es  $r_k$ , sino que éste ha disminuido por la capa adsorbida,  $t$ , por lo tanto:

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

$r_c$  = Radio físico del poro cilíndrico.

$t$  = Espesor de la capa adsorbida.

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

$$r_c - t = - \frac{2\tau \cos \alpha}{RT\rho \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)} \quad (32)$$

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

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

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

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

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

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

La difracción de rayos X es un método experimental de gran utilidad para estudiar la estructura de un sólido cristalino. Si hay un sólido cristalino se puede considerar como un cierto conjunto de planos atómicos paralelos (figura 4.2). Si una radiación incide sobre ellos en forma de onda plana, con un ángulo  $\theta$  respecto del plano atómico en cuestión, y la longitud de onda es del orden de la separación entre los átomos, cada plano se comportará como una superficie parcialmente reflectora [36].

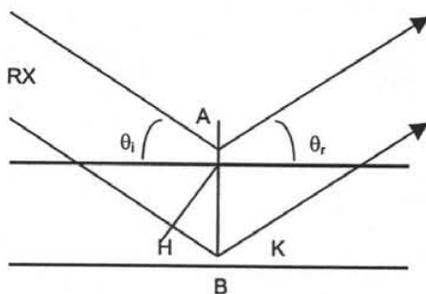


Figura 4.2. Difracción de rayos X por átomos de planos paralelos [36].

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

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

Esta relación es conocida como Ley de Bragg. Si cada plano fuera un reflector perfecto, entonces sólo el primer plano sería alcanzado por la radiación y cualquier longitud de onda

sería reflejada. La Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red de átomos que forman el cristal.

En el método de DRX, un haz de rayos X, con una longitud de onda  $\lambda \approx 0.5 \text{ \AA}$  a  $2 \text{ \AA}$ , se hace incidir sobre la muestra. La intensidad de los rayos X difractados es medida como función del ángulo de difracción  $2\theta$  y de la orientación del espécimen. El difractograma obtenido nos da información para identificar las especies cristalinas presentes y para medir sus propiedades estructurales como el tamaño y la orientación de los cristales. La DRX también nos ayuda a caracterizar defectos y determinar perfiles de concentración, grosor de las películas y arreglos atómicos en materiales en multicapas e incluso amorfos [36].

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

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

La interacción de la luz con los soportes y catalizadores ha sido como una herramienta para su caracterización [38, 39]. Por la naturaleza de estas especies de áreas elevadas, se presentan dificultades en el fenómeno de dispersión de luz en las zonas de infrarrojo cercano (NIR), visible y ultravioleta del espectro. La técnica DRS permite estudiar las propiedades superficiales de los soportes y catalizadores. Las dimensiones de las partículas son comparables con la longitud de onda, por lo cuál, se puede distinguir diferentes tipos de fenómenos; reflexión y difracción. La intensidad de la luz dispersada por una capa de material

"empacado infinitamente" es comparada con la dispersión que da un material no absorbente que sirve de referencia a una longitud de onda dada. Esta relación se registra en función de la longitud de onda y constituye el espectro DRS. La luz se dispersa por la muestra y la referencia es colectada y detectada por un fotomultiplicador, en el caso de UV. Los espectros experimentales contienen una parte que corresponde a absorción y otra emisión. Para partículas con alto grado de empaquetamiento, el rayo de luz se somete a una múltiple dispersión en un gran número de partículas, lo cual crea un problema para dar una solución general cuantitativa.

Para dar solución a este problema, existen dos aproximaciones. La más popular es la teoría de Shuster-Kubella-Munk (SKM) [36]. Esta teoría está basada en un modelo en el cuál el campo de radiación se aproxima a dos fluyes,  $I_+$  que viaja de la superficie de la muestra, e  $I_-$  que viaja hacia la superficie iluminada. La ecuación SKM se plantea de la siguiente manera:

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

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

donde:

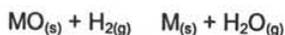
$R_\infty$  = se obtiene directamente del espectrómetro.

S = constante de dispersión.

K = constante de absorción.

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

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 predeterminedada. 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 al consumo de  $H_2$  debido a la reducción de este componente. La reacción entre un sólido metálico (MO) e  $H_2$  para formar el metal (M) y vapor de agua puede representarse por la ecuación general:



El vapor de agua formado es constantemente evacuado de la zona de reacción [40].

La técnica TPR es de gran utilidad para la caracterización de los catalizadores [41]. Cuando se lleva a cabo un experimento a temperatura programada, la muestra es expuesta a una serie de ambientes gaseosos y la temperatura es incrementada linealmente con respecto al tiempo. La respuesta del sistema al cambio de temperatura es monitoreada al medir distintos parámetros. Este grupo de técnicas dan información acerca de la naturaleza de compuestos sólidos (análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido), la cinética de la reducción de óxidos metálicos (TPR), y la naturaleza y número de sitios ácidos (desorción de piridina o amoníaco a temperatura programada), entre otros.

En la técnica TPR se realiza la reducción de un sólido por medio de  $H_2$ , al mismo tiempo que la temperatura varía de forma predeterminada a la vez que se monitorea la cantidad de gas consumido. A la temperatura de reducción del sólido se registra un marcado consumo de  $H_2$  y se representa por medio de una señal, y la temperatura del piso dependerá de la naturaleza del sólido analizado.

En el caso de los catalizadores del presente trabajo, hay dos óxidos metálicos presentes, el  $NiO$  y  $MoO_3$ . 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 de  $Ni^{2+}$  ocurre en una etapa ( $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$ ) y la reducción de  $Mo^{6+}$  tiene lugar en 2 etapas consecutivas ( $MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$ ;  $MoO_2 + 2H_2 \rightarrow Mo + 2H_2O$ ).

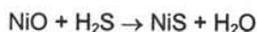
## 4.5 Evaluación de actividad catalítica

### 4.5.1 Metodología experimental

La actividad catalítica se determinó en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de una solución de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, 97% de pureza, Aldrich) en hexadecano (99.0% de pureza, Aldrich). La solución fue preparada con 1 g de 4,6-DMDBT en 190 ml de hexadecano obteniendo una solución con 1000 ppm de azufre, lo que se llevó a cabo en un vaso de precipitados a temperatura ambiente y con agitación constante. El 4,6-DMDBT se puede considerar como una molécula modelo de los compuestos de azufre más refractarios que se encuentran en los cortes de petróleo intermedios. El procedimiento experimental comprende dos etapas: la activación de los catalizadores (sulfuración) y la reacción de HDS, las cuales se describen a continuación.

### 4.5.2 Sulfuración del catalizador

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



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

Se pesaron 0.15 g del catalizador, puesto previamente a 100°C por 24 horas para eliminar la humedad. El catalizador se colocó en un reactor tubular de vidrio en forma de "U" que tiene un plato poroso donde se deposita el catalizador. El calentamiento se realizó en un

horno de cerámica conectado con un termopar a un control de temperatura lineal marca West 4400. Finalmente una trampa de sosa detuvo el desprendimiento de los gases despedidos durante la reacción.

Hecho lo anterior se revisó que no hubiera fugas, se aseguró el termopar con una cinta de fibra de vidrio y se cerró el horno de cerámica. Se hizo pasar una corriente de  $N_2$  (20 ml/min) mientras se incrementaba la temperatura hasta alcanzar  $150^\circ C$ . A partir de los  $150^\circ C$  se alimentó una corriente de  $H_2S$  (20 ml/min) y se incrementó la temperatura a  $400^\circ C$ , una vez alcanzados los  $400^\circ C$  se dejó reaccionar por 4 horas. Después, la temperatura disminuyó manteniendo el flujo de  $H_2S$ , hasta llegar a una temperatura de  $150^\circ C$ , se cambió el flujo de  $H_2S$  por  $N_2$  (20 ml/min) hasta llegar a temperatura ambiente. Se aisló el contenido del reactor en la atmósfera de  $N_2$  para evitar la oxidación del catalizador.

#### 4.5.3 Reacción de HDS

La reacción de HDS de 4,6-DMDBT se llevó a cabo en un reactor tipo Batch de alta presión, marca Parr, modelo 4561, serie 8531 a 1100 psi y  $300^\circ C$  por 8 horas con agitación constante.

Se colocaron 40 ml de la solución de 4,6-DMDBT en hexadecano en el reactor y se agregó el catalizador sulfurado, se cerró el reactor. El reactor se presurizó con  $H_2$  a 300 psi dejando escapar el gas para eliminar el aire. Se presurizó nuevamente el reactor a 700 psi con  $H_2$  y se instaló en la base del reactor donde se encuentra la mantilla de calentamiento, el motor del agitador y el termopar.

Se calentó a 300°C alcanzando la presión de 1100 psi, al alcanzar estas condiciones se tomo la primera muestra y se dejó reaccionar una hora más para tomar la siguiente muestra, siguiendo esta metodología 7 horas más.

Las muestras tomadas durante la reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud.

Los resultados obtenidos del cromatógrafo fueron analizados para calcular la conversión del 4,6-DMDBT, así como las cantidades de los productos formados. De esta manera se pudo evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores y realizar la comparación entre estos.

# **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 5.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

### 5.1.1 Soportes

Las propiedades texturales de los soportes catalíticos fueron determinadas por fisisorción de N<sub>2</sub> y se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Propiedades texturales de los soportes catalíticos.

Soporte	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (Å)
Si-SBA-15	812	1.114	88
Ti-SBA-15 (a)	656	0.837	68
Ti-SBA-15 (b)	612	0.832	76
Ti-SBA-15 (c)	621	0.745	64
TiO <sub>2</sub>	30	0.041	55

Como se puede apreciar, el precursor Si-SBA-15 presenta el valor más alto de área específica y volumen de poros, seguido de los soportes Ti-SBA-15 (a, b, c). El soporte de TiO<sub>2</sub> pura es el que presenta los valores más bajos.

Se pudo observar que el área específica, así como el volumen de poros del soporte Si-SBA-15 disminuyen al incorporarle la titania por cualquiera de los distintos métodos (a, b, c). La disminución del área en los materiales modificados llega a ser hasta del 25% respecto al área del precursor de sílice pura.

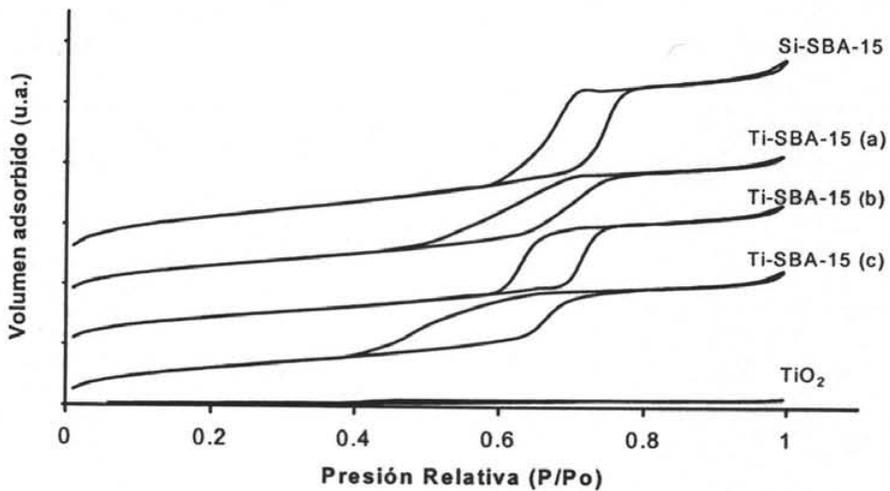


Figura 5.1. Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  en los soportes catalíticos.

En la figura 5.1 podemos observar que las isothermas de adsorción y desorción de los distintos soportes sintetizados, pertenecen al tipo IV y son características de materiales con mesoporos cilíndricos, exceptuando el soporte  $TiO_2$  que es un material muy poco poroso.

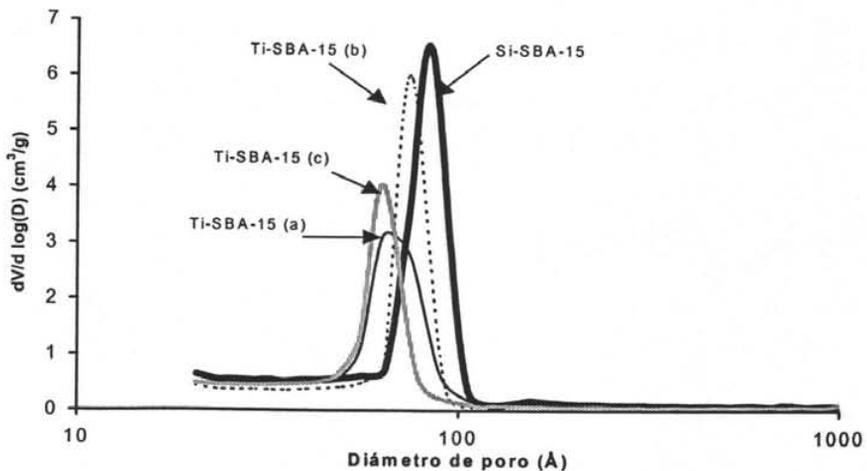


Figura 5.2. Distribución de poros en los soportes catalíticos.

La figura 5.2 muestra la distribución de tamaño de poros de los soportes. En todos los soportes se observa un solo máximo, lo que indica que existe una distribución de diámetros de poro muy uniforme. De los materiales modificados con Ti, el Ti-SBA-15 modificado vía injertado químico es el que disminuye menos su diámetro de poro con tan solo un 13% menos respecto al precursor. Esto nos indica que el Ti está bien disperso y recubre uniformemente las paredes de los poros de forma que no disminuye demasiado su tamaño de poro.

### 5.1.2 Pruebas de estabilidad térmica

El área específica de los soportes catalíticos que fueron sometidos a pruebas de estabilidad térmica son las que se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Área específica ( $m^2/g$ ) de los soportes sometidos a pruebas térmicas.

Soporte	Temp Calcificación (°C)				
	550	700	800	900	1000
Si-SBA-15	812	751	715	500	259
Ti-SBA-15 (a)	656	552	507	401	229
Ti-SBA-15 (b)	612	542	493	337	104
TiO <sub>2</sub>	30	4	4	3	3

En la tabla 5.2 se observa que al aumentar la temperatura de calcificación de los materiales tipo SBA-15 su área específica no disminuye notablemente, sino a partir de 900 °C. A 550 °C el área del Si-SBA-15 es mayor que la del soporte Ti-SBA-15 (a), pero a 1000 °C ambas áreas son muy parecidas, lo que hace suponer que la incorporación de Ti al soporte vía impregnación incipiente le proporciona una mejor estabilidad térmica.

Tabla 5.3. Porcentajes del área específica (%) de los soportes sometidos a pruebas térmicas.

Soporte	Temp Calcificación (°C)				
	550	700	800	900	1000
Si-SBA-15	100	92	88	62	32
Ti-SBA-15 (a)	100	84	77	61	35
Ti-SBA-15 (b)	100	88	81	55	17
TiO <sub>2</sub>	100	13	13	10	10

En la tabla 5.3 se presentan los porcentajes del área con respecto al material inicial después de ser calcinados a diferentes temperaturas. Es claro que el material más estable es el Ti-SBA-15 (a) ya que conserva el 35% de su área original, en cambio, el menos estable es el  $\text{TiO}_2$  puro que tan solo conserva el 10% de su área inicial. Respecto a los materiales modificados con Ti, conserva mejor sus propiedades el soporte modificado via impregnación incipiente que el modificado por injertado químico, esto es más claro al observar las isotermas de adsorción en las figuras 5.5 y 5.6.

En la figura 5.3 se observa que las isotermas del Si-SBA-15 conservan su forma hasta los 900 °C, lo que indica que el material sigue teniendo la misma estructura porosa.

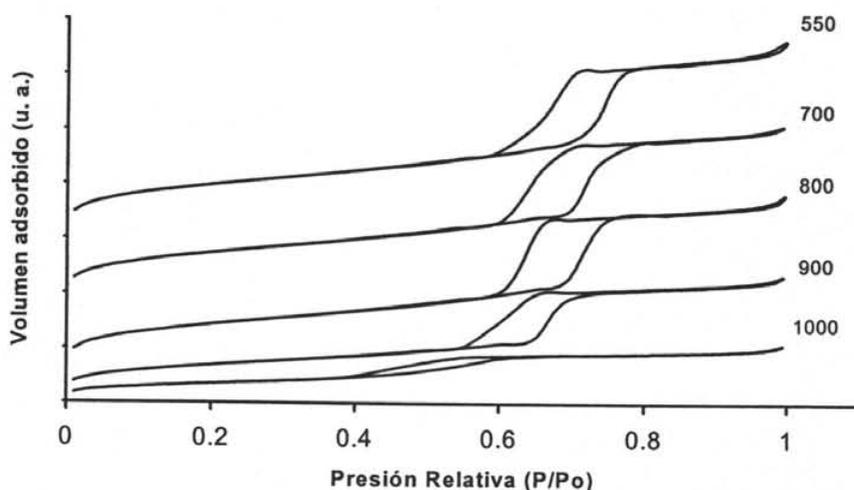


Figura 5.3. Isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  del Si-SBA-15 sometido a pruebas térmicas.

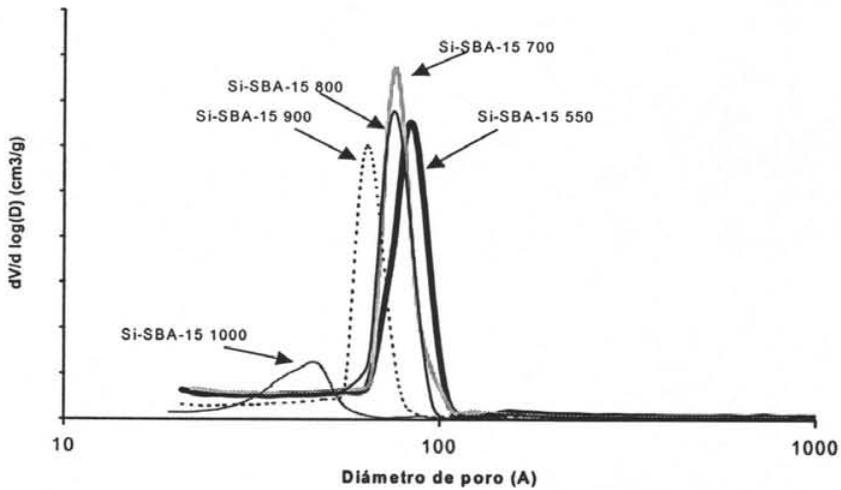


Figura 5.4. Distribución de diámetro de poros de adsorción para muestras Si-SBA-15 después de pruebas de estabilidad térmica.

En la figura 5.4 se observa que la distribución de diámetro de poros no está afectada de manera considerable, sino hasta los 1000 °C. Se puede corroborar que los poros se destruyen a elevadas temperaturas (1000 °C).

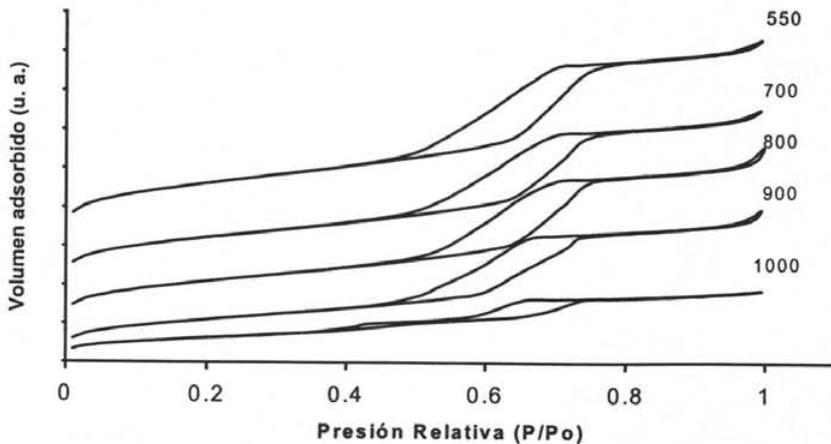


Figura 5.5. Isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  del Ti-SBA-15 (a) sometido a pruebas térmicas.

En la figura 5.5 y 5.6 se observa que el material modificado con Ti vía impregnación incipiente no varía mucho su estructura hasta los 900 °C. En cambio el material modificado por injertado químico conserva su estructura porosa hasta los 800 °C, y a los 1000 °C prácticamente el material pierde la estructura característica con la destrucción de los poros.

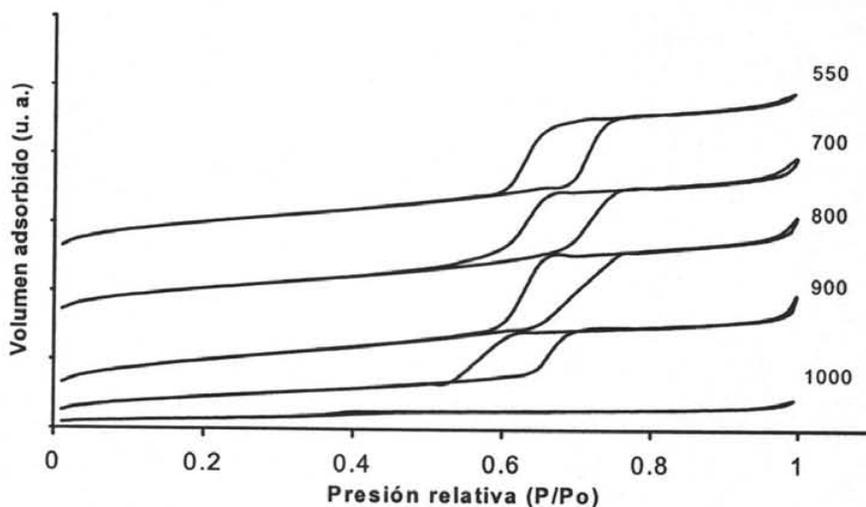


Figura 5.6. Isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  del Ti-SBA-15 (b) sometido a pruebas térmicas.

Para el soporte  $TiO_2$ , las isotermas que se muestran en la figura 5.7, se trata de un material de baja porosidad. La isoterma de 550 °C es del tipo II, por el tipo de histeresis que presenta (H3, IUPAC) sus poros son irregulares. Es un material desordenado, y conforme se aumenta la temperatura de calcinación la histeresis desaparece, lo que indica que se colapsan los poros.

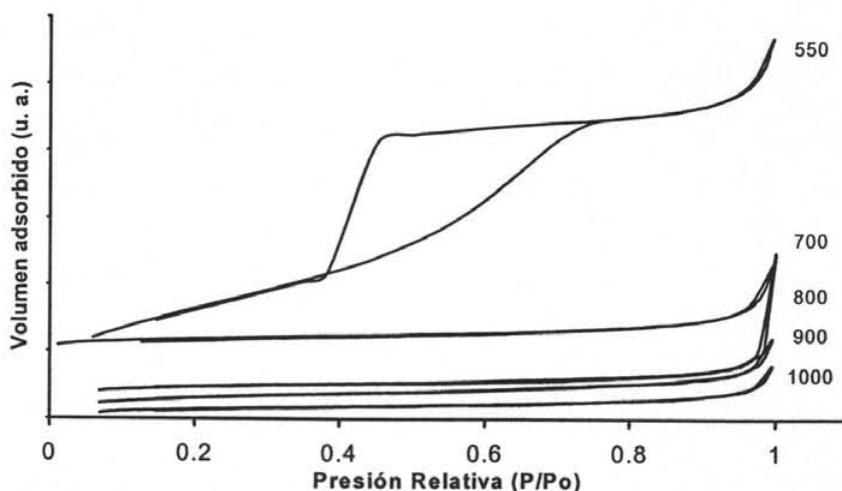


Figura 5.7. Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  del  $TiO_2$  sometido a pruebas térmicas.

### 5.1.3 Catalizadores

Las propiedades texturales de los catalizadores de molibdeno determinadas por fisisorción de  $N_2$  se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Propiedades texturales de los catalizadores de Mo.

Catalizador	Area específica ( $m^2/g$ )	Volumen de Poros ( $cm^3/g$ )	Diámetro de Poro ( $\text{Å}$ )
Mo/Si-SBA-15	602	0.851	73
Mo/Ti-SBA-15 (a)	443	0.621	60
Mo/Ti-SBA-15 (b)	466	0.656	63
Mo/Ti-SBA-15 (c)	466	0.638	65
Mo/ $TiO_2$	11	0.036	--

Como se aprecia en la tabla 5.4, el área específica de los catalizadores de Mo disminuye con respecto a su correspondiente soporte, esto debido a la incorporación del molibdeno. La tabla 5.5 muestra los porcentajes de disminución de área con respecto a los soportes correspondientes.

Tabla 5.5. Porcentajes de disminución de área de los catalizadores de molibdeno con respecto al soporte.

Catalizador	Disminución del área (%)
Mo/Si-SBA-15	26
Mo/Ti-SBA-15 (a)	32
Mo/Ti-SBA-15 (b)	24
Mo/Ti-SBA-15 (c)	25
Mo/TiO <sub>2</sub>	63

Más adelante (figura 5.10) se hace un análisis detallado de la disminución del área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) desde los soportes hasta los catalizadores de Ni-Mo.

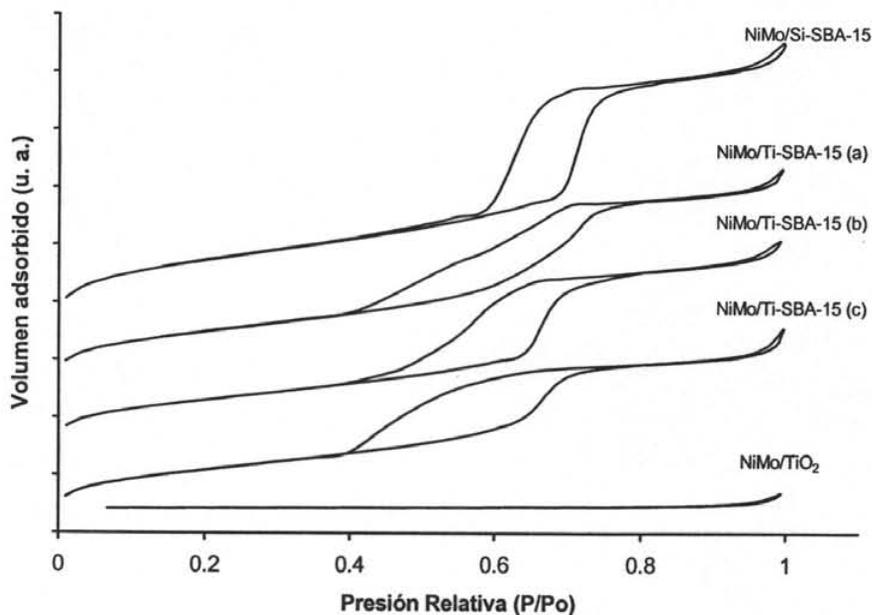


Figura 5.8. Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  de los catalizadores de NiMo.

En la figura 5.8, se observa que la forma de las isothermas de los catalizadores no cambió con respecto a los soportes (figura 5.1), después de depositar los metales (Ni y Mo). Es decir, la estructura porosa de los materiales SBA-15 no se ve afectada por la incorporación de Ni y Mo.

Tabla 5.6. Propiedades texturales de los catalizadores de NiMo.

Soporte	Area específica ( $m^2/g$ )	Volumen de Poros ( $cm^3/g$ )	Diámetro de Poro (Å)
NiMo/Si-SBA-15	550	0.784	58
NiMo/Ti-SBA-15 (a)	428	0.587	57
NiMo/Ti-SBA-15 (b)	398	0.575	53
NiMo/Ti-SBA-15 (c)	394	0.505	50
NiMo/TiO <sub>2</sub>	11	0.033	—

En la tabla 5.6 se observa que el tamaño de poro es idéntico para los catalizadores del tipo SBA-15 modificados con Ti mediante los 3 métodos, pero el catalizador del Si-SBA-15 sigue teniendo el tamaño de poro (figura 5.9), el área específica y el volumen de poro más grandes. Cabe mencionar, que el diámetro de poro para los catalizadores de NiMo soportados en Si-SBA-15 y Ti-SBA-15 (a, b, c) disminuyó significativamente en comparación con los soportes correspondientes, lo que indica que las especies metálicas (Ni y Mo) están depositadas en el interior de los mesoporos recubriendo sus paredes.

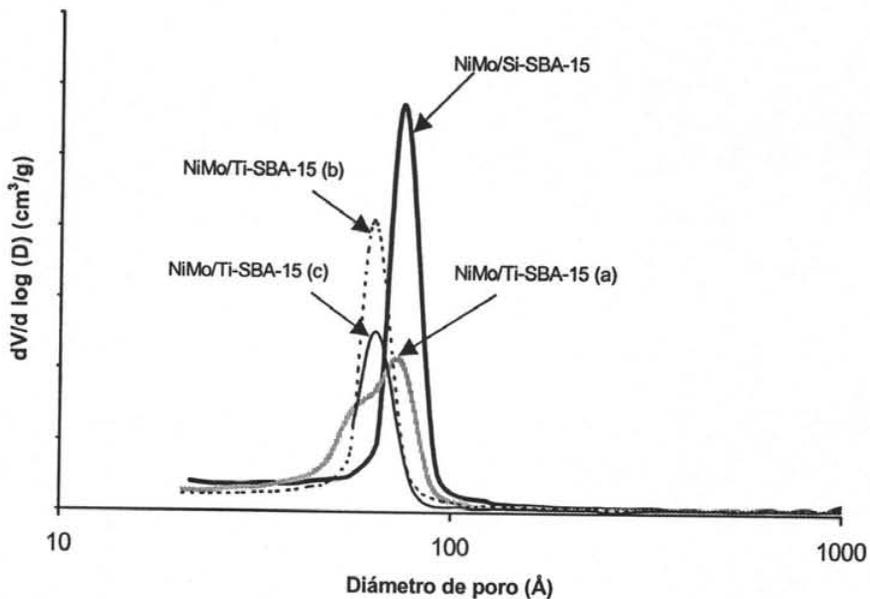


Figura 5.9. Distribución de poros en los catalizadores de NiMo.

Comparación de la textura de los soportes y catalizadores

Como se puede observar en la tabla 5.1 y la tabla 5.6, los valores obtenidos del área específica para los soportes son mayores que para los catalizadores. Esto se debe a la incorporación de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiO}$  en la malla molecular. La disminución del área específica fue significativa como se muestra en la figura 5.10.

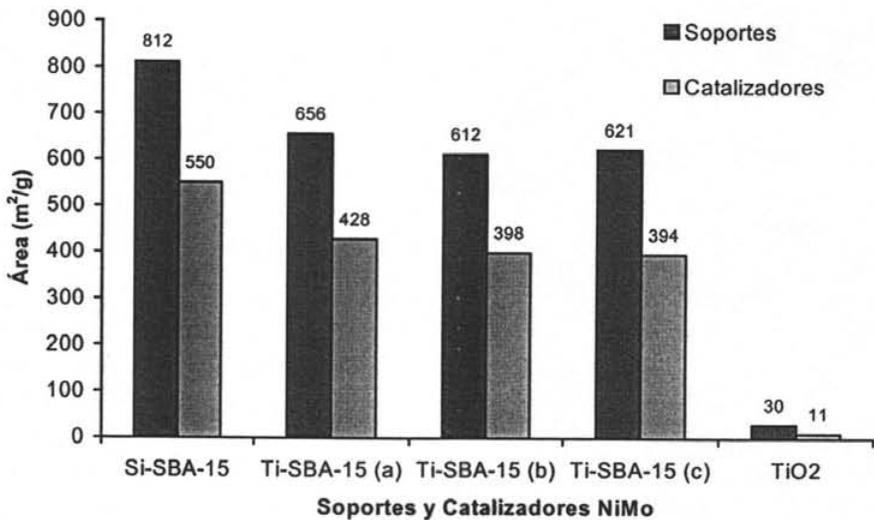


Figura 5.10. Comparación de área específica entre los soportes y los catalizadores.

Para los soportes SBA-15 modificados con Ti, se observó una disminución mayor de área específica de soporte después de depositar Ni y Mo que para soportes SBA-15 de sílice pura. Esto puede deberse probablemente a que en estos catalizadores la carga de Mo depositada por  $\text{nm}^2$  fue mayor (alrededor de 1 at  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ ) que sobre Si-SBA-15 (0.7 at  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ ).

Al observar en la tabla 5.1 y la tabla 5.6, los valores obtenidos para el volumen de poro, se puede ver que para los soportes son mayores que para los catalizadores. Esto se ilustra mejor en la figura 5.11.

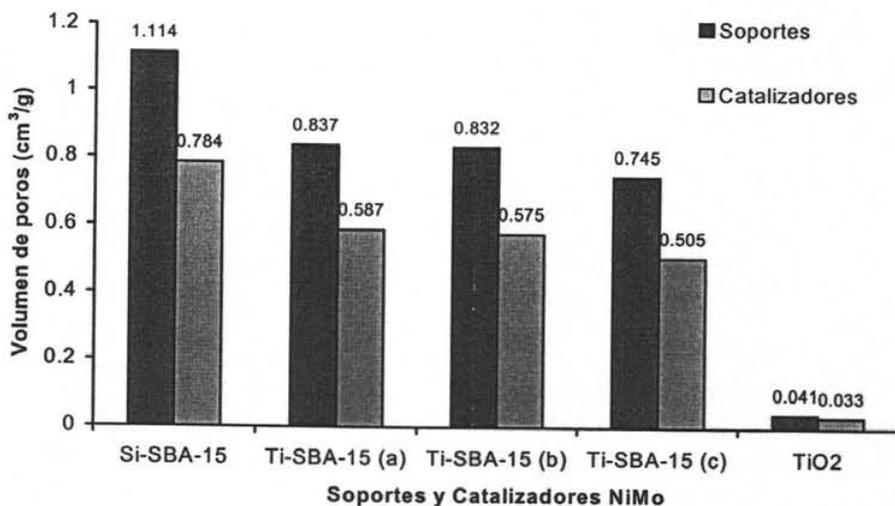


Figura 5.11. Comparación del volumen total de poros entre los soportes y los catalizadores.

El cambio del volumen de poro es más grande para el soporte Ti-SBA-15 (c), y el cambio más pequeño es para el soporte y catalizador de TiO<sub>2</sub> puro.

## 5.2 Difracción de Rayos X (DRX)

### 5.2.1 Soportes

La técnica de rayos X de ángulos bajos aplicada en los materiales tipo SBA-15 nos permite determinar la distancia entre los planos formados por el sistema de poros paralelos. Las señales características de estos materiales se observan en 1, 1.7 y 1.9° de la escala  $2\theta$ .

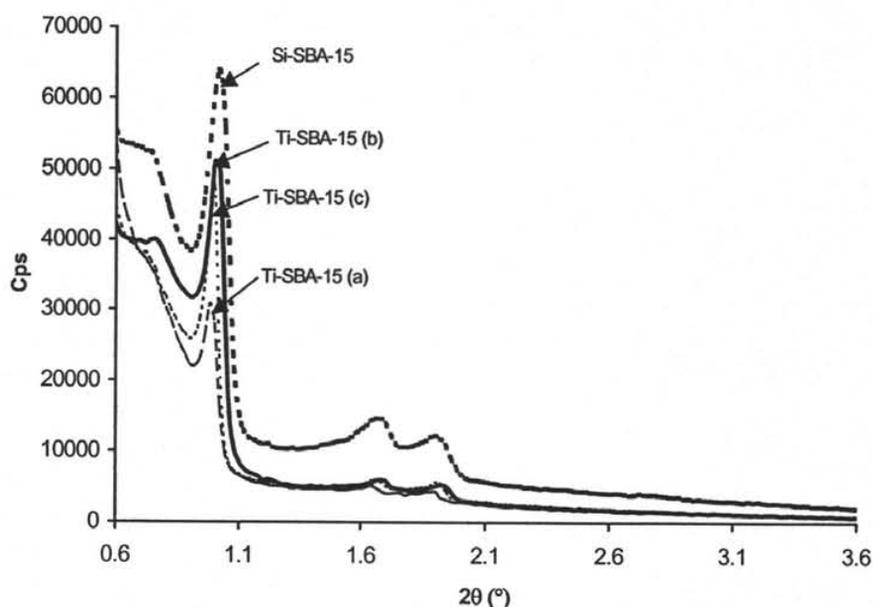


Figura 5.12. Difractogramas de rayos X de ángulos bajos para los soportes.

En la figura 5.12 se muestran los picos característicos de los materiales con arreglo hexagonal ordenado de mesoporos. Se observó una disminución de la intensidad de los picos al incorporar titanio. Esta disminución depende del método de incorporación del Ti al soporte, ya que se aprecia que el Ti-SBA-15 (a) es el que tiene menor intensidad en sus picos. Pero en

ningún caso se destruye el arreglo ordenado de poros, ya que los picos se observan bien definidos a los valores de  $2\theta$  correspondientes.

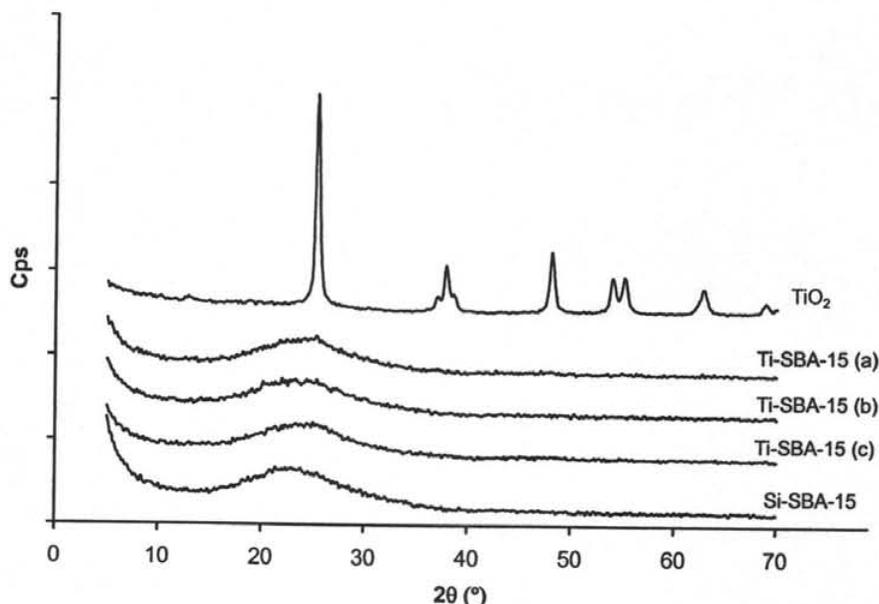


Figura 5.13. Difractogramas de rayos X de polvos para los soportes.

En DRX de polvos se observaron señales de fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  en algunos soportes sintetizados (figura 5.13). Fue muy clara la fase cristalina anatasa para el  $\text{TiO}_2$  en las posiciones  $2\theta$  de 26, 38, 46. También se aprecia un pico a 26 ( $2\theta$ ), pero con mucho menor intensidad para el Ti-SBA-15 (a). Para los otros soportes Ti-SBA-15 (b, c) no se aprecia ninguna fase cristalina de  $\text{TiO}_2$ . Esto debido a que no existe una aglomeración importante de  $\text{TiO}_2$  en estos soportes. Es decir que el  $\text{TiO}_2$  está presente en forma de especies de Ti aisladas o en aglomerados del tamaño menor de 50 Å. Finalmente para el Si-SBA-15 no existe la fase cristalina por ser un material completamente amorfo.

Tamaño de cristal

El tamaño de cristal de titanía anatasa (tabla 5.7) se calculó con la ecuación de Scherrer para los casos donde se observaron las señales características de esta fase.

Tabla 5.7. Tamaño de cristal de  $\text{TiO}_2$  en los soportes.

Soporte	Tamaño de cristal (Å)
$\text{TiO}_2$	406
Ti-SBA-15 (a)	236

## 5.2.2 Pruebas de estabilidad térmica

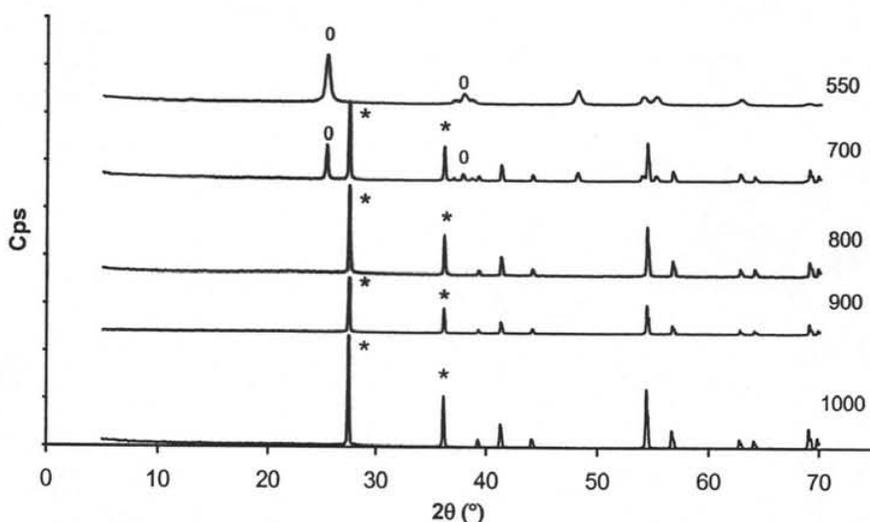


Figura 5.14 Difractogramas de rayos X de polvos de  $\text{TiO}_2$  después de pruebas térmicas (0 = anatasa, \* = rutilo).

En la figura 5.14 los difractogramas de DRX de polvos muestran que la titanía inicial está compuesta por anatasa pura. Después de someterse a calcinar a 700 °C, la fase rutilo ya es

mayor que la de anatasa. A partir de 800 °C se observa la presencia de TiO<sub>2</sub> rutilo únicamente (sin trazas de anatasa).

En esta serie de materiales sometidos a pruebas de estabilidad térmica se logró observar el crecimiento del tamaño de cristal de TiO<sub>2</sub>, pasando de la fase cristalina TiO<sub>2</sub> anatasa a TiO<sub>2</sub> rutilo. Para el soporte TiO<sub>2</sub> calcinado a 550 y 700 °C se observa una disminución en la intensidad del pico representativo del TiO<sub>2</sub> anatasa que aparece a 25° en 2θ. Tabla 5.8 para los soportes TiO<sub>2</sub> calcinados a partir de 800 °C ese pico desaparece y se observa el pico en 27° de 2θ que corresponde a TiO<sub>2</sub> rutilo.

Tabla 5.8. Tamaño de cristal de TiO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de calcinación.

Temperatura (°C)	Tamaño de cristal (Å)	
	Anatasa	Rutilo
550	263	--
700	744	3165
800	--	3484
900	--	3222
1000	--	4023

En los soportes de TiO<sub>2</sub> puro se observó que a medida que se aumenta la temperatura de calcinación, los cristales crecen, resultando cristales desde 13 hasta 17 veces más grandes con respecto a los cristales que se forman al calcinar el mismo material a 550°C. Este resultado puede explicar una disminución drástica de la porosidad de TiO<sub>2</sub> después de pruebas de estabilidad térmica descrita anteriormente. Se sabe que la porosidad de titania se debe a los espacios entre partículas (cristales) del material. Por lo tanto, el aumento significativo del tamaño de partículas de TiO<sub>2</sub> a mayores temperaturas de calcinación resulta en una pérdida de la misma magnitud de los espacios entre partículas.

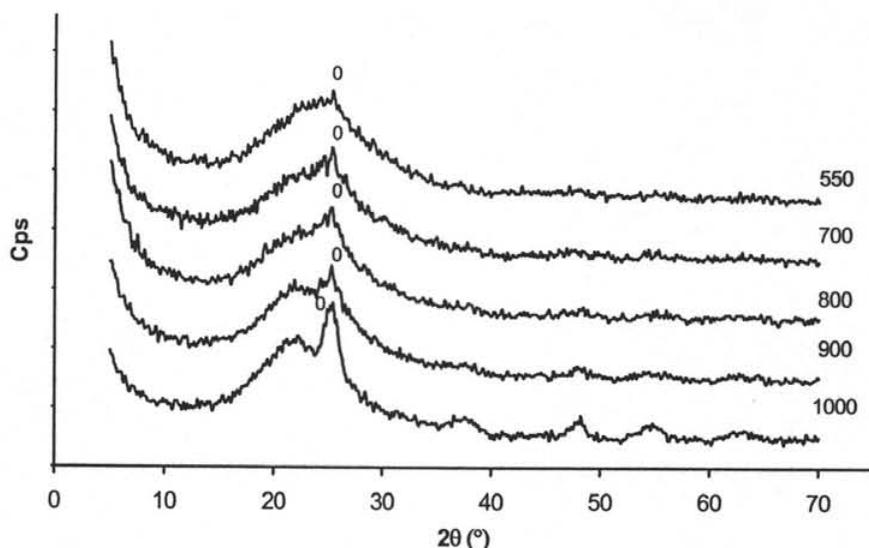


Figura 5.15. Difractogramas de rayos X de polvos de Ti-SBA-15 (a) después de pruebas térmicas (0 = anatasa)

En los materiales Ti-SBA-15 modificados por impregnación incipiente, se observan señales de fases aglomeradas desde el material recién modificado, haciéndose más intensas a medida que aumenta la temperatura de calcinación. En cambio, para los materiales Ti-SBA-15 modificados por injertado químico, se aprecian señales de fases cristalinas aglomeradas solo a partir de 700 °C. Estas fases corresponden a  $\text{TiO}_2$  anatasa. Por otro lado, se aprecian algunas señales de  $\text{TiO}_2$  rutilo solo a partir de 900 °C (figura 5.16).

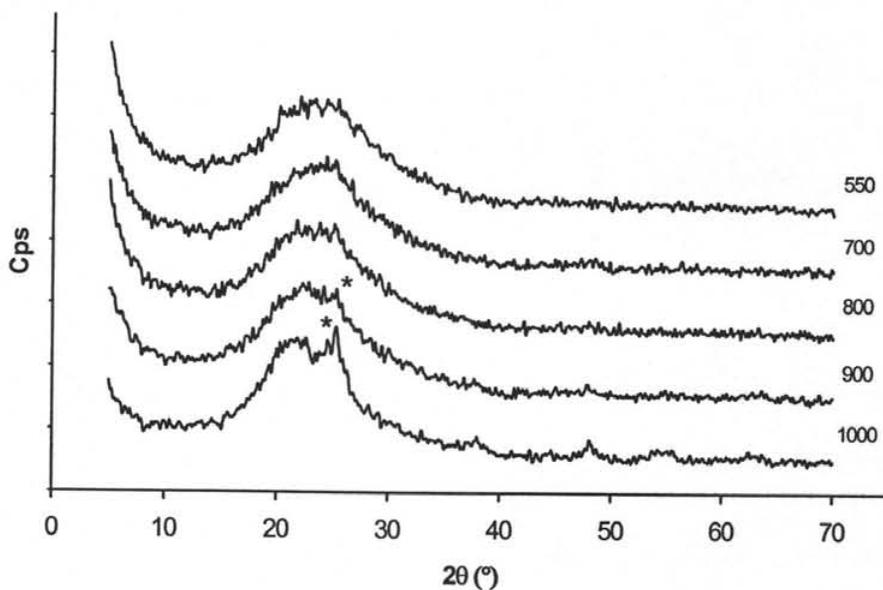


Figura 5.16. Difractogramas de rayos X de polvos de pruebas térmicas de Ti-SBA-15 (b) (\* = anatasa).

Tabla 5.9. Tamaño de cristal de los soportes Ti-SBA-15 después de calcinación a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Tamaño de cristal (Å)			
	Ti-SBA-15 (a)		Ti-SBA-15 (b)	
	Anatasa	Rutilo	Anatasa	Rutilo
550	119	--	--	--
700	192	--	104	--
800	237	--	131	--
900	403	--	155	--
1000	--	--	249	--

### 5.2.3 Catalizadores

Se sometieron a DRX de ángulos bajos los catalizadores de NiMo. Los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 5.17. 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 NiMo, lo que indica que el arreglo ordenado del soporte SBA-15 se mantuvo en todos los casos después de la impregnación de los metales (Ni y Mo).

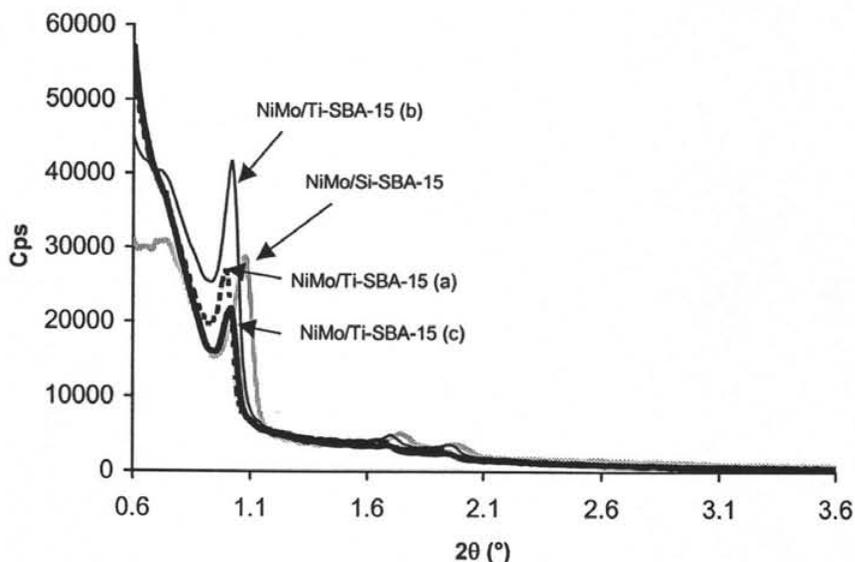


Figura 5.17. Difractogramas de rayos X de ángulos bajos para los catalizadores de NiMo.

Los resultados obtenidos para los catalizadores Mo y NiMo mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos se presentan en las figuras 5.18 y 5.19. Las señales características de las fases cristalinas del NiO no se observaron en ninguno de los catalizadores. Se observan señales de  $\text{MoO}_3$  en todos los catalizadores de Mo sin promover,

(señales a  $27.5^\circ$ ,  $29^\circ$ ,  $39^\circ$  de  $2\theta$ ). Sin embargo, se nota que las intensidades de estas señales disminuyen en el orden Mo/Si-SBA-15 > Mo/Ti-SBA-15 (b) > Mo/Ti-SBA-15 (c) > Mo/Ti-SBA-15 (a).

Este resultado está de acuerdo con nuestra hipótesis que la adición de titanio en los soportes SBA-15 debe de mejorar la dispersión de las especies de Mo depositadas.

La adición de Ni en los catalizadores de Mo también aumentó la dispersión de las especies de Mo. En este caso, la presencia de trazas de  $\text{MoO}_3$  cristalino se observó únicamente en los catalizadores NiMo/Si-SBA15 y NiMo/Ti-SBA-15 (b).

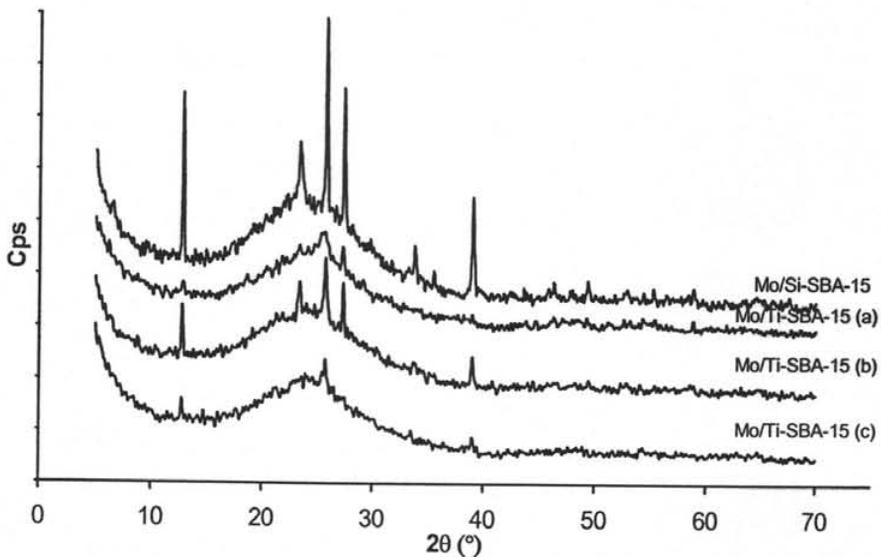


Figura 5.18. Difractogramas de rayos X de polvos para catalizadores de Mo.

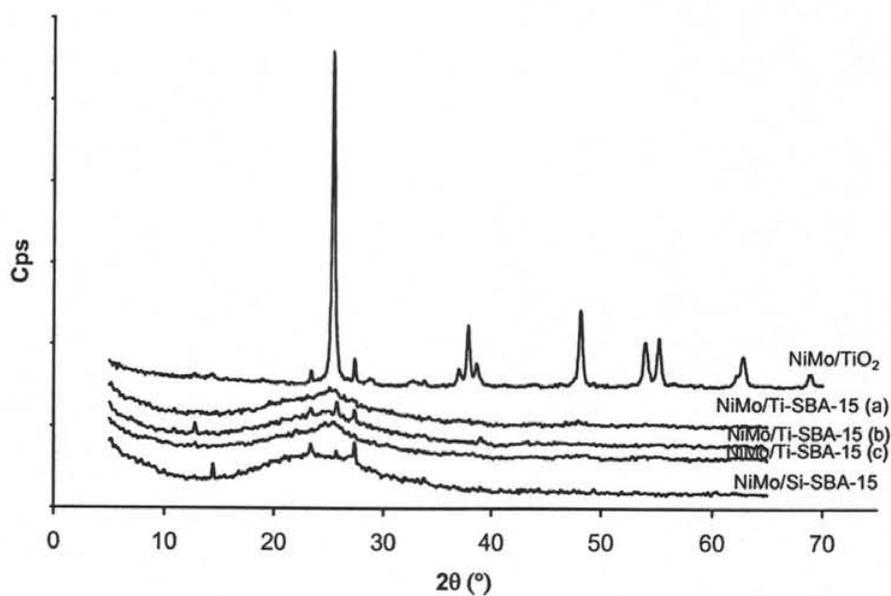


Figura 5.19. Difractogramas de rayos X de polvos para catalizadores de NiMo.

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

#### 5.3.1 Soportes

La siguiente figura muestra los espectros de DRS de los soportes modificados con Ti. En el espectro de Si-SBA-15 de la figura 5.20, se observa que el material de sílice, no produce bandas de absorción por ser un material aislante.

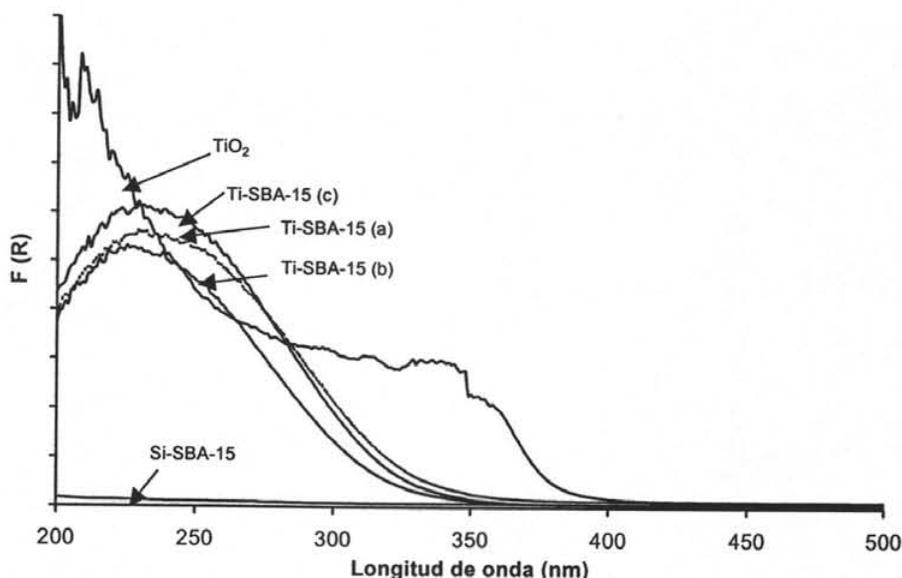


Figura 5.20. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los soportes catalíticos.

Este método espectroscópico sirve para la caracterización de las distintas especies de Ti que se encuentran presentes en el soporte. A la longitud de onda de 220 nm se encuentran las especies de  $Ti^{4+}$  aisladas en coordinación tetraédrica. Cuando la longitud de onda crece, el  $TiO_2$  empieza a formar oligómeros y polímeros hasta formar especies cristalinas, donde la coordinación de titanio es octaédrica.

En los distintos soportes analizados se observó un máximo por los 220 nm correspondiente al  $Ti^{4+}$  en coordinación tetraédrica. Para los espectros de los soportes Ti-SBA-15 (a, b, c,) la posición del borde de absorción indica que en todas las muestras también está presente Ti en coordinación octaédrica.

Además en la figura 5.20 se puede observar que el borde de absorción recorre hacia longitudes de onda mayores empezando con la muestra Ti-SBA-15 (b) (316 nm); siguiendo la muestra Ti-SBA-15 (c) (325 nm); Ti-SBA-15 (a) (330 nm) y  $TiO_2$  anatasa (380 nm). Este resultado indica que la aglomeración de especies de titania crece en este orden. Esta conclusión cualitativa se puede confirmar también de la forma cuantitativa calculando la energía de borde de absorción.

Al calcular la energía de borde (Anexo 4), se obtuvieron los resultados que se presentan en la tabla 5.10.

Tabla 5.10. Energías de borde para los soportes.

Soporte	Energía de borde (eV)
Ti-SBA-15 (a)	3.7
Ti-SBA-15 (b)	3.9
Ti-SBA-15 (c)	3.8
$TiO_2$	3.3

De acuerdo a la información bibliográfica, a las especies de Ti aisladas en coordinación tetraédrica corresponde la energía de borde de absorción de 4.7 eV, y a la titania anatasa donde los átomos de Ti tienen la coordinación octaédrica formando largas cadenas poliméricas (Ti-O-Ti-O), corresponde la energía de borde de 3.3 eV. Las energías de borde presentadas en la Tabla 5.10 para soportes Ti-SBA-15 (a, b, c) tienen valores intermedios y no muy alejados

entre sí. Lo anterior indica que en las muestras se tiene una mezcla de las especies de Ti aisladas en coordinación tetraédrica y especies con diferente grado de aglomeración en coordinación octaédrica. El soporte Ti-SBA-15 (b) presenta una mayor proporción de especies de Ti tetraédrico aisladas y el Ti-SBA-15 (a) presenta una fracción significativa de especies de Ti octaédrico poliméricas.

### 5.3.2 Pruebas de estabilidad térmica

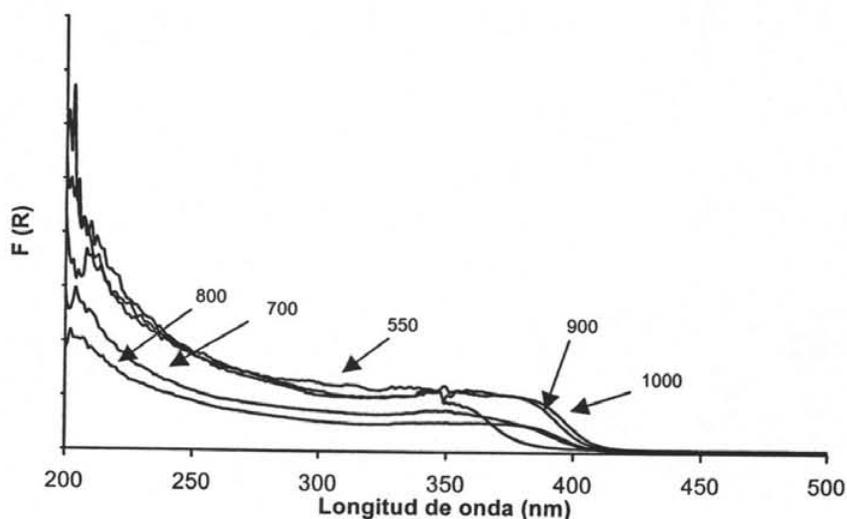


Figura 5.21. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los soportes  $\text{TiO}_2$  calcinados a diferentes temperaturas.

En la figura 5.21 se observa que el valor de la longitud de onda va aumentando conforme se incrementa la temperatura de calcinación de los soportes de titania pura. Esto indica, que la estructura se va modificando y las especies de Ti cambian. Para los soportes calcinados a 700 y 800 °C se tiene prácticamente el mismo valor de longitud de onda, a partir de los 700 °C se tienen fases más aglomeradas y su energía de borde (tabla 5.11)

En el espectro de DRS del  $\text{TiO}_2$  (figura 5.21) la banda ancha de absorción entre 200 y 400 nm corresponde a los sitios octaédricos de la fase anatasa. Cuando el material es calcinado, el borde de absorción se recorre hacia longitudes de onda mayores, lo que concuerda con la transformación de  $\text{TiO}_2$  anatasa a  $\text{TiO}_2$  rutilo (380 nm, 3.3 eV para anatasa y 411 nm, 3.0 eV para rutilo) [37].

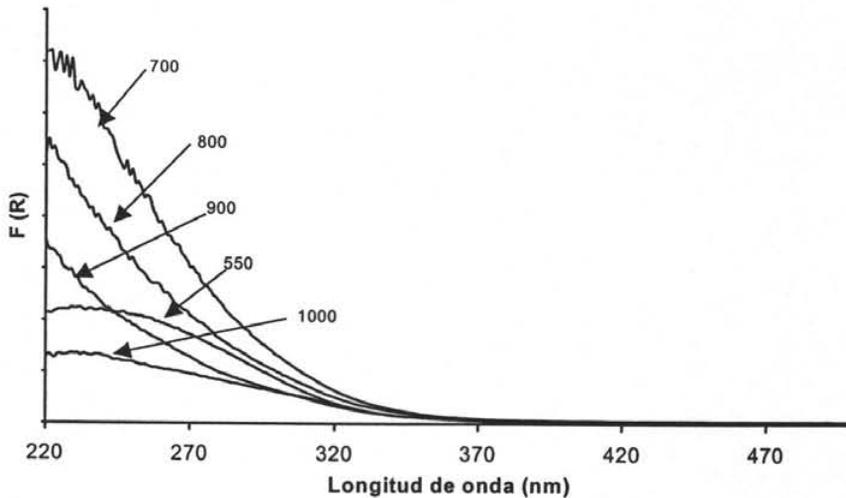


Figura 5.22. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los soportes Ti-SBA-15 (a) calcinados a diferentes temperaturas.

En los espectros de DRS de los materiales Ti-SBA-15 (a) calcinados a diferentes temperaturas (figura 5.22) a pesar de que no se observa una tendencia en cuanto a sus intensidades, existe un corrimiento en la longitud de onda que corresponde a borde de absorción a medida que incrementa la temperatura de calcinación. Al ser más grande la longitud de onda, la energía de borde disminuye lo que indica que las especies de titania se aglomeran más formando cristales de la fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  anatasa.

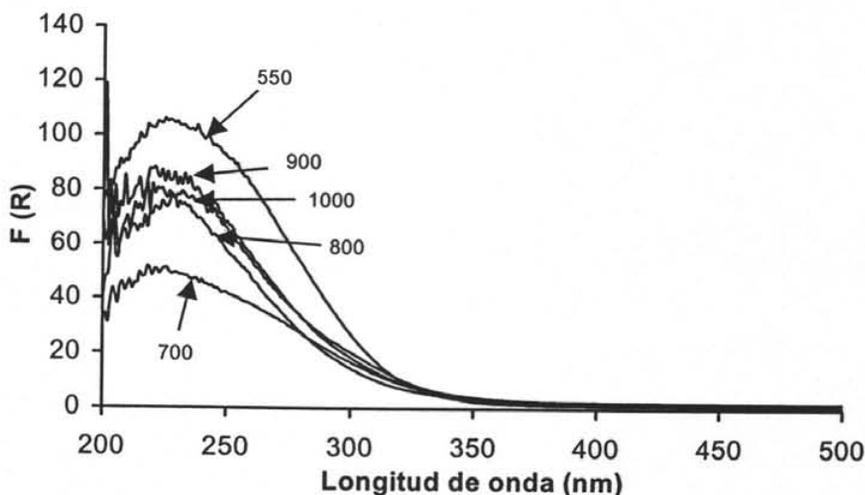


Figura 5.23. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los soportes Ti-SBA-15 (b) calcinados a diferentes temperaturas.

En los espectros de DRS del soporte Ti-SBA-15 (b) de la figura 5.23 se observa que la intensidad de las señales disminuye al mismo tiempo que se ensanchan con el cambio de la temperatura a la que se calcinó el material. Esto tiene la misma explicación que en el caso del Ti-SBA-15 (a), el corrimiento de las señales hacia longitudes de ondas mayores, está asociado a la aglomeración progresiva de las especies oxidadas de Ti.

La señal en 230 nm que aparece en los espectros del soporte Ti-SBA-15 (b) corresponde a especies aisladas de Ti tetraédrico, el corrimiento observado con el aumento de la temperatura refleja la aparición de enlaces Ti-O-Ti.

A partir de los resultados de DRS, se calculó la energía de borde de los materiales sometidos a las pruebas de estabilidad térmica. Los valores se presentan en la tabla 5.11.

Tabla 5.11. Energía de borde (eV) de los materiales sometidos a pruebas de estabilidad térmica.

Temperatura de calcinación (°C)	Ti-SBA-15 (a)	Ti-SBA-15 (b)	TiO <sub>2</sub>
550	3.7	3.9	3.2
700	3.7	3.8	3.0
800	3.7	4.0	3.0
900	3.5	3.9	3.0
1000	3.1	3.8	3.0

En la tabla 5.11 se observa que la energía de borde de los materiales Ti-SBA-15 (a, b) es más alta que las correspondientes muestras de TiO<sub>2</sub> puro. En el caso del TiO<sub>2</sub> se aprecia una disminución con cambios muy pequeños en la energía de borde al aumentar la temperatura de calcinación. Estos resultados muestran que la depositación de especies de Ti en la superficie de Si-SBA-15 lleva a la formación de aglomerados o pequeños cristales de TiO<sub>2</sub> más estables a temperaturas elevadas y del tamaño menor que en la TiO<sub>2</sub> pura.

Se sabe que la fase cristalina del TiO<sub>2</sub> anatasa aparece a 550 °C. Los resultados de las pruebas de estabilidad térmica indican que la temperatura de cristalización del óxido de Ti al igual que la temperatura de transformación de anatasa a rutilo aumentan cuando titania está químicamente asociada con sílice.

## 5.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

### 5.4.1 Catalizadores de NiMo

Existen diferentes zonas de reducción para el molibdeno; sus reacciones se presentan en la tabla 5.12 y las etapas de reducción en la tabla 5.13.

Tabla 5.12. Reacciones de reducción del molibdeno [40].

Zona	Reacción
1	$\text{MoO}_3(\text{OH}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{MoO}_3(\text{polimérico}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{MoO}_3(\text{cristalino}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{MoO}_3(\text{tetraédrico}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{MoO}_2(\text{OH}) + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$
	$\text{MoO}_2(\text{cristalino}) + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$
	$\text{MoO}_2(\text{polimérico}) + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$
	$\text{MoO}_2(\text{tetraédrico}) + x\text{H}_2 \longrightarrow \text{Mo} + x\text{H}_2\text{O}$

Tabla 5.13. Reducción del molibdeno [40].

Zona	Tipo de molibdeno	Temperatura de reducción ( $T_{\text{máx}}$ ) catalizadores NiMo
1	1ª Etapa de reducción de especies de Mo octaédricas con diferentes grados de aglomeración (Mo(OH))	200 – 500 °C
2	1ª Etapa de reducción de $\text{MoO}_3$ cristalino ( $\text{MoO}_3$ cristalino)	580 – 600°C
3	Reducción de varias especies: Segunda etapa de reducción del molibdeno octaédrico, polimérico y cristalino, así como la primera etapa de reducción del molibdeno tetraédrico.	700 – 1000 °C

La importancia de la reducción del molibdeno radica en que refleja la facilidad que tendrá un catalizador para sulfurarse.

Los catalizadores de NiMo se sometieron a la prueba de reducción a temperatura programada, los resultados se muestran en la figura 5.24. 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.

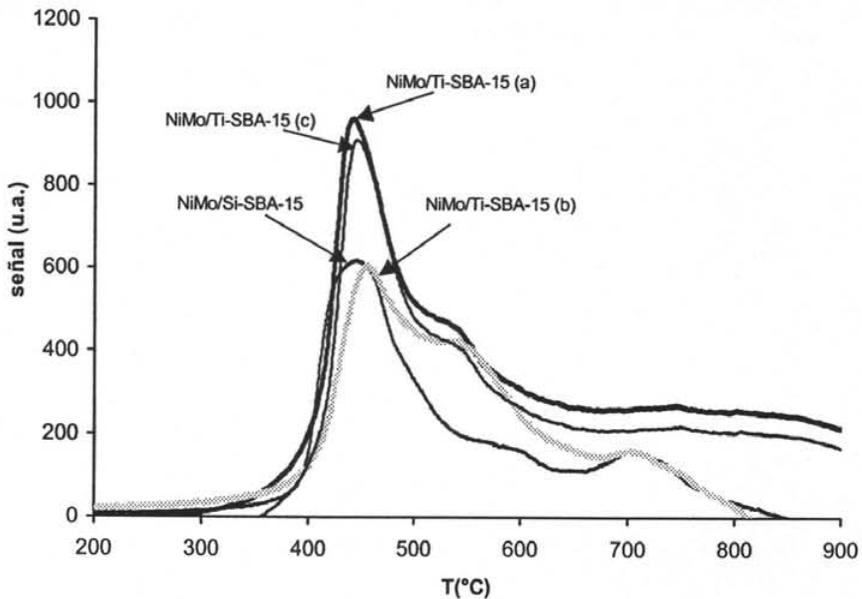


Figura 5.24. Termogramas de reducción de temperatura de los catalizadores de NiMo.

Al examinar la figura 5.24 se puede ver como para los tres métodos de incorporación de titanio existen especies de molibdeno que se pueden reducir a temperaturas bajas (400-500). Lo mismo sucede con el catalizador soportado en SBA-15 sin modificar. La adición de titanio en el soporte SBA-15 resulta además en un aumento de la intensidad de la señal en  $\approx 450$  °C, lo

que indica que la presencia de Ti en el soporte lleva al incremento del consumo de  $H_2$  a esta temperatura, es decir se realiza una reducción de  $Mo(OH)$  más completa.

NiMo/Si-SBA-15: despliega una señal en  $450\text{ }^\circ\text{C}$  en la zona de reducción del Mo octaédrico, la segunda señal de  $\cong 600\text{ }^\circ\text{C}$  que es la reducción de  $MoO_3$  cristalino y otra señal en  $710\text{ }^\circ\text{C}$  que corresponde a la segunda etapa de reducción de  $Mo^{4+}$  a  $Mo^0$ .

NiMo/T-iSBA-15 (a-c): presentan un pico a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual corresponde a la primera reducción del Mo octaédrico disperso; hombro alrededor de  $540\text{ }^\circ\text{C}$  que corresponde a la reducción de especies de Mo octaédrico más aglomeradas (poliméricas). La señal de la 2ª etapa de reducción en este caso no está bien definida.

### 5.5 Actividad catalítica

Los cinco catalizadores de NiMo fueron evaluados por medio de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. La figura 5.25 muestra la conversión del reactivo (4,6-DMDBT) en función del tiempo. Como referencia, también se muestra la actividad catalítica del catalizador soportado sobre SBA-15 de sílice pura (NiMo/Si-SBA-15) y el catalizador soportado sobre el óxido de titanio puro (NiMo/TiO<sub>2</sub>).

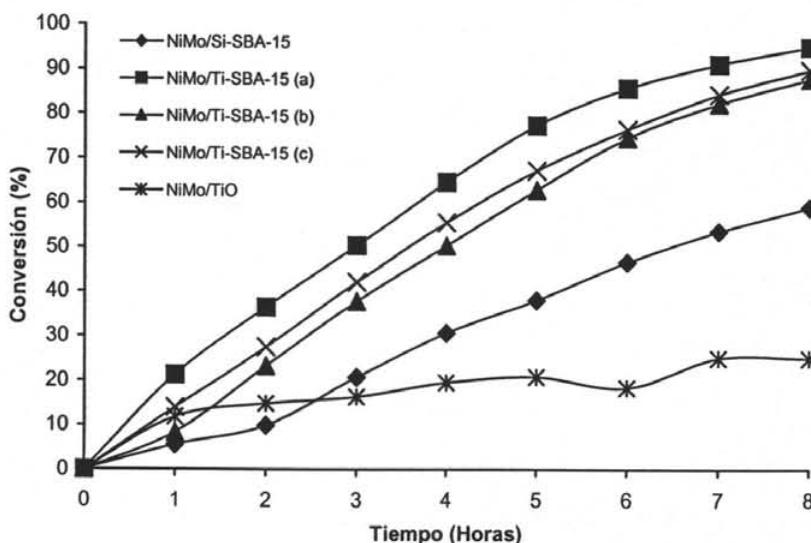


Figura 5.25. Conversión de 4,6-DMDBT en función del tiempo obtenida empleando catalizadores de NiMo soportados sobre materiales SBA-15 de sílice pura, modificados con Ti y en TiO<sub>2</sub> puro.

Al observar la figura 5.25 resulta evidente que la incorporación del heteroátomo (Ti) en la estructura del soporte SBA-15, incrementa significativamente la actividad del catalizador. Con el catalizador Si-SBA-15 se obtuvo una conversión final por debajo de las obtenidas con los catalizadores soportados en materiales SBA-15 modificados con Ti; y finalmente para el

catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$  se obtuvo la conversión final más baja de los cinco catalizadores, con esto se podría decir que el Ti por sí solo no es un buen soporte.

En la figura 5.26 se puede ver la conversión obtenida al término del tiempo de la reacción (8 h). Dentro de los catalizadores del tipo SBA-15, el catalizador Si-SBA-15 alcanzó la conversión más baja (59%) mientras que el más activo resultó ser el Ti-SBA-15 (a) (95%). Todos los catalizadores suministrados de Ti alcanzaron conversiones mayores de 85%.

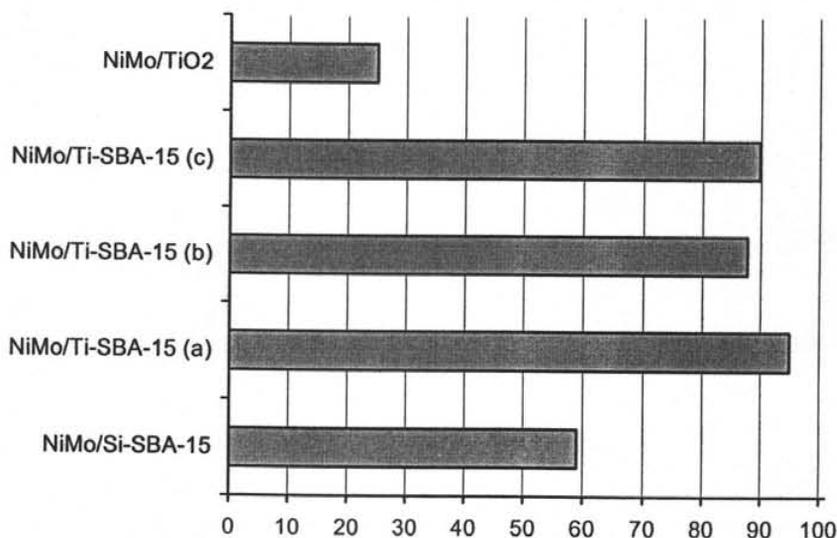


Figura 5.26. Conversión obtenida a 8 h reacción de HDS del 4,6-DMDBT con los catalizadores de NiMo.

Haciendo un análisis desde el punto de vista de la conversión se puede inferir que el mejor método para la inclusión de Ti al soporte SBA-15 es el de impregnación incipiente, pero no se puede decir cuál es el método más deficiente, ya que las conversiones finales de los catalizadores preparados mediante injertado químico e impregnación modificada son muy similares.

Las estructuras y nombres IUPAC del reactante (4,6-DMDBT), así como de los productos principales de la reacción de HDS para el 4,6-DMDBT se presentan en la figura 5.27.

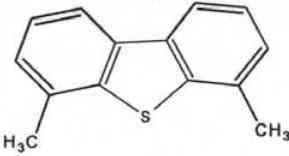
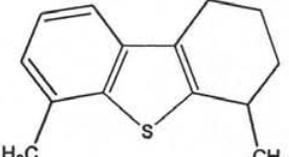
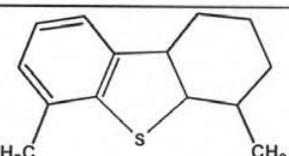
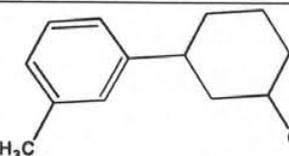
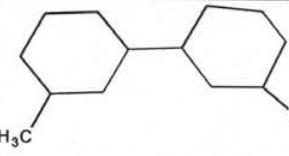
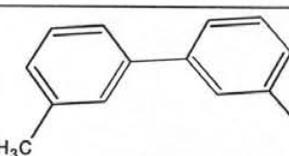
Abreviatura	Nombre IUPAC	Estructura química
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzo[ <i>b,d</i> ]tiofeno	
THDMDBT	4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzo[ <i>b,d</i> ]tiofeno	
HHDMDBT	4,6-dimetil-1,2,3,4,4a,9b-hexahidrodibenzo[ <i>b,d</i> ]tiofeno	
MCHT	1-metil-3-(3-metilciclohexil)benceno	
DMDCH	3,3'-dimetil-1,1'-di(ciclohexilo)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

Figura 5.27. Abreviatura, nombre IUPAC y estructura química de las especies químicas presentes en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT [37].

En la figura 5.28 se muestra el esquema de reacción de HDS para el 4,6-DMDBT.

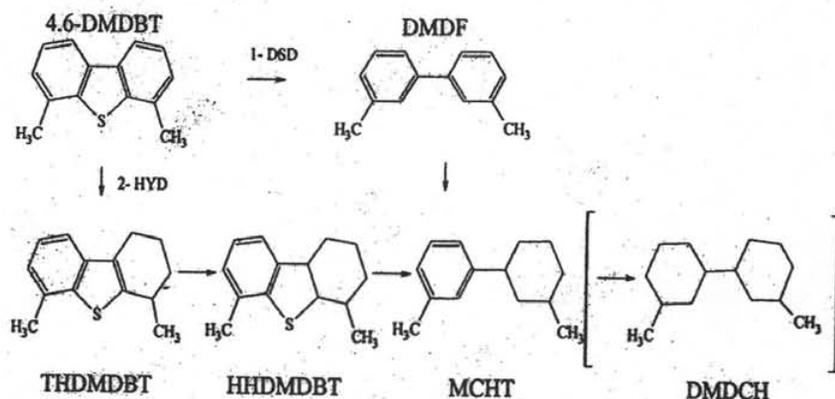


Figura 5.28. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT [37].

Para ilustrar claramente el orden de la formación de diferentes productos de acuerdo al esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT a lo largo de la reacción, en la figura 5.29 se presenta la distribución de productos obtenida con el catalizador NiMo/Ti-SBA-15 (a). Se observa que THDMDBT y HHDMDBT se forman como productos intermedios; y MCHT, DMDCH y DMDF son los productos finales.

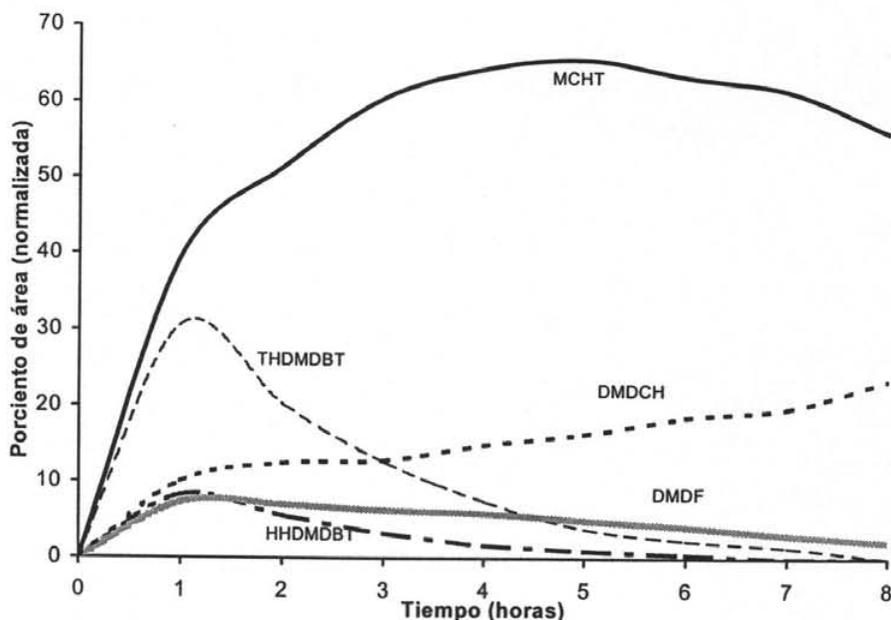


Figura 5.29. Porcentaje de área normalizado de los productos obtenidos durante 8 horas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia del catalizador NiMo/Ti-SBA-15 (a).

Para poder caracterizar la selectividad de los diferentes catalizadores se determinó la composición de la mezcla de los productos de la reacción obtenidos por ambas rutas (DSD e HYD) a 25% de conversión de 4,6-DMDBT que se presenta en la tabla 5.11.

La selectividad fue definida como el cociente del porcentaje del producto principal formado por la vía de hidrogenación (MCHT) entre el porcentaje del producto obtenido por desulfuración directa (DMDF).

Tabla 5.11. Tiempo y porcentaje de los distintos productos al 25 % de conversión del 4,6-DMDBT

Catalizador	Tiempo (h)	Porcentaje de los productos				
		THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMDF	DMDCH
NiMo/Si-SBA15	3.4	28.3	6.8	46.0	11.8	7.1
NiMo/Ti-SBA-15 (a)	1.2	31.6	8.2	43.9	7.9	11.2
NiMo/Ti-SBA-15 (b)	2.1	21.8	5.2	53.9	8.9	10.3
NiMo/Ti-SBA-15 (c)	1.8	23.9	5.1	48.0	7.3	11.9
NiMo/TiO <sub>2</sub>	8.0	41.2	8.6	30.3	10.5	9.4

Tabla 5.12. Selectividad de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Catalizador	S <sub>HYD/DSD</sub>
NiMo/SBA15	4.0
NiMo/Ti-SBA-15 (a)	6.3
NiMo/Ti-SBA-15 (b)	6.0
NiMo/Ti-SBA-15 (c)	6.2
NiMo/TiO <sub>2</sub>	2.9

Los resultados presentados en la tabla 5.12 muestran que el camino preferido para llevarse a cabo la reacción es la HYD. En el caso de los catalizadores NiMo/Ti-SBA-15 (a-c) que presentaron las actividades catalíticas más altas, también presentan mayor tendencia hidrogenante entre todos los catalizadores.

# **6. CONCLUSIONES**

Al finalizar este trabajo experimental las conclusiones a las que se llegaron son:

- Se prepararon y caracterizaron tres soportes catalíticos del tipo SBA-15 que al modificarse con titanio mediante tres métodos post-sintéticos, llevan a nuevos soportes catalíticos con propiedades texturales y químicas diferentes del material de partida SBA-15. La estructura y el ordenamiento hexagonal de los poros de SBA-15 se conserva después de incorporar  $\text{TiO}_2$ .
- Las especies de titania incorporadas tienen características diferentes según el método de preparación utilizado.
- El método de injertado químico lleva a la incorporación de especies de titania aisladas (bien dispersas) en la superficie del material SBA-15. Sin embargo, la cantidad de titania con la que se puede modificar el material está limitado por el número de grupos OH en la superficie del soporte, debido a que las especies de titanio se unen a estos grupos.
- El método de impregnación incipiente resulta en la depositación de diferentes especies de Ti (aisladas y aglomeradas, como el  $\text{TiO}_2$  anatasa).
- El método de impregnación modificada con adición de agua, llevó a los soportes con propiedades texturales intermedias entre los soportes preparados por el método de impregnación incipiente y el de injertado químico.
- La estabilidad térmica del soporte Si-SBA-15 y Ti-SBA-15 (a, b), se mantiene hasta una temperatura de calcinación de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, los materiales conservan aún las características estructurales adecuadas para considerarse como buenos soportes catalíticos.

También cabe señalar, que a partir de los 800 °C la fase cristalina de titania se transforma de anatasa a rutilo.

- En el  $\text{TiO}_2$  puro hay una mezcla de diferentes fases cristalinas (anatasa y rutilo). A partir de la temperatura de calcinación de 700 °C, el  $\text{TiO}_2$  está presente en su fase rutilo. Lo cual no resulta ser muy bueno debido a que tiene un tamaño de cristal más grande y la porosidad y área muy baja, lo que hace este material poco funcional.
- Los soportes Ti-SBA15 (a, c) nos llevan a catalizadores con un grado de dispersión de molibdeno mayor, que el soporte Si-SBA-15 de sílice pura, lo cual se atribuye a la presencia de titanio octaédrico polimérico (aglomerados de  $\text{TiO}_2$ ) y al efecto de estos sobre la química del soporte y su interacción con las especies de molibdeno depositadas.
- La incorporación de titanio en el soporte catalítico mejora apreciablemente la actividad del catalizador con respecto al soporte de sílice pura en la reacción de HDS de compuestos refractarios de azufre como el 4,6-DMDBT.
- El método de incorporación de titanio es determinante en la actividad del catalizador, ya que para el catalizador sintetizado por el método de impregnación incipiente se obtuvo la mejor actividad catalítica con 5 % más que para los otros dos métodos. En cambio la vía de injertado químico e impregnación modificada se obtuvieron actividades similares.
- Todos los catalizadores de NiMo soportados en materiales SBA-15 modificados con  $\text{TiO}_2$  mostraron un incremento en su habilidad hidrogenante favoreciendo la formación de productos de la ruta de HYD. Este cambio en la selectividad puede ser responsable por el aumento de la actividad de estos catalizadores en HDS de 4,6-DMDBT.

# **7. BIBLIOGRAFÍA**

- 
- [1] Material Safety Data Sheets, "Sulphur Dioxide" Document # 001047.
  - [2] K.G. Knudsen, B.H. Cooper and H. Topsøe, *Applied Catalysis A: General*, 189 (1999) 205.
  - [3] R. Shafi and G.J. Hutchings, *Catalysis Today*, 59 (2000) 423.
  - [4] T. Isoda, S. Nagao, X.L. Ma, Y. Korai and Y. Mochida, *Energy Fuels*, 10 (1996) 482.
  - [5] F. Bataille, J.-L. Lemberton, G. Pérot, P. Leyrit, T. Cseri, N. Marchal and S. Kasztelan, *Applied Catalysis A: General*, 220 (2001) 191-205.
  - [6] S. Damyanova, A. Sponjakina, K. Jiratova, *Applied Catalysis A: General*, 125 (1995) 257-269.
  - [7] C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catalysis Today*, 39 (1997) 21-32.
  - [8] Final report produced for the European Commission, DG Environment. Nikolas Hill, AEA Technology Environment, EN14274.
  - [9] Norma Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-1993 "Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) valor normado para la concentración de bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población"
  - [10] 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".
  - [11] G. Mestl, and T. Srinivasan, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 40 (1998) 451-570.
  - [12] Whitehurst, D., Isoda, T., Mochida, I., *Advances in Catalysis*. 42 (1998) 345-471.
  - [13] F. Bataille, J.-L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 409.

- [14] J.M. López Padilla, Evaluación de nuevos materiales del tipo SBA como soportes para catalizadores de HDS de compuestos refractarios de azufre. Tesis de licenciatura. UNAM. 2004.
- [15] D. Duayne, T. Isoda and I. Mochida; *Advances in Catalysis*, 42 (1998) 325.
- [16] A.N. Startsev, *Kinetics and Catalysis* 40, 6 (1999) 898-905.
- [17] Y. Okamoto, *Journal of Catalysis*, 120 (1989) 29-45.
- [18] A.Wambeke, I. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. P. Grimblot, and J. P. Bonelle *Journal of Catalysis*, 109 (1988) 320.
- [19] A. Corma, V. Formes, M. T. Navarro and J. Pérez-Pariente. *J. Cat.*, 148 (1994) 569.
- [20] 27 Beck J. S., Vartulli J. C., Roth W. J., Leonowicz M., Kresge C., Schmitt K., Chu C., Olson D., Sheppard E., McCullen S., Higgins J., Schlenker J., *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834
- [21] L.Y. Lizama Hoth, Síntesis y caracterización de nuevos materiales Al-SBA para catalizadores de hidrot ratamiento. Tesis de licenciatura. UNAM. 2003.
- [22] M. A. Calderón de Anda, Desarrollo de catalizadores de HDS soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41. Tesis de licenciatura. UNAM, 2003.
- [23] C. T. Kresge, M. E. Loenowicz, W.J. Roth, J. C. Vartulli and J. S. Beck, *Lett. Nat.* 359 (1992) 710-712.
- [24] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian and P. Yao. *J. Catalysis* 210 (2002) 319-327.

- [25] P. Van Der Voort, M. Benjelloun, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem B* 106 (2002) 9027-9032.
- [26] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, M. Nicholas, et al. *Science*, 279 (1998) 548-542.
- [27] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024-6036.
- [28] Morey, M., O'Brien, S., Schwartz, S., Stucky, G., *Chem. Mater.* 12 (2000) 898-911.
- [29] Luan, Z., Maes, E., Heide, P., Zhao, D., Czernuszewicz, R., Kevan, L., *Chem. Mater.* 11 (1999) 3680-3686.
- [30] Van Grieken R., Aguado J., López-Muñoz M.J., Marugán J., *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 148 (2002) 315-322.
- [31] J.M. Herrera Alonso, *Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/MCM-41 modificados con fósforo*. Tesis de licenciatura. UNAM. 2003.
- [32] Brunauer S, Emmett P.H. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60-309, (1938).
- [33] J. Reyes Cabrera. *Desarrollo de catalizadores de HDS: NiMo soportado en TiO<sub>2</sub>-MCM-41 incorporado en la matriz alúmina*. Tesis de licenciatura. UNAM, 2002.
- [34] Castellan, G.W., *Fisicoquímica*, 2ª edición, Adisson Wesley Longman, 1998.
- [35] Delannay, F., *Characterization of Heterogeneous catalysts*, Marcel Dekker, Inc., 1982, E.U.A.
- [36] Wachs, I.E., Fitzpatrick L.E. (editors). *Characterization of catalytic materials. Material characterization series*, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [37] J.C. Amezcua Kosterlitz. *Desarrollo de nuevos materiales SBA modificados con titanio para catalizadores de HDS*.
- [38] Weber, R.S., *J. Catalysis*. 151 (1995) 470-474.

- 
- [39] Klein, S., Weckhuysen, B., Martens, J., Maier, W., Jacobs P., J. Catalysis 163 (1996) 489-491.
- [40] Temperature-Programmed reduction for solid materials. Characterization F. Jones y B. MaMicol (1980).
- [41] Atanasova, P., López Cordero, R., Mintchev, L., Halachev, T., López Agudo, A., Applied Catalysis, 159 (1997) 269-289.

# **8. ANEXOS**

## Anexo 1.

Obtención de los diferentes porcentajes en peso de titanio en los soportes sintetizados:

## (Impregnación Incipiente)

Para una pureza de 97% de isopropóxido de titanio (IV)  $(\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)$  y cuya densidad es de 0.955 g/mL.

18% de Ti

$$1.0\text{g SBA15} \times \left( \frac{0.18\text{g TiO}_2}{0.82\text{g SBA15}} \right) = 0.22\text{g TiO}_2 \times \left( \frac{1\text{mol TiO}_2}{79.87\text{g}} \right) = 0.0027\text{mol TiO}_2$$

$$0.0027\text{mol TiO}_2 \times \left( \frac{1\text{mol}(\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)}{1\text{mol TiO}_2} \right) \times \left( \frac{284.26\text{g}(\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)}{1\text{mol}(\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)} \right) \times \left( \frac{100}{97} \right) = 0.7912\text{g}(\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)$$

$$0.7912\text{g}(\text{Ti}(\text{i-Pro})_4) / 0.955\text{g/mL} = 0.83\text{mL}(\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)$$

$$\left( \frac{2.891\text{ mL CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{1\text{g SBA15}} \right) \times 1\text{g SBA15} - 0.83\text{ml}(\text{Ti}(\text{i-Pro})_4) = 2.06\text{ mL CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$$

## (Injertado químico)

Para una pureza de 97% de isopropóxido de titanio (IV)  $(\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)$  y cuya densidad es de 0.955 g/mL.

18% de Ti

$$1.0\text{g} \cdot \text{SBA15} \times \left( \frac{0.18\text{gTiO}_2}{0.82\text{gSBA15}} \right) = 0.22\text{gTiO}_2 \times \left( \frac{1\text{molTiO}_2}{79.87\text{g}} \right) = 0.0027\text{mol}$$

$$0.0027\text{molTiO}_2 \times \left( \frac{1\text{mol} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)}{1\text{molTiO}_2} \right) \times \left( \frac{284.26\text{g} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)}{1\text{mol} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)} \right) \times \left( \frac{100}{97} \right) = 0.7912\text{g} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)$$

$$0.7912\text{g} \cdot \text{p-Zr} / 0.955\text{g/mL} = 0.83\text{mL} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)$$

con  $\cdot 100 \cdot \text{mL} \cdot \text{de} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

**(Impregnación Modificada)**

Para una pureza de 97% de isopropóxido de titanio (IV)  $(\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)$  y cuya densidad es de 0.955 g/mL.

**18% de Ti**

$$1.0\text{g} \cdot \text{SBA15} \times \left( \frac{0.18\text{gTiO}_2}{0.82\text{gSBA15}} \right) = 0.22\text{gTiO}_2 \times \left( \frac{1\text{molTiO}_2}{79.87\text{g}} \right) = 0.0027\text{molTiO}_2$$

$$0.0027\text{molTiO}_2 \times \left( \frac{1\text{mol} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)}{1\text{molTiO}_2} \right) \times \left( \frac{284.26\text{g} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)}{1\text{mol} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)} \right) \times \left( \frac{100}{97} \right) = 0.7912\text{g} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)$$

Para una relación 1 : 8 de  $(\text{Ti}(\text{i-Pro})_4) : \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  en peso

$$0.7912\text{g} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4) : 6.3296\text{gCH}_3\text{CH}_2\text{OH}$$

Para una relación 1 : 160 de  $(\text{Ti}(\text{i-Pro})_4) : \text{H}_2\text{O}$  en mol;

$$0.0027\text{molTiO}_2 \times \left( \frac{1\text{mol} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)}{1\text{molTiO}_2} \right) \times \left( \frac{100}{97} \right) = 0.0028\text{mol} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)$$

$$0.0028\text{mol} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4) \left( \frac{160\text{molH}_2\text{O}}{1\text{mol} \cdot (\text{Ti}(\text{i-Pro})_4)} \right) \left( \frac{18\text{g}}{1\text{molH}_2\text{O}} \right) = 8.064\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O}$$

**Anexo 2.****Tamaño de cristal****Ecuación de Scherrer**

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

$D$  = diámetro de la partícula (Å)

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación (Å)

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

$k$  = constante de Scherrer (0.9)

$\beta$  = Anchura de pico a altura media

**Anexo 3.**

**Cálculo de la energía de borde aplicando la función de Kubelka-Munk.**

$$E = h\nu = h\left(\frac{c}{\lambda}\right)$$

Donde:

E = energía de borde.

$h = 6.626173E-34 \text{ J}\cdot\text{s} = 4.14E-15 \text{ eV}\cdot\text{s}$

$c = 2.99792458E8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

$\lambda'$  = longitud de onda en nm.

$$E = h\left(\frac{c}{\lambda}\right) = \frac{4.14E-15eV \cdot s \times 3E8m/s}{\lambda' \cdot 10E-9m} = \frac{12.4218E2eV}{\lambda'} = \frac{1242.18eV}{\lambda'} = E$$

## Anexo 4.

## Preparación de 1 g de catalizador (NiMo/Ti-SBA-15)

Obtención de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$  por impregnación, teniendo en cuenta que la solución tiene 99% de pureza y se necesita impregnar 1 g de soporte Si-SBA-15 modificado con titanio.

$$\left( \frac{0.12\text{g} \cdot \text{MoO}_3}{0.85\text{g} \cdot \text{SBA15}} \right) \left( \frac{1\text{mol} \cdot \text{MoO}_3}{143.94\text{g} \cdot \text{MoO}_3} \right) \left( \frac{1\text{mol} \cdot \text{HMA}}{7\text{mol} \cdot \text{MoO}_3} \right) \left( \frac{1235.86\text{g} \cdot \text{HMA}}{1\text{mol} \cdot \text{HMA}} \right) \left( \frac{100}{99} \right) = 0.1749 \left( \frac{\text{g} \cdot \text{HMA}}{\text{g} \cdot \text{SBA15}} \right)$$

$$0.1749 \left( \frac{\text{g} \cdot \text{HMA}}{\text{g} \cdot \text{SBA15}} \right) \times 1\text{g} \cdot \text{SBA15} = 0.1749\text{g} \cdot \text{HMA}$$

$$2.333\text{mL} \cdot \text{H}_2\text{O} / 1\text{g} \cdot \text{SBA15} \times 1\text{g} \cdot \text{SBA15} = 2.333\text{mL} \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Obtención de 3% en peso de  $\text{NiO}$  por impregnación para impregnar 1 g de soporte SBA-15 modificado con titanio.

$$\left( \frac{0.03\text{g} \cdot \text{NiO}}{0.85\text{g} \cdot \text{SBA15}} \right) \left( \frac{1\text{mol} \cdot \text{NiO}}{74.7\text{gNiO}} \right) \left( \frac{1\text{mol} \cdot \text{NN}}{1\text{mol} \cdot \text{NiO}} \right) \left( \frac{290.81\text{gNN}}{1\text{mol} \cdot \text{NN}} \right) = 0.1374 \left( \frac{\text{g} \cdot \text{NN}}{\text{g} \cdot \text{SBA15}} \right)$$

$$0.1374 \left( \frac{\text{g} \cdot \text{NN}}{\text{g} \cdot \text{SBA}} \right) \times 1\text{g} \cdot \text{SBA15} = 0.1374\text{g} \cdot \text{HMA}$$

$$1.5698\text{mL} \cdot \text{H}_2\text{O} / 1\text{g} \cdot \text{SBA15} \times 1\text{g} \cdot \text{SBA15} = 1.5698\text{mL} \cdot \text{H}_2\text{O}$$

**Anexo 5.**

Determinación del porcentaje de conversión del 4,6-DMDBT.

Se usará como ejemplo la conversión obtenida para 8 horas de reacción usando el catalizador

NiMo/Ti-SBA-15 (a).

Compuesto	Solución inicial	Muestra (8 horas)
	Área (pA*s)	Área (pA*s)
Hexadecano	31656.8	30971.9
4,6-DMDBT	209.0881	10.4900

$$\frac{\text{Área Hexadecano final}}{\text{Área Hexadecano inicial}} = \frac{30971.9}{31656.8} = 0.9783$$

$$0.9783 * \text{Área 4,6 - DMDBT final} = 0.9783 * 10.4900 = 10.2623$$

$$\frac{10.2623}{\text{Área 4,6 - DMDBT inicial}} = \frac{10.2623}{209.0881} = 0.0491$$

$$(1 - 0.0491) * 100 = 95.09\%$$

**Se tiene una conversión del 95.09% del 4,6-DMDBT.**