

00580



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"DESARROLLO DE CATALIZADORES DE HDS SOPORTADOS
EN MATERIALES MESOPOROSOS TIPO SBA - 15
MODIFICADOS CON Al"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(P R O C E S O S)
P R E S E N T A ;
JAVIER REYES CABRERA



MEXICO, D.F.

2005

N: 350505



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
Vocal
Secretario
Primer suplente
Segundo suplente

Dr. Rafael Herrera Nájera
Dr. José Ricardo Gómez Romero
Dr. José Antonio de los Reyes Heredia
Dr. Luis Enrique Noreña Franco
Dra. Julia Aguilar Pliego

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

NOMBRE: Reyes Cabrera Javier

FECHA: 07-11-2003

FIRMA: 

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Química
Laboratorio 222, Conjunto "E" de la Facultad de Química de la UNAM
Ciudad Universitaria, México D. F.

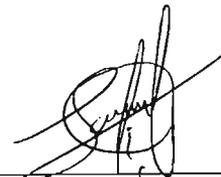
Asesor del tema:

Dra. Tatiana Klimova Berestneva



Sustentante:

Javier Reyes Cabrera



Agradecimientos

A la Dra. Tatiana Klimova Berestneva por su paciencia, orientación y apoyo en la elaboración de este trabajo.

A los miembros del Jurado Asignado, por las observaciones valiosas en la revisión de este trabajo.

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

Al I. Q. Ivan Puente Lee por su colaboración en la realización de los análisis de HRTEM.

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

Al Dr. Ángel Martínez Hernández y al Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita por permitirnos usar sus equipos de TPR y DRS.

Al Dr. Trino A. Zepeda Partida por su colaboración en la realización de los análisis de Espectroscopia de Absorción Atómica.

Al proyecto DGAPA IN-103102 por el apoyo financiero otorgado para la realización de la etapa experimental de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca crédito otorgada para la realización de mis estudios de Maestría.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por la beca complemento otorgada para la realización de mis estudios de Maestría.

Índice

Resumen	1
1. Introducción	2
2. Antecedentes	5
2.1. Hidrotratamiento	5
2.2. Hidrodesulfuración (HDS)	5
2.3. Sitios activos para HDS	8
2.4. Reacción de HDS del 4,6-DMDBT	14
2.5. Soportes para catalizadores de HDS	17
2.6. Modificación de los materiales SBA-15 mediante la incorporación de heteroátomos en la estructura	24
2.7. Estabilidad hidrotérmica de los materiales SBA-15	26
3. Objetivos	29
3.1. Hipótesis	29
3.2. Objetivo general y objetivos particulares	29
4. Desarrollo experimental	31
4.1. Preparación de los soportes con diferentes propiedades texturales	31
4.2. Preparación de los soportes con diferentes cantidades de Al	31
4.3. Preparación de los catalizadores	32
4.4. Métodos de Caracterización	32
4.4.1. Composición química (espectroscopia de absorción atómica)	33
4.4.2. Propiedades texturales (fisisorción de N ₂)	33
4.4.3. Difracción de rayos X (DRX) de polvos y de ángulos bajos	39

4.4.4. Espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida (Py FT-IR)	41
4.4.5. Resonancia magnética nuclear de aluminio (^{27}Al MAS NMR)	42
4.4.6. Prueba de estabilidad hidrotérmica en los soportes	44
4.4.7. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)	45
4.4.8. Reducción a temperatura programada (TPR)	46
4.4.9. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	47
4.4.10. Activación de los catalizadores	48
4.4.11. Reacción de HDS del 4,6-DMDBT	48
5. Resultados	53
5.1. Efecto de las propiedades texturales de los soportes SBA-15 (X) en las características de los catalizadores de Mo y NiMo y su desempeño catalítico	53
5.1.1. Fisisorción de N_2 en los soportes SBA-15 (X)	53
5.1.2. Difracción de rayos X (DRX) de ángulos bajos en los soportes SBA-15 (X)	55
5.1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en los soportes SBA-15 (X)	56
5.1.4. Fisisorción de N_2 en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)	58
5.1.5. Difracción de rayos X (DRX) de polvos en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)	63
5.1.6. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)	65
5.1.7. Reducción a temperatura programada (TPR) en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)	67
5.1.8. Actividad de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT	69
5.2. Efecto de la relación Si/Al en las características de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en Al-SBA-15 (Y) y en su comportamiento catalítico	72
5.2.1. Composición química de los soportes Al-SBA-15 (Y)	72

5.2.2. Fisisorción de N ₂ en los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)	73
5.2.3. DRX de ángulos bajos en los soportes SBA-15 (X) y Al-SBA-15 (Y)	75
5.2.4. Acidez superficial (Py FT-IR) de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)	76
5.2.5. Estabilidad Hidrotérmica de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)	78
5.2.6. Resonancia magnética nuclear de aluminio (²⁷ Al MAS NMR) en los soportes Al-SBA-15 (Y)	83
5.2.7. Fisisorción de N ₂ en los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)	84
5.2.8. Difracción de rayos X de ángulos bajos en los soportes de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)	88
5.2.9. Difracción de rayos X de polvos en los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)	90
5.2.10. Resonancia magnética nuclear de aluminio (²⁷ Al MAS NMR) en los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (Y) y NiMo/Al-SBA-15 (Y)	91
5.2.11. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) en los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)	93
5.2.12. Reducción a temperatura programada (TPR) en los catalizadores Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)	95
5.2.13. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en los catalizadores NiMo/SBA-15, NiMo/Al-SBA-15 (30) y NiMo/Al-SBA-15 (10)	98
5.1.14. Actividad de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT	101
6. Discusión de resultados	105
6.1. Efecto de las propiedades texturales de los soportes SBA-15 (X) en las características de los catalizadores de Mo y NiMo y su desempeño catalítico	105
6.2. Efecto de la relación molar Si/Al en las características de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en Al-SBA-15 (Y) y en su comportamiento catalítico	107
7. Conclusiones	112
8. Apéndices	114

8.1. Apéndice I: Disminución de las propiedades texturales como resultado de la incorporación de los óxidos de Mo y Ni en los soportes SBA-15 (X)	114
8.2. Apéndice II: Tarjeta 35-609 (MoO_3) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)	115
8.3. Apéndice III: Cálculo de la densidad superficial de los átomos de Mo en los catalizadores NiMo/SBA-15 (X)	115
8.4. Apéndice IV: Disminución de las propiedades texturales como resultado de la incorporación de Al en el soporte SBA-15	116
9. Bibliografía	117

Resumen

Los catalizadores utilizados en el proceso industrial de hidrodesulfuración (HDS) están compuestos por Mo como fase activa, Ni como promotor y alúmina como soporte. Estos catalizadores han resultado ser inadecuados para eliminar de los combustibles fósiles los compuestos azufrados más refractarios, tales como el 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), los cuales presentan un impedimento estérico grande en el átomo de azufre debido a la posición de los grupos metilo. Una de las alternativas para facilitar la desulfuración de estos compuestos refractarios, consiste en mover los grupos metilo de sus posiciones originales y así reducir el impedimento estérico del átomo de azufre en la molécula. Para conseguir lo anterior es necesario contar con catalizadores bifuncionales, con la acidez y la dispersión de la fase activa adecuadas para promover reacciones de isomerización (ISOM) y de HDS. Las propiedades texturales y la buena estabilidad hidrotérmica del material de sílice pura SBA-15 han llamado considerablemente la atención en el diseño de catalizadores nuevos de HDS. La desventaja que presenta el sólido SBA-15 es su composición química, la cual no permite una dispersión adecuada de las especies oxidadas y sulfuradas de Mo y Ni en la superficie. La utilización de soportes tipo SBA-15 modificados con Aluminio (Al) en la preparación de catalizadores de HDS es una alternativa para superar esta desventaja, ya que la incorporación de especies de Al en el material SBA-15 mejora la dispersión de la fase activa y proporciona el carácter ácido necesario para reducir el impedimento estérico del átomo de azufre en la molécula del 4,6-DMDBT.

Es así como en éste trabajo de investigación se realizó un estudio del efecto de las propiedades texturales y ácidas del soporte SBA-15 sobre las características de las fases oxidadas y sulfuradas de Mo y Ni de los catalizadores y su efecto en la actividad y selectividad en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Para cumplir con este objetivo el trabajo se dividió en dos partes. En la primera parte se preparó una serie de soportes de sílice pura, con propiedades texturales diferentes y con los que a su vez se preparó una serie de catalizadores de Mo y otra de NiMo. Los soportes y catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas de fisiorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, entre otras. La actividad y selectividad de los catalizadores NiMo fueron evaluadas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Los resultados obtenidos demostraron que la actividad catalítica más alta se obtiene al utilizar un soporte con un área superficial y volumen de poros alta. En la segunda parte, se determinó el efecto de la acidez de los sólidos SBA-15 modificados con Al, para lo cual se injertó Al en el soporte que presentó los mejores resultados en la primera parte, y así obtener una serie de soportes con relaciones molares de Silicio a Aluminio (Si/Al) de 50, 30, 20 y 10. Posteriormente, se sintetizaron también los catalizadores de Mo y NiMo respectivos, que al igual que los soportes, fueron caracterizados con las técnicas antes mencionadas y otras más. La actividad y selectividad de los catalizadores de Mo y NiMo fueron evaluadas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Los resultados obtenidos indicaron que la incorporación de Al mejora significativamente la dispersión de las especies oxidadas y sulfuradas de Mo y Ni en los catalizadores, siendo el catalizador de NiMo cuya relación molar Si/Al en el soporte fue de 20, el que presentó la actividad catalítica más alta como resultado de la proporción más alta de las especies de Mo fáciles de reducir, además de la acidez adecuada para realizar la isomerización de los grupos metilo de la molécula del 4,6-DMDBT.

1. Introducción

1. Introducción

La preocupación por la preservación del medio ambiente se ha incrementado sustancialmente en la comunidad internacional desde hace más de 20 años, principalmente en aquellos países cuyas actividades industriales y económicas han alcanzado un desarrollo importante. De esta forma, en muchos países alrededor del mundo se han tomando medidas cada vez más severas para controlar las emisiones de sustancias dañinas para el ser humano y su entorno, tales como las de los óxidos cias son ampliamente conocidas. En la actualidad, la importancia en el control de las emisiones contaminantes generadas por el uso de los combustibles derivados del petróleo se ve reflejada en la aparición de normas ambientales que tratan de redde azufre y de nitrógeno (SO_x y NO_x , respectivamente) y cuyas consecuenucir los contenidos de azufre en los combustibles fósiles, y de esta manera reducir también las emisiones de los SO_x . Es por ello que las restricciones en cuanto al control de las emisiones de SO_x que países de Europa, los Estados Unidos de América y Canadá han impuesto desde hace algunos años exigen la reducción gradual del contenido máximo de azufre permitido en gasolina y diesel, de 350 y 500 ppm en el año 2004 a 30 y 50 ppm en 2005, respectivamente, hasta alcanzar 10 ppm en ambos combustibles en el año 2009 [1-5].

Por otra parte, la escasez creciente de petróleo crudo con bajo contenido de azufre ha agravado la situación, haciendo que el cumplimiento de las restricciones como las mencionadas anteriormente se vuelva aún más difícil. En México se cuenta principalmente con tres tipos de petróleo crudo, de acuerdo a la zona de donde se extraen cada uno de ellos [6]:

- Olmeca, 39.3 °API, 0.8 % en peso de azufre.
- Istmo, 33.6 °API, 1.3 % en peso de azufre.
- Maya, 22.0 °API, 3.3 % en peso de azufre.

Las principales reservas de petróleo crudo de nuestro país son de tipo Maya, el cual presenta los contenidos más altos de azufre, además de nitrógeno y metales, como el vanadio y el níquel. Por esto, México en su papel de exportador mundial de este mineral y de productor único de los combustibles fósiles requeridos día con día en nuestro país, no puede pasar por alto la necesidad de cumplir con los estándares internacionales relacionados con los contenidos máximos permitidos de azufre en dichos combustibles. La normatividad mexicana establece que el contenido máximo de azufre en el combustible diesel es del 0.50 % en peso (5000 ppm), mientras que en las gasolinas el contenido máximo de azufre es del 0.10 % en peso (1000 pmm) [7].

Al ser el diesel un combustible obtenido de las fracciones más pesadas del petróleo, es de esperarse que presente una proporción alta de compuestos azufrados de peso molecular elevado y que una cantidad importante de dichos compuestos sean los más difíciles de desulfurar (refractarios). Entre estos compuestos refractarios podemos mencionar a los derivados del dibenzotiofeno (DBT) que presentan grupos alquilo alrededor del átomo de azufre, particularmente el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [4-5,8].

Como una respuesta a esta situación adversa, los procesos catalíticos y no catalíticos para la remoción más profunda de los compuestos azufrados han tomado cada vez mayor importancia para la comunidad científica internacional. Los esfuerzos más

importantes se han encaminado hacia la modernización de los procesos convencionales de hidrodesulfuración (HDS), particularmente en el mejoramiento y en el desarrollo de catalizadores que posean una actividad catalítica que permita la eliminación de los compuestos azufrados más refractarios. Debido a lo anterior, en una gran cantidad de trabajos de investigación que tratan del desarrollo de catalizadores para la HDS profunda de diesel, se ha adoptado al 4,6-DMDBT como molécula modelo para realizar las pruebas correspondientes de actividad catalítica.

La HDS del 4,6-DMDBT se realiza mediante dos rutas principales, la ruta de hidrogenación (HYD) y la de desulfuración directa o hidrogenólisis (DDS). En la ruta de HYD, se realiza una hidrogenación parcial de los anillos aromáticos previamente a la eliminación del átomo de azufre, mientras que en la ruta de DDS se elimina directamente el átomo de azufre mediante el rompimiento de los enlaces C-S. La estructura de la molécula del 4,6-DMDBT hace difícil que la eliminación del átomo de azufre se realice mediante la ruta de DDS, por lo que autores diversos han señalado que reacción de HDS del 4,6-DMDBT se realiza preferentemente por la ruta de HYD [8-10, 16-20]. Debido a la naturaleza química de la γ -Al₂O₃, en los catalizadores convencionales de HDS NiMo/ γ -Al₂O₃ se obtienen los sitios activos que favorecen a la ruta de hidrogenólisis (DDS) más que a la de HYD, por lo que estos catalizadores han resultado ser poco eficientes en la eliminación del 4,6-DMDBT.

El incremento en la aparición de materiales sólidos nuevos con posibles aplicaciones en catálisis heterogénea, ha situado al diseño de nuevos catalizadores de HDS como una de las opciones más prometedoras para cumplir con las legislaciones ambientales más exigentes. Así, el desarrollo en el campo de las ciencias de los materiales ha llevado a que en la actualidad exista una variedad amplia de sólidos mesoporos, tales como los MCM, HMS, SBA, entre otros. Entre estos sólidos, los materiales SBA-15 destacan por su estructura mesoporosa hexagonal altamente ordenada, diámetro de poro (40 a 300 Å), área superficial (700 a 1000 m²/g), estabilidad hidrotérmica y flexibilidad de su síntesis. Estas características hacen a los sólidos SBA-15 sumamente atractivos y prometedores para participar en reacciones diversas de catálisis heterogénea, incluso en el ámbito industrial.

Desgraciadamente, la composición química del sólido SBA-15 es SiO₂ puro, por lo que este sólido no es capaz por si solo de proveer una dispersión adecuada de la fase activa y el promotor (Mo y Ni, respectivamente) utilizadas en los procesos de HDS. Lo anterior hace necesaria la incorporación de heteroátomos (tales como Al, Ti, Zr, etc.) que modifiquen químicamente la superficie del sólido SBA-15 y los haga buenos candidatos para usarse como soportes catalíticos en reacciones de HDS de moléculas azufradas.

En este contexto, resulta interesante el estudio de la incorporación de Al en la estructura del sólido SBA-15, ya que de esta forma se mejora sustancialmente la dispersión de la fase activa y el promotor en la superficie. Además, al incorporar Al en el sólido SBA-15 se introduce un carácter bifuncional a los catalizadores de HDS al generar los sitios ácidos de Brønsted que promueven las reacciones de isomerización que permitan la migración de los grupos metilo que rodean al átomo de azufre en la molécula y que al final facilitan la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Algunos de los trabajos de investigación más recientes realizados en nuestro grupo, sobre los catalizadores bifuncionales de HDS han utilizado el sólido SBA-16 modificado con Al [11] y mezclas de alúmina con la Zeolita Y [12-13] como soportes catalíticos. Los resultados en el primer caso fueron buenos, no así para la Zeolita Y mezclada con

alúmina, en donde se presentó la desactivación de los catalizadores debido a la formación de coque.

Tomando en consideración lo mencionado anteriormente, en este trabajo de investigación estudiaremos el efecto de las propiedades texturales de los sólidos SBA-15 en la dispersión de las especies oxidadas de Mo y Ni de los catalizadores NiMo/SBA-15 y en el desempeño de los mismos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Posteriormente, realizaremos también un estudio para determinar el efecto de la incorporación de Al en la superficie de éstos sólidos en la dispersión del Mo y el Ni, en el carácter bifuncional de los catalizadores obtenidos y en el desempeño de los mismos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

2. Antecedentes

2. Antecedentes

Una vez establecido las generalidades de este trabajo de investigación, en esta sección se considerarán los aspectos científicos y tecnológicos más importantes concernientes al proceso industrial de HDS, además de los adelantos más recientes en cuanto al desarrollo de sólidos nuevos con aplicaciones catalíticas. Todo esto con el fin de iniciar con las fases preliminares del desarrollo de un catalizador nuevo de HDS, cuyas características le permitan aplicaciones futuras en el ámbito industrial.

2.1. Hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento [4, 14-15] se refiere a una variedad de procesos de refinación que se han empleado en la industria del petróleo desde hace más de 60 años. El objetivo de estos procesos es mejorar las características de las fracciones múltiples de crudo que se procesan en una refinería, mediante reacciones químicas que se llevan a cabo en presencia de hidrógeno y un catalizador. Los procesos que conforman al HDT, a su vez se pueden clasificar en procesos de hidrorefinación y de hidroconversión.

En los procesos de hidrorefinación se centra la atención únicamente en la remoción de heteroátomos tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de las fracciones de petróleo mediante los procesos de:

- Hidrodesulfuración (HDS)
- Hidrodesnitrogenación (HDN)
- Hidrodesoxigenación (HDO)
- Hidrodesmetalización (HDM)

En los procesos de hidroconversión se modifica la estructura y peso molecular de los componentes de los crudos tratados. Entre ellos podemos mencionar a los procesos de:

- Hidrogenación (HYD)
- Hidrocraqueo (HCK)
- Isomerización (ISOM)
- Desaromatización (HDA)

La eliminación de los heteroátomos resulta ser muy importante dentro del proceso de refinación, ya que con ellos se asegura la protección de los catalizadores utilizados en procesos posteriores, el cumplimiento de las propiedades de los productos finales, el aprovechamiento de fracciones de crudo más pesadas, etc.

2.2. Hidrodesulfuración (HDS)

Muchas de las fracciones de crudo que se tratan en una refinería son destinadas a la producción de combustibles, como las gasolinas y el diesel, que se utilizan diariamente en vehículos automotores de combustión interna. El uso de estos combustibles genera además una variedad enorme de sustancias contaminantes, como los SO_x y NO_x , cuya responsabilidad en la formación de fenómenos como la lluvia ácida y la destrucción de la

capa superior de ozono está ampliamente comprobada. Es por ello que el control de las emisiones de dichas sustancias contaminantes resulta ser trascendental para disminuir los daños ecológicos causados por dichos fenómenos. Desde esta perspectiva, el proceso de HDS toma entonces una importancia fundamental en la reducción de los contenidos de azufre en los combustibles fósiles, y en el control de las emisiones de los SO_x generadas [5].

En las reacciones de HDS [4, 10, 14], los compuestos azufrados se combinan con hidrógeno para obtener compuestos desulfurados y el H_2S que es enviado a una planta productora de azufre. Todas las reacciones de HDS se pueden representar de manera general como:



Los compuestos orgánicos presentes en las fracciones de petróleo y que participan en estas reacciones, hacen al proceso termodinámicamente completo y esencialmente irreversible bajo condiciones normales de operación industrial: 250 - 400 °C y 45 - 170 atm. Todas las reacciones de HDS son exotérmicas, con valores de constantes de equilibrio grandes a las temperaturas empleadas en el proceso. Sin embargo, si no se usa un catalizador adecuado la reacción no se efectúa aún a 550 °C, lo que evidencia que los factores que controlan el desarrollo de estas reacciones son de tipo cinético [14].

En general, los catalizadores de HDS están formados por dos metales que funcionan como fase activa y promotor y un material especial que funciona como soporte. Los metales más utilizados pertenecen a los grupos VI y VIII de la tabla periódica, siendo el molibdeno (Mo) o el tungsteno (W) los más utilizados como fase activa y el níquel (Ni) o cobalto (Co) como promotor. La fase activa es la directamente responsable de la actividad catalítica, ya que proporciona los sitios activos en donde se realiza la reacción de HDS. El promotor es el otro metal incorporado al soporte o a la fase activa en pequeñas proporciones para mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad [4, 14].

La actividad de los catalizadores de HDS depende de la proporción y de la pareja utilizada como fase activa y como promotor en los catalizadores de HDS. Las proporciones en peso de los óxidos de estos metales pueden ser de entre un 8 y 16 % para el Mo, de entre un 12 y 25 % para el W y de 1 a 4 % en el caso del Co y Ni [4]. En cuanto a la pareja formada por la fase activa y el promotor, estudios diversos [4, 14-15] en donde se utilizaron tiofeno y dibenzotiofeno han demostrado que la capacidad hidrodesulfuradora de los catalizadores de HDS disminuye a medida que aumenta la función hidrogenante en el orden siguiente:



De esta manera, los catalizadores en donde se utiliza Mo como fase activa son preferidos mayormente para tratar corrientes de compuestos insaturados que los catalizadores en donde se utiliza W. Por otra parte, cuando se utilizan temperaturas altas y presiones bajas los catalizadores que utilizan Ni y Mo han presentado mejores resultados

que los que utilizan Co y Mo, mientras que lo contrario ocurre cuando se utilizan temperaturas bajas y presiones altas [4, 14-15].

El soporte catalítico es la matriz sobre la cual se depositan los metales que funcionarán como la fase activa y el promotor. Generalmente se trata de materiales con áreas específicas grandes y propiedades químicas adecuadas para proporcionar una dispersión buena de dichos metales. La γ -alúmina es el material más utilizado como soporte para catalizadores de HDS, debido a que posee las características antes mencionadas (área específica de 200 m²/g y acidez superficial de fuerza media), lo que da lugar a una buena dispersión de las especies metálicas utilizadas como fase activa y promotor en la superficie del soporte. Adicionalmente, la γ -alúmina presenta la estabilidad hidrotérmica y mecánica necesarias para su uso adecuado en las condiciones severas de temperatura y presión requeridas en el ámbito industrial [14].

Si bien, anteriormente se pensaba que las propiedades físicas y químicas del soporte de los catalizadores de HDS no influían de manera importante en la actividad catalítica, actualmente se ha demostrado que estas propiedades son en gran medida determinantes en el desempeño de estos catalizadores. Es por esto que desde hace más de 20 años, muchas de las modificaciones que se han realizado a los catalizadores de HDS para mejorar sus funciones de actividad y selectividad tienen que ver con las propiedades del soporte, más que con las de la fase activa o el promotor [1].

La inmensa variedad de los compuestos azufrados presentes en las fracciones de petróleo conlleva a complicaciones adicionales en las reacciones de HDS. Una de las complicaciones más importantes es la reactividad o la facilidad de estos compuestos para adsorberse en el catalizador, reaccionar con el H₂ y eliminar el azufre de su estructura. Por otro lado, la reactividad de una molécula azufrada está relacionada directamente con su estructura y por ende, con la localización del átomo de azufre. En la figura 2.1 se muestra la relación de la reactividad de algunas de estas moléculas con la estructura que poseen. Al comparar la velocidad de reacción relativa, observamos que las moléculas más difíciles de desulfurar son el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados, especialmente la molécula del 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) que presentan el impedimento estérico debido a los grupos metilo que rodean al átomo de azufre [4]. Es por lo anterior que científicos reconocidos como Topsøe y Gates [4, 10], señalaron en 1997 que las moléculas del 4-MDBT y 4,6-DMDBT sean las más apropiadas para realizar investigación científica en HDS en donde se pueda elucidar los mecanismos de reacción y que además, dichas moléculas sean las que se deben eliminar para lograr la hidrodesulfuración profunda de los combustibles fósiles.

Por otra parte, en las fracciones de crudo destinadas a la producción de diesel, alrededor de un 60 % de los compuestos azufrados está formado por derivados de benzotiofeno y dibenzotiofeno. Esto ha llevado a que en el desarrollo de los nuevos catalizadores que persiguen la eliminación profunda de azufre, se promuevan funcionalidades que aumenten la reactividad de estas moléculas en las reacciones de HDS. En este sentido, la atención de algunos de los investigadores interesados en el tema [11-13, 16-18], se ha centrado en la eliminación del átomo de azufre de la molécula del 4,6-DMDBT al promover reacciones previas que ocasionen la migración (isomerización) o eliminación (desmetilización) de los grupos metilo que rodean al átomo de azufre.

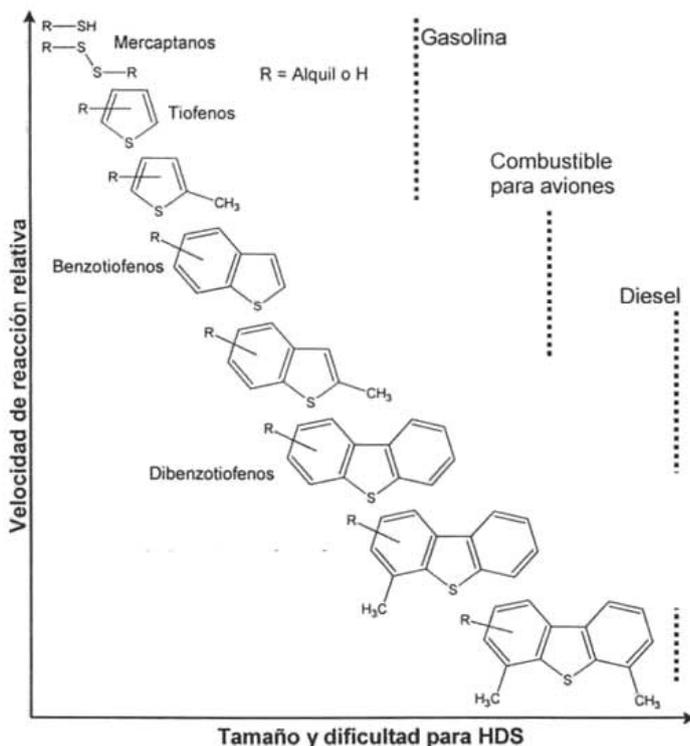


Figura 2.1. Reactividad de los compuestos azufrados en la reacción de HDS [4]

2.3. Sitios activos para HDS

La información recabada en el estudio de los sistemas catalíticos utilizados en los procesos de HDS, ha demostrado que la dispersión de la fase activa MoS_2 es uno de los factores determinantes en el desempeño de los catalizadores $NiMo$ y $CoMo$. Desgraciadamente, la naturaleza exacta de los sitios activos no está esclarecida totalmente, siendo entonces lo anterior un tema de debate profundo. En los catalizadores que utilizan Mo como fase activa y Ni como promotor, es claro que la estructura y la interacción con el soporte de los cristales de MoS_2 son factores determinantes en las funciones de actividad y selectividad de dichos catalizadores de HDS.

En los catalizadores bimetálicos de HDS conocidos, las fases activas son cristales de MoS_2 que se encuentran en la superficie del soporte, mientras que el promotor decora las esquinas de estos cristales. En este caso, la mayoría de los sitios activos están adicionados con Co o Ni en forma de especies nuevas, las cuales además están enlazadas a los bordes de los cristales de MoS_2 a través de puentes de azufre. Dependiendo de la naturaleza del soporte, los cristales de MoS_2 también pueden formar aglomerados de tamaños diversos [21].

A finales de 1980, Topsøe [14] propuso un modelo, que en el caso de catalizadores de Mo como fase activa y Ni como promotor, se denomina NiMoS. Dicho modelo ha sido ampliamente aceptado como el modelo estructural para el centro activo del catalizador bimetalico basado en MoS₂. El modelo de Topsøe establece que la fase superficial NiMoS presenta estructuras del tipo MoS₂, con el átomo del promotor localizado en los bordes de cinco sitios coordinados en los planos correspondientes a los bordes del cristal de MoS₂. Topsøe también menciona que existen 2 tipos de sitios activos, los cuales se denominan como sitios "Borde" y sitios "Esquina" y que son relativos a la posición del átomo del promotor en la periferia del cristal de MoS₂.

El modelo propuesto por Topsøe permite relacionar cuantitativamente el efecto de la cantidad de átomos de Ni en la estructura NiMoS con la actividad. De esta manera, se estableció que esta estructura es responsable de la actividad catalítica del catalizador MoS₂ promovido por Ni, pero Topsøe no especifica si esta actividad viene del Mo promovido por el Ni o viceversa, es decir del Ni promovido por el Mo.

Al proseguir con sus investigaciones, Topsøe [14] también clasificó a los diferentes tipos de sitios activos de NiMoS de acuerdo a la ruta de HDS que favorecen: DDS y HYD. De esta forma, los sitios tipo I son monocapas de MoS₂ con Ni en el cuerpo y los sitios tipo II son multicapas con Ni excepto en la capa superior. Además se encontró que los sitios tipo II son sitios específicos en el catalizador, los cuales son particularmente buenos para remover azufre de compuestos que poseen algún tipo de impedimento estérico. Con respecto a estos dos diferentes tipos de sitios en los catalizadores NiMoS, Candia [14] menciona que los sitios tipo I tienen interacciones electrónicas fuertes con el soporte, mientras que en los sitios del tipo II, dichas interacciones son débiles.

El modelo NiMoS implica que si se tienen relativamente más sitios donde la adsorción de las moléculas azufradas, tales como el 4,6-DMDBT, pueda ocurrir sin estar afectada por el impedimento estérico de los grupos alquilo, entonces se favorecerá que la reacción de HDS se realice mediante la ruta de DDS. Todo lo expuesto anteriormente se resume gráficamente en la figura 2.2.

Por otra parte, Daage y Chianelli [22] sugirieron la existencia de dos tipos de sitios en los cristales de MoS₂ no promovidos y propusieron lo que hoy se conoce como el modelo "Rim-Edge" (figura 2.3). Las partes superior e inferior de las capas de los cristales de MoS₂ están asociados con los sitios "Rim" (borde), mientras que las capas internas de los cristales están asociadas con los sitios "Edge" (esquina). En este trabajo se encontró también que las reacciones de hidrogenación ocurren exclusivamente en los sitios "Rim", mientras que las reacciones de hidrogenólisis pueden ocurrir tanto en los sitios "Rim" como en los "Edge". Esta diferenciación pudo realizarse al utilizar moléculas con impedimento estérico, tales como los derivados del DBT.

Shimada [23] propuso que la morfología de los agregados de MoS₂ afecta también a la actividad del catalizador de HDS en ausencia de un promotor. De esta forma, en catalizadores Mo soportados en γ -alúmina se encontró que los agregados en multicapas de MoS₂ favorecen la reacción de HDS a través de la ruta de hidrogenólisis (DDS), mientras que las monocapas de MoS₂ en el mismo soporte promueven la ruta de hidrogenación (HYD). La orientación de los cristales de MoS₂ tiene también repercusiones en la actividad intrínseca de los cristales de MoS₂. De esta forma, los cristales enlazados al soporte por los bordes tienen una actividad catalítica superior que la de los cristales de MoS₂ enlazados al soporte por la base en las reacciones de hidrogenación. Por otra parte, la sulfuración a temperaturas altas cambia la orientación de los cristales de MoS₂ unidos

por los bordes a cristales enlazados por alguna base, tal como se muestra en la figura 2.4. Así, la actividad total de los cristales de MoS_2 se incrementa en el orden siguiente: aglomerados de MoS_2 enlazados por el cuerpo > multicapas de agrupamientos de MoS_2 enlazados por la base > monocapas de agrupamientos de MoS_2 enlazados por la base.

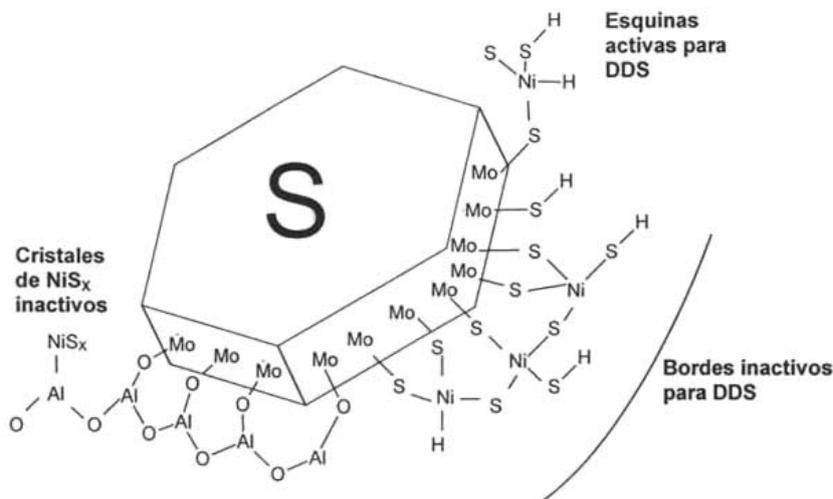


Figura 2.2. Modelo de los cristales NiMoS soportados en alúmina [14]

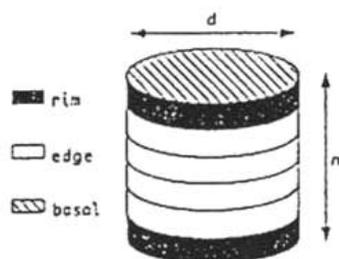


Figura 2.3. Modelo "Rim-Edge" de una partícula de MoS_2 [22]

Recientemente Gedanken y col. [24], encontraron que el grado de apilamiento de las monocapas de MoS_2 soportadas tiene una importancia fundamental en el comportamiento del catalizador sulfurado. Los experimentos realizados establecieron que la superficie de las bases (las capas más externas) del cristal no tiene una función catalítica en HDS (figura 2.4). Así, los sitios catalíticos más activos son las nuevas especies formadas al añadir Ni como promotor, el cual está enlazado a las esquinas de la

superficie de pequeños cristales de MoS_2 a través de puentes de sulfuro. Esto también se ilustra en la figura 2.2.

La aparición del modelo de Topsøe que explica los sitios activos de los catalizadores de HDS, ha incrementado el interés de muchos investigadores por profundizar más en el tema. Es así como Kasztelan y col. [20], han propuesto que en las reacciones que involucran la HDS de las moléculas derivadas del DBT se pueden clasificar en las de (I) hidrogenación (adición de H_2) y las que implican el (II) rompimiento de los enlaces C-S y la subsiguiente eliminación del átomo de azufre (eliminación directa de azufre). Es por ello que resulta de interés la discusión de la naturaleza de los sitios catalíticos responsables de cada una de las rutas antes mencionadas, considerando además que aún no está completamente esclarecido cual de los dos posibles bordes expuestos ($\bar{1}010$ o $10\bar{1}0$) en los cristales de MoS_2 contiene a dichos sitios.

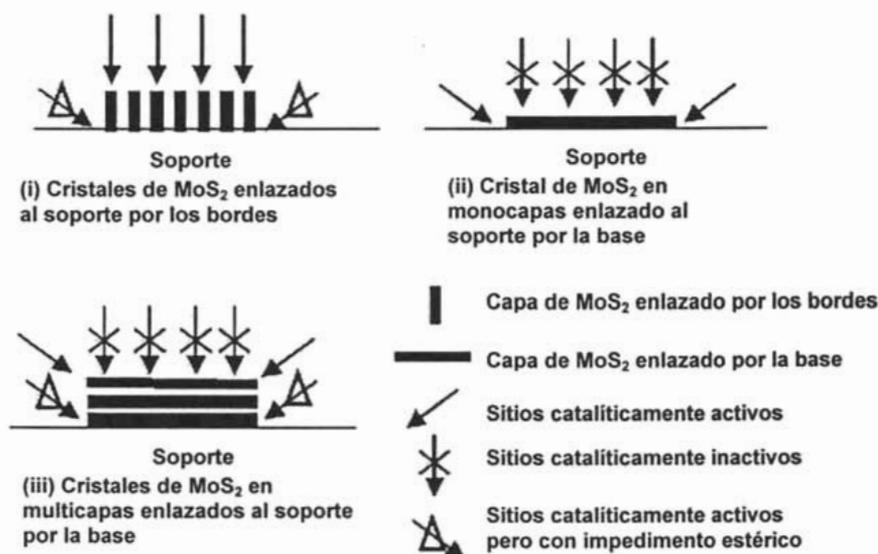


Figura 2.4. Orientación de los MoS_2 en los soportes de HDS [23]

Kasztelan y col. [20] propusieron también que los sitios catalíticos deben ser capaces de activar (adsorber) los anillos aromáticos de las moléculas para su posible hidrogenación, deben adsorber y disociar la molécula de hidrógeno y deben ser capaces de retener las moléculas de azufre que se generan en la descomposición de las moléculas orgánicas azufradas. De esta forma, los sitios catalíticos deben tener las funciones siguientes:

Para la adición de H_2 (hidrogenación):

- Deben tener al menos una vacante para adsorber a la molécula azufrada mediante al menos uno de los anillos aromáticos.
- Deben poseer una vacante para adsorber a los átomos de hidrógeno con un carácter de hidruro.
- Deben tener un átomo de S^{2-} cercano para adsorber al átomo de hidrógeno como un protón.

Para el rompimiento del enlace C-S (eliminación directa de azufre):

- Una vacante para adsorber al dihidro-, tetrahidro- o hexahidro- intermediarios.
- Una vacante para activar (centro ácido de Lewis) y retener el átomo de azufre.
- Un átomo de S^{2-} actuando como un sitio básico.

Se puede considerar que antes de la adsorción de la molécula azufrada, los sitios catalíticos para cada una de las rutas mencionadas poseen las mismas características, es decir al menos dos vacancias y un átomo de azufre cercano. Estos sitios catalíticos son obtenidos al remover los átomos de azufre de los bordes y las esquinas de los cristales de MoS_2 que tienen todos sus bordes llenos con átomos de azufre.

Un sitio catalítico con al menos dos vacancias puede ser obtenido mediante la remoción de dos átomos de azufre de los bordes de una monocapa de MoS_2 en los planos $(\bar{1}010)$ y $10\bar{1}0$, obteniendo para cada uno de ellos varias configuraciones (figura 2.5). En el caso del plano $\bar{1}010$, los sitios V_{a1} , V_{a2} y V_{a3} son fácilmente obtenidos. En el plano $10\bar{1}0$, los sitios que se obtienen son denominados como los V_{b1} , V_{b2} y V_{b3} . Los sitios que se obtienen en las esquinas se denominan como V_c , los cuales poseen dos vacancias como en los V_{b1} , solo que en cada lado no presentan átomos de S^{2-} cercanos en la fila frontal.

Si consideramos únicamente este tipo de sitios, es claro que aunque poseen el mismo número de vacancias, no tienen el mismo número de átomos de S^{2-} cercanos, ni la misma geometría, y por ello no presentarían los mismos impedimentos para la adsorción de moléculas azufradas. En principio, la adsorción de H_2S en estos sitios inhibe la ruta de HYD, así como la de DDS. Sin embargo, dependiendo si los iones S^{2-} removidos pertenecen al mismo o a diferentes átomos de Mo, los átomos remanentes S^{2-} pudiesen no tener la misma basicidad. De esta forma, si el requerimiento principal para el rompimiento de los enlaces C-S es la basicidad de los S^{2-} involucrados en el proceso de eliminación, la gran sensibilidad de la ruta de DDS hacia la obtención de H_2S se puede explicar si consideramos que el H_2S se adsorba preferentemente en los sitios de carácter más básico.

Las diferencias entre los sitios que producen el rompimiento de los enlaces C-S y los sitios de hidrogenación aparecen una vez que el catalizador está en funcionamiento. Es así como podemos considerar que la reacción de rompimiento de los enlaces C-S requiere de sitios descubiertos como los V_{a1} , mientras que las reacciones de hidrogenación requieren el mismo tipo de sitios, solo que deben estar ocupados por H_2 dissociado (figura 2.6). Un sitio de hidrogenación debe ser capaz de proporcionar dos átomos de H, lo cual solo ocurre a condiciones de estado estacionario. La adsorción de H_2 en un sitio de rompimiento de los enlaces C-S, es capaz de proporcionar un sitio de hidrogenación, lo cual concuerda con la idea de la interconversión de los sitios activos.

El promotor tiene la función de disminuir la fuerza del enlace entre el molibdeno y los átomos de azufre resultantes de la descomposición de las moléculas orgánicas. En

este sentido, se puede suponer que el promotor disminuye la fuerza de los enlaces entre el metal y el azufre e incrementa la densidad electrónica de los átomos de azufre, lo cual también se puede explicar en términos de un aumento en la basicidad de los sitios S^{2-} .

El principal efecto del promotor es el de favorecer a la ruta de DDS, lo cual también se puede explicar si asumimos que el rompimiento de los enlaces C-S se realiza a través de mecanismos de eliminación. Este efecto es observado en las moléculas como el DBT, que no poseen un impedimento estérico considerable para alcanzar al enlace C-S, mientras que en otras como el 4,6-DMDBT las reacciones de DDS presentan una contribución mínima, ya que la dificultad para alcanzar el enlace C-S propicia que la reacción de HDS se realice preferentemente por medio de la ruta de HYD. En la figura 2.7 se muestran los sitios catalíticos posibles para el rompimiento de los enlaces C-S en presencia del promotor.

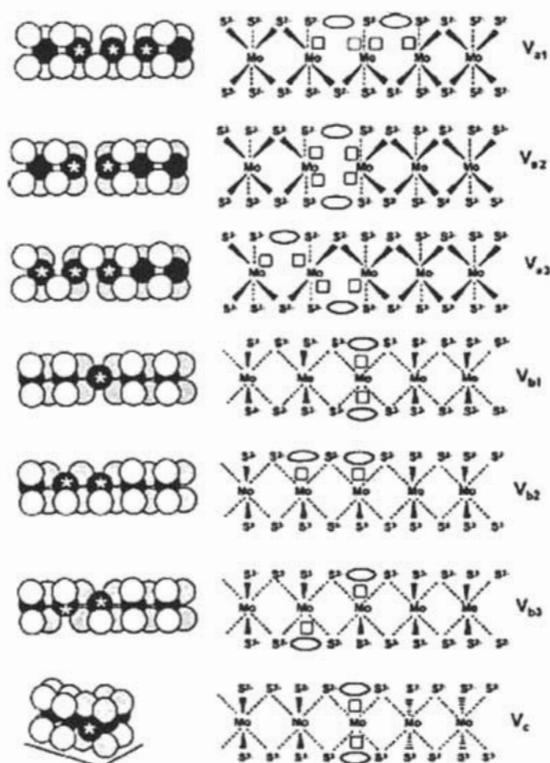


Figura 2.5. Sitios catalíticos con dos vacancias de azufre. Los círculos blancos o grises representan a átomos de S, los círculos negros a átomos de Mo y los círculos negros con estrella a átomos de Mo no coordinados completamente. Los óvalos blancos representan a una vacancia de azufre, cuadrados blancos a una posición libre para coordinación [20]

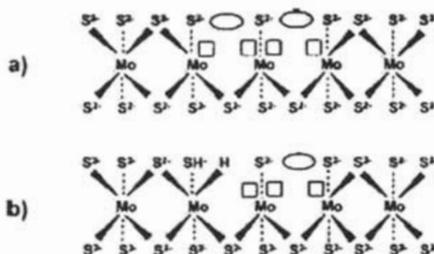


Figura 2.6. Ejemplos de sitios catalíticos a) V_{a1} descubiertos para el rompimiento de los enlaces C-S, b) sitio de hidrogenación con H_2 adsorbido [20]

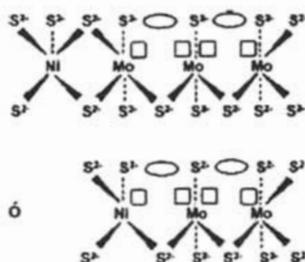


Figura 2.7. Sitios catalíticos posibles para el rompimiento de los enlaces C-S [20]

2.4. Reacción de HDS del 4,6-DMDBT

Como ya se mencionó anteriormente, la eliminación profunda de azufre de los combustibles fósiles implica la eliminación de moléculas refractarias, tales como el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT. En el presente trabajo, se eligió a la molécula del 4,6-DMDBT por ser aquella que presenta el impedimento estérico más grande, y por ende la mayor dificultad para eliminar al átomo de azufre de su estructura.

Autores diversos [8-10, 16-20, 25], han convenido en que al utilizar catalizadores NiMo soportados en alúmina, existen dos rutas principales por las cuales se puede llevar a cabo la remoción de azufre de estas moléculas refractarias (figura 2.8). La extracción directa de azufre, hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS) implica el rompimiento de los enlaces C-S para eliminar el átomo de azufre directamente de la molécula del 4,6-DMDBT y obtener dimetilbifenilo (DMBF) como producto principal. En la ruta de hidrogenación (HYD), como su nombre lo indica, se realiza una hidrogenación previa de los anillos aromáticos para obtener, en primera instancia, productos intermediarios como el tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT) y hexahidrodimetildibenzotiofeno

(HHDMDBT). Con estos productos intermediarios, se realiza después una hidrodesulfuración rápida para obtener metilciclohexiltolueno (MCHT).

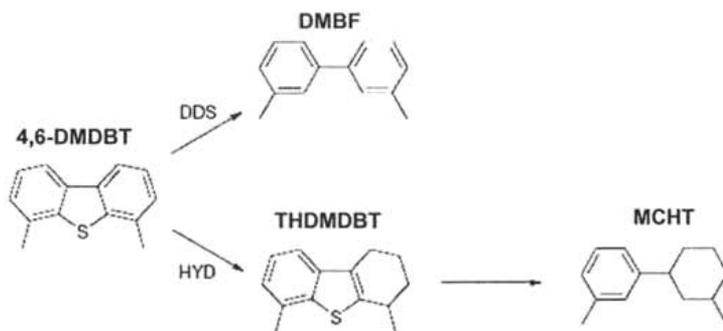


Figura 2.8. Transformación del 4,6-DMDBT en presencia de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [20, 25]

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, la reacción de HDS se favorece en moléculas como el DBT mediante la ruta de DDS, mientras que la reacción de HYD se favorece con las moléculas como el 4,6-DMDBT. La baja reactividad del 4,6-DMDBT por medio de la ruta de DDS, es resultado de la forma en que la molécula se adsorbe en los sitios catalíticos. De acuerdo con los resultados de Kasztelan y col. [25], en donde se utilizaron catalizadores $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para desulfurar moléculas como el DBT y el 4,6-DMDBT, el impedimento estérico de los grupos metilo de esta última molécula, ocasiona que el átomo de azufre no se coordine en la superficie del cristal de MoS_2 , lo que impide la formación del DMBF. Este problema no existe en la ruta de HYD, debido a que la adsorción de la molécula del 4,6-DMDBT se realiza de manera plana durante la hidrogenación, donde los grupos metilo en las posiciones 4 y 6 no presentan el impedimento estérico. Lo anterior se representa gráficamente en la figura 2.9.

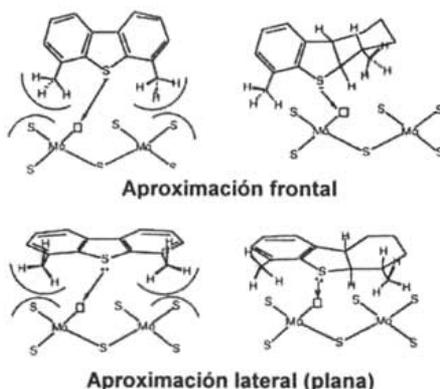


Figura 2.9. Aproximación del 4,6-DMDBT y sus intermediarios a los sitios activos

Con base en lo mencionado anteriormente, se puede suponer que los catalizadores $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorecen las reacciones de DDS, lo que facilita la desulfuración directa de moléculas como el DBT. Sin embargo, estos catalizadores no son del todo adecuados para la desulfuración de la molécula del 4,6-DMDBT, debido principalmente al impedimento estérico que tiene esta molécula y que ha sido mencionado anteriormente.

Lo anterior también nos hace pensar que el catalizador $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no es el adecuado para remover el azufre del DBT y del 4,6-DMDBT, por lo que se han utilizado algunos otros soportes [4, 16, 21] tales como SiO_2 , TiO_2 , etc. en donde la morfología de la fase activa (MoS_2) proporciona cristales más grandes sobre los cuales se pueda llevar a cabo la HDS de los alquildibenzotiofenos como el 4,6-DMDBT mediante la ruta de hidrogenación.

Otra alternativa para conseguir la desulfuración del 4,6-DMDBT es mediante la modificación de su estructura, de tal forma que pueda reaccionar en los mismos sitios donde ocurre la DDS del DBT. Para lo anterior es necesario remover los grupos metilo de las posiciones 4 y 6 mediante reacciones de isomerización [11-13, 16-18], que solamente se pueden llevar a cabo si los catalizadores de HDS tienen un carácter ácido adecuado (acidez de Brønsted) o carácter bifuncional. En la figura 2.10 se muestran las rutas de DDS, HYD e isomerización (ISOM) que pueden presentarse al realizar la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de catalizadores bifuncionales con acidez de Brønsted.

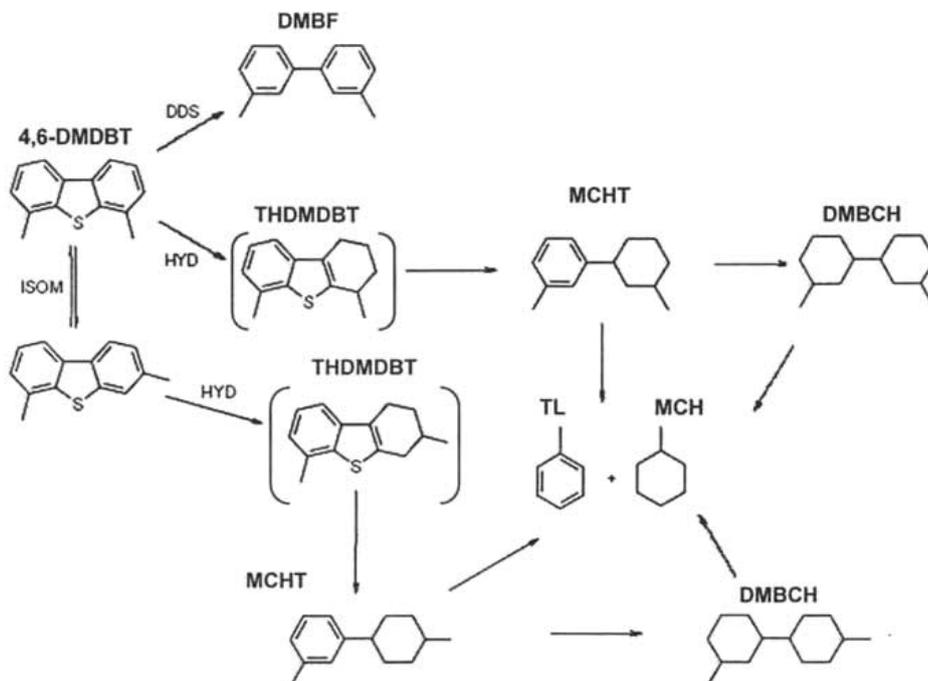


Figura 2.10. Transformación del 4,6-DMDBT en presencia de un catalizador bifuncional $\text{NiMo}/\text{Al-SBA-16}$ [11]

Existen diversas formas de introducir acidez de Brønsted en los catalizadores de HDS. Entre los resultados que se encuentran en la literatura, podemos mencionar la preparación de catalizadores soportados en soportes compuestos por zeolita Y y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12-13], lo que efectivamente proporcionó acidez de Brønsted pero de un carácter ácido muy fuerte. Esto trajo consigo la desactivación del catalizador debido a la formación de coque.

Otra de las opciones estudiadas fue la incorporación de Al en sólidos mesoestructurados como el SBA-16 [11] y MCM-41 [26], cuya composición es sílice (SiO_2) pura. En el primer caso, los resultados obtenidos fueron muy interesantes, ya que se obtuvieron silicoaluminatos amorfos que proporcionaron los sitios ácidos de Brønsted que promovieron las reacciones de isomerización y por ende, la modificación de la estructura de la molécula del 4,6-DMDBT, haciendo la reacción de HDS más fácil.

En cuanto a la morfología de los sitios ácidos de Brønsted y de Lewis que se obtienen en los silicoaluminatos, Gates [27] indica que los sitios ácidos de Brønsted están asociados con los grupos OH localizados cerca de los átomos de Al en coordinación tetraédrica, que como ya se mencionó anteriormente tienen una importancia fundamental en las reacciones de catálisis ácida. En la figura 2.11 se representan dichos sitios ácidos del tipo de Brønsted y de Lewis.

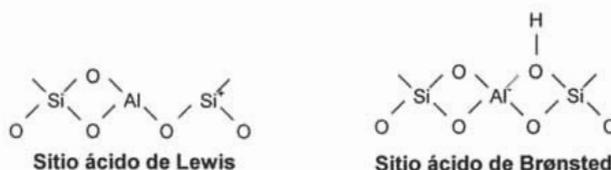


Figura 2.11. Estructura de los sitios ácidos de silicoaluminatos [27]

Por otra parte, estos sitios ácidos pueden tener variaciones en cantidad y en su fuerza relativa dependiendo de los métodos de síntesis utilizados. Esto puede cambiar el comportamiento de los catalizadores en las reacciones de HDS, debido a que las características ácidas de los soportes pueden afectar la dispersión de los metales que se depositan en la superficie.

2.5. Soportes para catalizadores de HDS

Como ya se mencionó anteriormente, el catalizador convencional $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no presenta una actividad catalítica adecuada para desulfurar moléculas con impedimento estérico como el 4,6-DMDBT. De esta manera, muchos de los esfuerzos realizados por encontrar un catalizador adecuado para desulfurar a esta molécula se han dirigido hacia la modificación del soporte catalítico, e incluso a la sustitución de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por otros soportes con las propiedades texturales y electrónicas que permitan un buen desempeño de la fase activa. Adicionalmente, se requiere que las propiedades de los soportes participen en la generación de los sitios activos requeridos para desulfurar al 4,6-DMDBT.

En la literatura se puede encontrar una variedad inmensa de trabajos relacionados con los efectos del soporte en los catalizadores de HDS. Como ejemplos podemos

mencionar los resultados de Vrinat y col. [16], Maity y col. [28] y de Vansant y col. [29], en donde se hace una revisión amplia de los sólidos con propiedades interesantes para utilizarse como soportes de catalizadores de HDS.

Dentro de los sólidos que se mencionan en estas revisiones, podemos encontrar a los óxidos de Si, Ti, Zr, Al, además de algunas mezclas de ellos.

A pesar de que el TiO_2 tiene una pequeña área superficial ($\approx 50 \text{ m}^2/\text{g}$) comparado con la alúmina, el catalizador Mo/TiO_2 exhibe una actividad intrínseca en HDS hasta cuatro veces más alta que el catalizador $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo que el TiO_2 podría ser una opción interesante para sustituir a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los catalizadores de HDS [16, 28]. El comportamiento de los catalizadores de Mo/TiO_2 se puede atribuir a los altos niveles de dispersión y de sulfuración de las especies de Mo causados por las interacciones entre el Mo y el TiO_2 . En otras palabras, el TiO_2 dispersa mejor al Mo sobre la superficie del soporte, por lo que éste se sulfura mejor sobre la titania que sobre la alúmina.

Maity y col. [28] compararon las actividades en HDS de tiofeno y HYD de ciclohexano obtenidas con catalizadores de Mo soportados sobre óxidos puros de TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 y ZrO_2 contra catalizadores soportados en una mezcla binaria formada con alguno de estos tres últimos óxidos con titania. Las actividades más altas observadas para las mezclas de óxidos fueron a las siguientes relaciones en peso de TiO_2 : $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (50 %), $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (65 %) y para $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (85 %). Es interesante observar que las actividades obtenidas con mezclas de óxidos son considerablemente más altas que los óxidos constituyentes puros, lo que indica que existe una acción sinérgica de los dos constituyentes del soporte que provoca un incremento de la actividad catalítica, muy probablemente debida al cambio en la interacción entre el Mo y el soporte.

Desgraciadamente, debido al área específica baja y la estructura amorfa que poseen los óxidos como el TiO_2 y el SiO_2 , las aplicaciones posibles en el ámbito industrial aún se encuentran un tanto restringidas.

En su revisión, Vansant y col. [29] menciona a los sólidos mesoestructurados cuya composición química es el SiO_2 , tales como la familia de los sólidos M41S, los SBA, HMS, etc., que por sus propiedades texturales y estructurales resultan ser sumamente interesantes para posibles aplicaciones en HDS.

La primera familia de estos sólidos mesoestructurados apareció en 1992 [30], cuando los investigadores de Mobil Oil Corporation publicaron la síntesis de la primera familia de sólidos mesoporosos ordenados (MTS) llamados MCM (por sus siglas en inglés Mobil Composite of Matter), basada en un mecanismo de formación de cristales líquidos. Esta familia de sólidos mesoestructurados, comúnmente denominada como M41S, se caracteriza por presentar tres tipos diferentes de arreglos porosos: el denominado MCM-41, de estructura hexagonal bidimensional y con alto grado de orden en sus poros ($p6mm$), una estructura cúbica ordenada tridimensional denominada MCM-48 ($la3d$) y el conocido como MCM-51, el cual tiene un arreglo lamelar ordenado muy inestable.

El método de preparación de materiales mesoporosos ordenados del tipo M41S requiere de la hidrólisis de iones silicato en una solución acuosa y una posterior condensación. La presencia de tensoactivos orgánicos durante la hidrólisis de los iones silicato permite la formación de especies híbridas con composición orgánica e inorgánica, la cual tiene origen en las interacciones electrostáticas entre el tensoactivo cargado positivamente (catiónico) y las especies de silicio en solución con carga negativa. El desarrollo de estos sólidos de sílice mesoporosa se basa en la combinación de dos ramas

de la química: la química sol-gel y la micelar. La química de las especies de silicio y de las micelas en solución, son parámetros cruciales para entender el comportamiento de dichos sistemas y para prever las condiciones de síntesis y las propiedades texturales del sólido MCM a obtener [29].

Para la formación de los materiales M41S, se ha propuesto un mecanismo de formación de cristales líquidos que puede seguir dos rutas. En la primera ruta (1), los precursores pasan a la fase de cristales líquidos en una solución sobresaturada antes de adicionar la fuente de sílice, mientras que en la segunda vía (2) la adición de la fuente de sílice resulta en el ordenamiento de las subsecuentes micelas del tensoactivo que se van recubriendo con los iones de silicato. Lo anterior se expresa gráficamente en la figura 2.12.

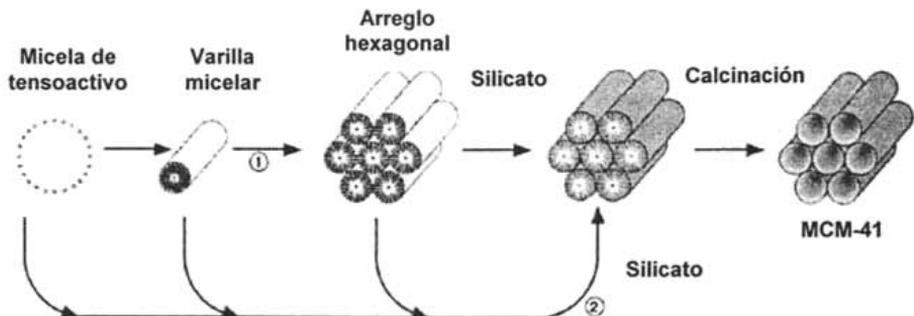


Figura 2.12. Mecanismo de formación del material MCM-41 basado en el mecanismo de cristales líquidos [30]

Dentro de los materiales que componen a la familia de los materiales M41S, los sólidos MCM-41 son los que más han llamado la atención de la comunidad científica internacional. Esto debido a la estructura mesoporosa hexagonal altamente ordenada, cuyos mesoporos están separados por paredes amorfas. Estos materiales tienen estructuras regulares con diámetros de poro entre 20 y 100 Å, lo que permite además una buena difusión de moléculas a través del sólido. Por otro lado, los sólidos del tipo MCM-41 poseen áreas específicas entre 700 y 1400 m²/g, lo que representa una muy buena capacidad de adsorción, además de contar con una acidez media a baja atribuida principalmente a la formación de sitios ácidos de Lewis [29-30].

Los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 han sido utilizados ampliamente como soportes para catalizadores de HDS de compuestos refractarios de azufre tales como el DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT a nivel laboratorio. Por ejemplo, Yao y col. [31], variaron la relación molar de la fase activa y el promotor en la preparación de catalizadores NiMo y CoMo soportados sobre MCM-41. Los resultados demostraron que los catalizadores NiMo resultaron ser catalíticamente más activos que los catalizadores CoMo, debido al aumento en la proporción de los productos obtenidos mediante la ruta de HYD. Turaga y Song [32], encontraron que los catalizadores CoMo soportados sobre materiales del tipo MCM-41 presentaron una actividad hasta 50 % más alta en la reacción de HDS de compuestos poliaromáticos azufrados que los catalizadores tradicionales soportados sobre γ -alúmina. Klimova y col. [26], incorporaron Al en la estructura del sólido MCM-41 con los

que prepararon catalizadores NiMo que probaron en la reacción de HDS del DBT. Los resultados obtenidos en este caso demostraron que la actividad catalítica más alta se obtuvo con el catalizador preparado con soporte cuya relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue de 30.

Los materiales del tipo MCM-41, fueron los primeros sólidos mesoporosos que presentaron una regularidad en su arreglo de poros y una distribución de tamaño de poros muy homogénea. Sin embargo, la estabilidad hidrotérmica y térmica que posee el sólido MCM-41 es muy baja, lo cual se puede atribuir al espesor de las paredes que forman los mesoporos (10 a 20 Å) en su estructura y la composición química (SiO_2), que los hace susceptibles al ataque químico del agua. Es por ello que el uso de estos sólidos como soportes de HDS aún no se ha hecho extensivo en el ámbito industrial [33].

Por otra parte, los avances que en años recientes se han obtenido en las ciencias de los materiales, han permitido que en la actualidad se cuente con una variedad amplia de sólidos nuevos con estructuras y propiedades texturales tan atractivas como las que presentan los sólidos de la familia M41S.

De esta forma, en 1998 Stucky y col. [34, 35] anunciaron la síntesis de estructuras nuevas dentro de la familia de materiales mesoporosos ordenados de SiO_2 mismos que denominaron como SBA (Santa Bárbara). A diferencia de los materiales tipo MCM, en la síntesis de algunas de estas estructuras nuevas se usaron tensoactivos no iónicos, formados por copolímeros de triple bloque (copolímeros de óxido de etileno (EO) y propileno (PO) del tipo $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$) para dirigir la formación de diferentes estructuras de sílice ordenadas y con un tamaño de poro relativamente grande, bajo condiciones de síntesis fuertemente ácidas. Entre estos sólidos nuevos, encontramos a los de estructura hexagonal bidimensional ($p6mm$), SBA-15 y a los de estructura cúbica ($la3d$), SBA-16. Entre estos dos, el SBA-15 es el que ha sido estudiado más ampliamente, muy probablemente por su estructura muy similar a la del sólido MCM-41.

El procedimiento de síntesis desarrollado por Stucky y col. [35] es un avance sobresaliente en la síntesis de materiales mesoporosos ordenados de SiO_2 . En el caso de los sólidos SBA-15, el uso de copolímeros de triple bloque organiza la polimerización de especies de silicio, lo que resulta en la obtención de una estructura hexagonal bidimensional mesoporosa altamente ordenada ($p6mm$), con tamaños de poro de 40 hasta 300 Å, fracciones de volumen de poro de hasta 0.85 y espesores de pared de sílice de 30 a 60 Å. Estos intervalos amplios de tamaño de poro y espesor de pared del sólido SBA-15, se obtienen al variar las condiciones de síntesis, mismas que implican temperaturas bajas, el uso de copolímeros de tres bloques de polióxido de alquileno y la adición de moléculas de algún cosolvente orgánico, como el 1,3,5-trimetilbenceno (TMB). Una ventaja adicional que presenta la síntesis de estos materiales, es que es posible recuperar el tensoactivo para su reutilización posterior mediante extracción con etanol, en lugar de realizar la eliminación del mismo mediante la calcinación. Cabe mencionar también que entre los sólidos mesoporosos con estructuras similares conocidos a la fecha, el sólido SBA-15 presenta los diámetros de poro más grandes.

Los copolímeros de triple bloque, comercialmente conocidos como Pluronic, son tensoactivos ampliamente utilizados como emulsificantes, antiespumantes, recubrimientos, solubilizantes, limpiadores, lubricantes, en la industria farmacéutica, petroquímica y muchas otras [36]. Estas sustancias poseen excelentes propiedades de estabilización, son baratos, no son tóxicos y son biodegradables. En la síntesis de los sólidos SBA-15, se utiliza el copolímero de triple bloque no iónico conocido comercialmente como Pluronic P123. Los copolímeros no iónicos son una clase interesante de agentes directores de

estructura, ya que sus características permiten el autoensamble de las especies de silicio utilizadas en la síntesis. Los copolímeros de triple bloque tienen la ventaja de que sus propiedades de ordenamiento pueden ser modificadas a voluntad, al ajustar la concentración, peso molecular o arquitectura del copolímero y la temperatura. Adicionalmente, se pueden obtener arreglos estructurales mejor definidos en soluciones de menor concentración que los que se obtienen con tensoactivos de menor peso molecular. En las figuras 2.13 y 2.14 se muestran la estructura y un diagrama de fases del tensoactivo de triple bloque Pluronic P123.



Figura 2.13. Estructura del tensoactivo Pluronic P123

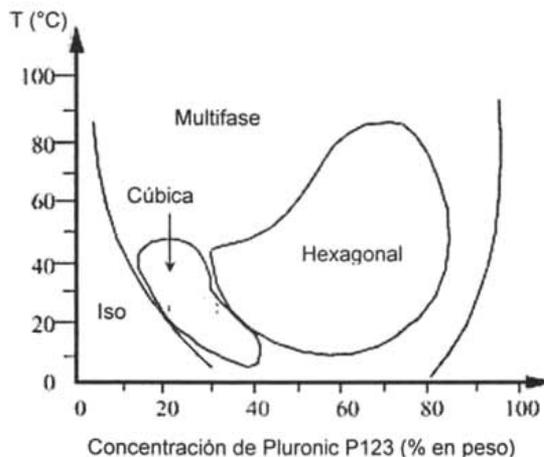


Figura 2.14. Diagrama de fases del tensoactivo Pluronic P123 [36]

La preparación de los sólidos mesoporosos tipo SBA-15 es similar a la del sólido MCM-41 y se lleva a cabo en tres pasos principales:

- La precipitación de especies de silicio en una solución de tensoactivo que origina la aglomeración de partículas y la formación de un gel.

- La cristalización hidrotérmica que produce la condensación y polimerización de cadenas de silicatos alrededor de las micelas del tensoactivo.
- La eliminación del tensoactivo mediante calcinación o algún otro método para dejar vacíos los poros del sólido.

El mecanismo de formación de sólidos mesoestructurados [35] en presencia de tensoactivos iónicos involucra principalmente la interacción electrostática entre la estructura de sílice y los grupos externos de los tensoactivos. Para las estructuras preparadas en presencia de tensoactivos no iónicos o copolímeros de triple bloque no iónicos, se han descrito dos principales mecanismos en la literatura: la solubilización de un precursor de sílice en el seno de una fase de cristal líquido liotrópico y la posterior solidificación. Este mecanismo sugiere una combinación de la fuente de sílice con un tensoactivo que dirija la estructura, seguida por una precipitación del sólido mesoestructurado. La parte hidrofóbica del tensoactivo dirige la formación de la estructura, ya que determina el tamaño final y el volumen de mesoporo.

El segundo mecanismo comprende del ensamble del sólido de sílice mesoporosa dirigido por tensoactivos de polióxido de alquiletileno no iónicos o por copolímeros de triple bloque de polióxido de alquiletileno ocurre a través del mecanismo $(S^{\circ}H^+)(X1^+)$. En primera instancia, las especies de alcoxisilano se hidrolizan en un medio muy ácido:



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



En donde R representa a un grupo alquil o polióxido de propileno y X a los iones Cl, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, etc. Stucky y col. [35] proponen que las unidades EO cargadas y las especies de sílice catiónicas son ensambladas por una combinación de interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno y de Van der Waals $REO_{m-y}[(EO) \cdot H_3O^+]_y \cdots yX^- \cdots I^+$, las cuales pueden ser designadas como $(S^{\circ}H^+)(X1^+)$. En este caso I⁺ representa a las especies catiónicas de sílice presentes en la solución.

En las soluciones ácidas, se espera que las secciones EO hidrofílicas interactúen con la sílice protonada por el mecanismo $(S^{\circ}H^+)(X1^+)$ descrito anteriormente, y de este modo dichas secciones se asocien con la pared inorgánica. El incremento de la temperatura de síntesis resulta en el incremento de la hidrofobicidad de las cadenas de EO y por ende, en el decremento de las longitudes de los segmentos EO que están asociados con las paredes de sílice. Esta tendencia a incrementar los volúmenes hidrofóbicos de los agregados de tensoactivo conlleva al aumento del tamaño de los mesoporos y la disminución de la microporosidad en los materiales SBA-15 preparados a temperaturas más altas.

Fajula y col. [37] afirman que el sólido SBA-15 exhibe una amplia distribución de microporos desordenados y de mesoporos de tamaños mucho menores que el de los mesoporos principales. Estos autores encontraron también que el volumen y tamaño de estos poros complementarios son fuertemente dependientes de los cambios en la temperatura de síntesis y de envejecimiento utilizadas. También se demostró que esta

gran cantidad de microporos y mesoporos más pequeños que los canales principales se encuentra localizada en las paredes de los mesoporos principales ordenados. Los autores sugieren que el origen de estos microporos y mesoporos más pequeños se debe a las cadenas de óxido de etileno oligomérico y polimérico que penetran la estructura de los materiales de sílice durante la síntesis y que quedan atrapadas. Así, el sólido SBA-15 calcinado exhibe mesoporos y microporos complementarios en las paredes de los mesoporos, donde una vez estuvieron localizados los bloques de EO. Estos vacíos no son eliminados o bloqueados como resultado de la condensación de la estructura después del proceso de calcinación.

Ryoo y col. [38], observaron que el lavado con agua o etanol del sólido SBA-15 una vez sintetizado, además de permitir la remoción de una cantidad significativa del tensoactivo provoca una contracción estructural importante. Este comportamiento fue algo inesperado, ya que sólidos como el MCM-41 y otros con estructura similar, usualmente mantienen su estructura intacta después de la eliminación del tensoactivo por lavado con solventes o tratamiento con ozono a una temperatura moderada. Las muestras lavadas únicamente con agua presentaron mesoporos primarios completamente accesibles, al igual que las muestras lavadas con etanol, además de mantener un tamaño de poro más grande que el de los sólidos calcinados.

Las propiedades estructurales del sólido SBA-15 están directamente relacionadas con el grado de penetración de las cadenas de óxido de etileno del copolímero en las paredes de silicio y en el lavado o el método de eliminación del tensoactivo. Lo primero a su vez, tiene que ver en gran medida de la temperaturas de síntesis y de envejecimiento utilizadas en la preparación de estos sólidos [34, 35].

El sólido SBA-15 puede ser sintetizado bajo condiciones de acidez fuerte en un intervalo amplio de concentraciones de Pluronic P123 (2 al 6 % en peso), mezclas de reacción y temperatura de síntesis y de envejecimiento. El uso de concentraciones de tensoactivo mayores al 6 % en peso sólo produce un gel de sílice o simplemente la precipitación de la sílice no ocurre, mientras que al utilizar concentraciones menores al 0.5 % en peso solo se obtiene sílice amorfa. Para la síntesis de los sólidos SBA-15, es necesario contar con una temperatura de síntesis de entre 35 y 80 °C. Cuando se utiliza temperatura ambiente, los sólidos obtenidos son amorfos o escasamente ordenados, mientras que a temperaturas más altas (> 80 °C) se obtiene un gel de sílice [34, 35].

El tetraetilortosilicato (TEOS), tetrametilortosilicato (TMOS) y tetrapropilortosilicato (TPOS) son fuentes de sílice adecuadas para la preparación de SBA-15. Como ya se mencionó antes, la síntesis del sólido del SBA-15, requiere de un medio ácido ($\text{pH} < 1$) que se puede obtener con soluciones de ácidos como el HCl, HBr, HI, HNO_3 , H_2SO_4 ó H_3PO_4 . A valores de pH de 2 a 6, arriba del punto isoeléctrico de la sílice ($\text{pH} \approx 2$), no ocurre la precipitación o formación de sílice. A pH neutro ($\text{pH} \approx 7$), solo se obtiene sílice amorfa.

El tamaño de poro y el espesor de la pared de sílice pueden ser ajustados por la variación de la temperatura de síntesis (T_s , de 35 a 140 °C), la temperatura de envejecimiento (T_e , de 35 a 140 °C) y el periodo de maduración (t) del SBA-15 (de 12 a 72 h). Temperaturas más altas o periodos más largos de reacción producen tamaños de poro más grandes y paredes de sílice más delgadas, lo cual puede ser causado por el aumento de la hidrofobicidad de los bloques de EO del copolímero bajo las condiciones de la reacción empleadas [34, 35].

El control del tamaño de poro de los sólidos mesoporosos SBA-15 también se puede llevar a cabo mediante el uso de un agente dilatante, lo que puede hacer más grande el tamaño del poro. Sin embargo, esto podría destruir la mesoestructura del sólido recién formado. El tamaño de poro del sólido SBA-15 puede ser expandido hasta aproximadamente 300 Å, si se realiza la adición de moléculas de algún cosolvente orgánico, como el 1,3,5-trimetilbenceno (TMB). Otra forma de realizar el control es mediante la modificación de las condiciones de reacción de hidrólisis de la fuente de sílice y de la condensación del silicato.

Honma y col. [39] encontraron que el tamaño de poro de los silicatos mesoporosos hexagonales (SBA-15) y cúbicos (SBA-16) pueden ser ajustados satisfactoriamente por el método de control de micelas. La modificación de las micelas del copolímero de triple bloque en la solución acuosa se realiza a través de la temperatura de la solución, siendo afectado directamente el radio de las micelas, la concentración micelar crítica, el calor de micelización y la fase de agregación en la solución acuosa. Adicionalmente, los autores encontraron que la relación entre el tamaño de poro de los silicatos sintetizados y la temperatura de la solución (T) es la misma relación que entre el radio del núcleo del tensoactivo y la temperatura de la solución más o menos en $(T - T_c)^{0.2}$. También el radio del núcleo se incrementa cuando la temperatura aumenta. T_c es la temperatura micelar crítica y es función de los números n y m de la estructura general $EO_nPO_mEO_n$ y la concentración del tensoactivo. De esta forma, podemos observar que el control de la temperatura de la solución es un parámetro que determina el tamaño de poro del sólido mesoporoso sintetizado con un copolímero de triple bloque como los que se utilizan en la síntesis de los sólidos SBA-15 y SBA-16.

Lo anterior se puede explicar si consideramos que a la temperatura usada en la síntesis de los sólidos SBA-15 (35 - 140 °C), las secciones de PO son altamente hidrofóbicas, mientras que la hidrofobicidad de los bloques de EO se incrementa también mientras se incrementa la temperatura. Es así como los bloques de PO no están apreciablemente hidratados, mientras que el grado de hidratación de los bloques de EO disminuye sustancialmente a medida que se aumenta la temperatura. A temperaturas más bajas, las cadenas de óxido de etileno son rodeadas por moléculas de agua y conforme la temperatura aumenta, estas cadenas tienden a estar rodeadas con menos moléculas de agua. Esto indica que al preparar el SBA-15 a temperaturas bajas, la estructura de sílice está llena de micelas de tensoactivo, con bloques de EO apreciablemente extendidos para penetrar en la estructura. Por otra parte, la deshidratación de los bloques de EO toma lugar a temperaturas más altas lo que origina la redistribución de los bloques de EO desde la estructura de sílice a la región adyacente a los núcleos de las micelas y/o la agregación de bloques de EO dentro de la estructura de sílice. Las características de los sólidos SBA-15 preparados por precipitación y su comportamiento en el tratamiento hidrotérmico post-sintético, reflejan los cambios en el número de las unidades EO y en su grado de penetración dentro de las paredes de sílice [36].

2.6. Modificación de los materiales SBA-15 mediante la incorporación de heteroátomos en la estructura

Como ya se mencionó anteriormente, se puede obtener una cantidad grande de sólidos del tipo SBA-15 con diferentes propiedades texturales al variar la temperatura de síntesis, la temperatura de envejecimiento y el periodo de maduración.

Las aplicaciones de los sólidos SBA-15 en los campos de la catálisis, adsorción y diseño avanzado de materiales son inmensas. Sin embargo, para extender su uso en los procesos de HDS es necesario realizar la modificación química de la estructura mediante la incorporación de heteroátomos que proporcionen las características requeridas para obtener una buena dispersión de la fase activa y el promotor que utilizados en la síntesis de catalizadores de HDS. Específicamente, los sólidos SBA-15 han sido modificados mediante la incorporación a su estructura de heteroátomos tales como, Al, Ti, Zr, Nb, V, etc. por métodos diversos [40-43].

La adición de los heteroátomos a la estructura de los sólidos SBA-15 de sílice se puede llevar a cabo durante el proceso de síntesis mismo (métodos sintéticos) o después de la síntesis (post-sintéticos) a través de tratamientos posteriores.

A su vez, los métodos post-sintéticos más conocidos para la incorporación de heteroátomos en el sólidos SBA-15 son la impregnación incipiente y el injertado químico. El método de impregnación incipiente consiste en impregnar una solución de concentración conocida del precursor metálico para después realizar una calcinación y obtener así los óxidos de interés. En el método de injertado químico, se pone en contacto la sílice con una solución de precursor metálico para favorecer la interacción química de los grupos OH superficiales con el metal de interés. Posteriormente el sólido es filtrado y calcinado. Los grupos silanoles sirven como sitios activos para el injertado químico, de esta forma la abundancia en la superficie de grupos silanoles está directamente relacionada con la cantidad de heteroátomos que se pueden incorporar en el sólido SBA-15.

A la fecha, son relativamente pocos los trabajos en donde se ha realizado la incorporación de heteroátomos en la estructura del soporte SBA-15.

Dentro de los resultados encontrados en la literatura, podemos destacar los de Titelman y col. [40], que incorporaron Ti y Zr en la estructura del SBA-15 por descomposición química e hidrólisis interna para utilizar el sólido obtenido en la combustión catalítica de acetato de etilo. Desgraciadamente, el método que utilizaron propició una deformación importante del arreglo mesoporoso hexagonal. Kevan y col. [41] realizaron un estudio del efecto de la cantidad de Ti incorporado en el número de especies químicas obtenidas en la superficie del sólido SBA-15.

Xiao y col. [42] incorporaron contenidos altos de Al y Ti en el sólido SBA-15 por un método conocido como "Ajuste de pH". De acuerdo con los autores, este método consiste en la adición de la fuente del heteroátomos en la mezcla inicial a valores de pH fuertemente ácidos para después fijar los heteroátomos al ajustar a pH neutro. Posteriormente, el sólido obtenido se somete a un tratamiento hidrotérmico adicional.

En otro trabajo, Kevan y col. [43] incorporaron Al en la estructura del sólido SBA-15 mediante un método post-sintético, utilizando tres soluciones diferentes como fuentes de Al diferentes: $AlCl_3$ en etanol, isopróxido de Al en hexano y una solución acuosa de aluminato de sodio. Los resultados obtenidos demostraron que el método de incorporación con $AlCl_3$ en etanol presentó los mejores resultados, ya fue por este método donde conservó mejor la estructura mesoporosa del sólido SBA-15 además de obtener una alta proporción de Al en coordinación tetraédrica.

Es importante mencionar que hasta la fecha, no se han encontrado trabajos relacionados con la preparación de catalizadores de HDS en donde se utilice la estructura del sólido SBA-15 modificada con Al como soporte. Dentro de los trabajos más recientes relacionados a la preparación de soportes de HDS mediante la modificación con Al de

sólidos mesoestructurados, podemos mencionar el trabajo de Klimova y col. [26], en donde se incorporó Al en la estructura del sólido MCM-41 para obtener soportes y catalizadores que se probaron en la reacción de HDS del DBT. La actividad catalítica más alta se observó con el soporte cuya relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue de 30. Vrinat y col. [44], prepararon catalizadores de Mo soportados en β -zeolitas de carácter ácido diferente y que probaron en la reacción de hidrogenación de tetralin. Los autores observaron una actividad catalítica 40 veces más alta en los catalizadores preparados con soportes cuya relación Si/Al fue entre 13.8 y 18.7, con respecto al catalizador preparado con un soporte cuya relación Si/Al de 800. Klimova y col. [11], prepararon sólidos mesoporosos SBA-16 modificados con Al mediante métodos sintéticos y post-sintéticos diversos y que después utilizaron en la preparación de catalizadores que probaron en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Los resultados obtenidos en este caso demostraron que la actividad catalítica más alta se obtuvo con los catalizadores que utilizaron los soportes preparados con los métodos post-sintéticos en donde se utilizaron soluciones de AlCl_3 en etanol y de $\text{Al}[\text{OHC}(\text{CH}_3)_2]_3$ en hexano. Murali Dhar y col. [45] incorporaron Al en la estructura de sólidos mesoporosos tipo HMS para preparar soportes y catalizadores de HDS. Los autores encontraron que la actividad de los catalizadores Mo, CoMo y NiMo se incrementa a medida que aumenta la cantidad de Al en los soportes.

2.7. Estabilidad hidrotérmica de los materiales SBA-15

En contraste con los sólidos de la familia M41S, todas las estructuras SBA sintetizadas a partir de tensoactivos que están formados por copolímeros de triple bloque son estables y presentan una estabilidad hidrotérmica buena aún después de someterlos a ebullición (100 °C) por 48 h [35].

La estabilidad hidrotérmica de los sólidos MCM y SBA se puede entender mejor si consideramos que la superficie de los sólidos de sílice presenta grupos siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) y silanol ($\equiv\text{Si-OH}$), y que es en estos últimos en donde la disolución de las especies de silicio en estos sólidos MCM y SBA se realiza en mayor medida a través del ataque químico del agua. De esta manera, la disolución de sílice en agua es una depolimerización que se lleva a cabo mediante una hidrólisis, donde la sílice se disuelve en agua (o se depolimeriza) en grado limitado (1.4 a 2.2 mm/kg a 25 °C), de acuerdo con el mecanismo que se presenta en la figura 2.15 [46].

Como se puede observar, el primer paso es la adsorción de un OH en la superficie del sólido. Posteriormente, los átomos de silicio se convierten en iones silicato. Si el pH está muy por debajo de 11, el ión silicato se hidroliza ($\text{Si}(\text{OH})_4$) y el proceso se repite una y otra vez. A un pH inferior a 9, la solubilidad de la sílice amorfa es independiente del pH, a valores más altos, la solubilidad aumenta debido a la ionización mayor del ácido débil (ácido silícico). Es lógico pensar que la velocidad de depolimerización debería ser proporcional al área específica de una partícula de sílice, y que depende además de numerosos factores como la temperatura, el grado de cristalinidad de la sílice, tratamientos mecánicos, caloríficos previos y tratamientos previos en agua, en un ácido o en una base [46].

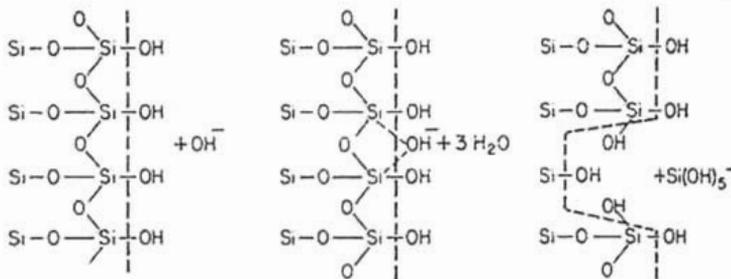


Figura 2.15. Mecanismo de la disolución de silice en agua. La línea punteada representa la interfase entre la silice y el agua [46]

En cuanto a los grupos siloxanos superficiales, algunos autores proponen que la degradación de la estructura mesoporosa de los sólidos de silice se puede atribuir también a la hidrólisis de los enlaces $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$. En condiciones de tratamiento hidrotérmico los enlaces $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ son atacados por el agua de acuerdo con la reacción siguiente [46]:



Por otra parte, los sólidos del tipo MCM-41 con un espesor de pared delgado entre sus poros presentan un área específica muy grande, pero una resistencia mecánica y estabilidad hidrotérmica muy deficiente. De esta forma, un espesor de pared lo suficientemente grueso es crucial para que la resistencia mecánica, térmica e hidrotérmica sea la adecuada para el uso de los catalizadores en el ámbito industrial.

En cuanto a la estructura de los sólidos SBA-15, los primeros resultados de Stucky y col. [35] confirman que el SBA-15 calcinado es hidrotérmicamente más estable cuando se somete a ebullición (100 °C) que la estructura del sólido MCM-41. Lo anterior se puede atribuir principalmente al espesor de pared que posee el sólido SBA-15, el cual puede ser hasta 6 veces más grande que el que presenta el material MCM-41. En este sentido, muchos han sido los estudios que han realizado para mejorar la estabilidad hidrotérmica del sólido MCM-41, algunos de ellos con muy buenos resultados.

Ryoo y Jun [47] realizaron un estudio en donde utilizaron sales de KCl, NaCl, CH_3COONa y K_4EDTA en el proceso de cristalización hidrotérmica que se realiza en la síntesis. Lo anterior llevó a un aumento sustancial en la estabilidad hidrotérmica, conservando intacta la estructura del sólido MCM-41 calcinado hasta por 12 h de tratamiento hidrotérmico a 100 °C.

Por su parte Chuah y col. [48] incorporaron Al y Ti en la estructura del sólido MCM-41, lo que mejoró sustancialmente la estabilidad térmica y hidrotérmica de este material. En cuanto a la estabilidad hidrotérmica, se encontró que después de 4 h de tratamiento hidrotérmico a 100 °C los materiales modificados con Al y Ti prácticamente no presentaron cambio alguno en su estructura. Adicionalmente, se observó que estos sólidos presentaron una estabilidad hidrotérmica buena en un medio ácido fuerte ($\text{pH} \approx 2$), no así en un medio básico fuerte ($\text{pH} \approx 12$).

Kawi y Shen [49] encontraron que tanto las especies de Al incorporadas en la pared de los sólidos MCM-41, como las que no (Al "extra red"), aumentan significativamente la estabilidad hidrotérmica estos materiales, obteniendo una buena conservación de la estructura aún después someterlos a ebullición (100 °C) durante una semana. Lo anterior es debido al efecto de estabilidad proporcionado por la incorporación aleatoria de especies de Al tetraédrico y por la acción protectora de la superficie ocasionado por las especies que no fueron incorporadas en las paredes del sólido.

La revisión bibliográfica expuesta anteriormente, nos indica que en desarrollo de catalizadores de HDS existe una variedad amplia de trabajos recientes en donde se ha sustituido al soporte convencional (γ -alúmina) por materiales mesoestructurados obteniendo resultados interesantes [4, 11, 16-18, 21, 25-26, 28-29, 31-33]. El uso de sólidos del tipo MCM-41 en catalizadores de HDS ha permitido lograr actividades catalíticas comparables, e incluso más altas que las obtenidas con los catalizadores convencionales de NiMo soportados en γ -alúmina en la reacción de HDS de compuestos refractarios tales como el DBT y 4,6-DMDBT [26, 28-29, 31-33]. En cuanto a los sólidos del tipo SBA-16, únicamente se encontró un trabajo en donde se utilizó a este material modificado con Al como soporte de catalizadores de HDS, lo que promovió reacciones de isomerización del 4,6-DMDBT en la reacción de HDS [11]. En este sentido, el uso de los materiales SBA-15 como soporte de catalizadores de HDS se vislumbra como una de las opciones más viables en el desarrollo de catalizadores de HDS, debido principalmente a sus propiedades texturales y estabilidad hidrotérmica. Sin embargo, a la fecha no se ha encontrado trabajo alguno al respecto, únicamente se encontraron algunos trabajos en donde se incorporaron heteroátomos en la estructura de este material [40-43]. Por lo todo lo anterior, en este trabajo de investigación se realizó un estudio del efecto combinado de las propiedades texturales del material SBA-15 y de la acidez obtenida al injertar químicamente Al^{3+} en su estructura en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

3. Objetivos

3. Objetivos

3.1. Hipótesis

Para alcanzar los contenidos máximos de azufre permitidos en los combustibles fósiles, es necesario realizar la eliminación de los compuestos azufrados más refractarios, tales como el 4,6-DMDBT. La HDS del 4,6-DMDBT se realiza preferentemente por la ruta de HYD, donde la fase activa (MoS_2) proporciona los sitios activos requeridos para obtener productos hidrogenados. Debido a la naturaleza química de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en los catalizadores convencionales de HDS $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtiene una dispersión del MoS_2 muy alta que favorece más a la ruta de DDS que a la de HYD, por lo que estos catalizadores resultan ser particularmente inadecuados en eliminación del 4,6-DMDBT.

El desarrollo en el campo de las ciencias de los materiales ha llevado a que en la actualidad exista una variedad amplia de sólidos mesoporos, tales como los MCM, HMS, SBA, entre otros. Por su estructura altamente ordenada, propiedades texturales, estabilidad hidrotérmica y flexibilidad de su síntesis, los sólidos mesoporosos SBA-16 y SBA-15 (de estructura cúbica y hexagonal, respectivamente) resultan ser sumamente atractivos y prometedores para participar en reacciones diversas de catálisis heterogénea, incluso en el ámbito industrial. Sin embargo, los materiales de SiO_2 puro, no son capaces de proveer una dispersión adecuada del Mo y Ni, por que es necesaria la incorporación de heteroátomos (tales como Al, Ti, Zr, etc.) que modifiquen químicamente la superficie de los sólidos SBA-16 y SBA-15 y los haga buenos candidatos para usarse como soportes catalíticos en reacciones de HDS de moléculas azufradas.

De particular interés resulta el estudio de los aluminosilicatos amorfos y cristalinos, ya al utilizarlos como soportes catalíticos se mejora sustancialmente la dispersión de la fase activa y se generan los sitios ácidos de Brønsted que facilitan la HDS del 4,6-DMDBT, mediante la migración previa de sus grupos metilo. Algunos de los trabajos de investigación más recientes sobre los catalizadores bifuncionales de HDS [11-13] han utilizado el sólido SBA-16 modificado con Al y la Zeolita Y como soportes catalíticos. Los resultados en el primer caso fueron alentadores, no así para la Zeolita Y en donde se presentó la desactivación de los catalizadores debido a la formación de coque.

Siguiendo con esta línea de investigación y considerando los antecedentes encontrados en la literatura, la hipótesis de este trabajo versa en que es posible sintetizar catalizadores bifuncionales y activos en la HDS del 4,6-DMDBT, al combinar el efecto de la fase sulfurada del Mo y Ni responsable de las reacciones de HDS y la función ácida del sólido mesoporoso de SiO_2 puro SBA-15 modificado con Al responsable de las reacciones de isomerización.

3.2. Objetivo general y objetivos particulares

Tomando todo lo anterior en consideración, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo general:

“Estudiar el efecto de las propiedades texturales y ácidas del soporte SBA-15 sobre las características de las fases oxidadas y sulfuradas de Mo y Ni de los catalizadores y su efecto en la actividad y selectividad en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.”

Para cumplir con el objetivo general de este trabajo fue necesario dividir el mismo en dos partes. En la primera parte se sintetizaron tres soportes SBA-15 con diferentes propiedades texturales y con los que a su vez se prepararan tres catalizadores de HDS de NiMo que se utilizaron en la reacción del 4,6-DMDBT. De esta forma, los objetivos particulares de la primera parte del trabajo fueron:

- Corroborar el efecto de la temperatura de envejecimiento ($T_e = 60, 80$ y $100\text{ }^\circ\text{C}$) en las propiedades texturales y estructurales de los sólidos mesoporosos SBA-15.
- Estudiar el efecto de la incorporación de las proporciones nominales de MoO_3 y NiO (12 y 3 % en peso, respectivamente) en las propiedades texturales y estructurales de los sólidos mesoporosos SBA-15
- Evaluar el efecto de las propiedades texturales y estructurales de los sólidos mesoporosos SBA-15 en las características de óxidos de Mo y Ni depositados.
- Determinar el efecto de las características de los óxidos de Mo y Ni y de las propiedades texturales del soporte en la actividad y selectividad de los catalizadores NiMo/SBA-15 en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

En la segunda parte del trabajo, se utilizó el soporte SBA-15 que presentó los mejores resultados en la primera parte y se realizó el injertado químico de proporciones molares diferentes de Al ($\text{Si}/\text{Al} = 50, 30, 20$ y 10) en su superficie para obtener así los soportes SBA-15 con propiedades ácidas. Con estos soportes se sintetizaron los catalizadores NiMo de HDS que se utilizaron también en la reacción del 4,6-DMDBT. Entonces, los objetivos particulares de la segunda parte del trabajo fueron:

- Evaluar el efecto de la proporción de aluminio ($\text{Si}/\text{Al} = 50, 30, 20$ y 10) en las propiedades texturales, estructurales y ácidas de los sólidos SBA-15.
- Determinar el efecto de la proporción de Al en la estabilidad hidrotérmica del soporte SBA-15.
- Evaluar el efecto de la relación Si/Al en la dispersión de las fases oxidadas y sulfuradas de Mo y Ni.
- Determinar el efecto de la acidez del soporte catalítico en la morfología de la fase sulfurada de Mo y Ni y en las funciones de actividad y selectividad de los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

4. Desarrollo experimental

4. Desarrollo experimental

En esta sección se describe el procedimiento experimental empleado para la síntesis de los soportes SBA-15 con diferentes propiedades texturales, los soportes SBA-15 modificados con distintas cantidades de Al y los catalizadores Mo y NiMo. También se realiza una breve descripción de los métodos experimentales empleados para la caracterización de dichos soportes y catalizadores, así como para la activación y evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

4.1. Preparación de los soportes con diferentes propiedades texturales

Se sintetizaron tres soportes mesoporosos SBA-15 con diferentes propiedades texturales, utilizando tres diferentes temperaturas de envejecimiento (T_e), siguiendo la metodología reportada previamente por Stucky y col. [34, 35]. El procedimiento empleado se describe a continuación.

Para obtener alrededor de 2.3 g del soporte SBA-15, fue necesario pesar 4.0 g del polímero Pluronic P123 ($PM = 5750$, Polioles) y disolverlos (con agitación constante y a temperatura ambiente) en una mezcla compuesta por 30.0 g de agua destilada y 120 g de HCl 2 M. La solución de HCl 2 M se preparó mezclando 96 mL de agua destilada y 24 mL de HCl (37.2 % en peso, J. T. Baker). La solución que contenía al polímero disuelto, se colocó en un autoclave recubierto con teflón para alcanzar la temperatura de síntesis ($T_s = 35$ °C). Posteriormente, se realizó la adición por goteo de 8.5 g de tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98 % de pureza) como precursor de sílice, manteniendo una agitación vigorosa. Al finalizar de adicionar el TEOS, se retiró la agitación y el autoclave se cerró y se incrementó la temperatura hasta alcanzar la de envejecimiento ($T_e = 60, 80$ y 100 °C), manteniendo estas condiciones durante un periodo de maduración ($t = 48$ h). Una vez transcurrido este periodo, el sólido blanco obtenido fue lavado con 500 mL de agua destilada, filtrado y secado a temperatura ambiente. El último paso en la síntesis fue la calcinación del sólido en una mufla con una velocidad de calentamiento de 0.8 °C/min, para alcanzar 300 °C, esta temperatura se mantuvo durante 30 min y finalmente la temperatura se elevó a 550 °C, manteniéndola durante 6 horas.

La designación de esta serie de soportes se realizó de acuerdo a la T_e a la que fueron sintetizados, es decir SBA-15 (A) corresponde a $T_e = 60$ °C, SBA-15 (B) a $T_e = 80$ °C y SBA-15 (C) a $T_e = 100$ °C. Cabe mencionar que en todos los casos, los rendimientos molares obtenidos, calculados con base en el silicio, fueron muy cercanos al 95 %.

4.2. Preparación de los soportes con diferentes cantidades de Al

La incorporación de aluminio en el soporte SBA-15 se realizó mediante el injertado químico de iones Al^{3+} , de tal forma que las relaciones Si:Al (Si/Al) fueran de 50:1, 30:1, 20:1 y 10:1. El procedimiento empleado fue el mismo que propusieron Kevan y col. [41]. La síntesis para cada uno de los soportes se describe a continuación:

Antes de realizar el injertado químico, fue necesario secar el soporte SBA-15 durante 12 h, a 100 °C. Las cantidades de $AlCl_3$ (99.90 % de pureza, Aldrich) requeridas de acuerdo a la relación Si/Al buscada y a la cantidad de soporte a preparar (Anexo I), se disolvieron en 100 mL de etanol absoluto (99.90 % pureza, J. T. Baker) con agitación constante. El procedimiento de disolución fue lento, necesitando hasta 3 horas para

llevarse a cabo. Una vez realizado lo anterior, se pesó la cantidad necesaria del soporte SBA-15 y se agregó a la solución de AlCl_3 , manteniendo las mismas condiciones durante 6 h. El sólido obtenido fue lavado con etanol absoluto y agua (100 mL de cada disolvente), filtrado y secado a temperatura ambiente. Finalmente, el soporte fue calcinado en una mufla a 300 °C durante 30 min y al final a 550 °C, durante 6 h con una velocidad de calentamiento de 0.8 °C/min.

En este caso, la denominación de los soportes se realizó de acuerdo a la relación Si/Al que presentan, de tal forma que el soporte con una relación Si:Al de 50:1 fue Al-SBA-15 (50), el de una relación 30:1 fue Al-SBA-15 (30), el de una relación 20:1 fue Al-SBA-15 (20) y el de una relación 10:1 fue Al-SBA-15 (10). Para referirnos a la serie de los soportes con diferentes propiedades texturales utilizaremos la designación SBA-15 (X), siendo X = A, B o C, mientras que para los soportes con diferentes relaciones Si/Al, la denominación será Al-SBA-15 (Y), con Y = 50, 30, 20 y 10.

4.3. Preparación de los catalizadores

Los soportes SBA-15 (X) y Al-SBA-15 (Y) se utilizaron para la preparación de los catalizadores, que en adelante serán designados como Mo/SBA-15 (X), NiMo/SBA-15 (X), Mo/Al-SBA-15 (Y) y NiMo/Al-SBA-15 (Y). Las literales X y Y hacen mención a las características del soporte, de acuerdo a lo mencionado antes, mientras que Mo/ (Molibdeno) y NiMo/ (Níquel y Molibdeno) indican que se tiene la presencia de los óxidos metálicos NiO y MoO_3 , en proporciones de 3 % y 12 % en peso respectivamente, considerando la masa total del catalizador.

La técnica empleada para la preparación de los catalizadores fue la de impregnación incipiente. En general, el procedimiento consistió en la impregnación sucesiva de soluciones de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA, 99.0 % de pureza, Merck) y de nitrato de níquel hexahidratado (NN, 99.0 % de pureza, Aldrich). Antes de realizar la impregnación de dichas soluciones fue necesario determinar el volumen de impregnación, es decir, el volumen de agua que se puede incorporar en el soporte para humedecerlo uniformemente sin que aparezcan excesos de agua. La síntesis de los catalizadores Mo/ se llevó a cabo utilizando una solución acuosa de HMA. La concentración de esta solución fue la adecuada para humedecer el soporte, con el volumen necesario de la misma (de acuerdo al volumen de impregnación del soporte) y obtener en el catalizador la cantidad de MoO_3 requerida. Una vez realizada la impregnación el catalizador fue sometido a maduración, esto con el objeto que la penetración uniforme de la solución de HMA en los poros del sólido estuviera garantizada. La maduración consistió en secar el catalizador por 6 horas a temperatura ambiente. Finalmente, se llevó a cabo el secado completo del catalizador a 100 °C, durante 12 h, para después calcinarlo a 400 °C, durante 4 h, incrementando la temperatura a razón de 3 °C/min. En el caso de los catalizadores NiMo/, se realizó también la impregnación de NN, repitiendo el mismo procedimiento y las mismas condiciones que cuando la impregnación se realizó únicamente con HMA.

4.4. Métodos de Caracterización

La caracterización de los soportes y catalizadores es fundamental para explicar su comportamiento catalítico, y así cumplir con los objetivos de este trabajo. Las técnicas

experimentales empleadas son diversas y cada una de ellas nos proporciona información específica acerca de las propiedades físicas y químicas de los sólidos sintetizados. A continuación se realizará una descripción breve de las técnicas empleadas.

4.4.1. Composición química (espectroscopía de absorción atómica)

La composición química de los soportes Al-SBA-15 (Y) se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS) [50]. La AAS es una herramienta muy útil para la determinación cuantitativa de más de 60 de elementos metálicos o metaloides. Su fundamento teórico radica en que todos los átomos son capaces de absorber radiación electromagnética de una longitud de onda que es exclusiva para un elemento químico en particular. Entonces, al obtener los espectros de absorción atómica y con ellos medir la radiación electromagnética absorbida por el elemento en cuestión, es posible determinar su concentración al comparar con el estándar correspondiente. La relación lineal entre la señal analítica (absorbancia) y la concentración, esta expresado mediante la ley de Beer:

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = \epsilon bc = A \quad (4.1)$$

Donde:

P_0 = potencia del haz antes de pasar por el analito.

P = potencia del haz después de pasar por el analito.

ϵ = absorptividad molar (L/mol cm).

b = longitud del camino optico (cm).

c = concentración de la especie absorbente (mol/L).

A = Absorbancia del medio.

Para generar los espectros de absorción atómica fue necesario atomizar la muestra, es decir transformar sus componentes en átomos o iones en estado gaseoso. El procedimiento previo a la atomización de la muestra consistió en mezclar 0.05 g de la misma con 10 mL de HCl (37.2 % en peso, J. T. Baker), realizar la digestión y aforar a 50 mL. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Analysts 300, con flama y horno de grafito.

4.4.2. Propiedades texturales (fisisorción de N_2)

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

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [51], los sólidos porosos se pueden clasificar de acuerdo con la forma y diámetro de sus poros. Según su forma (figura 4.1), los poros se pueden clasificar en cerrados (a), abiertos (b, c,

d, e, f y g), discontinuos (c, d, e y f), continuos (b), cilíndricos (b y d), de entrada angosta (f), con forma de embudo (e) y con forma de rendija (g). Por el diámetro o tamaño de los poros, los sólidos se puede clasificar en ultramicroporosos (menores que 7 Å), microporosos (entre 7 y 20 Å), mesoporosos (entre 20 y 500 Å) y macroporosos (mayores que 500 Å).

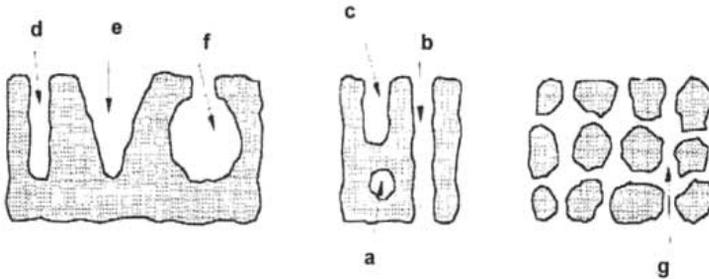


Figura 4.1. Tipos de poros

En la superficie de los sólidos se pueden presentar dos tipos de adsorción: la adsorción química (quimisorción) y la adsorción física (fisorción).

En la adsorción química [51-52] se presenta una reacción química entre la superficie del sólido (adsorbente) y las moléculas del fluido (adsorbato), por lo que las fuerzas de atracción involucradas son muy fuertes, del mismo tipo que las que se presentan en formación enlaces químicos covalentes. La magnitud de la adsorción química no excede de manera considerable a una capa monomolecular. Este tipo de adsorción se lleva a cabo generalmente a altas temperaturas. El calor liberado en este proceso se encuentra entre 30 y 100 kcal/mol.

En la adsorción física [51-52] las fuerzas de atracción entre las moléculas del fluido y la superficie del sólido son de Van der Waals (débiles), la naturaleza de la superficie del sólido no es importante, prácticamente cualquiera puede ser el adsorbente, mientras que el adsorbato, por lo general son gases a muy bajas temperaturas. La adsorción física no se limita a una capa monomolecular en la superficie, sino que se forman capas adsorbidas múltiples y a medida que aumenta el número de ellas el proceso se va pareciendo más a una condensación. El calor liberado en este caso es menor de 20 kcal/mol.

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

La clasificación de la IUPAC [51] hace mención de seis tipos de isothermas de adsorción, pero en la caracterización de catalizadores solo cuatro de estas isothermas han sido observadas (figura 4.2 (a)). La isoterma del tipo I es característica de los sólidos

microporosos, la del tipo II de los sólidos macroporosos, la del tipo IV de los sólidos mesoporosos y la del tipo VI de los sólidos ultramicroporosos uniformes.

La desorción del adsorbato se realiza después de la saturación, es lo opuesto de la adsorción y usualmente tiene lugar a una presión más baja que la de la condensación capilar, ocasionando lo que se conoce como histéresis. Este fenómeno se debe a la forma irregular de la mayoría de los poros presentes en el sólido. Los cuatro ciclos de histéresis clasificados por la IUPAC se presentan en la figura 4.2 (b) [51].

Los ciclos de histéresis H1 y H2 son característicos de sólidos que consisten de partículas atravesadas por canales cilíndricos cercanos o por agregados o aglomerados de partículas esféricas. En ambos casos los poros pueden tener tamaño y forma uniforme (ciclo H1) o bien, el tamaño o la forma pueden ser no uniformes (ciclo H2). Por lo general, la existencia de histéresis se atribuye a una diferencia entre el tamaño de la boca y el cuerpo del poro o a un comportamiento diferente entre la adsorción y la desorción entre poros cercanos. La mayoría de los soportes y catalizadores presentan los ciclos de histéresis del tipo H1 y H2. El ciclo de histéresis H3 y H4 son característicos de los sólidos constituidos de agregados o aglomerados de partículas que forman "rendijas", las cuales pueden ser de forma o tamaño uniforme (H3) o no uniforme (H4).

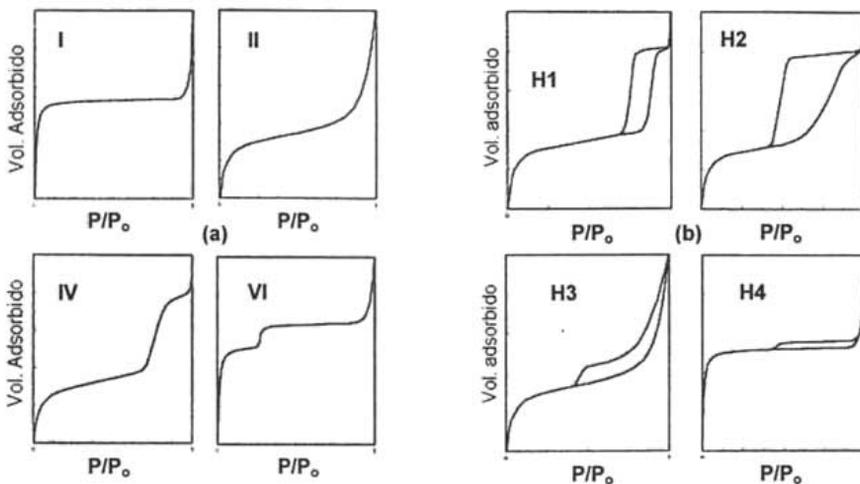


Figura 4.2. Tipos de isothermas de adsorción observadas en la caracterización de catalizadores (a) y ciclos de histéresis clasificados por la IUPAC (b)

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

Los datos de V_a contra P/P_o también nos permiten calcular el área específica (S_{BET}) de soportes y catalizadores con el Método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), el área de microporos con el método t-plot y una estimación del tamaño de poros con el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH).

El método de BET [52-53] fue propuesto en 1938, basándose en la extensión del mecanismo de adsorción-desorción en una sola capa propuesto por Langmuir en 1916, a uno en multicapas. Las consideraciones que se tomaron para el desarrollo de este método son las siguientes:

- La adsorción se lleva a cabo sobre sitios homogéneos bien definidos, en los cuales solo se puede acomodar una molécula del adsorbato.
- Las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción de la segunda capa y así sucesivamente. No existe interacción lateral entre las capas adsorbidas.
- El calor de adsorción de todas las capas, excepto de la primera, es igual al calor de condensación.

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

$$\frac{P/P_o}{V_a(1-P/P_o)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P/P_o}{CV_m} \quad (4.2)$$

Donde:

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

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

V_a = volumen del gas adsorbido a condiciones STP.

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

C = constante = K_1/K , siendo:

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

K_1 = constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

El área específica del sólido se determina conociendo el volumen de N_2 correspondiente a la monocapa completa (V_m), el cual se obtiene graficando y ajustando a

una línea recta los valores de $\frac{P/P_o}{V_a(1-P/P_o)}$ en función de la presión relativa, P/P_o en un

intervalo de 0.05 a 0.3. Finalmente, el cálculo del área específica se realiza por medio de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (4.3)$$

Donde:

S_{BET} = área específica o área BET (m^2/g).

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

N_a = número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol).

V_m = volumen de una monocapa completa de N_2 (mL/g).

V = volumen molar de gas adsorbido a STP (22414 mL/mol).

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

La importancia de los microporos radica en que algunos de los materiales tienen una buena parte de su área específica residiendo en ellos. De Boer y col. [51-52] desarrollaron en 1965 el método t-plot, basándose en la observación de una gran variedad de sólidos en los cuales el volumen adsorbido de gas por unidad de área (o el espesor estadístico t de la capa adsorbida) está dado por una ecuación empírica. La ecuación que se utilizó en este trabajo fue la de Harkins-Jura:

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_o}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

Con la ecuación anterior se calcula un valor de t que se asigna a cada valor de V_a y con estos datos se construye una gráfica V_a contra t. Con la ayuda de un ajuste estadístico y otros factores que proporciona el equipo donde se realizan las mediciones, se calcula el área debida a los mesoporos y a la superficie externa de las partículas (S_E) para después calcular el área debida a los microporos como:

$$S_\mu = S_{\text{BET}} - S_E \quad (4.5)$$

Donde:

S_μ = área de microporos (m^2/g).

S_E = área de mesoporos y de la superficie externa de las partículas (m^2/g).

El volumen de microporos (V_μ) se obtiene también del análisis estadístico. En el caso de los sólidos del tipo SBA-15, el área debida a la superficie externa de las partículas es muy pequeña, menos de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ por lo que en lo sucesivo, al referirnos a S_E , lo haremos como área de mesoporos ya que son estos los que contribuyen.

El modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [52, 54] supone que los poros son cilíndricos, con una misma longitud y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas es retenida por el adsorbente mediante dos mecanismos: La adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los mismos. El tamaño de

un espacio vacío se interpreta como un radio r_c de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el radio de poro r_c no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (δ), por lo que el espacio libre que queda en el poro esta dado por el radio libre (r), el cual es igual a:

$$r = r_c - \delta \quad (4.6)$$

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

$$r_c - \delta = \frac{-2\tau\omega\cos\alpha}{RT\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (4.7)$$

Donde:

τ = tensión superficial del adsorbato (para la fase líquida del nitrógeno es igual a 8.85 erg/cm²).

T = temperatura (77.2 K).

ω = volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm³/mol).

α = ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero).

R = constante universal de los gases (8.314 x 10⁷ erg/(mol K)).

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

$$r_c - \delta = -\frac{9.52}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (4.8)$$

Así mismo, Halsey encontró una relación empírica entre el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa [51]:

$$\delta = -\frac{3.54}{\left(\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (4.9)$$

Para un valor determinado de P/P_0 , las ecuaciones 4.8 y 4.9 proporcionan el valor del radio del poro por encima del cual todos los poros estarán vacíos de condensado capilar. Entonces, si se mide el volumen desorbido para varios valores de P/P_0 , se puede evaluar el volumen de los poros correspondientes a diversos diámetros. La diferenciación

de la curva para un volumen de poros acumulativo, proporciona la distribución del volumen de poros ($dV/d\log D$) en función del diámetro de los poros (D).

Cuando se utilizan los valores de P/P_0 y volumen adsorbido (V_a) que se obtienen con fisisorción de N_2 , la distribución del volumen de poros se puede calcular con las isothermas de adsorción y desorción, obteniendo así el diámetro de poro de adsorción (D_A) o de desorción (D_D) que puede ser diferente uno del otro de acuerdo al tipo de histéresis que presente el sólido poroso. Los diámetro de poro que es posible determinar mediante fisisorción de N_2 es de 17 a 600 Å [52].

Cabe mencionar que el error experimental asociado con las determinaciones del área BET y del volumen total de poros (V_P) es del 2 %, mientras que para el tamaño de poro es del 5 %.

4.4.3. Difracción de rayos X (DRX) de polvos y de ángulos bajos

La difracción de rayos X de polvos (DRX-polvos) [55] es una técnica que nos permite identificar cualitativamente y/o cuantitativamente las fases cristalinas de los óxidos metálicos (Al, Ni o Mo en nuestro caso) presentes en soportes y catalizadores, siempre y cuando los tamaños de dichos cristales sean superiores a los 50 Å.

Por otra parte, la aparición de los materiales mesoestructurados (MCM, SBA, HMS, etc.) trajo consigo la necesidad de caracterizar los materiales desde el punto de vista del arreglo de sus poros. La técnica que nos permite cumplir con este propósito es la de DRX de rayos X de ángulos bajos (DRX-AB), que en combinación con la fisisorción de N_2 , permite obtener información importante acerca de la estructura porosa de los materiales. La DRX-AB tiene los mismos fundamentos teóricos que la DRX-polvos, mismos que se describen a continuación.

La técnica se basa en la difracción de rayos X en los planos de un cristal, la cual a su vez depende de la característica ondulatoria de los rayos y del espaciamiento uniforme de los planos de un cristal, ya que cuando los rayos X pasan a través de una muestra cristalina, una parte de estos no interactúan con dicha muestra, otra parte son absorbidos y el resto son difractados elásticamente, es decir, sin pérdida de energía solamente cambian su dirección de movimiento. La distribución de los rayos difractados no es uniforme en el espacio sino que es discreta, es decir, que existen regiones donde se concentran alternadas con regiones de intensidad casi nula. Esta distribución discreta está ordenada con una regularidad que esta relacionada con el orden espacial de los átomos que la originaron.

Dado que un átomo de un cristal dispersa los rayos X incidentes en todas direcciones y que aún los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfieran constructivamente serían muy pequeña, si no fuera por que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está dada por la ley de Bragg [55]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.10)$$

Donde:

θ = ángulo entre el plano y el haz incidente.

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

d_{hkl} = espacio interplanar definido con los índices de Miller h, k y l (Å).

λ = longitud de onda del haz (Å).

El poder de difracción de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones, por lo que la posición de los haces refractados por un cristal sólo depende del tamaño y forma de la unidad respectiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad respectiva. Es por lo anterior que el difractograma es como una "huella dactilar", que permite identificar a un compuesto al compararlo con los estándares del "Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)".

Otro parámetro importante en la caracterización de los soportes y catalizadores es la determinación del tamaño de los cristales de las fases cristalinas presentes. Este valor se obtiene con la ecuación de Scherrer [55].

$$D_c = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.11)$$

Donde:

D_c = tamaño del cristal (Å).

k = constante de Scherrer.

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

Los índices de Miller para una familia particular de planos son (hkl) , donde $h, k, y l$ son enteros positivos, negativos o cero y es la forma más común de designar planos en una estructura cristalina. La magnitud del espacio entre los planos es una función directa de estos índices, siendo entonces para una estructura hexagonal de la forma siguiente.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.12)$$

Donde:

a, c = Parámetros de celda (Å).

El espesor de pared del SBA-15 es un parámetro importante que se puede obtener mediante el análisis de rayos X de ángulos bajos. Para ello, es necesario obtener el valor del espacio interplanar correspondiente a alguna de las reflexiones características y con este valor calcular el valor del parámetro de celda. La reflexión característica utilizada es la que corresponde al plano (100), donde $h = 1, k = 0$ y $l = 0$, entonces la ecuación 4.12 se puede expresar de la forma siguiente:

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (4.13)$$

Donde:

a = parámetro de celda (Å).

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

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

$$\delta = a - D \quad (4.14)$$

Donde:

δ = espesor de pared (Å).

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

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

4.4.4. Espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida (Py FT-IR)

Como ya se mencionó anteriormente, en la estructura de la molécula del 4,6-DMDBT dos grupos metilo rodean al átomo de azufre, dificultando la reacción de HDS. Una forma de aminorar este problema es mediante la utilización de catalizadores bifuncionales con sitios ácidos del tipo Brønsted, que promuevan la migración de los grupos metilo mediante reacciones de isomerización y que faciliten la HDS del 4,6-DMDBT. En este trabajo, los sitios ácidos de Brønsted son generados en los soportes mediante la incorporación de Al en el soporte SBA-15 de SiO_2 , por lo que la caracterización de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted resulta ser imprescindible.

La técnica que nos permite cuantificar el número y la fuerza de los dos tipos de sitios ácidos antes mencionados es la espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida (Py FT-IR) a distintas temperaturas. La Py FT-IR se basa en que al ser la piridina una molécula básica fuerte, se puede adsorber en tanto en los sitios de Brønsted como de Lewis pero de manera distinta. Este fenómeno genera que en el espectro de absorción infrarroja se encuentren las bandas características que permiten la identificación y cuantificación de los sitios ácidos. De acuerdo con la literatura [56-59], la banda de absorción localizada alrededor de los 1450 cm^{-1} está relacionada con la piridina enlazada coordinativamente a un sitio Lewis, mientras que la banda que se localiza alrededor de los 1540 cm^{-1} se asigna al ión piridinio que se forma cuando la piridina está enlazada coordinativamente a un sitio de Brønsted. La banda de absorción que generalmente aparece alrededor de los 1510 cm^{-1} , se atribuye a la piridina adsorbida en ambos tipos de sitios, de Lewis y de Brønsted. El área bajo las bandas proporciona información sobre el

número de sitios, mientras que la temperatura a la que se lleva a cabo la desorción de piridina permite estimar la fuerza de los mismos.

Los espectros de IR de piridina se realizaron en un espectrómetro Nicolet FT-IR 60SX. Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas delgadas de alrededor de 0.3 mg/cm². Posteriormente la muestra se coloca en la celda del equipo, en donde para eliminar el agua de hidratación, se eleva la temperatura a 400 °C, en un flujo de 50 mL/min de O₂. Una vez efectuado lo anterior, la muestra se lleva al alto vacío (alrededor de 4 x 10⁻⁵ torr) para eliminar los gases fisisorbidos y tomar el primer espectro. Para absorber piridina, la muestra se sometió a 16 torr por 15 min para alcanzar el equilibrio y obtener los espectros de IR a temperatura ambiente, 100, 200 y 300 °C. La cuantificación de la piridina adsorbida en los sitios de Brønsted y de Lewis se llevó a cabo de acuerdo a las ecuaciones de Emeis [56].

$$C_L = 1.42 I_{AL} \frac{R^2}{W} \quad (4.15)$$

$$C_B = 1.88 I_{AB} \frac{R^2}{W} \quad (4.16)$$

Donde:

C_L ó C_B = concentración de piridina en los sitios de Lewis o de Brønsted (mmol/g).

I_{AL} ó I_{AB} = absorbancia integrada (Área) de la banda de Lewis o de Brønsted (cm⁻¹).

R = radio de la pastilla analizada (cm).

W = peso de la pastilla (mg).

4.4.5. Resonancia magnética nuclear de aluminio (²⁷Al MAS NMR)

Esta técnica es una de las más potentes que se disponen para la elucidación de estructuras de especies químicas. En un espectro de NMR, a través de la posición e intensidad de un pico característico, es posible decir que tipos de átomos se encuentran enlazados, la coordinación que presentan, el tipo de átomos vecinos, etc. La ²⁷Al MAS NMR [50, 60] se basa en la interacción de momentos magnéticos nucleares con las ondas electromagnéticas en la región de la radio frecuencia (4 - 600 MHz). En ausencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos están orientados al azar. Si se aplica un campo magnético externo, algunos de los núcleos se alinean adquiriendo una configuración de energía baja, mientras que otros se oponen, adquiriendo una configuración de energía alta. Para llevar a cabo las mediciones, la muestra sólida es rotada con un ángulo mágico de 54.74 °, bajo la influencia de un potente campo magnético externo, al mismo tiempo que es irradiada con pulsos en el rango de frecuencias adecuado para llevar al ²⁷Al de un estado de espín basal a otro estado de mayor energía. Cuando el núcleo regresa a su estado basal, la muestra re-emite una señal, la cual es detectada por inducción electromagnética y procesada mediante una transformada de Fourier para generar los espectros correspondientes, en donde las abscisas presentan el desplazamiento químico y las ordenadas la intensidad.

En el equipo de NMR [50, 60], los pulsos de las radiofrecuencias se originan en un oscilador continuo. El pulso se produce conectando y desconectando con rapidez el

oscilador. El pulso está constituido por una banda de frecuencias. El transmisor incrementa la potencia y el pulso es intenso y reproducible. Una bobina transmisora-receptora rodea la muestra y la señal que proviene de la muestra es recogida por la misma bobina. Al dispositivo que contiene la bobina se le conoce como "sonda" y la sonda contiene una turbina de aire para rotar la muestra. Un componente fundamental es el imán, de él dependen la sensibilidad y la resolución (los cuales aumentan al aumentar la fuerza del campo magnético). La mayoría de los equipos de NMR tienen imanes formados por solenoides superconductores. El amplificador sirve para incrementar la señal del orden de nanovolts o microvolts hasta varios volts. En el detector la radiofrecuencia se convierte en una señal de audiofrecuencia, la cual a su vez se transforma en un voltaje y se digitaliza. El tamaño del imán es importante, en un imán grande se separan más señales que en uno chico.

Lo que se mide en un equipo de NMR son los desplazamientos en las frecuencias de las señales. Estos desplazamientos son originados por los entornos electrónicos distintos que tiene el núcleo que está en resonancia, y por lo tanto son característicos de las especies químicas que los están originando. El procedimiento para medir los desplazamientos químicos consiste en referirlos con respecto a un patrón estándar. A fin de evaluar el desplazamiento químico de un núcleo problema con respecto a la referencia en términos cuantitativos, se hacen las mediciones con una intensidad de campo constante B_0 y se aplican las ecuaciones siguientes a la resonancia de la muestra y de la referencia para obtener:

$$\nu_s = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_s) = k(1 - \sigma_s) \quad (4.17)$$

$$\nu_r = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_r) = k(1 - \sigma_r) \quad (4.18)$$

Donde:

ν_s y ν_r = resonancia de la muestra y de la referencia, respectivamente.

γ = relación giromagnética.

B_0 = campo magnético aplicado.

σ_s y σ_r = constante de apantallamiento de la muestra y de la referencia.

Restando la ecuación 4.18 de la 4.17 y dividiendo por la ecuación 4.18 se obtiene:

$$\frac{\nu_s - \nu_r}{\nu_r} = \frac{\sigma_r - \sigma_s}{1 - \sigma_r} \quad (4.19)$$

Generalmente, σ_r es mucho menor que la unidad, por lo que la ecuación 4.19 se puede simplificar a:

$$\frac{\nu_s - \nu_r}{\nu_r} = \sigma_r - \sigma_s \quad (4.20)$$

Finalmente, para hacer el desplazamiento químico independiente del equipo, esté se define como:

$$\delta = (\sigma_r - \sigma_s) \times 10^6 \text{ ppm} \quad (4.21)$$

Donde δ es el desplazamiento químico.

El núcleo de ^{27}Al tiene un espín nuclear de 5/2, y al igual que todos los núcleos con espín mayor a 1/2, presentan el llamado "efecto cuadrupolar", el cual se debe a que la distribución de la carga de este tipo de núcleos no es esférica, sino elíptica. Lo anterior permite que se generen campos eléctricos fluctuantes o cuadrupolares, los cuales producen espectros con líneas muy anchas y muy difíciles de estudiar. Debido a estas limitaciones, la única información que relevante que se puede obtener por esta técnica es el estado de coordinación de los átomos de Al.

Por otra parte, la sensibilidad de la señal de ^{27}Al no está limitada únicamente a la forma y la amplitud de los espectros, sino que también está relacionada con el contenido de agua en las muestras a analizar. Es por ello que para obtener una mejor definición en los espectros, es necesario realizar el secado o la hidratación, según sea el caso, de las muestras a analizar. De acuerdo con la literatura [60-63], las señales correspondientes a los átomos de Al en coordinación tetraédrica (Al_{tet}) se encuentran alrededor de los 53 ppm, las señales de los átomos de Al en coordinación octaédrica (Al_{oct}) se encuentran alrededor de los 0 ppm y las de los átomos de Al en coordinación pentaédrica (Al_{pen}) alrededor de los 15 ppm. Adicionalmente, en los catalizadores preparados con Mo y Ni, se han encontrado las señales correspondientes al $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y al NiAl_2O_4 cristalinos alrededor de los -14 ppm y de los 0 ppm respectivamente.

Los espectros de ^{27}Al MAS NMR se obtuvieron en un equipo ASX300 Bruker, utilizando $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ como referencia externa de ^{27}Al . Las determinaciones se llevaron a cabo a 25 °C, con una frecuencia de 78.210 MHz y una velocidad de giro de 12 kHz, con una duración de pulso de 1.0 μs .

4.4.6. Prueba de estabilidad hidrotérmica en los soportes

Como ya se mencionó anteriormente, la estabilidad de los catalizadores de hidrotratamiento depende en gran medida de la estabilidad hidrotérmica de los materiales que son utilizados como soportes catalíticos. En este trabajo se realizó una prueba de estabilidad hidrotérmica que permitió recopilar información valiosa acerca de la interacción del agua con los grupos silanoles (Si-OH) que se encuentran en la superficie del soporte SBA-15, así como del efecto de la incorporación de Al en distintas proporciones en dicho soporte (Al-SBA-15 (Y)).

Experimentalmente, la prueba consistió en colocar 0.1 g del soporte en un matraz de bola con 100 mL de agua. En la boca del matraz se colocó un serpentín de vidrio, por donde se hizo pasar agua a temperatura ambiente. Posteriormente, este sistema fue colocado sobre una parrilla donde se agregaron algunos cuerpos de ebullición en el matraz y se elevó la temperatura hasta ebullición (95 °C). El objetivo de colocar el serpentín de vidrio fue el de garantizar que la temperatura y el volumen del sistema permanecieran constantes durante la prueba. El periodo de tratamiento fue de 24 h, después del cual el contenido del matraz fue filtrado, secado durante 24 h a 100 °C y

pulverizado. Posteriormente, el soporte ya tratado hidrotérmicamente fue caracterizado por fisisorción de N₂ y DRX-AB.

4.4.7. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)

Las especies oxidadas de Mo y Ni en la superficie del catalizador se pueden encontrar en coordinación octaédrica o tetraédrica; en forma dispersa, como aglomerados de diferentes tamaños o como cristales [50, 64]. Mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, se obtienen los espectros que nos proporcionan información cualitativa y cuantitativa de dichas especies oxidadas.

La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un sólido finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como existen muchas superficies de éstas y se encuentran orientadas al azar, la radiación se refleja en todas las direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión.

Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos. El más utilizado de estos modelos lo desarrollaron Kubelka y Munk. Fuller y Griffiths [65], en su discusión sobre este modelo, demostraron que la intensidad de la reflectancia relativa para una potencia de $f(R'_{\infty})$ esta dada por:

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (4.22)$$

Donde:

R'_{∞} = cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente, como el KCl finamente pulverizado.

k = coeficiente de absorción molar del analito.

s = coeficiente de dispersión.

Los espectros de reflectancia son por lo tanto, una representación grafica de $f(R'_{\infty})$ frente al número de onda. La energía de borde es un parámetro importante que se obtiene por DRS y que nos permite discernir entre las posibles estructuras de Ni y Mo que se pueden encontrar en el catalizador. La energía de borde se obtiene al ajustar en la zona de baja energía, una línea recta en la grafica de $[f(R'_{\infty})E]^2$ contra E (energía del fotón incidente) [64]. Al interceptar esta línea con el eje de las abscisas es como se obtiene el valor de la energía de borde. El valor de E se calcula de la forma siguiente:

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (4.23)$$

Donde:

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

c = velocidad de la luz en el vacío (2.99792×10^8 m s⁻¹)

λ = longitud de onda (m)

Antes de realzar las mediciones, los catalizadores fueron secados y pulverizados en un mortero de ágata. El equipo utilizado fue un espectrómetro Cary 5E UV-VIS-NR, usando politetrafluoroetileno como referencia.

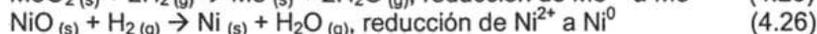
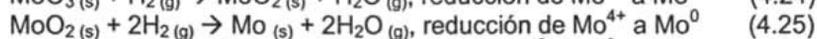
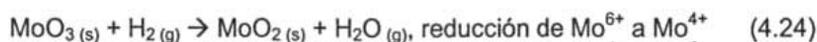
4.4.8. Reducción a temperatura programada (TPR)

En el campo de la catálisis heterogénea, la técnica de TPR se usa como una herramienta para caracterizar las transformaciones químicas que se suscitan en la superficie y/o en el seno de los catalizadores, como un resultado de las variaciones en la composición, método de preparación o tratamiento preliminar de los mismos. Como ya se mencionó anteriormente, los catalizadores de HDS deben activarse antes de utilizarse en la reacción, es decir, transformar las especies de Mo y Ni en los sulfuros correspondientes. De esta forma, la técnica de TPR proporciona información importante sobre el grado de reducción alcanzado en los catalizadores de HDS, a la temperatura a la que se lleva a cabo la sulfuración (400 °C).

La idea básica de la técnica es monitorear la reducción de las especies oxidadas de un catalizador sólido cuando se hace pasar un flujo de H₂, mediante el análisis continuo de la fase gaseosa, al mismo tiempo que la temperatura del sistema se altera con una velocidad de calentamiento predeterminada. Un perfil de reducción consiste en una serie de picos en donde cada intensidad representa un proceso de reducción que involucra especies químicas particulares del catalizador. La posición de cada pico en el perfil se determina por la naturaleza y el ambiente del componente químico, como una función de la temperatura del reactor, mientras que el área de cada pico corresponde al consumo de H₂ debido a la reducción del componente presente en el sólido.

Algunos factores que también están relacionados con la reducción son el arreglo utilizado para el análisis térmico, es decir el flujo de los reactivos gaseosos, la efectividad de la transferencia de masa y calor entre el sólido y los alrededores, la velocidad de calentamiento, etc., mientras que otros están relacionados con la morfología del catalizador (tamaño de la partícula, estructura porosa, grado de dispersión del material inerte, presencia de impurezas, cristalinidad, etc [66].

En nuestro caso particular, donde se tiene la presencia de especies de MoO₃ y NiO, la reducción se lleva a cabo de la forma siguiente:



El vapor de agua formado es evacuado constantemente de la zona de reacción. De acuerdo con la secuencia de estas reacciones, podemos definir el grado de reducción (α) relacionando el consumo de H₂ experimental y el teórico utilizado en la reducción de las especies oxidadas de Mo y Ni:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo experimental de H}_2}{\text{Consumo teórico de H}_2} \times 100 \quad (4.27)$$

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

Después de realizar el pretratamiento de los catalizadores, se hizo pasar 25 mL/min de una corriente de H₂ en argón (70/30 mol/mol). Posteriormente, el reactor fue calentado a razón de 10 °C/min hasta alcanzar 1000 °C. El agua producida en la reducción se retuvo en una trampa de sílice. El consumo de H₂ se evaluó cuantitativamente por integración de la señal correspondiente a la termoreducción de V₂O₃ en las mismas condiciones experimentales.

4.4.9. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La HRTEM es una técnica que con la ayuda de un microscopio electrónico de transmisión nos permite visualizar soportes y catalizadores mediante imágenes amplificadas. Esta técnica es muy útil para el estudio de la estructura porosa de los soportes y de la morfología de la fase activa en la superficie de los catalizadores, es decir el tamaño y el apilamiento de los cristales de MoS₂. La importancia de la morfología de la fase sulfurada radica en la influencia que tiene en la actividad y selectividad de los catalizadores.

Para realizar las observaciones [67], el microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones de alta energía y realiza un barrido alrededor del objeto en estudio. Cuando dicho haz de electrones golpea la muestra, se producen una serie de interacciones las cuales dependen de la naturaleza de la muestra:

Electrones transmitidos. Son los electrones que pasan a través de la muestra sin sufrir pérdida de energía. Este tipo de electrones depende del grosor de la muestra, es por ello que la preparación de la muestra implica la formación de capas finas, no mayores a dos Å.

Electrones difractados. Son los electrones difractados por partículas con una la orientación favorable, permitiendo obtener información cristalográfica.

Electrones retrodispersados. Son los electrones que pueden chocar con los átomos de la muestra. Esto sucede con mayor frecuencia cuando la masa de los átomos se incrementa.

Electrones Auger. Estos electrones se generan en la relajación de los átomos ionizados.

Rayos X. Como los electrones Auger, los rayos X se forman en las orbitas ionizadas de los átomos por las colisiones de los electrones.

Fotones. La emisión de fotones en el intervalo del ultravioleta hasta el infrarrojo se llama catodoluminiscencia y es causada por la recombinación de electrones con sus "huecos" respectivos. Por lo tanto, la interacción del haz primario con la muestra provee de información en la morfología, cristalografía y composición química.

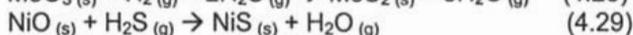
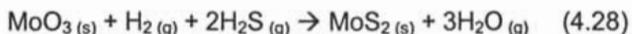
Las señales generadas que son producidas por las interacciones entre los electrones del haz incidente y la muestra, son colectadas y analizadas en el microscopio electrónico para generar la imagen requerida. La microscopía electrónica de transmisión utiliza los electrones transmitidos y los difractados para generar las imágenes detalladas

de la muestra en estudio. Dichas imágenes obtenidas pueden ser desde 1×10^3 hasta 1×10^6 aumentos, con resolución detallada de 1 nm. Los electrones retrodispersados provienen de zonas más profundas y proveen información acerca de la composición de la muestra.

Para estudiar la morfología de los sulfuros de molibdeno, los catalizadores fueron primero sulfurados (como se describirá más adelante), molidos y dispersados ultrasonicamente en heptano (99.0% de pureza, Aldrich). Posteriormente, se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón, la cual fue secada a temperatura ambiente para finalmente examinarla en el microscopio electrónico. En el caso de los soportes, el procedimiento a seguir fue el mismo a excepción de que los soportes no fueron sulfurados. El equipo utilizado para HRTEM fue un microscopio electrónico TEM 2010 JEOL con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

4.4.10. Activación de los catalizadores

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



Dicho proceso se llevó a cabo en un sistema continuo, el cual consiste en un tubo de vidrio en forma de "U" (reactor) con un plato poroso y termopozo, un horno de cerámica, un control de temperatura lineal marca West y una trampa de sosa, para la eliminación de los gases desprendidos durante la operación.

El procedimiento experimental consistió en pesar 0.15 g del catalizador (previamente seco) y depositarlo en el plato poroso del reactor, colocar el termopar, cerrar el horno, hacer pasar 20 mL/min de N_2 e iniciar el calentamiento. Cuando se alcanza una temperatura de 150 °C se hizo pasar por el reactor una mezcla al 15 % en volumen de H_2S en H_2 (10 mL/min). Después se retiró la corriente de N_2 y se continuó con el calentamiento hasta que se alcanzó una temperatura de 400 °C, misma que se mantuvo durante 4 h continuas. Una vez transcurrido este tiempo, el reactor fue enfriado hasta alcanzar 100 °C, se retiró la mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ y nuevamente se hizo pasar una corriente de 20 mL/minuto de N_2 hasta llegar a temperatura ambiente. Finalmente se aisló el contenido del reactor en una atmósfera de N_2 (obtenida a partir del flujo que se utilizó para el enfriamiento) para evitar la oxidación de la fase sulfurada del catalizador.

4.4.11. Reacción de HDS del 4,6-DMDBT

Para obtener un modelo cinético de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, es necesario contar con las expresiones que representen el comportamiento de dicha reacción. Para ello, es necesario realizar un balance de masa para el componente de interés, que en este caso es el 4,6-DMDBT y aplicar el principio de conservación para cualquier reactor volumen, mismo que exige que se obedezca el siguiente enunciado [52]:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Velocidad de} & & \text{Velocidad de} & & \text{Velocidad de} & & \text{Velocidad de} \\ \text{entrada del 4,6-} & + & \text{producción del} & = & \text{salida del 4,6-} & + & \text{acumulación} \\ \text{DMDBT al} & & \text{4,6-DMDBT en} & & \text{DMDBT al} & & \text{del 4,6-DMDBT} \\ \text{sistema} & & \text{el sistema} & & \text{sistema} & & \text{en el sistema} \end{array} \quad (4.30)$$

Para un reactor batch e isotérmico las velocidades de entrada y salida son cero, y los términos de producción y acumulación se representan de la forma siguiente:

$$r_{4,6\text{-DMDBT}} V = - \frac{d}{dt} (C_{4,6\text{-DMDBT}} V) \quad (4.31)$$

Donde:

$r_{4,6\text{-DMDBT}}$ = velocidad de reacción para el 4,6-DMDBT.

V = volumen total del sistema.

$C_{4,6\text{-DMDBT}}$ = concentración del 4,6-DMDBT en el sistema.

t = tiempo.

Se puede realizar la suposición de volumen constante en el reactor debido a que la toma de muestra no representa una pérdida de volumen considerable. De esta forma la ecuación 4.31 se puede presentar como:

$$r_{4,6\text{-DMDBT}} = - \frac{d}{dt} C_{4,6\text{-DMDBT}} \quad (4.32)$$

El reactor utilizado es un sistema de tres fases: la fase gas que contiene hidrógeno, la fase líquida compuesta por el solvente (hexadecano) y el 4,6-DMDBT y la fase sólida compuesta por el catalizador. En este tipo de sistemas los fenómenos de transporte de masa pueden ser muy importantes y las velocidades observadas pueden estar determinadas por estos fenómenos [52]. En el caso del hidrógeno, los procesos de transferencia involucrados son:

1. Transferencia de masa del hidrógeno de la fase gas a la interfase gas-líquido.
2. Transferencia de masa del hidrógeno de la interfase gas-líquido a la fase líquida.
3. Mezclado y difusión del hidrógeno en la fase líquida.
4. Transferencia de masa del hidrógeno de la fase líquida a la superficie exterior del sólido (catalizador).
5. Transferencia de masa del hidrógeno de la interfase líquido-sólido al interior de los poros del sólido.

Los efectos asociados a los incisos 1 y 3 se pueden despreciar, el primero por tratarse de un gas puro y el segundo por que se asume un reactor de mezcla completa. De esta forma, los procesos de transferencia de masa involucrados en el caso del 4,6-DMDBT son los correspondientes a los incisos 4 y 5.

Si consideramos únicamente al hidrógeno (suponiendo una reacción de orden cero para el 4,6-DMDBT), una expresión para la velocidad de reacción heterogénea se puede representar por r_v , misma que es función de la concentración de hidrógeno:

$$r_v = k f(C_{H_p}) = \eta k f(C_{H_s}) \quad (4.33)$$

Donde:

r_v = velocidad de reacción.

k = constante de velocidad de reacción.

C_{H_p} = concentración del hidrógeno en el interior de los poros.

C_{H_s} = concentración del hidrógeno en la superficie del sólido.

η = factor de efectividad.

Como ya se mencionó antes, en los reactores de tres fases los fenómenos de transferencia de masa pueden determinar la velocidad de reacción observada. Sin embargo, en condiciones de estado estable esta velocidad debe ser igual a los procesos de transferencia involucrados es decir:

$$r_v = k_l a_l (C_{H_i} - C_{H_l}) \quad (4.34)$$

$$r_v = k_c a_c (C_{H_l} - C_{H_s}) \quad (4.35)$$

$$C_{H_i} = H C_H \quad (4.36)$$

Donde:

k_l = coeficiente de transferencia de masa de la interfase gas-líquido a la fase líquida.

k_c = coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida a la superficie del sólido.

a_l = superficie de contacto por unidad de masa de gas (hidrógeno).

a_c = superficie de contacto por unidad de masa del sólido (catalizador).

C_{H_i} = concentración de hidrógeno en la interfase gas-líquido.

C_{H_l} = concentración de hidrógeno en la fase líquida.

C_H = concentración de hidrógeno en la fase gas.

H = constante de la ley de Henry.

Al combinar las ecuaciones 4.33, 4.34, 4.34 y 4.36 se puede obtener una expresión simplificada en términos de la concentración del reactante en la fase gas.

$$r_v = k_o f(C_H) \quad \text{con} \quad f(C_H) = C_H \quad (4.37)$$

Donde:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{H}{k_l a_l} + \frac{H}{k_c a_c} + \frac{H}{\eta k} \quad (4.38)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación 4.38 [52] depende principalmente de la agitación, de la geometría del reactor y de la geometría del agitador. Con una agitación adecuado (del orden de las 1000 rpm) se pueden lograr valores altos del número de Reynolds, es decir valores altos de k_l , haciendo que dicho término sea despreciable al

compararse con los demás. El valor de k_c depende principalmente del tamaño de la partícula catalítica y de la agitación. Los valores del factor de efectividad varían de 0 a 1, siendo el valor de 1 el que define un régimen dominado por la reacción. El factor de efectividad se puede modificar cuando se modifica el tamaño de la partícula catalítica. Con el efecto de la agitación ya mencionado anteriormente y manteniendo un diámetro de partícula adecuado, se puede lograr que los efectos de transferencia de masa internos se vean disminuidos y se considere que la velocidad de reacción global se encuentre determinada solo por la reacción del 4,6-DMDBT. Las expresiones 4.37 y 4.38 se pueden expresar de la manera siguiente:

$$r_v = kf(C_H) \quad (4.39)$$

Donde:

$$k = Hk_o \quad (4.40)$$

Debido a que en las condiciones de reacción el hidrógeno se encuentra en exceso, el cambio en la concentración se puede despreciar y se puede asumir un orden de reacción cero para este gas. De esta forma, la expresión de la velocidad de reacción en función de la concentración del 4,6-DMDBT es:

$$r_{4,6\text{-DMDBT}} = kf(C_{4,6\text{-DMDBT}}) \quad (4.41)$$

El modelo cinético para la HDS del DBT se presenta en la literatura mediante una expresión del tipo Langmuir-Hinshelwood [68-69]:

$$r_{\text{HDS}} = \frac{k K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}}}{1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}}} \frac{K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2}}{1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2}} \quad (4.42)$$

Donde:

K_{DBT} = constante de adsorción-desorción del DBT.

C_{DBT} = concentración del DBT.

k = constante de velocidad de reacción.

$K_{\text{H}_2\text{S}}$ = constante de adsorción-desorción del H_2S .

$C_{\text{H}_2\text{S}}$ = concentración del H_2S .

K_{H_2} = constante de adsorción-desorción del H_2 .

C_{H_2} = concentración del H_2 .

La ecuación 4.42 se puede simplificar si la reacción de HDS se realiza a altas presiones de hidrógeno ($K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2} \gg 1$), si se considera despreciable la inhibición por sulfuro de hidrógeno ($K_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}} \ll 1$) y si se considera una baja concentración de DBT

($K_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}} \ll 1$). De esta forma se obtiene una expresión de velocidad de reacción de primer orden para el DBT:

$$r_{\text{HDS}} = k C_{\text{DBT}} \quad (4.43)$$

Como una primera aproximación se puede hacer el mismo desarrollo para el caso del 4,6-DMDBT con las mismas suposiciones.

Con todo lo expuesto anteriormente, se puede concluir que bajo un régimen de agitación y un tamaño de partícula adecuados se pueden reducir los efectos producidos por los fenómenos de transferencia de masa y realizar las pruebas de actividad catalítica en donde la velocidad observada sea prácticamente la velocidad de reacción.

Experimentalmente, la reacción de Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT se llevó a cabo en un reactor batch de alta presión marca "Parr", modelo 4561, serie 8531 a 300 °C, 1100 psig y con agitación constante de 1000 rpm, durante 8.0 horas.

El procedimiento fue el siguiente: Se preparó una solución de 4,6-DMDBT (97.0 % pureza, Aldrich) en hexadecano (99.0% pureza, Aldrich), a una concentración de 0.68 % en peso de 4,6-DMDBT (0.10 % en peso de S). Una vez que se activó el catalizador, se vaciaron 40 mL de la solución en el reactor, se agregó el catalizador cuidando de que éste no entrara en contacto con el aire y se presurizó el reactor hasta 700 psig. Posteriormente se calentó con una mantilla eléctrica de calentamiento hasta alcanzar las condiciones de operación (300 °C y 1100 psig), siendo en este momento cuando se comenzó a tomar las muestras para monitorear la reacción en intervalos de 1 h durante 8 h.

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

- Temperatura inicial del horno: 90.0 °C.
- Temperatura final del horno: 200.0 °C.
- Velocidad de calentamiento del horno: 20.0 °C/min.
- Temperatura del inyector: 180.0 °C.
- Temperatura del detector: 225.0 °C.
- Flujo de aire: 400.0 mL/min.
- Flujo de N₂: 14.0 mL/min.
- Flujo de H₂: 40.0 mL/min.
- Flujo de Helio: 1.0 mL/min.
- Presión de la columna: 150.0 kPa.

Los resultados obtenidos del cromatógrafo nos sirvieron para calcular los porcentajes de conversión obtenidos de 4,6-DMDBT y de esta manera evaluar la actividad, mediante el cálculo de la velocidad de reacción inicial obtenida con cada uno de los catalizadores.

Cabe mencionar que los porcentajes de conversión del 4,6-DMDBT obtenidos con cada uno de los catalizadores tienen un error asociado de alrededor del 3 %.

5. Resultados

5. Resultados

5.1. Efecto de las propiedades texturales de los soportes SBA-15 (X) en las características de los catalizadores de Mo y NiMo y su desempeño catalítico

En esta sección se presentan los resultados experimentales obtenidos al sintetizar y caracterizar los soportes SBA-15 (X) y los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X), así como los resultados de las pruebas de actividad catalítica de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

5.1.1. Fisisorción de N₂ en los soportes SBA-15 (X)

Las isothermas de adsorción y desorción de N₂ de los soportes SBA-15 (A), SBA-15 (B) y SBA-15 (C) que fueron sintetizados a las temperaturas de envejecimiento $T_e = 60, 80$ y 100 °C, respectivamente, se muestran en la figura 5.1 (a).

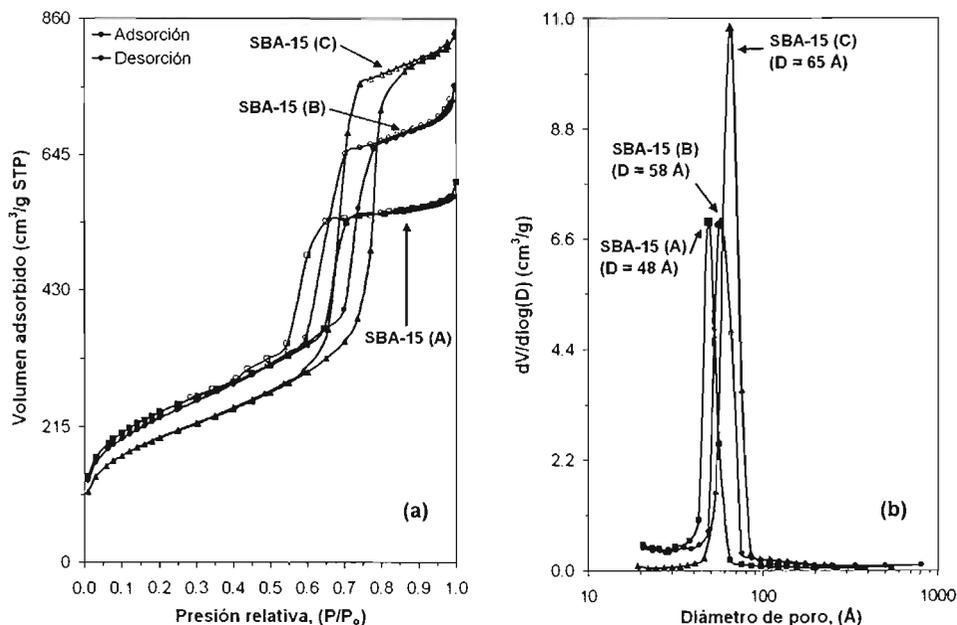


Figura 5.1. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ (a) y distribución del diámetro de poro de desorción (b) de los soportes SBA-15 (X)

Se puede apreciar que los tres soportes presentan las isothermas de adsorción de N₂ del tipo IV, la cual es característica de los sólidos mesoporosos en donde se lleva a cabo la adsorción de N₂ en tres regiones bien definidas: la región de adsorción simultanea en monocapas y multicapas, la región de condensación capilar y la región de adsorción en multicapas sobre la superficie externa de las partículas del sólido [51].

En las isothermas de adsorción observamos a presiones relativas bajas (< 0.1) un aumento ligero en el volumen N_2 adsorbido, mismo que es causado por el llenado rápido de los microporos que están presentes en los soportes. El llenado de los mesoporos se presenta a presiones relativas más altas y esta definido por la región de condensación capilar. Dicha región se encuentra a $P/P_0 \approx 0.65$ en el soporte SBA-15 (A), a $P/P_0 \approx 0.7$ en el soporte SBA-15 (B) y a $P/P_0 \approx 0.75$ en el soporte SBA-15 (C), siendo el volumen de N_2 adsorbido por el soporte SBA-15 (C) considerablemente más grande que en el SBA-15 (A). Esto sugiere que el soporte SBA-15 (C) tiene el volumen de espacios vacíos más grande, el soporte SBA-15 (A) el más pequeño y el soporte SBA-15 (B) un intermedio. Lo anterior también fue observado por Fajula y col. [37] al sintetizar tres sólidos SBA-15, con las mismas temperaturas de envejecimiento y un periodo de maduración de 24 h.

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, los ciclos de histéresis que presentan los tres soportes corresponden a los del tipo H1, el cual hace referencia a los sólidos constituidos por partículas atravesadas por canales cilindricos de tamaño uniforme. La presencia de los ciclos de histéresis en las isothermas de estos soportes se puede atribuir a que los microporos se encuentran en las paredes que conforman los mesoporos ocasionan un efecto similar al que se tendría cuando la boca de los poros tiene un tamaño diferente al cuerpo de los mismos, originando que la adsorción y la desorción de N_2 se realicen a presiones diferentes [51].

Las distribuciones del diámetro de poro en los soportes SBA-15 (X) que se muestran en la figura 5.1 (b) se obtuvieron empleando el método BJH y los datos de la isoterma de desorción. Se aprecia que en los tres soportes dichas distribuciones son monomodales y con máximos en 48, 58 y 65 Å, siendo la temperatura de envejecimiento más baja ($T_e = 60$ °C) con la que se sintetizó el soporte con el diámetro de poro más pequeño (SBA-15 (A)), mientras que con la temperatura de envejecimiento más alta ($T_e = 100$ °C) se sintetizó el soporte con el diámetro de poro más grande (SBA-15 (C)). Con respecto al soporte SBA-15 (A), el diámetro de poro creció en 21 % en el soporte SBA-15 (B) y en 35 % en el soporte SBA-15 (C).

En la tabla 5.1 se presentan las otras propiedades texturales de los soportes SBA-15 (X) obtenidas por fisisorción de N_2 y por los métodos de BET y t-plot.

Soporte	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	S_E (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	V_{μ} (cm ³ /g)	D (Å)
SBA-15 (A)	851	173	678	0.892	0.070	48
SBA-15 (B)	866	111	755	1.154	0.041	58
SBA-15 (C)	709	105	604	1.288	0.040	65

Tabla 5.1. Propiedades texturales de los soportes SBA-15 (X)

El área específica (S_{BET}) y área de mesoporos (S_E) del soporte SBA-15 (B) son las propiedades que presentan los valores más altos. En cuanto al área (S_{μ}) y volumen de microporos (V_{μ}) encontramos que el soporte SBA-15 (A) presenta los valores más altos, mientras que el soporte SBA-15 (C) presenta los más bajos. En cuanto al volumen de poros (V_p), vemos que el valor más alto lo tiene el soporte SBA-15 (C) y el más bajo el soporte SBA-15 (A). Con respecto al soporte SBA-15 (A), el área y volumen de microporos disminuyen en el soporte SBA-15 (B) en 36 % y en 42 % respectivamente, mientras que en el soporte SBA-15 (C) estas disminuciones son en 39 % y en 43 %. Cabe mencionar que debido al error experimental asociado en las determinaciones de S_{BET} , no se puede

establecer una diferencia clara entre los valores obtenidos en los soportes SBA-15 (A) y SBA-15 (B).

La caracterización de los soportes SBA-15 (X) mediante fisisorción de N_2 demostró que existe una dependencia muy clara de sus propiedades texturales con la temperatura de envejecimiento a la que fueron sintetizados. Las tendencias observadas se pueden resumir de la manera siguiente: al aumentar la temperatura de envejecimiento durante la preparación de los sólidos SBA-15 (X), se observa un aumento en el diámetro de poro y en el volumen total de poros, además de una disminución en el área y volumen de microporos. El área BET y el área de mesoporos no siguen esta tendencia, ya que se observa un máximo cuando la temperatura de envejecimiento utilizada en la síntesis es de $80\text{ }^\circ\text{C}$. La importancia de lo anterior radica en la flexibilidad que tienen los sólidos SBA-15 para modificar sus características texturales al cambiar las condiciones de su síntesis [34, 35].

5.1.2. Difracción de rayos X (DRX) de ángulos bajos en los soportes SBA-15 (X)

El ordenamiento de los poros de los soportes SBA-15 (X) se determinó mediante la técnica de DRX de ángulos bajos. En la figura 5.2 se presentan los patrones de difracción de dichos soportes.

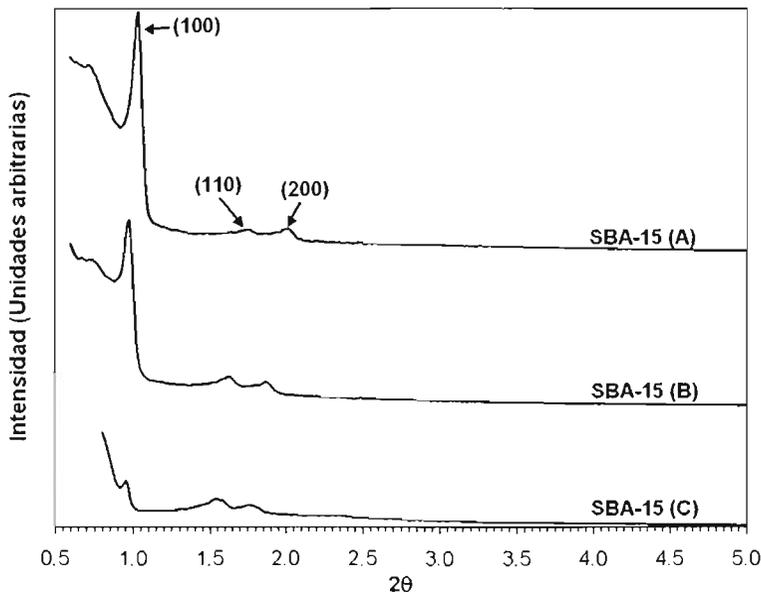


Figura 5.2. Patrones de DRX de ángulos bajos de los soportes SBA-15 (X)

En estos difractogramas se pueden apreciar claramente tres picos en diversas posiciones en la escala 2θ , uno muy intenso entre 0.96 y 1.04 ° que corresponde a la

reflexión (100) y otros dos mucho menos intensos en intervalos de 1.54 - 1.76 y 1.76 – 2.02 °, que hacen referencia a las reflexiones (110) y (200), respectivamente. Las tres reflexiones encontradas en los soportes SBA-15 (X) son características de los sólidos que poseen una simetría $p6mm$ hexagonal y una alta periodicidad en su estructura mesoporosa [34, 35]. De la misma forma que lo hicieron Feuston y Higgins [70], la intensidad de la reflexión (110) sugiere que el espesor de pared es más delgado a medida que aumenta la temperatura de envejecimiento que se usa en la síntesis.

En la tabla 5.2 se muestran los parámetros de celda y espesores de pared de los soportes SBA-15 (X) calculados con la reflexión (100). Al tomar como referencia el parámetro de celda más bajo, mismo que se obtuvo con el soporte SBA-15 (A), observamos un aumento del 6% en el soporte SBA-15 (B) y en 8 % en el soporte SBA-15 (C) en este valor. En el caso de los espesores de pared de los soportes, observamos que el soporte SBA-15 (A) fue el que presentó el espesor de pared más grueso, mientras que con respecto a este último los soportes SBA-15 (B) y SBA-15 (C) tienen una reducción en este valor del 8 % y del 18 %, respectivamente.

Soporte	$d_{(100)}$ (Å)	a (Å)	D (Å)	δ (Å)
SBA-15 (A)	84.87	98	48	50
SBA-15 (B)	90.07	104	58	46
SBA-15 (C)	91.94	106	65	41

Tabla 5.2. Parámetros de celda y espesor de pared de los soportes SBA-15 (X)

Los resultados de DRX de ángulos bajos demuestran que el parámetro de celda aumenta y el espesor de pared disminuye a medida que aumenta la temperatura de envejecimiento utilizada en la síntesis de los soportes SBA-15 (X).

5.1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en los soportes SBA-15 (X)

Los parámetros estructurales ($d_{(100)}$, a y δ) en los soportes SBA-15 (X) fueron estudiados también con la técnica de HRTEM. Las figuras 5.3, 5.4 y 5.5 corresponden a las micrografías de los soportes SBA-15 (A), SBA-15 (B) y SBA-15 (C) respectivamente, mismas que se obtuvieron con aumentos de 1×10^5 veces su tamaño y donde se observa claramente la periodicidad del arreglo hexagonal de poros en los soportes, el cual es característico de los sólidos mesoporos SBA-15. El parámetro de celda y diámetro de poro se midieron directamente de estas micrografías y en la tabla 5.3 se muestran los valores obtenidos por HRTEM. El espesor de pared se calculó como la diferencia entre el parámetro de celda y el diámetro de poro.

Soporte	a (Å)	D (Å)	δ (Å)
SBA-15 (A)	97	51	46
SBA-15 (B)	102	61	41
SBA-15 (C)	107	70	37

Tabla 5.3. Parámetros de celda, espesores de pared y diámetros de poro determinados por HRTEM en los soportes SBA-15 (X)

En esta tabla observamos que los resultados obtenidos por HRTEM difieren entre 1 y 2 % en el parámetro de celda, entre 6 y 8 % en el diámetro de poro y entre 8 y 11 % en el espesor de pared al compararlos con los resultados obtenidos por DRX de ángulos bajos y fisisorción de N_2

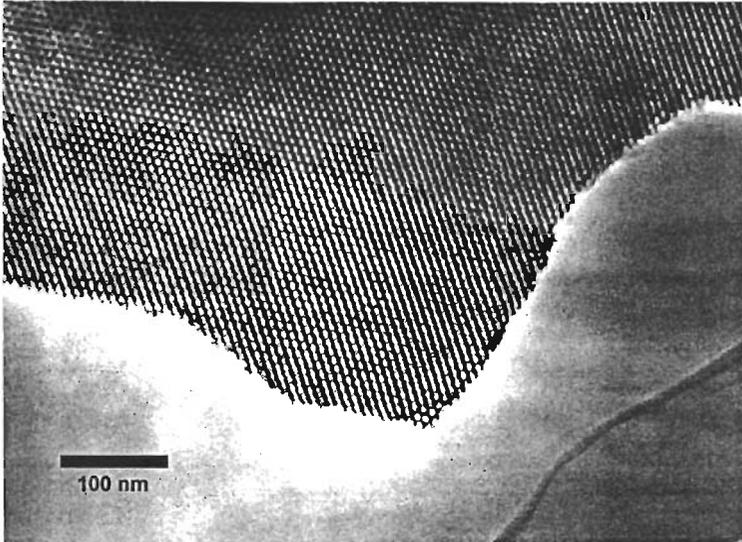


Figura 5.3. Micrografía obtenida por HRTEM del soporte SBA-15 (A)

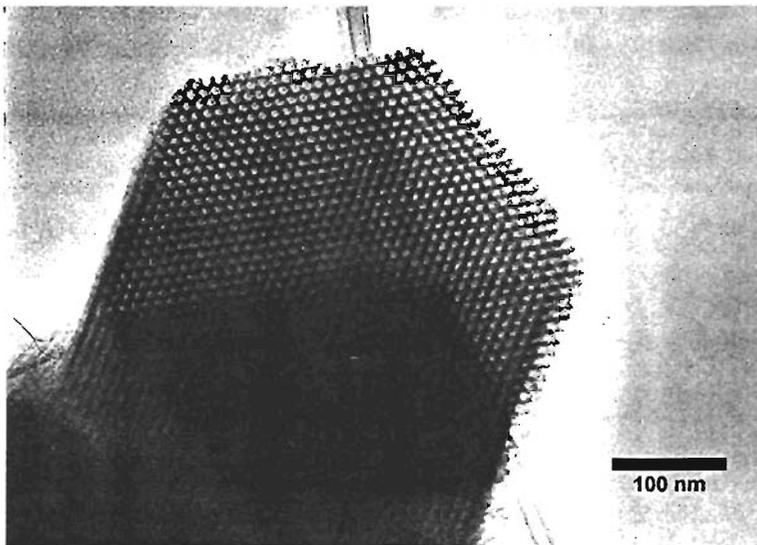


Figura 5.4. Micrografía obtenida por HRTEM del soporte SBA-15 (B)

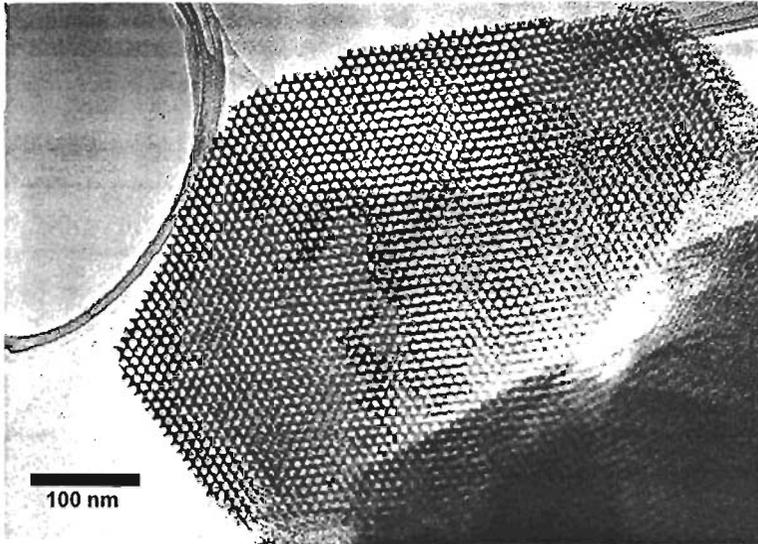


Figura 5.5. Micrografía obtenida por HRTEM del soporte SBA-15 (C)

5.1.4. Fisisorción de N_2 en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)

Los catalizadores Mo/SBA-15 (X) se prepararon al incorporar MoO_3 en los soportes SBA-15 (X). Las isotermas de adsorción y desorción de N_2 en estos catalizadores se presentan en la figura 5.6 (a).

La forma de las isotermas de adsorción de los catalizadores es la misma que presentaron los soportes respectivos, es decir tipo IV en donde se aprecian las tres regiones donde se lleva a cabo la adsorción de N_2 . La primera región corresponde al llenado de los microporos. La segunda región donde se realiza la condensación capilar de N_2 en los mesoporos del catalizador tiene lugar a la misma presión que en los soportes. La tercera región de presiones relativas altas corresponde a la adsorción de N_2 en la superficie externa de las partículas del catalizador. El volumen de N_2 adsorbido en los tres casos se redujo, en comparación con sus respectivos soportes, hasta ser casi el mismo para los catalizadores Mo/SBA-15 (B) y Mo/SBA-15 (C) y mayor que el adsorbido por el catalizador Mo/SBA-15 (A). El ciclo de histéresis sigue siendo del tipo H1.

Las distribuciones del diámetro de poro de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) obtenidas con la isoterma de desorción de N_2 se muestran en la figura 5.6 (b). En esta gráfica observamos que el diámetro de poro de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) no presentó variaciones significativas con respecto a los soportes SBA-15 (X), mientras que la intensidad de los picos presenta una reducción en los tres catalizadores, siendo la más considerable la del catalizador Mo/SBA-15 (C).

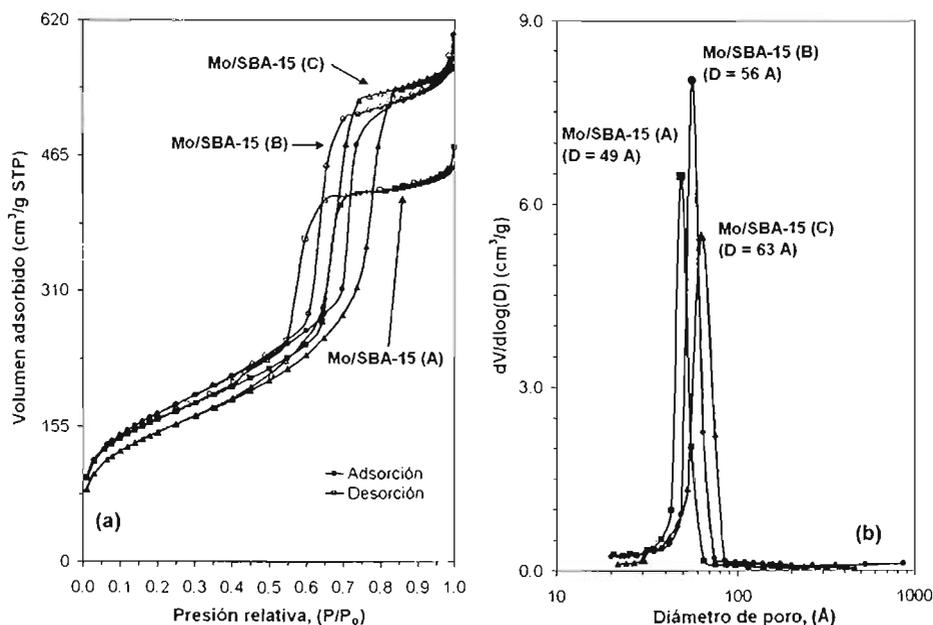


Figura 5.6. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 (a) y distribución del diámetro de poro de desorción (b) de los catalizadores Mo/SBA-15 (X)

En la tabla 5.4 se presentan las otras propiedades texturales de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) obtenidas por fisisorción de N_2 .

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	S_E (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	D (Å)
Mo/SBA-15 (A)	584	102	482	0.691	0.041	49
Mo/SBA-15 (B)	612	72	540	0.874	0.027	56
Mo/SBA-15 (C)	535	67	468	0.871	0.024	63

Tabla 5.4. Propiedades texturales de los catalizadores Mo/SBA-15 (X)

Las propiedades texturales de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) presentan una disminución significativa con respecto a las propiedades similares de sus respectivos soportes SBA-15 (X), lo que pone de manifiesto el efecto de la incorporación de MoO_3 en dichos soportes. Se observa también que el catalizador Mo/SBA-15 (B) presenta los valores máximos de área BET, área externa y volumen total de poros.

Las isotermas de adsorción y desorción de N_2 de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) que se prepararon al incorporar NiO en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) se muestran en la figura 5.7 (a).

La forma de las isotermas de adsorción y los ciclos de histéresis de los catalizadores NiMo/SBA-15 son los mismos que presentaron los soportes SBA-15 (X) y los

catalizadores Mo/SBA-15 (X). El volumen de N₂ adsorbido por los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) presenta una reducción con respecto a los catalizadores Mo/SBA-15.

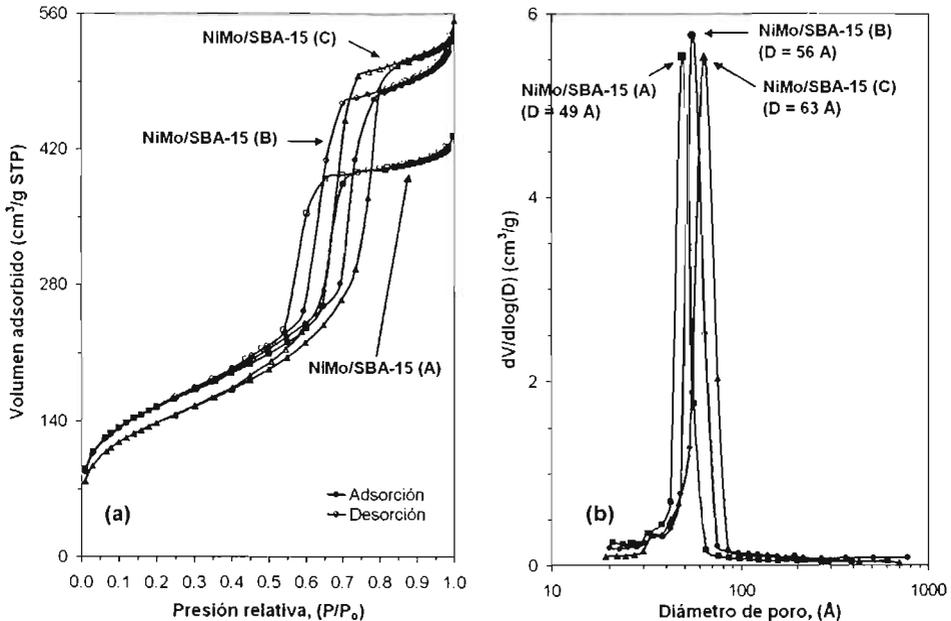


Figura 5.7. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ (a) y distribución del diámetro de poro de desorción (b) de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X)

Las distribuciones del diámetro de poro de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) obtenidas con la isoterma de desorción de N₂ se muestran en la figura 5.7 (b). Se observa que el diámetro de poro de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) no presentó variaciones significativas con respecto a los soportes SBA-15 (X) y por ende con los catalizadores Mo/SBA-15. Por otro lado, la intensidad de los picos es prácticamente la misma en los tres catalizadores.

En la tabla 5.5 se presentan las otras propiedades texturales de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) obtenidas por fisisorción de N₂.

Soporte	S _{BET} (m ² /g)	S _μ (m ² /g)	S _E (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _μ (cm ³ /g)	D (Å)
NiMo/SBA-15 (A)	552	100	452	0.652	0.041	49
NiMo/SBA-15 (B)	554	78	476	0.802	0.030	56
NiMo/SBA-15 (C)	497	65	432	0.822	0.024	63

Tabla 5.5. Propiedades texturales de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X)

El efecto de la incorporación de NiO en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) se hace notorio nuevamente con la disminución en las propiedades texturales de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) con respecto a la de los catalizadores Mo/SBA-15. En este caso se

observa que los valores máximos de área BET y área de mesoporos se obtienen con el catalizador NiMo/SBA-15 (B).

La disminución de las propiedades texturales de los catalizadores con respecto a los soportes puede atribuirse a que cuando se depositan las cargas de MoO_3 y NiO en los soportes, éstas se aglomeran en las bocas y en el interior de los microporos y de los mesoporos. Lo anterior tiene como resultado que algunos poros se obstruyan y que los espacios vacíos que estaban disponibles antes de la incorporación de los óxidos ahora ya no lo estén.

Contrariamente a los sólidos SBA-15, los óxidos de MoO_3 y NiO no son porosos, tienen una densidad muy alta y un área específica muy baja, por lo que al incorporarlos en los soportes la densidad que presentan los catalizadores es más alta que la de los sólidos SBA-15 puros. Esto lleva a que la disminución de las propiedades texturales del catalizador con respecto al soporte sea ocasionada también por la diferencia entre las densidades de estos sólidos.

En las figuras 5.8, 5.9 y 5.10 se comparan algunas de las propiedades texturales de mayor importancia en la catálisis heterogénea (S_{BET} , S_E y V_P) de los soportes SBA-15 (X) y de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X).

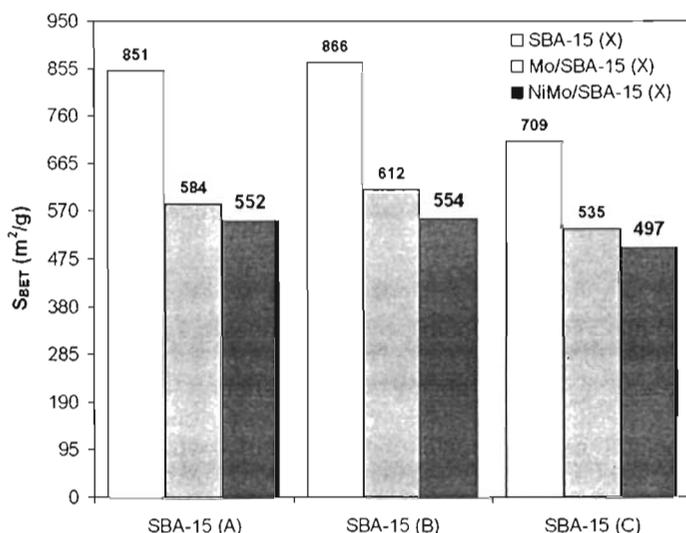


Figura 5.8. Comparación del área específica de los soportes SBA-15 (X) y de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)

La reducción del área específica en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) fue de entre un 25 y un 31 %, de entre un 22 y un 29 % en el área externa y de entre un 22 y un 32 % en el volumen de poro. En los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) las reducciones fueron de entre un 30 y un 35 % en el área específica, de entre un 28 y un 33 % en el área externa y de entre un 27 y un 36 % en el volumen de poro.

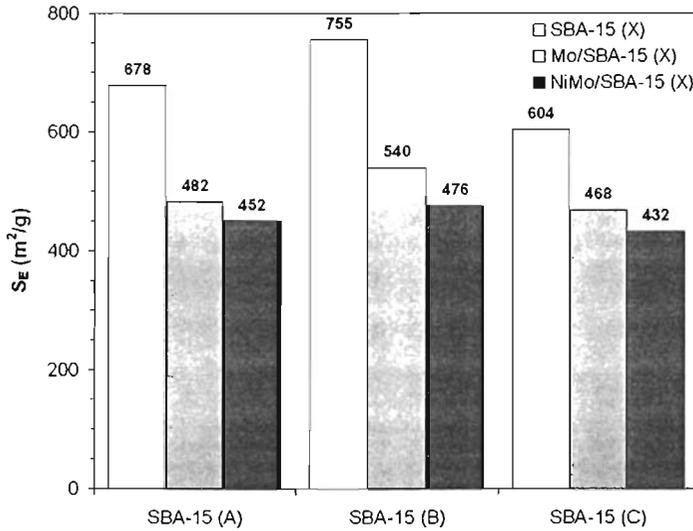


Figura 5.9. Comparación del área de mesoporos de los soportes SBA-15 (X) y de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)

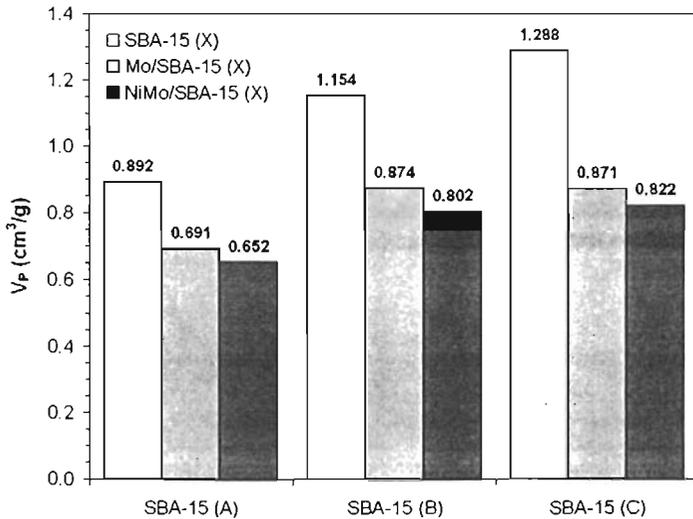


Figura 5.10. Comparación del volumen total de poros de los soportes SBA-15 (X) y de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)

Los porcentajes de reducción observados en ambas series de catalizadores demuestran que la disminución de las propiedades texturales se puede atribuir principalmente al taponamiento de los poros de los soportes SBA-15 (X) y no al aumento en la densidad de los catalizadores por la presencia de los óxidos de Mo y Ni. En el caso contrario, la disminución de las propiedades texturales de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X) sería alrededor de un 12 y 15 % respectivamente, debido únicamente al aumento de la densidad por la incorporación del 12 % en peso de MoO₃ y del 3 % de NiO (Apéndice I).

La reducción máxima del área BET y área de mesoporos se observa en el catalizador NiMo/SBA-15 (B) y la mínima en el catalizador NiMo/SBA-15 (C), mientras que la reducción más alta del volumen total de poros se presentó en el catalizador NiMo/SBA-15 (C) y la mínima en el catalizador NiMo/SBA-15 (A). Lo anterior sugiere que en el catalizador NiMo/SBA-15 (B) una parte del MoO₃ incorporado se encontraría tapando algunos de los poros del soporte, pero que otra parte se dispersaría también dentro de ellos. En los catalizadores NiMo/SBA-15 (C) y NiMo/SBA-15 (A), el MoO₃ incorporado prácticamente no se dispersó dentro de los poros, lo que ocasionó el taponamiento completo de algunos de ellos o la presencia de cristales de MoO₃ en la superficie de las partículas de los soportes.

A pesar de lo observado anteriormente, el soporte SBA-15 (B) y el catalizador correspondiente NiMo/SBA-15 (B), son los que presentan las propiedades texturales más atractivas entre las respectivas series de soportes y catalizadores preparados.

5.1.5. Difracción de rayos X (DRX) de polvos en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)

La técnica de DRX de polvos nos permite determinar las fases cristalinas de los óxidos de Mo y Ni que se obtienen al sintetizar los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X).

De acuerdo con la tarjeta 35-609 (Apéndice II) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS), la presencia de la fase cristalina del MoO₃ ortorrómbico se identifica con las señales que comúnmente se encuentran alrededor de los 12.8, 23.4, 25.8, 27.4 y 39 ° en la escala 2 θ y que corresponden a las reflexiones (020), (110), (040), (021) y (060). Los difractogramas de los catalizadores Mo/SBA-15 y NiMo/SBA-15 se encuentran en las figuras 5.11 (a) y (b), respectivamente. En el caso de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) se identifican plenamente las reflexiones antes mencionadas por lo que podemos confirmar la presencia de MoO₃ cristalino en estos catalizadores. En el caso de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X), solo se observan las señales que corroboran la presencia del MoO₃ en los catalizadores NiMo/SBA-15 (A) y NiMo/SBA-15 (C). Cabe mencionar que en el caso de los difractogramas correspondiente a los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) no se observan las reflexiones características de las fases cristalinas correspondientes al NiO o al NiMoO₄.

En la tabla 5.6 se muestra el tamaño promedio de los cristales de MoO₃ y la proporción de ellos que se encuentra fuera de la estructura porosa de los soportes.

Estos resultados fueron obtenidos con los parámetros que se generan al realizar un análisis de las reflexiones presentes en los difractogramas. El tamaño promedio de los cristales de MoO₃ se calculó con la ecuación de Scherrer, mientras que la proporción de

estos cristales que se encuentra fuera de los poros del soporte se obtuvo con el método que siguieron Gedanken y col. [71].

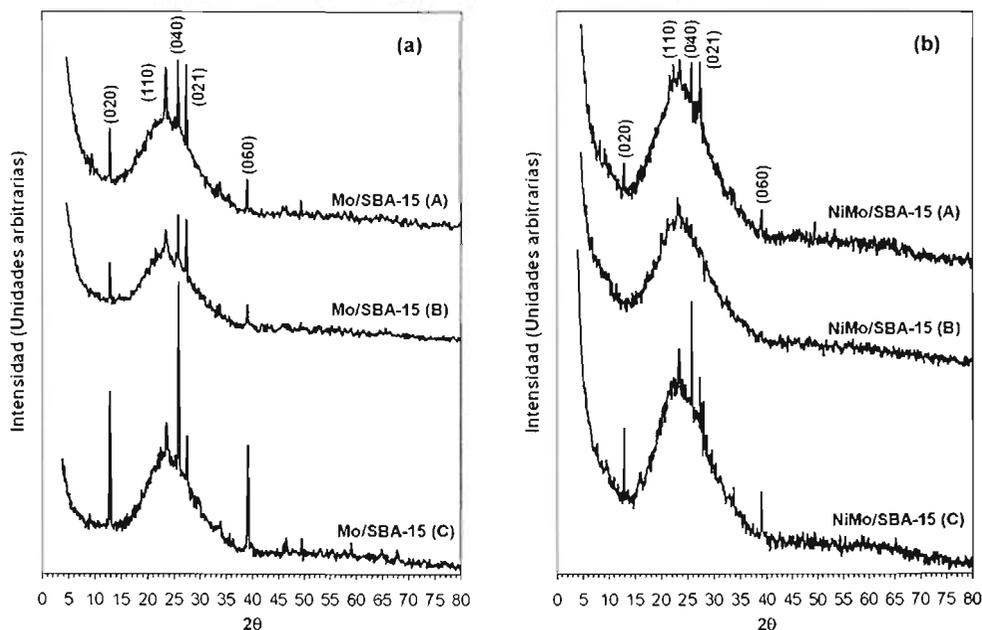


Figura 5.11. Patrones de DRX de polvos de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) (a) y NiMo/SBA-15 (X) (b)

Catalizador	Tamaño promedio de los cristales de MoO ₃ (Å)	% de MoO ₃ cristalino fuera de los poros del soporte SBA-15 (X)
Mo/SBA-15 (A)	700	4.6
Mo/SBA-15 (B)	682	5.3
Mo/SBA-15 (C)	690	10.5
NiMo/SBA-15 (A)	574	3.0
NiMo/SBA-15 (C)	640	2.4

Tabla 5.6. Tamaño de los cristales y % de MoO₃ cristalino fuera de los poros de los soportes SBA-15 (X) en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)

El tamaño promedio de los cristales de MoO₃ resulta ser prácticamente el mismo en los catalizadores Mo/SBA-15 (X), mientras que la proporción de ellos fuera de los poros del soporte es más alta en el catalizador Mo/SBA-15 (C). El efecto de la incorporación de NiO es evidente en los catalizadores NiMo/SBA-15 (X). La ausencia de señales bien definidas en el catalizador NiMo/SBA-15 (B) sugiere que los cristales de MoO₃ presentan tamaños menores a 50 Å y que se encuentran más espaciados en la superficie y dentro de los poros del soporte SBA-15 (B), algo poco común en los sólidos hechos de SiO₂ puro.

En el caso de los catalizadores NiMo/SBA-15 (A) y NiMo/SBA-15 (C) se observa también el efecto de la incorporación de NiO en la dispersión de los cristales de MoO₃, aunque no tan significativo como en el catalizador NiMo/SBA-15 (B), ya que ahora se presenta una proporción de cristales de MoO₃ fuera de los soportes más baja y con tamaños menores.

La ausencia de las reflexiones correspondientes a los cristales de MoO₃ en el catalizador NiMo/SBA-15 (B) también se podría atribuir a las propiedades texturales del soporte SBA-15 (B), ya que al tener un diámetro de poro mayor de 50 Å y un valor de área BET alto es más factible que los cristales penetren en los poros y se extiendan con mayor facilidad sobre la superficie del soporte SBA-15 (B). Lo anterior se puede visualizar también al calcular el número de átomos de Mo por nm² de superficie de soporte (Apéndice III), siendo en el catalizador NiMo/SBA-15 (B) donde se obtiene la menor densidad (1.05 átomos de Mo/nm²) y en los catalizadores NiMo/SBA-15 (A) y NiMo/SBA-15 (C) los valores más altos (1.11 y 1.16 átomos de Mo/nm², respectivamente).

5.1.6. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)

La caracterización con la técnica de DRS permite identificar la coordinación y la dispersión de los metales soportados en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X). Los espectros obtenidos por DRS se muestran en las figuras 5.12 (a) y (b).

Diversos autores han encontrado intervalos de absorción para el molibdeno en coordinación tetraédrica y octaédrica. Wachs y col. [72] asignaron bandas entre 250 y 280 nm al molibdeno en coordinación tetraédrica y entre 300 y 330 nm al molibdeno en coordinación octaédrica, además de la banda común a ambas especies entre 220 y 230 nm. Jezlorowski y Knözinger [73] encontraron que las bandas entre 250 y 290 nm corresponden a grupos Mo-O-Mo presentes en polimolibdatos octaédricos. La presencia de estas especies de Mo en la superficie de sólidos hechos de SiO₂ puro fue corroborada por Tatsumi y col. [74] y por Schmal y col. [75].

En cuanto a las especies de Ni, las bandas entre 400 y 750 nm son atribuidas a los iones Ni²⁺ en coordinación octaédrica, mientras que las especies en coordinación tetraédrica se encuentran alrededor de los 550 nm, siendo observadas también por Chen y Liu [76] y por Klimova y col. [26]

Con base en lo antes mencionado, se puede afirmar la presencia de especies de Mo en coordinación octaédrica y tetraédrica en los catalizadores Mo/SBA-15 (X). La proporción más alta de las especies de Mo en coordinación octaédrica se encuentra en el catalizador Mo/SBA-15 (B). Por otro lado, en los catalizadores Mo/SBA-15 (A) y Mo/SBA-15 (C) se observa que la banda de absorción alrededor de los 220 nm se encuentra definida mejor, por lo que se puede pensar que existe una mayor proporción de las especies de Mo en coordinación tetraédrica en estos catalizadores que en el catalizador Mo/SBA-15 (B).

En cuanto a los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) encontramos las bandas de absorción de especies de Mo en coordinación octaédrica se siguen observando nuevamente en estos catalizadores. Las bandas de absorción en 230 nm, que en este caso se pueden atribuir a las especies de Mo en coordinación octaédrica, solamente se observan claramente en los catalizadores NiMo/SBA-15 (C) y NiMo/SBA-15 (A), siendo en este último en donde existe la mayor proporción de especies de Mo octaédrico. Adicionalmente, los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) presentan una banda de absorción

casi imperceptible alrededor de los 740 nm (figura 5.12 (c)), misma que se puede atribuir a los iones Ni^{2+} en coordinación octaédrica y muy probablemente también a la formación de NiMoO_4 en estos catalizadores [76].

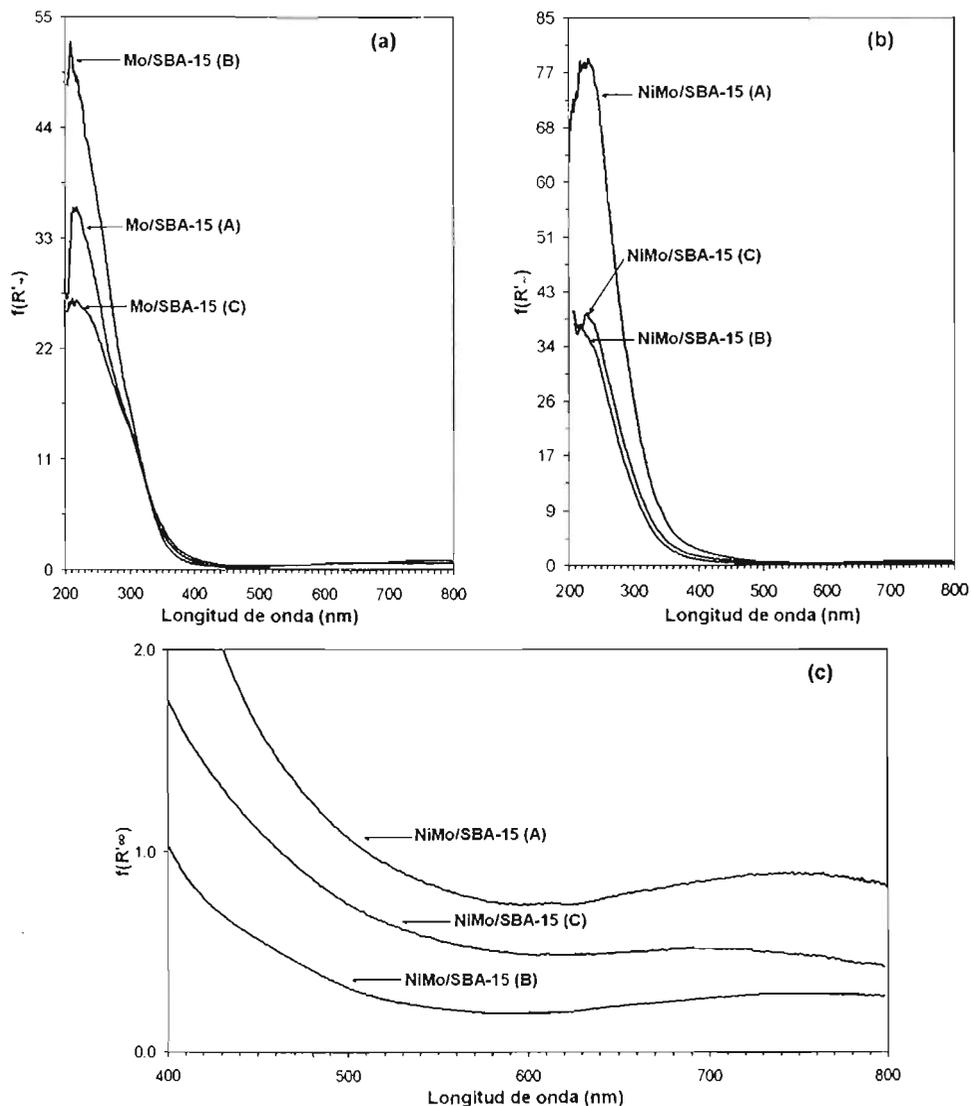


Figura 5.12. Espectros de DRS de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) (a) y NiMo/SBA-15 (X) de 200 a 800 nm (b) y NiMo/SBA-15 (X) de 400 a 800 nm (c)

Las energías de borde de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X) que se muestran en la tabla 5.7 fueron calculadas de acuerdo al método propuesto por Weber [64]. Estos valores sugieren que en los catalizadores antes mencionados, parte del Mo incorporado se encuentra en coordinación octaédrica, en forma de cristales de MoO₃.

Catalizador	Energía de Borde (eV)
Mo/SBA-15 (A)	3.3
Mo/SBA-15 (B)	3.3
Mo/SBA-15 (C)	3.3
NiMo/SBA-15 (A)	3.1
NiMo/SBA-15 (B)	3.4
NiMo/SBA-15 (C)	3.3

Tabla 5.7. Energías de borde de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)

5.1.7. Reducción a temperatura programada (TPR) en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X)

La técnica de reducción a temperatura programa se utiliza para caracterizar la reductibilidad de las especies oxidadas de Mo y Ni presentes en los catalizadores. Con esta técnica se obtienen los termogramas en donde se aprecian varios picos de reducción a diferentes temperaturas, los cuales dependen de la interacción de dichas especies con el soporte y de su aglomeración. En este estudio se utilizó la técnica de TPR en los catalizadores para corroborar y complementar los resultados obtenidos por DRS. En las figuras 5.13 (a) y (b) se muestran los termogramas de reducción de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X), respectivamente.

En cuanto a los termogramas de reducción de los catalizadores Mo/SBA-15 (X), se observa un pico muy intenso de la reducción de las especies de Mo con un máximo en 546 °C en el catalizador Mo/SBA-15 (A) y, alrededor de los 560 - 564 °C en los catalizadores Mo/SBA-15 (B) y Mo/SBA-15 (C). De acuerdo a la literatura [26, 77-78], este pico corresponde a la primera etapa de reducción de las especies de Mo en coordinación octaédrica (de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺), que se encuentran en la superficie del soporte en forma de cristales tridimensionales de MoO₃ con una baja interacción con el soporte.

La segunda etapa de reducción del Mo octaédrico (de Mo⁴⁺ a Mo⁰) [26, 77-78] se encuentra alrededor de los 663 °C en el catalizador Mo/SBA-15 (A), alrededor de los 674 °C en el catalizador Mo/SBA-15 (B) y alrededor de los 684 °C en el catalizador Mo/SBA-15 (C). El pico de reducción que se encuentra alrededor de los 696 °C en el catalizador Mo/SBA-15 (A), alrededor de los 713 °C en el catalizador Mo/SBA-15 (B) y alrededor de los 715 °C en el catalizador Mo/SBA-15 (C) se atribuye a la reducción de la especies de Mo en una interacción más fuerte con el soporte, las cuales corresponden a algunas especies de Mo en coordinación tetraédrica [26, 77-78].

La posición relativa de los picos de reducción indica que la interacción de las especies de Mo con el soporte es ligeramente mayor en los catalizadores Mo/SBA-15 (B) y Mo/SBA-15 (C) que en catalizador Mo/SBA-15 (A), mientras que las intensidades relativas sugieren que la mayor proporción de la especies de Mo en coordinación tetraédrica se encuentra en los catalizadores Mo/SBA-15 (A) y Mo/SBA-15 (C).

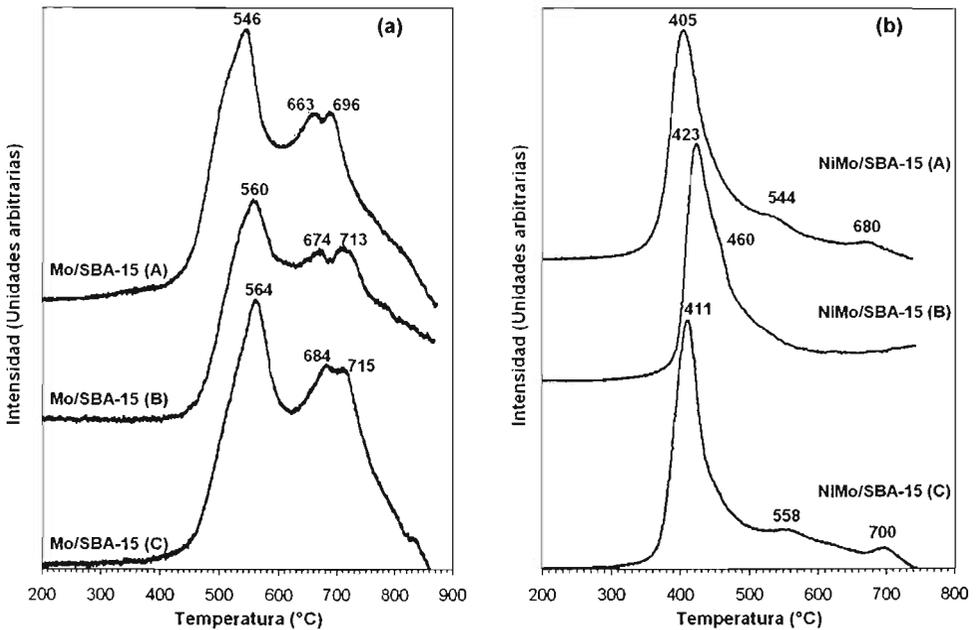


Figura 5.13. Termogramas de reducción de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) (a) y NiMo/SBA-15 (X) (b)

En la tabla 5.8 se muestra el grado de reducción (α) de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) con respecto al consumo teórico de H_2 ($62.7 \mu\text{moles}$), en el intervalo de 200 a 860 $^{\circ}\text{C}$. En esta tabla observamos que la reducción de las especies de Mo es ligeramente mayor en el catalizador Mo/SBA-15 (B) que en los otros catalizadores, ya que fue en este catalizador en donde se requirió la cantidad más alta de H_2 para realizar la reducción de las especies de Mo en el intervalo de temperatura considerado.

Catalizador	Área (u. a.)	Consumo de H_2 (μmoles)	α (Grado de reducción)
Mo/SBA-15 (A)	68844.5	35.0	0.558
Mo/SBA-15 (B)	69156.9	35.1	0.561
Mo/SBA-15 (C)	67559.4	34.3	0.548

Tabla 5.8. Grado de reducción de los catalizadores Mo/SBA-15 (X). Consumo de H_2 (μmoles) = Área $\times 5.082 \times 10^{-4}$

En el caso de los termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo/SBA-15 (X), se observa que la temperatura a la que se inicia la reducción es aproximadamente 100 $^{\circ}\text{C}$ menor que en el caso de los catalizadores Mo/SBA-15 (X), lo que se puede atribuir al efecto del NiO en la dispersión de las especies de Mo. En todos los termogramas de reducción se observa un pico muy intenso en 405 $^{\circ}\text{C}$ en el catalizador NiMo/SBA-15 (A), en 423 $^{\circ}\text{C}$ en el catalizador NiMo/SBA-15 (B) y en 411 $^{\circ}\text{C}$ en el catalizador NiMo/SBA-15

(C) que corresponde a la primera etapa de reducción del Mo octaédrico (polimolibdatos, de Mo^{6+} a Mo^{4+}). El segundo pico de reducción de menor intensidad solo se observa ahora alrededor de los 544 °C en el catalizador NiMo/SBA-15 (A) y alrededor de los 558 °C en el catalizador NiMo/SBA-15 (C). Este pico corresponde a la primera etapa de reducción de Mo^{6+} que está presente en forma de MoO_3 cristalino. La intensidad de esta señal en los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) es mucho menor que la observada en los catalizadores Mo/SBA-15, lo que sugiere una mejor dispersión de las especies de Mo en presencia de Ni, de la misma forma que los resultados de DRX de polvos. El hombro de reducción localizado alrededor de los 460 °C en el catalizador NiMo/SBA-15 (B) se podría atribuir a la primera etapa de reducción de las especies de Mo octaédricas más aglomeradas en la superficie del soporte en forma de cristales de MoO_3 tridimensionales y a la reducción de especies mixtas de Mo y Ni, tales como NiMoO_4 . La segunda etapa de reducción de Mo octaédrico (de Mo^{4+} a Mo^0) se observa alrededor de los 680 °C en el catalizador NiMo/SBA-15 (A) y alrededor de los 700 °C en el catalizador NiMo/SBA-15 (C).

El grado de reducción (α) de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) con respecto al consumo teórico de H_2 (72.7 μmoles) en el intervalo de 200 a 740 °C, se muestra en la tabla 5.9. Resulta notorio que la reducción de las especies de Mo se realizó en una mayor proporción en el catalizador NiMo/SBA-15 (B), ya que fue en este catalizador en donde se necesitó de la cantidad mayor de H_2 para llevar a cabo la reducción.

Catalizador	Área (u. a.)	Consumo de H_2 (μmoles)	α (Grado de reducción)
NiMo/SBA-15 (A)	85494.2	43.5	0.598
NiMo/SBA-15 (B)	89628.9	45.6	0.627
NiMo/SBA-15 (C)	82407.6	41.9	0.576

Tabla 5.9. Grado de reducción de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X)

Cabe mencionar que los resultados obtenidos por TPR concuerdan con los obtenidos por DRS, donde para los catalizadores Mo/SBA-15 (X) se detectó la presencia de ambos tipos de especies de Mo (octaédricas y tetraédricas), mientras que en los catalizadores promovidos con Ni (NiMo/SBA-15 (X)) sólo se encontraron especies de Mo octaédricas.

5.1.8. Actividad de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT

Los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) en la reacción de HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno, fueron contrastados con los resultados obtenidos con el catalizador convencional NiMo/ γ - Al_2O_3 encontrados en la literatura [82]. Cabe mencionar que las condiciones experimentales, tanto de síntesis como de reacción y las proporciones de Mo y Ni fueron las mismas que las utilizadas en este trabajo. Las propiedades texturales del catalizador NiMo/ γ - Al_2O_3 fueron las siguientes: $S_{\text{BET}} = 202 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p = 0.331 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $D = 45 \text{ \AA}$. En la figura 5.14 podemos observar la conversión que se obtuvo a lo largo de la reacción (8 h) expresada como el porcentaje de 4,6-DMDBT inicial que se transformó en alguno de los productos de la reacción, mientras que en la tabla 5.10 se muestra además la velocidad inicial de reacción.

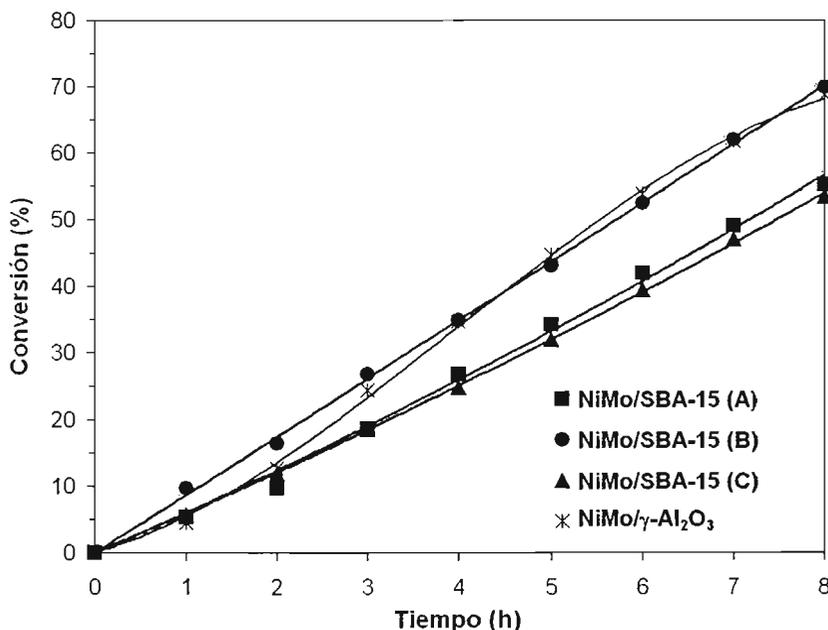


Figura 5.14. Conversión de 4,6-DMDBT obtenida con los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) y NiMo/γ-Al₂O₃

Catalizador	Conversión (%) de 4,6-DMDBT al tiempo de reacción (h)				Velocidad inicial de reacción, r_0 (mol/L h g de catalizador)
	2	4	6	8	
NiMo/γ-Al ₂ O ₃	13	35	54	69	9.89×10^{-3}
NiMo/SBA-15 (A)	10	27	42	55	1.04×10^{-2}
NiMo/SBA-15 (B)	17	35	53	70	1.45×10^{-2}
NiMo/SBA-15 (C)	12	25	39	53	1.02×10^{-2}

Tabla 5.10. Conversión de 4,6-DMDBT y velocidad de reacción inicial obtenidas con los catalizadores NiMo/γ-Al₂O₃ y NiMo/SBA-15 (X)

La conversión obtenida con el catalizador NiMo/SBA-15 (B) es más alta que la obtenida con los catalizadores NiMo/SBA-15 (A) y NiMo/SBA-15 (C), durante todo el periodo de efectuada la reacción, mientras que la conversión obtenida con el catalizador NiMo/γ-Al₂O₃ resultó ser menor durante las primeras 4 horas de efectuada la reacción y prácticamente la misma después de este periodo. La velocidad de reacción inicial ($-r_0$) de los catalizadores se determinó al calcular la pendiente de recta tangente al tiempo cero en una grafica de concentración contra tiempo [52] y se utilizó para comparar la actividad entre dos catalizadores al obtener la relación de dichas velocidades. De esta forma, la actividad del catalizador NiMo/SBA-15 (B) resultó ser alrededor de 1.4 veces más alta que

la de los catalizadores NiMo/SBA-15 (A) y NiMo/SBA-15 (C) y 1.5 veces más alta que la del catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃.

La distribución de los productos obtenidos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) y NiMo/ γ -Al₂O₃ al 40 % de conversión se muestra en la tabla 5.11. Como ya se mencionó anteriormente, la reacción de HDS se puede llevar a cabo mediante dos rutas bien definidas: la ruta de hidrogenación (HYD) o la de desulfuración directa o hidrogenólisis (DDS). En la ruta de HYD se realiza una hidrogenación previa de los anillos aromáticos para obtener en primera instancia tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT) y hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT) como productos intermedios, con los que posteriormente se realiza una hidrodesulfuración rápida para obtener metilciclohexiltolueno (MCHT), dimetilbiciclohexilo (DMBCH) y productos de menor peso molecular como el tolueno (TL) y metilciclohexano (MCH). En la ruta de DDS se realiza la eliminación del átomo de S directamente de la molécula del 4,6-DMDBT mediante el rompimiento de los enlaces C-S para obtener dimetilbifenilo (DMBF). Para determinar cuál es la ruta que promueven los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) se calculó la selectividad de los mismos (HYD/DDS) como la relación en peso de los productos principales obtenidos por la ruta de HYD (THDMDBT + HHDMDBT + MCHT + DMBCH) y el producto principal de la ruta de DDS (DMBF). De esta forma, el catalizador con el valor de HYD/DDS más alto es que tiene una preferencia más alta hacia la HDS del 4,6-DMDBT mediante la ruta de hidrogenación.

De acuerdo con lo anterior, vemos que en general los catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/SBA-15 (X) presentan una tendencia hacia la ruta de hidrogenación, siendo los catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/SBA-15 (B) los que presentan la selectividad más alta hacia la ruta de HYD. Lo anterior también explica la proporción más baja de THDMDBT y de HHDMDBT y la más alta proporción de MCHT y DMBCH en dichos catalizadores.

Catalizador	Distribución (% en peso) de los productos de reacción al 40 % de conversión de 4,6-DMDBT					HYD/DDS
	THDMDBT y HHDMDBT	MCHT	DMBCH	TL y MCH	DMBF	
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	12.1	63.9	17.7	0.0	6.3	14.9
NiMo/SBA-15 (A)	21.0	53.7	12.0	2.8	10.5	8.3
NiMo/SBA-15 (B)	18.7	57.4	13.8	1.7	8.4	10.7
NiMo/SBA-15 (C)	24.4	48.5	12.5	2.9	11.7	7.3

Tabla 5.11. Distribución de los productos de reacción de los catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/SBA-15 (X)

Los resultados obtenidos en esta parte del trabajo demuestran que las propiedades texturales del soporte SBA-15 (B) influyeron de manera determinante en la dispersión de las especies de Mo y Ni en su superficie, lo que finalmente llevó al mejor desempeño en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT del catalizador NiMo/SBA-15 (B). De esta forma, en la siguiente parte del trabajo se realizará la incorporación de Al en diferentes proporciones en el soporte SBA-15 (B), obteniendo así los soportes Al-SBA-15 (Y) y posteriormente los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (Y) y NiMo/Al-SBA-15 (Y). La incorporación de Al tendrá ahora la función de mejorar aun más la dispersión de las especies de Mo y Ni para mejorar también la actividad catalítica obtenida con el catalizador NiMo/SBA-15 (B).

5.2. Efecto de la relación Si/Al en las características de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en Al-SBA-15 (Y) y en su comportamiento catalítico

Una vez establecido el efecto de las propiedades texturales de los soportes SBA-15 (X) en las características de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) y su desempeño en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, la etapa siguiente en este estudio consistió en incorporar Al en diferentes proporciones en el soporte SBA-15 que presentó los mejores resultados en la primera parte, para cuantificar también el efecto conjunto de la acidez del soporte y la dispersión de las fases oxidadas y sulfuradas de Mo y Ni en la reacción antes mencionada.

Para realizar lo anterior, se sintetizaron varios lotes utilizando una temperatura de envejecimiento de 80 °C y se mezclaron uniformemente para obtener la cantidad necesaria del sólido mesoporoso. Posteriormente se incorporó Al con el método propuesto en la parte experimental, obteniendo así los soportes Al-SBA-15 (Y) con las relaciones molares de Si/Al (Y) = 50, 30, 20 y 10. Finalmente, se sintetizaron los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (Y) y NiMo/SBA-15 (Y), que fueron utilizados en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

De esta forma, en la sección 5.2 se presentan los resultados obtenidos al realizar la caracterización de los soportes Al-SBA-15 (Y) y los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (Y) y NiMo/Al-SBA-15 (Y), así como de las pruebas de actividad catalítica. Cabe mencionar que a la mezcla de los lotes sintetizados con la temperatura de envejecimiento de 80 °C se le denominará en lo sucesivo como SBA-15, esto con el fin de marcar la diferencia con el soporte SBA-15 (B) que se obtuvo con únicamente un lote.

5.2.1. Composición química de los soportes Al-SBA-15 (Y)

La composición química de los soportes Al-SBA-15 (Y) fue obtenida mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica y los resultados se muestran en la tabla 5.12.

Soporte	% en masa de:				Relación Si/Al en:		% Al injertado en base mol
	Al	Si	O	Al ₂ O ₃	base masa	base mol	
SBA-15	0.00	46.67	53.33	0.00	∞	∞	0.00
Al-SBA-15 (50)	0.87	45.54	53.59	1.64	52.34	50.29	99.43
Al-SBA-15 (30)	1.40	44.82	53.78	2.64	32.01	30.76	97.54
Al-SBA-15 (20)	2.06	43.99	53.95	3.89	21.35	20.51	97.49
Al-SBA-15 (10)	3.82	41.70	54.48	7.22	10.92	10.49	95.35

Tabla 5.12. Composición química de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

Los resultados obtenidos muestran una incorporación eficiente de Al mediante esta técnica, ya que las relaciones Si/Al obtenidas experimentalmente en base mol, son prácticamente las mismas que las relaciones teóricas. El porcentaje de Al incorporado en el soporte se calculó como la relación de los moles de Al determinados experimentalmente en el soporte SBA-15 y los teóricos multiplicados por 100. De esta forma, vemos que la proporción de Al incorporado experimentalmente se reduce a medida que aumenta la

carga de Al teórica, siendo el soporte Al-SBA-15 (50) el que presentó la proporción más alta de Al incorporado y el soporte Al-SBA-15 (10) la más baja. Estos resultados indican que al tener una carga de Al más alta, la superficie del soporte SBA-15 se satura, ocasionado que no todo el aluminio presente en la solución se pueda injertar.

5.2.2. Fisisorción de N_2 en los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

Las isothermas de adsorción y desorción de N_2 de los soportes Al-SBA-15 (Y) se muestran en la figura 5.15 (a).

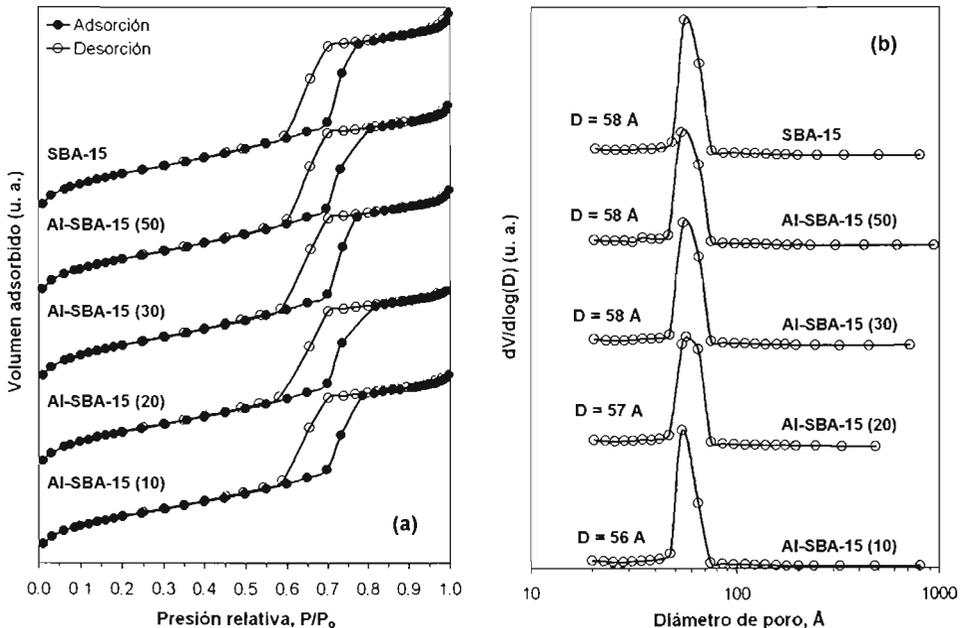


Figura 5.15. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 (a) y distribución del diámetro de poro de desorción (b) de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

En general podemos observar un comportamiento muy similar de las isothermas obtenidas en los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) con respecto al soporte SBA-15 (B) descrito en la sección 5.1. Se puede apreciar que los soportes presentan las isothermas de adsorción de N_2 del tipo IV, en donde se observa claramente la región de adsorción simultanea en monocapas y multicapas, la región de condensación capilar y la región de adsorción en multicapas sobre la superficie externa de las partículas del sólido. Observamos también el aumento ligero en el volumen de N_2 adsorbido causado por el llenado rápido de los microporos que están presentes en los soportes. El llenado de los mesoporos definido por la región de condensación capilar se encuentra ahora a $P/P_0 \approx 0.7$, con un volumen que es prácticamente el mismo en todos los casos.

Los ciclos de histéresis que presentan los soportes nuevamente corresponden a los del tipo H1.

Las distribuciones del diámetro de poro en los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) que se muestran en la figura 5.15 (b) se obtuvieron de la misma forma que en el caso del soporte SBA-15 (B). Se aprecia claramente que el soporte SBA-15 mantiene el mismo diámetro que el soporte SBA-15 (B) y que la incorporación de Al en el soporte SBA-15 no afecta significativamente el diámetro de poro, ya que este valor solo se redujo en 1 Å en el soporte Al-SBA-15 (20) y en 2 Å en el soporte Al-SBA-15 (10).

En la tabla 5.13 se presentan las otras propiedades texturales de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) obtenidas por fisiorción de N₂ y por los métodos de BET y t-plot.

Soporte	S _{BET} (m ² /g)	S _μ (m ² /g)	S _E (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _μ (cm ³ /g)	D (Å)
SBA-15	823	116	707	1.116	0.044	58
Al-SBA-15 (50)	806	108	698	1.092	0.041	58
Al-SBA-15 (30)	802	105	697	1.094	0.039	58
Al-SBA-15 (20)	754	88	666	1.029	0.031	57
Al-SBA-15 (10)	728	78	650	1.005	0.027	56

Tabla 5.13. Propiedades texturales de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

La incorporación de Al en el soporte SBA-15 se hace evidente en una reducción en las propiedades texturales. En las figuras 5.16 (a) y (b) se muestran la tendencia del área BET y del volumen de poro con respecto al contenido de Al en los soportes Al-SBA-15 (Y).

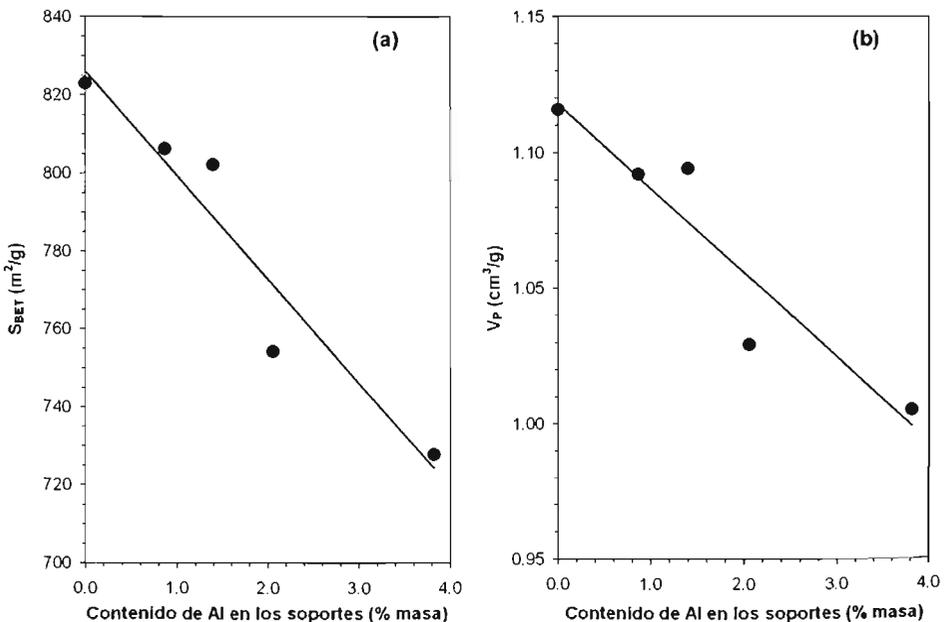


Figura 5.16. Disminución del área BET (a) y del volumen total de poros (b) con respecto al contenido de Al en los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

En estas figuras se puede observar que cuando el contenido de Al en los soportes es bajo (relaciones Si/Al de 50 y 30), la disminución del área BET y del volumen de total de poros disminuyen de acuerdo al aumento en la densidad ocasionado por la incorporación de Al en el soporte (Apéndice IV). Sin embargo, cuando el contenido de Al en los soportes es más alto, se observa que la disminución de estas propiedades ya es más importante, siendo del 8 % en el área BET y en el volumen de poro y del 24 % en el área de microporos en el soporte Al-SBA-15 (20), con respecto al soporte SBA-15.

La tendencia que siguen estas propiedades sugiere que la incorporación de Al se lleva a cabo únicamente en las paredes del soporte SBA-15 cuando se tienen relaciones Si/Al de 50 y 30 (< 1.5 % en peso de Al) y que cuando la relación Si/Al es de 20 o 10, se forman partículas de Al_2O_3 amorfo conocido como Al "extra red", cuya presencia ocasiona una disminución en las propiedades texturales finales del soporte, además de un posible taponamiento de los microporos del soporte SBA-15.

5.2.3. DRX de ángulos bajos en los soportes SBA-15 (X) y Al-SBA-15 (Y)

El ordenamiento de los poros de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) se determinó mediante la técnica de DRX de ángulos bajos. En la figura 5.17 se presentan los patrones de difracción de los soportes SBA-15, Al-SBA-15 (30) y Al-SBA-15 (10).

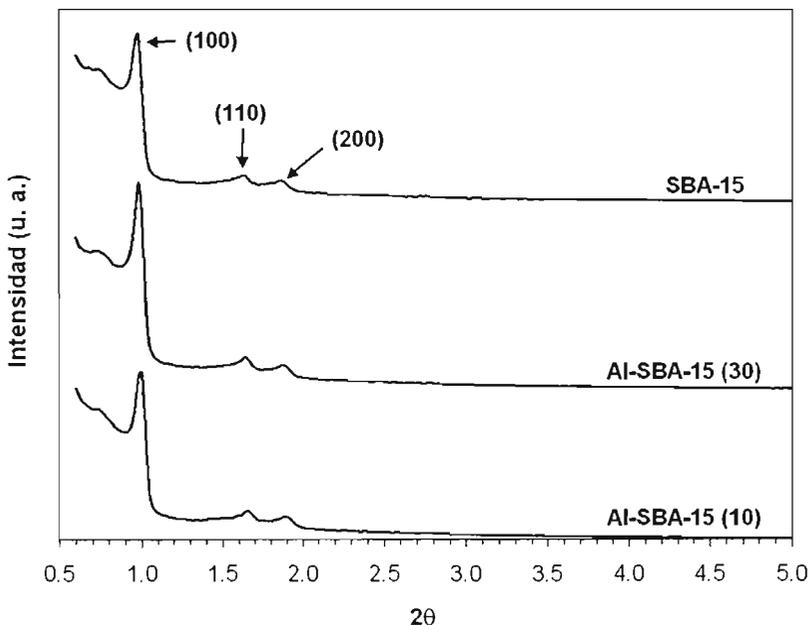


Figura 5.17. Patrones de DRX de ángulos bajos de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

En estos difractogramas se pueden apreciar claramente los tres picos característicos de los sólidos que poseen una simetría $p6mm$ hexagonal y una alta periodicidad en su estructura mesoporosa. En los tres soportes observamos que el pico más intenso que corresponde a la reflexión (100) se localiza alrededor de los 0.98° de 2θ , mientras que los otros dos picos correspondientes a las reflexiones (110) y (200) se localizan alrededor de los 1.66 y 1.90° , también en la escala 2θ .

En la tabla 5.14 se muestran los parámetros de celda y espesores de pared de los soportes SBA-15, Al-SBA-15 (Y) calculados con la reflexión (100).

Soporte	$d_{(100)}$ (Å)	a (Å)	D (Å)	δ (Å)
SBA-15	90.07	104	58	46
Al-SBA-15 (30)	90.07	104	58	46
Al-SBA-15 (10)	88.27	102	56	46

Tabla 5.14. Parámetros de celda y espesor de pared de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

El efecto de la incorporación del Al en la estructura mesoporosa del soporte SBA-15 se manifiesta en una disminución en 2 Å del parámetro de celda del soporte Al-SBA-15 (10). Dicha disminución se puede deber principalmente a cualquiera de dos los siguientes efectos o la combinación de ellos. La primera causa se puede atribuir a la presencia del Al en las paredes del soporte SBA-15, lo que contrae su estructura y ocasiona una disminución del espacio interplanar y por consiguiente del parámetro de celda. La otra causa puede ser la presencia del Al "extra red", que al ser un material amorfo ocasiona que se pierda la periodicidad que presenta por sí solo el soporte SBA-15.

Por otra parte, encontramos que el espesor de pared de los soportes Al-SBA-15 (30) y Al-SBA-15 (10) no presentó variación alguna con respecto al soporte SBA-15, lo que sugiere que la incorporación del Al se realiza formando capas muy delgadas en la superficie del soporte SBA-15, sin llegar a formar aglomerados que contribuyan al engrosamiento de sus paredes.

Los resultados de fisisorción de N_2 y de DRX de ángulos bajos, gratamente nos demuestran que la incorporación del Al en el soporte SBA-15 solo afecta considerablemente a la microporosidad del soporte, no así al área externa, volumen de poros o al ordenamiento de los mesoporos. Por esto, se puede afirmar que el método de preparación de los soportes Al-SBA-15 (Y) no destruye la estructura mesoporosa ordenada del soporte SBA-15 y no propicia la formación de partículas de Al_2O_3 que puedan obstruir los mesoporos.

5.2.4. Acidez superficial (Py FT-IR) de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

Para una caracterización completa de la acidez superficial de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y), se determinó la fuerza y la concentración de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted mediante el uso de la técnica de espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida. La banda localizada alrededor de los 1450 cm^{-1} está relacionada con la piridina enlazada coordinativamente a un sitio Lewis, mientras que la banda que se localiza alrededor de los 1540 cm^{-1} se asigna al ion piridonio que se forma cuando la piridina está enlazada coordinativamente a un sitio de Brønsted [56-59].

En la figura 5.18 se muestran los espectros de infrarrojo de piridina adsorbida de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) a temperatura ambiente. En el espectro del soporte SBA-15, se puede apreciar que la acidez que presenta es del tipo de Lewis, ya que no se observa la banda de absorción alrededor de los 1540 cm^{-1} correspondiente a la piridina enlazada a un sitio ácido de Brønsted. En cuanto a los soportes Al-SBA-15 (Y), se puede apreciar claramente en las figuras 5.19 (a) y (b) que a medida que se aumenta la cantidad de Al en el soporte, se aumenta la proporción de los sitios ácidos de Brønsted, mientras que los de Lewis disminuyen.

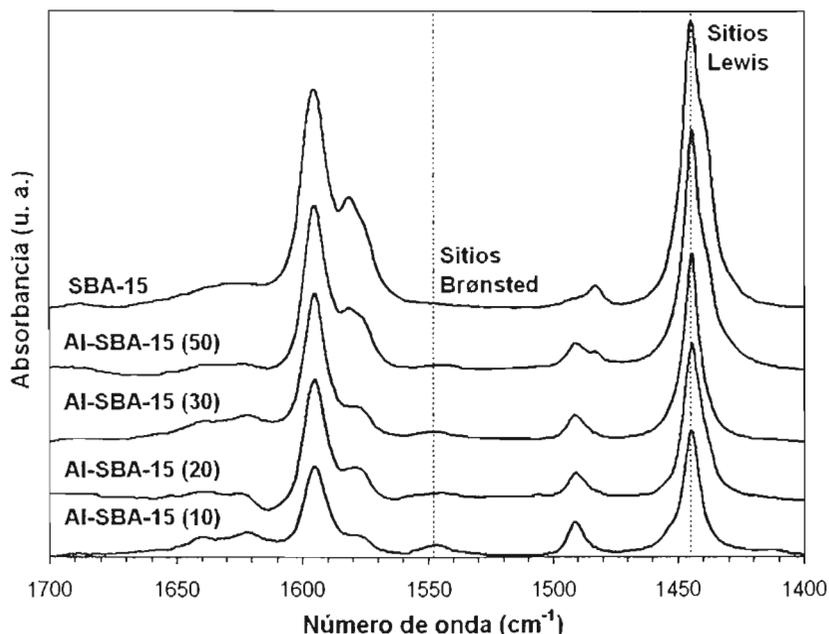


Figura 5.18. Espectros de Infrarrojo de piridina adsorbida en los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

En los espectros de IR de piridina adsorbida a diferentes temperaturas encontramos que a medida que se aumenta temperatura, la intensidad de las bandas de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted disminuyen hasta que a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, dicha intensidad es prácticamente nula. De acuerdo con la literatura [27, 57], esto implica una cantidad menor de piridina adsorbida en el soporte a temperaturas más altas, lo que apunta a que la fuerza relativa de los sitios ácidos sea de carácter débil-media. Lo anterior se muestra en la figura 5.19 (a) y (b). Por otro lado, la tendencia no lineal que muestra la cantidad de piridina adsorbida en función de la cantidad de Al incorporada en cada soporte sugiere que cierta cantidad del Al que se incorporó en los soportes Al-SBA-15 (20) y Al-SBA-15 (10) se podría encontrar como Al "extra red", ya que en este caso la acidez de Brønsted se origina por la incorporación de Al en coordinación tetraédrica sobre la superficie del

soporte SBA-15 de sílice pura y no a partir del Al "extra red" que se encuentra en coordinación octaédrica [43, 57].

En la tabla 5.15 podemos apreciar que la fuerza relativa de los sitios ácidos de Brønsted es más alta en los soportes Al-SBA-15 (20) y Al-SBA-15 (30), ya que es en estos soportes en donde se obtiene la relación de la concentración de piridina absorbida ($C_{Py, 200}/C_{Py, 100}$) más alta a 200 y 100 °C.

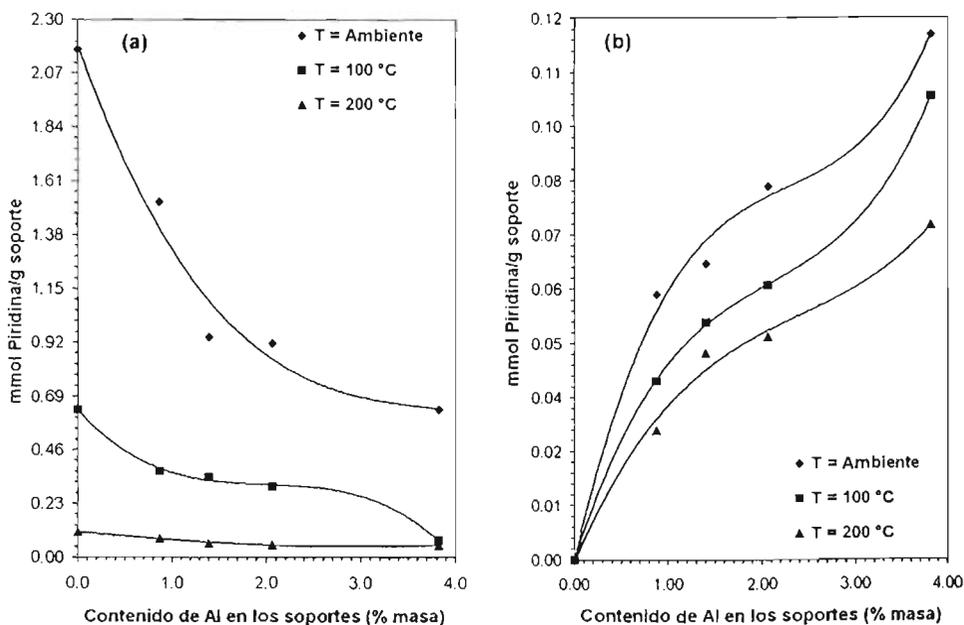


Figura 5.19. Concentración de piridina adsorbida en los sitios ácidos de Lewis (a) y de Brønsted (b) en los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

Soporte	C_{Py} (mmol de Py/g) adsorbida en sitios Brønsted a:		Relación:
	100 °C	200 °C	$C_{Py, 200}/C_{Py, 100}$
Al-SBA-15 (50)	0.0396	0.0286	0.72
Al-SBA-15 (30)	0.0525	0.0457	0.87
Al-SBA-15 (20)	0.0607	0.0493	0.81
Al-SBA-15 (10)	0.1024	0.0740	0.72

Tabla 5.15. Fuerza relativa de los sitios ácidos de Brønsted en los soportes Al-SBA-15 (Y)

5.2.5. Estabilidad Hidrotérmica de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

La estabilidad hidrotérmica es un parámetro sumamente importante en la caracterización de los soportes con posibles aplicaciones en los procesos de

hidrotatamiento. Como ya se mencionó antes, las condiciones a las que se realizan estos procesos implican temperaturas muy altas y la presencia de agua que reacciona químicamente con las paredes del soporte, lo que puede ocasionar la destrucción de su estructura mesoporosa, y por consiguiente una disminución de sus propiedades texturales y del ordenamiento de los poros. En la prueba de estabilidad hidrotérmica, los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) fueron sometidos a ebullición durante 24 h para después determinar sus propiedades texturales mediante fisiorción de N_2 y la periodicidad de los poros con DRX de ángulos bajos. De esta forma, los soportes que conserven mejor estas propiedades serán aquellos que más resistan al ataque químico del agua.

En la figura 5.20 (a) se muestran las isothermas de adsorción y desorción de los soportes SBA-15, Al-SBA-15 (30) y Al-SBA-15 (10) antes y después de la prueba de estabilidad hidrotérmica.

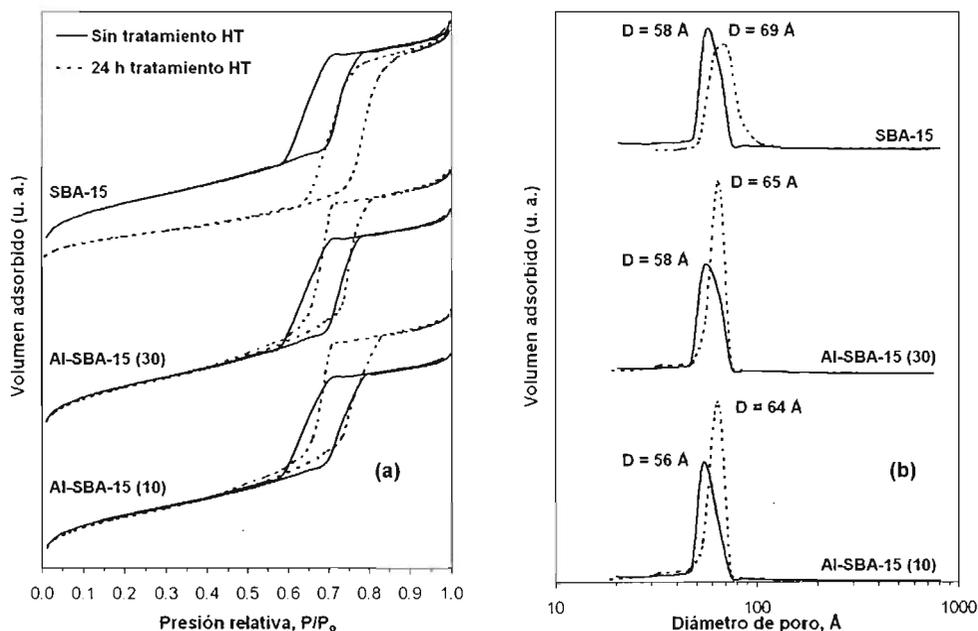


Figura 5.20. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 (a) y distribución del diámetro de poro de desorción (b) de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) antes y después de la prueba de estabilidad hidrotérmica

La forma de las isothermas de adsorción y desorción de N_2 del soporte SBA-15 se mantiene prácticamente igual, solamente se observa una disminución en la cantidad de N_2 adsorbido en la región de adsorción en monocapas y multicapas, un aumento en el volumen adsorbido en la región de condensación capilar, con un desplazamiento hacia presiones relativas más altas (alrededor de 0.75). En los soportes Al-SBA-15 (Y) se observa un efecto similar, excepto por la disminución del volumen adsorbido en la región de adsorción en monocapas y multicapas. En la figura 5.20 (b) se observa un aumento en

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

el diámetro de poro de desorción de los soportes, lo que hace patente el efecto de la prueba de estabilidad hidrotérmica. En términos porcentuales encontramos que el soporte SBA-15 aumento el diámetro de sus poros en un 19 %, el soporte Al-SBA-15 (30) en un 12 % y el soporte Al-SBA-15 (10) en un 14 %.

Las propiedades texturales de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) después de la prueba de estabilidad hidrotérmica se presentan en la tabla 5.15. En cuanto al área BET y área de mesoporos, vemos que los soportes Al-SBA-15 (Y) tienen estos valores prácticamente constantes en comparación con los valores obtenidos con estos soportes antes de la prueba de estabilidad hidrotérmica (tabla 5.16). Sin embargo, el soporte SBA-15 presenta una reducción de alrededor del 42 % en dichas propiedades. En cuanto a la microporosidad de los soportes, observamos que existe una disminución importante, de entre un 28 y 49 % después de haber realizado la prueba de estabilidad hidrotérmica. Lo anterior sugiere que algunos de estos microporos aumentan de tamaño y pasan a formar parte de la mesoporosidad del soporte por el ataque del agua o desaparecen debido al aumento del diámetro de los mesoporos [37].

Soporte	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	S_E (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	V_{μ} (cm ³ /g)	D (Å)
SBA-15	480	62	418	1.095	0.023	69
Al-SBA-15 (50)	786	73	713	1.278	0.024	63
Al-SBA-15 (30)	790	65	725	1.275	0.020	65
Al-SBA-15 (20)	767	64	703	1.280	0.021	65
Al-SBA-15 (10)	713	45	668	1.187	0.011	64

Tabla 5.16. Propiedades texturales de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) después de la prueba de estabilidad hidrotérmica

En las figuras 5.21, 5.22 y 5.23 se realiza una comparación del área BET, área de mesoporos y volumen de poros de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) antes y después de la prueba de estabilidad hidrotérmica.

En estas figuras se puede observar que el área BET de los soportes Al-SBA-15 (Y) prácticamente no cambia después del tratamiento hidrotérmico, el área de mesoporos se incrementa ligeramente y el volumen total de poros presenta un aumento aún más notable. Estos cambios reflejan que los soportes Al-SBA-15 (Y) presentan una estabilidad hidrotérmica mucho mayor que el soporte inicial SBA-15 de sílice pura y que el tratamiento hidrotérmico resulta en un crecimiento ligero de la proporción de mesoporos con respecto a microporos.

En la figura 5.24 se muestran los patrones de difracción de ángulos bajos de los soportes SBA-15, Al-SBA-15 (30) y Al-SBA-15 (10) después de la prueba de estabilidad hidrotérmica.

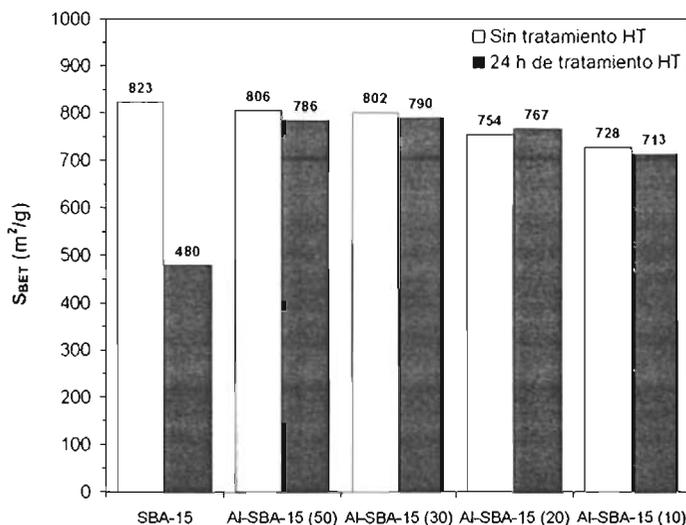


Figura 5.21. Comparación del área BET de los soportes SBA-15 (X) y Al-SBA-15 (Y) antes y después de la prueba de estabilidad hidrotérmica

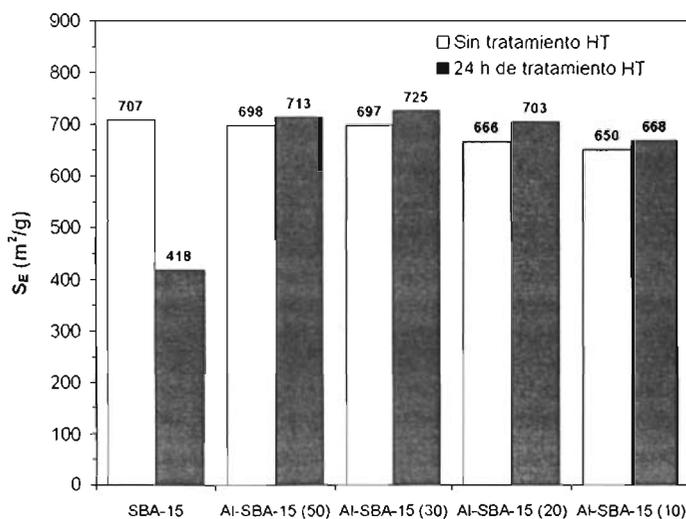


Figura 5.22. Comparación del área de mesoporos de los soportes SBA-15 (X) y Al-SBA-15 (Y) antes y después de la prueba de estabilidad hidrotérmica

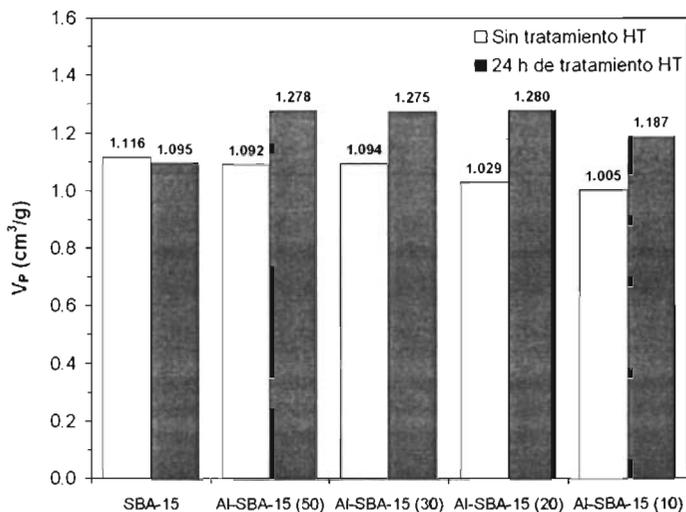


Figura 5.23. Comparación del volumen de poro de los soportes SBA-15 (X) y Al-SBA-15 (Y) antes y después de la prueba de estabilidad hidrotérmica

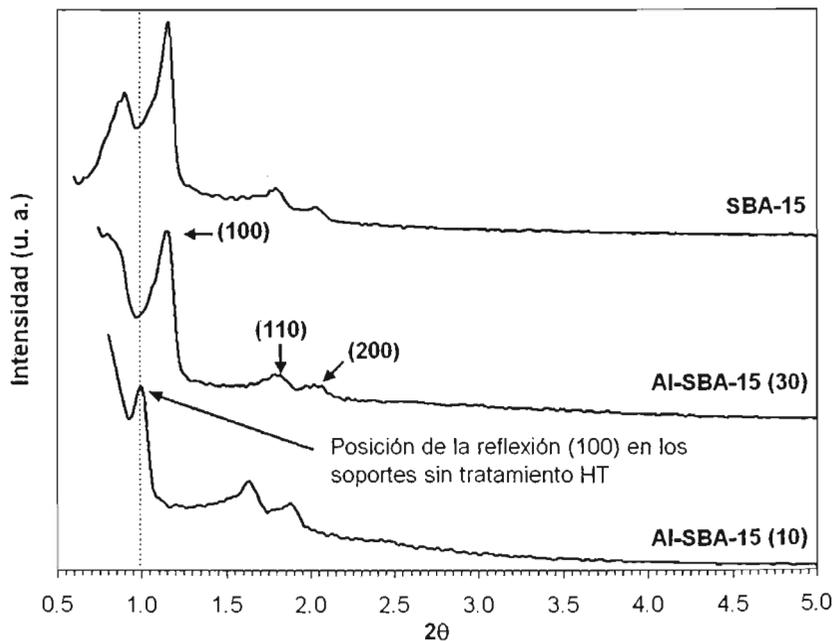


Figura 5.24. Patrones DRX de ángulos bajos de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) después de la prueba de estabilidad hidrotérmica

Los patrones de difracción de ángulos bajos muestran un desplazamiento de la posición de la reflexión (100), lo que implica una disminución del espacio interplanar y por consiguiente del parámetro de celda después de la prueba de estabilidad hidrotérmica. También se observa un aumento de la intensidad de la reflexión (110), lo que sugiere una disminución en el espesor de pared de los soportes [70]. En la tabla 5.17 se presentan el parámetro de celda y el espesor de pared de los soportes que fueron sometidos a la prueba de estabilidad hidrotérmica.

Soporte	$d_{(100)}$ (Å)	a (Å)	D (Å)	δ (Å)
SBA-15	76.09	88	69	19
Al-SBA-15 (30)	77.43	89	65	24
Al-SBA-15 (10)	88.27	102	64	38

Tabla 5.17. Parámetro de celda y espesor de pared de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) después de la prueba de estabilidad hidrotérmica

Se observa claramente que el parámetro de celda disminuye en un 15 y en 14 % en los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (30), mientras que en el soporte Al-SBA-15 (10) la disminución fue nula. En los espesores de pared de los soportes se observa un efecto más significativo del tratamiento hidrotérmico, siendo las reducciones observadas del 59, 48 y 17 % en los soportes SBA-15, Al-SBA-15 (30) y Al-SBA-15 (10), respectivamente.

Los resultados anteriores demuestran que el soporte SBA-15 no presenta una estabilidad hidrotérmica buena. El decremento en sus propiedades texturales, la forma de las isotermas de adsorción y desorción y el patrón de DRX de ángulos bajos indican una destrucción parcial de su estructura mesoporosa como resultado del tratamiento hidrotérmico. La incorporación de Al mejora la estabilidad hidrotérmica del soporte SBA-15, ya que en soporte Al-SBA-15 (30) la conservación de sus propiedades texturales indica que la destrucción de la estructura mesoporosa es menor que en el soporte SBA-15. La mejor conservación de las propiedades texturales y estructurales después de la prueba de estabilidad hidrotérmica se consiguió con el soporte Al-SBA-15 (10), lo que nos indica que esta propiedad depende del contenido de Al en el soporte SBA-15.

5.2.6. Resonancia magnética nuclear de aluminio (^{27}Al MAS NMR) en los soportes Al-SBA-15 (Y)

Las especies de Al que se encuentran en los soportes Al-SBA-15 (Y) se determinaron mediante ^{27}Al MAS NMR. De acuerdo con la literatura [61-63], la señal correspondiente al aluminio en coordinación tetraédrica (Al_{tet}) se presenta alrededor de los 53 ppm, mientras que el aluminio en coordinación octaédrica (Al_{oct}) se encuentra alrededor de los 0 ppm. Las señales mencionadas anteriormente se pueden observar claramente en la figura 5.25, en donde se muestra el espectro de ^{27}Al MAS NMR de los soportes Al-SBA-15 (Y) hidratados.

El aluminio en coordinación tetraédrica se presenta cuando un átomo de Al se une mediante enlaces covalentes a 4 átomos de silicio a través de puentes de oxígeno. Por esto, diversos autores [62-63] se refieren al aluminio en coordinación tetraédrica como aquel que se encuentra incorporado en las paredes del soporte SBA-15 (Al "en la red") y al

Al en coordinación octaédrica como aquel que se encuentra formando partículas de Al_2O_3 amorfo fuera de la estructura del soporte SBA-15 (Al "extra red").

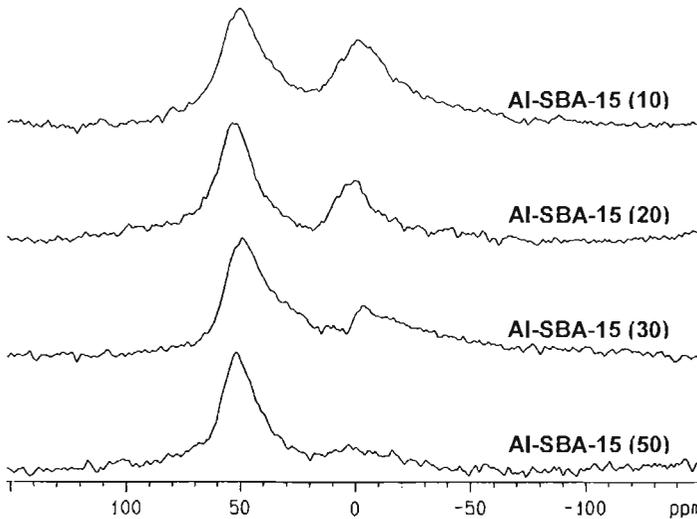


Figura 5.25. Espectros de ^{27}Al MAS NMR de los soportes Al-SBA-15 (Y)

La cantidad de las especies octaédricas y tetraédricas que se encuentra en cada uno de estos soportes es proporcional a las áreas correspondientes a cada una de las señales. De esta forma, en la figura 5.25 observamos como la cantidad de las especies de Al en coordinación tetraédrica es prácticamente la misma, no importando la proporción de Al en el soporte. Por otro lado, la cantidad de las especies de Al_{oct} aumenta a medida que se aumenta la cantidad de Al que se incorpora en el soporte, siendo alrededor del 15, 17, 23 y 32 % en los soportes Al-SBA-15 (50), Al-SBA-15 (30), Al-SBA-15 (20) y Al-SBA-15 (10), respectivamente.

5.2.7. Fisisorción de N_2 en los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

Las isotermas de adsorción y desorción de N_2 en los catalizadores Mo/SBA-15 y Mo/Al-SBA-15 (Y) se muestran en la figura 5.26 (a).

Se puede apreciar que la incorporación de Mo en los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) no afecta la forma de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 , ya que la forma de éstas es prácticamente la misma que la que se observó en los respectivos soportes.

En la figura 5.26 (b) podemos observar que el diámetro de poro de los catalizadores Mo/SBA-15 y Mo/Al-SBA-15 (Y) tampoco presenta variaciones significativas con respecto a los soportes.

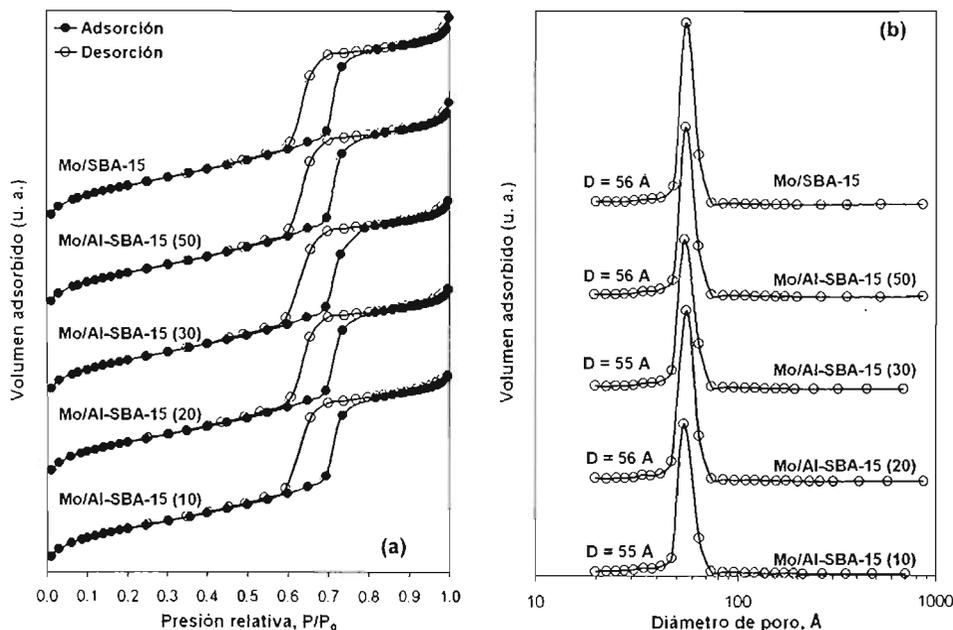


Figura 5.26. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 (a) y distribución del diámetro de poro de desorción (b) de los catalizadores Mo/SBA-15 y Mo/Al-SBA-15 (Y)

En la tabla 5.18 se presentan las propiedades texturales de los catalizadores Mo/SBA-15 y Mo/Al-SBA-15 (Y).

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	S_E (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	D (Å)
Mo/SBA-15	612	72	540	0.874	0.027	56
Mo/Al-SBA-15 (50)	602	73	529	0.879	0.027	56
Mo/Al-SBA-15 (30)	604	79	525	0.860	0.029	55
Mo/Al-SBA-15 (20)	582	65	517	0.831	0.023	56
Mo/Al-SBA-15 (10)	578	61	517	0.834	0.022	55

Tabla 5.18. Propiedades texturales de los soportes Mo/SBA-15 y Mo/Al-SBA-15 (Y)

Las isothermas de adsorción y desorción de N_2 y la distribución del diámetro de poro de los catalizadores NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (Y) se muestra en las figuras 5.27 (a) y (b), respectivamente.

De la misma forma que en el caso de los catalizadores Mo/SBA-15 y Mo/Al-SBA-15 (Y), la forma de las isothermas de adsorción y desorción de los catalizadores NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (Y) es prácticamente la misma que se observa en los soportes respectivos.

Asimismo, el diámetro de poro de los soportes NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (Y) tampoco presenta variaciones significativas con sus respectivos soportes.

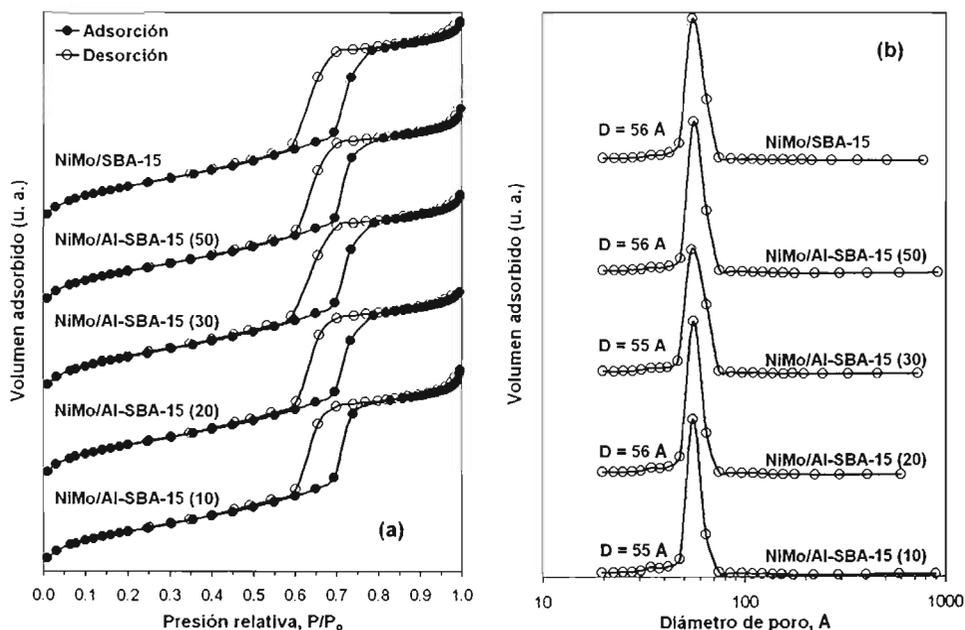


Figura 5.27. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 (a) y distribución del diámetro de poro de desorción (b) de los catalizadores NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (Y)

En la tabla 5.19 se presentan las propiedades texturales de los catalizadores NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (Y).

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	S_E (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	D (Å)
NiMo/SBA-15	554	78	476	0.802	0.030	56
NiMo/Al-SBA-15 (50)	526	65	461	0.772	0.024	56
NiMo/Al-SBA-15 (30)	535	64	471	0.783	0.023	55
NiMo/Al-SBA-15 (20)	521	60	461	0.756	0.021	56
NiMo/Al-SBA-15 (10)	514	57	457	0.754	0.020	55

Tabla 5.19. Propiedades texturales de los soportes NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (Y)

De manera similar que en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X), se observa que la incorporación de Mo y Ni en los soportes tiene como consecuencia una disminución considerable en las propiedades texturales.

En las figuras 5.28, 5.29 y 5.30 se presenta la comparación del área BET, el área de mesoporos y volumen de total de poros de los soportes y catalizadores.

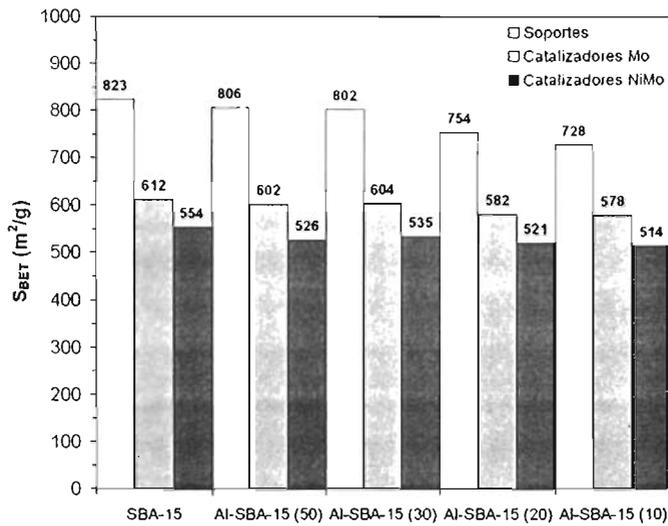


Figura 5.28. Comparación del área específica de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) después de la impregnación de Mo y Ni

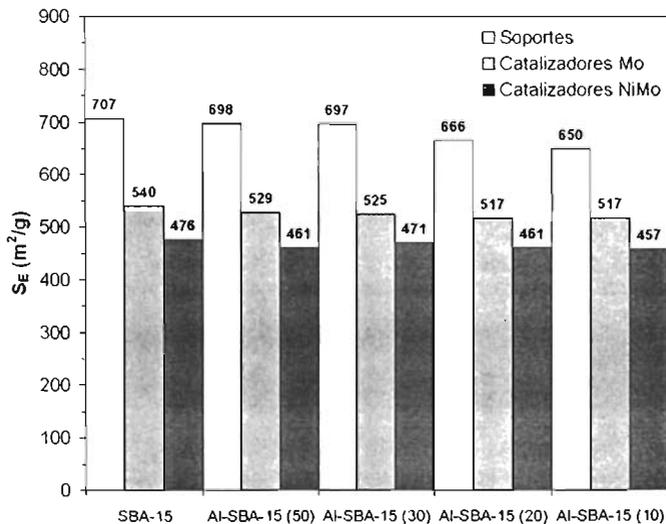


Figura 5.29. Comparación del área de mesoporos de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) después de la impregnación de Mo y Ni

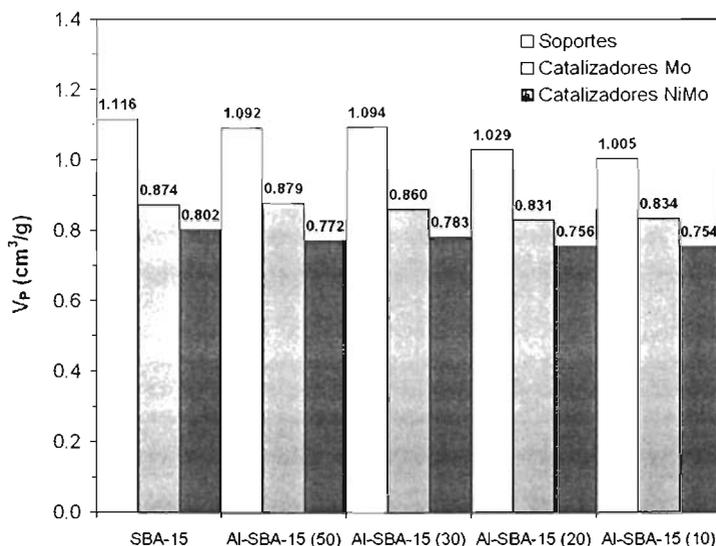


Figura 5.30. Comparación del volumen total de poros de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) después de la impregnación de Mo y Ni

Con respecto a los soportes, en los catalizadores impregnados únicamente con Mo, el área específica y de mesoporos disminuyen entre un 20 y un 26 % y en el volumen de poro la disminución es entre un 17 y 22 %. En cuanto a los catalizadores que se impregnaron sucesivamente con Mo y Ni, el área específica y de mesoporos disminuyen entre un 29 y un 33 %, mientras que el volumen de poro lo hace entre un 25 y 30 %. Como ya se mencionó antes, estos decrementos se pueden atribuir a que los óxidos de estos metales se encuentran formando aglomerados que muy probablemente están obstruyendo las bocas de algunos de los poros de los soportes. Podemos observar también que el efecto más importante en la reducción de las propiedades texturales de los catalizadores se observa después de la incorporación del MoO_3 . La incorporación de NiO no ocasionó un efecto tan considerable como en el caso del MoO_3 .

5.2.8. Difracción de rayos X de ángulos bajos en los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

Para determinar el efecto de la incorporación de los óxidos de Mo y Ni en el ordenamiento de los poros de los soportes, se aplicó la técnica de DRX de ángulos bajos en los catalizadores. En la figura 5.31 (a) y (b) se presentan los patrones de difracción de los catalizadores de Mo y NiMo.

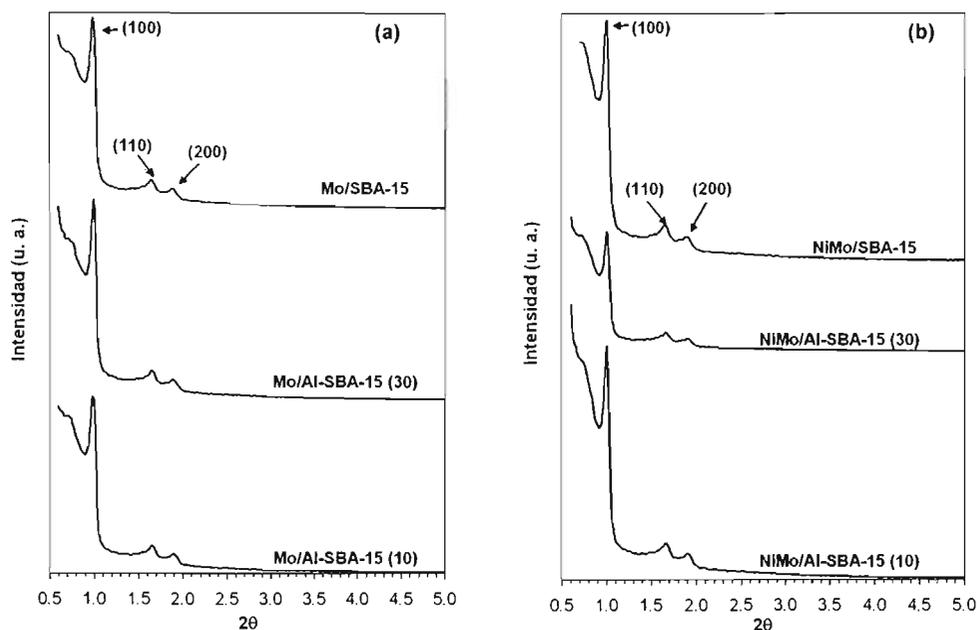


Figura 5.31. Patrones DRX de ángulos bajos de los catalizadores de Mo (a) y NiMo (b) soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

En estas figuras se puede apreciar claramente las reflexiones (100), (110) y (200) características del soporte SBA-15, mismas que guardan prácticamente la misma posición (alrededor de 1.0, 1.68 y 1.92 ° en la escala 2θ , respectivamente), con respecto a los soportes correspondientes. Lo anterior hace patente la prevalencia del arreglo de poros hexagonal y altamente ordenado después de la incorporación de los óxidos de Mo y Ni en los soportes.

En la tabla 5.20 se muestran los valores del parámetro de celda y el espesor de pared de los catalizadores Mo/SBA-15, Mo/Al-SBA-15 (Y), NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (Y).

Catalizador	$d_{(100)}$ (Å)	a (Å)	D (Å)	δ (Å)
Mo/SBA-15	90.07	104	56	48
Mo/Al-SBA-15 (30)	88.27	102	55	47
Mo/Al-SBA-15 (10)	90.07	104	55	49
NiMo/SBA-15	88.27	102	56	46
NiMo/Al-SBA-15 (30)	88.27	102	55	47
NiMo/Al-SBA-15 (10)	88.27	102	55	47

Tabla 5.20. Parámetro de celda y espesor de pared de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

Los valores del parámetro de celda y del espesor de pared de los catalizadores son prácticamente los mismos que se observaron en los soportes respectivos, lo que confirma lo observado en los patrones de DRX.

De la misma forma que en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X), se observa que la incorporación de los óxidos de Mo y Ni en los soportes solamente produce algunas disminuciones en sus propiedades texturales, pero no se observa la destrucción de la estructura mesoporosa de los soportes.

5.2.9. Difracción de rayos X de polvos en los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

En primera instancia, se aplicó la técnica de DRX de polvos en los soportes Al-SBA-15 (Y), lo que descartó la presencia de fases cristalinas de Al_2O_3 debidas al injertado de Al en el soporte SBA-15. Por otra parte, la incorporación de los óxidos de Mo y Ni en los soportes Al-SBA-15 (Y) pueden propiciar la interacción de estos metales con el Al y con ello la aparición de fases cristalinas adicionales a las del MoO_3 , por lo que también es necesario establecer cuales son las fases cristalinas presentes en cada caso mediante la técnica de DRX de polvos.

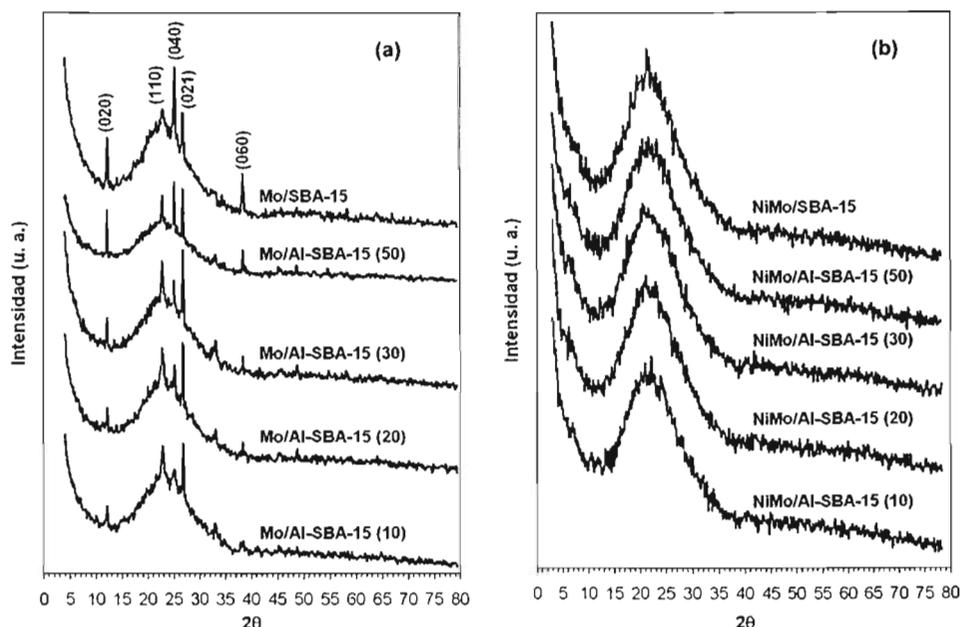


Figura 5.32. Patrones de DRX de polvos de los catalizadores de Mo (a) y NiMo (b) soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

En la figura 5.32 (a) se observan los patrones DRX de polvos de los catalizadores Mo/SBA-15 y Mo/Al-SBA-15 (Y) que presentan las reflexiones que corresponden al MoO_3 cristalino ortorrómbico, de acuerdo con la tarjeta 35-609 del Joint Committee of Powder

Diffraction Standards (JCPDS). Se aprecia que en el catalizador Mo/SBA-15 la intensidad de dichas señales es la más alta y en los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (Y) la intensidad de las señales del MoO₃ cristalino se reduce a medida que aumenta el contenido de Al en el soporte. Cabe mencionar que en ningún soporte se observaron las reflexiones correspondientes a la fase cristalina del Al₂(MoO₄)₃.

En la tabla 5.21 se muestra el tamaño promedio de los cristales de MoO₃ y la proporción de ellos que se encuentra fuera de la estructura porosa del soporte. Se aprecia claramente como a medida que se aumenta el contenido de Al en el soporte, el tamaño promedio de los cristales de MoO₃ y la proporción de estos que se encuentra fuera de los poros del soporte se reduce gradualmente.

Catalizador	Tamaño promedio de los cristales de MoO ₃ (Å)	% de cristales de MoO ₃ fuera de los poros
Mo/SBA-15	682	5.3
Mo/Al-SBA-15 (50)	669	5.1
Mo/Al-SBA-15 (30)	531	4.5
Mo/Al-SBA-15 (20)	386	3.8
Mo/Al-SBA-15 (10)	236	3.7

Tabla 5.21. Tamaño de los cristales y % de MoO₃ cristalino fuera de los poros de los soportes en los catalizadores Mo/SBA-15 y Mo/Al-SBA-15 (Y)

En los patrones de DRX de polvos de los soportes impregnados con Mo y Ni (figura 5.32 (b)) ya no se observa la presencia de las fases cristalinas mencionadas antes, o de las debidas a la incorporación de Ni, tales como NiO, NiMoO₄ o NiAl₂O₄.

Los resultados anteriores sugieren que la interacción del MoO₃ cristalino con la superficie de los soportes Al-SBA-15 (Y) es más fuerte a medida que se aumenta el contenido de Al en el soporte SBA-15, lo que lleva a una mejor dispersión de los cristales de MoO₃ en la superficie de los soportes. Se observa también que la incorporación de NiO en los soportes impregnados con Mo mejora aun más la dispersión de las especies oxidadas de Mo en la superficie de los soportes.

5.2.10. Resonancia magnética nuclear de aluminio (²⁷Al MAS NMR) en los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (Y) y NiMo/Al-SBA-15 (Y)

Para determinar si existe una interacción entre los metales depositados (Ni y Mo) y los átomos de Al de los soportes Al-SBA-15 (Y), se aplicó la técnica de ²⁷Al MAS NMR en los catalizadores obtenidos a partir de los soportes Al-SBA-15 (30) y Al-SBA-15 (10). Los espectros de ²⁷Al MAS NMR del soporte Al-SBA-15 (30) impregnado únicamente con Mo y con Ni y Mo en su forma hidratada se presentan en la figura 5.33.

Podemos observar que la incorporación de Mo tiene un efecto en la coordinación del Al, ya que ahora se presentan una señal muy intensa de Al en coordinación octaédrica y otra casi imperceptible de Al en coordinación pentaédrica alrededor de los 0 y 15 ppm, respectivamente. Estas señales corresponden a las especies de Al que se encuentran en interacción con las especies de Mo depositadas en el soporte, tales como el anión molibdato o heptamolibdato [63]. Es importante señalar que en el espectro del catalizador Mo/Al-SBA-15 (30) ya no se observa la señal alrededor de los 53 ppm, misma que

corresponde a las especies de Al en coordinación tetraédrica y cuya presencia fue predominante en el soporte Al-SBA-15 (30). Esto significa que dichas especies de Al cambiaron su coordinación a penta- y octaédricas como resultado de la interacción con las especies de Mo^{6+} depositadas en el soporte.

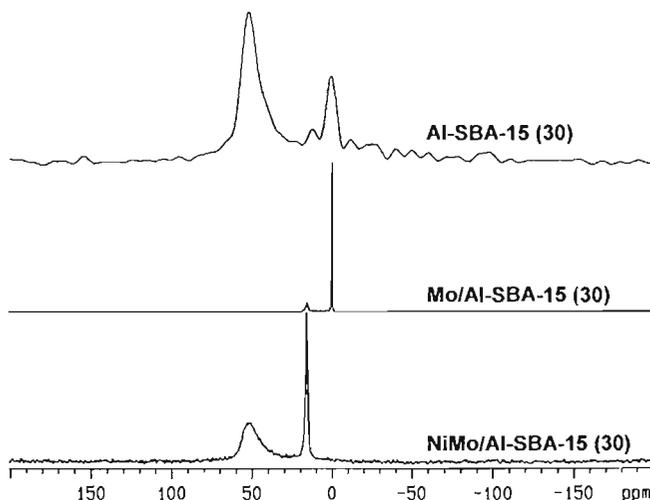


Figura 5.33. Espectros de ^{27}Al MAS NMR del soporte Al-SBA-15 (30) y de los catalizadores de Mo y NiMo respectivos

La incorporación de Ni resulta en cambios opuestos en la coordinación de los átomos de Al. En el espectro del catalizador NiMo/Al-SBA-15 (30) aparecen átomos de Al en coordinación pentaédrica (una señal muy intensa alrededor de los 15 ppm) y en coordinación tetraédrica (alrededor de los 53 ppm). La aparición de estas señales podrían ser el resultado de un efecto competitivo del Ni y del Mo por coordinarse con el Al del soporte, ya que cuando el Al interactúa con el Ni se coordina de manera tetraédrica y al incorporar el Mo, dichos átomos de Al en coordinación tetraédrica se distorsionan originando el Al en coordinación pentaédrica [63].

Cabe mencionar que las señales correspondientes al $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y al NiAl_2O_4 cristalinos, que comúnmente aparecen alrededor de los -14 ppm y de los 0 ppm respectivamente, no se observaron en ninguno de los catalizadores.

Los espectros de ^{27}Al MAS NMR del soporte Al-SBA-15 (10) impregnado con Mo y Ni y Mo en su forma hidratada se presentan en la figura 5.34.

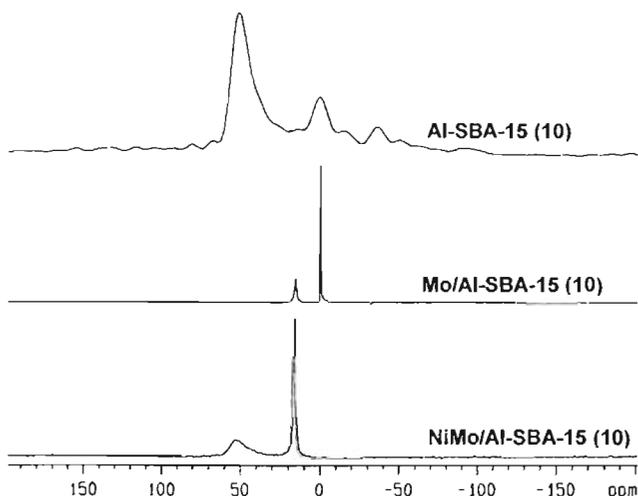


Figura 5.34. Espectros de ^{27}Al MAS NMR del soporte Al-SBA-15 (10) y de los catalizadores Mo y NiMo respectivos

Los mismos efectos de la incorporación de Mo y Ni y Mo en el soporte Al-SBA-15 (30) se observan en el soporte Al-SBA-15 (10), así como la ausencia de las señales correspondientes al $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y al NiAl_2O_4 cristalinos.

5.2.11. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) en los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

Los catalizadores de Mo y NiMo soportados sobre SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) se caracterizaron mediante la técnica de DRS para determinar la coordinación y la dispersión de las especies oxidadas de Ni y Mo.

Los espectros de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) impregnados con Mo y con Ni y Mo se muestran en la figura 5.35 (b). La presencia de las especies de Mo en coordinación octaédrica se hace presente con la banda de absorción alrededor de los 320 nm. Por otro lado, el efecto de la incorporación de Al en los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (Y) se hace patente con una banda de absorción alrededor de los 220 nm, misma que corresponde a las especies de Mo en coordinación tetraédrica que interaccionan más fuertemente con la superficie del soporte. Las intensidades sugieren que la proporción de las especies de Mo en coordinación octaédrica es más alta en el catalizador Mo/SBA-15 y Mo/Al-SBA-15 (50) y que esta disminuye a medida que aumenta el contenido de Al en el catalizador.

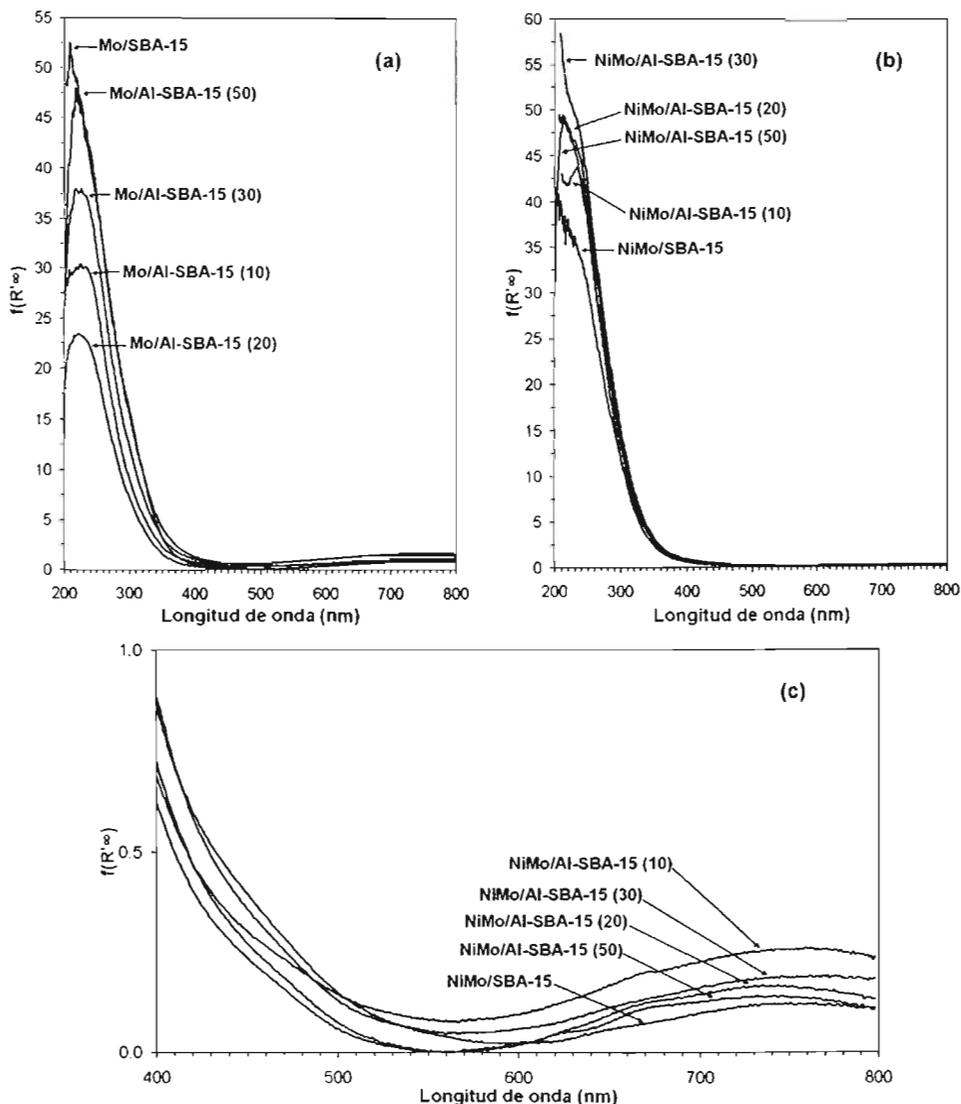


Figura 5.35. Espectros de DRS de los catalizadores de Mo (a) y NiMo de 200 a 800 nm (b) y NiMo de 400 a 800 nm (c) soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

Los espectros de DRS de los soportes impregnados con Mo y Ni se muestran en la figura 5.35 (b), en donde se puede apreciar que el efecto de la incorporación de NiO trae como consecuencia un aumento en la proporción de las especies de Mo en coordinación octaédrica (banda alrededor de los 320 nm), mientras que la presencia de las especies en coordinación tetraédrica se vuelve prácticamente imperceptible. Adicionalmente, se

presenta una banda de absorción de muy baja intensidad alrededor de los 750 nm (figura 5.35 (c)) que puede ser atribuida a los iones Ni^{2+} en coordinación octaédrica que se encuentran interaccionando con el Al de los soportes [26].

Las energías de borde de los catalizadores Mo/SBA-15, Mo/Al-SBA-15 (Y), NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (Y) que se muestran en la tabla 5.22 fueron calculadas de acuerdo al método propuesto por Weber [64]. Estos valores sugieren que en los catalizadores antes mencionados, parte del Mo incorporado se encuentra en coordinación octaédrica, en forma de cristales de MoO_3 . La adición de Ni mejora la dispersión de las especies de Mo octaédricas, lo que se evidencia por el aumento de los valores de la energía de borde.

Catalizador	Energía de Borde (eV)
Mo/SBA-15	3.3
Mo/Al-SBA-15 (50)	3.3
Mo/Al-SBA-15 (30)	3.4
Mo/Al-SBA-15 (20)	3.4
Mo/Al-SBA-15 (10)	3.4
NiMo/SBA-15	3.65
NiMo/Al-SBA-15 (50)	3.7
NiMo/Al-SBA-15 (30)	3.7
NiMo/Al-SBA-15 (20)	3.7
NiMo/Al-SBA-15 (10)	3.7

Tabla 5.22. Energías de borde de los catalizadores Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

5.2.12. Reducción a temperatura programada (TPR) en los catalizadores Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

La técnica de TPR se utilizó para caracterizar la reductibilidad de las especies oxidadas de Mo y Ni depositadas en los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y). Los termogramas obtenidos se presentan en las figuras 5.36 (a) y (b).

El termograma del catalizador Mo/SBA-15 presenta tres picos de reducción, uno muy intenso con un máximo alrededor de los 558 °C y otros dos menos intensos alrededor de los 674 °C y 713 °C. De acuerdo a la literatura [26, 77-78], el pico más intenso corresponde a la primera etapa de reducción de las especies de Mo en coordinación octaédrica (de Mo^{6+} a Mo^{4+}), que se encuentran en la superficie del soporte en forma de cristales tridimensionales de MoO_3 . La segunda etapa de reducción del Mo octaédrico (de Mo^{4+} a Mo^0) [26, 77-78] se puede atribuir al pico que se encuentra alrededor de los 674 °C, mientras que el pico de reducción que se encuentra alrededor de los 713 °C se puede asignar a la reducción de las especies de Mo en una interacción más fuerte con el soporte, las cuales corresponden a algunas especies de Mo en coordinación tetraédrica.

En los soportes Al-SBA-15 (Y) impregnados con Mo se observa que a medida que aumenta el contenido de Al en el soporte, el pico correspondiente a la primera etapa de reducción de las especies de Mo octaédricas disminuye su intensidad y se desplaza a temperaturas de reducción menores (de 558 °C para el catalizador Mo/SBA-15 a 524 °C para el catalizador Mo/Al-SBA-15 (10)) lo que indica que la adición de Al en el soporte

promueve la dispersión de las especies octaédricas de Mo^{6+} . Además se observa que una señal nueva aparece como un hombro alrededor de los 597 °C en el catalizador Mo/Al-SBA-15 (50) y como un pico de reducción alrededor de los 584 °C en el catalizador Mo/Al-SBA-15 (10). Dicha señal se puede atribuir también a la primera etapa de reducción de las especies de Mo en coordinación octaédrica que se encuentran en una interacción mayor con el Al de la superficie del soporte [26, 79-81]. La segunda etapa de reducción del molibdeno octaédrico se observa también alrededor de los 663 y los 674 °C y la del molibdeno en coordinación tetraédrica alrededor de los 734 y los 739 °C en los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (Y). Cabe señalar que la temperatura de reducción del Mo en coordinación tetraédrica crece de 713 a 739 °C con el aumento en el contenido de Al en el soporte.

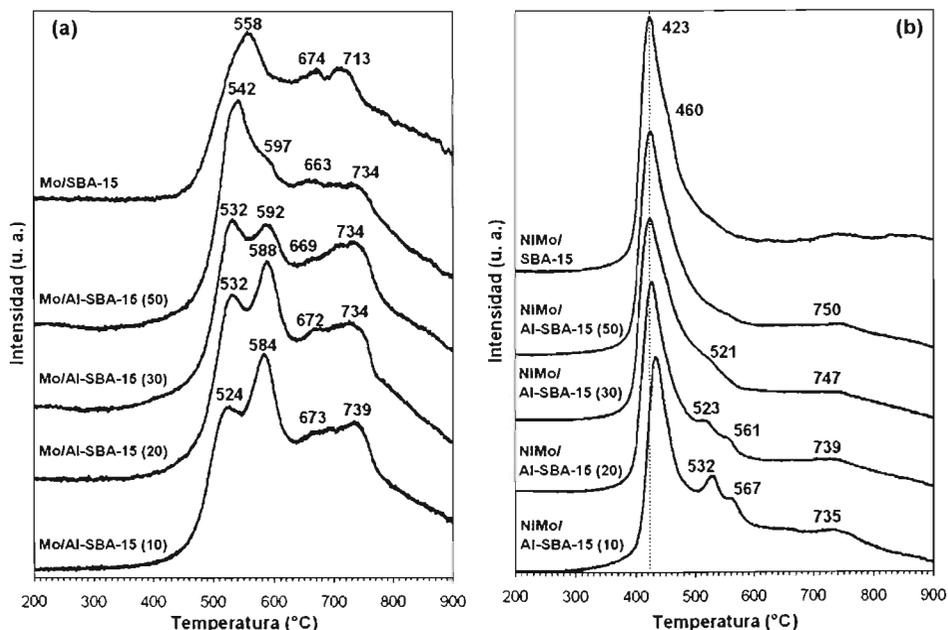


Figura 5.36. Termogramas de reducción de los catalizadores de Mo (a) y NiMo (b) soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y)

El grado de reducción (α) en el intervalo de 200 a 900 °C de los catalizadores Mo/SBA-15 y Mo/Al-SBA-15 (Y), con respecto al consumo teórico de H_2 (62.7 μmoles) se muestran en la tabla 5.23.

Se puede observar claramente que el valor máximo en el consumo de H_2 se obtiene con el catalizador Mo/Al-SBA-15 (30), lo que nos dice que en este catalizador se obtiene la cantidad más alta de las especies de Mo reducidas.

Catalizador	Área (u. a.)	Consumo de H ₂ (μmoles)	α (Grado de reducción)
Mo/SBA-15	69205.5	35.2	0.561
Mo/Al-SBA-15 (50)	88020.2	44.7	0.714
Mo/Al-SBA-15 (30)	92384.4	47.0	0.749
Mo/Al-SBA-15 (20)	86699.6	44.1	0.703
Mo/Al-SBA-15 (10)	83450.3	42.4	0.677

Tabla 5.23. Grado de reducción de los catalizadores Mo/SBA-15 y Mo/Al-SBA-15 (Y), Consumo de H₂ (μmoles) = Área x 5.082 x 10⁻⁴

En cuanto a los soportes impregnados con Mo y Ni que se presentan en la figura 5.36 (b), se observa que el efecto de la incorporación de NiO tiene como consecuencia una disminución de la temperatura de reducción en aproximadamente 100 °C. En el caso del soporte SBA-15 impregnado con Mo y Ni, el pico correspondiente a la primera etapa de reducción de las especies de Mo octaédricas (de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺), que se encuentran en la superficie del soporte en forma de cristales tridimensionales de MoO₃, se localiza ahora alrededor de los 423 °C. La primera etapa de reducción de las especies de Mo octaédricas más aglomeradas y la reducción de las especies mixtas de Mo y Ni, tales como el NiMoO₄, pueden ser asignadas al hombro que aparece alrededor de los 460 °C en el termograma de reducción del catalizador NiMo/SBA-15 [26, 77-78].

En los soportes Al-SBA-15 (Y) impregnados con Ni y Mo (figura 5.36 (b)) se puede apreciar como el pico de reducción que corresponde a la primera etapa de reducción de las especies de Mo octaédricas altamente dispersas en la superficie del soporte se localiza a temperaturas más altas a medida que aumenta el contenido de Al en el soporte. Así, el máximo de este pico se desplaza de 427 °C en el catalizador NiMo/Al-SBA-15 (50) a 437 °C en el catalizador NiMo/Al-SBA-15 (10). En los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (30), NiMo/Al-SBA-15 (20) y NiMo/Al-SBA-15 (10), observamos la aparición de una nueva señal entre 521 y 532 °C, la cual se puede asignar también a la primera etapa de reducción de las especies de Mo octaédricas más aglomeradas con una mayor interacción con la superficie del soporte [26, 79-81]. Debido a que la intensidad de la señal de reducción en 532 °C crece con el aumento del contenido de Al en los soportes, dicha señal debe ser atribuida a la reducción de las especies de Mo octaédricas en interacción con el Al del soporte. La señal débil que se encuentra alrededor de los 750 °C, se puede atribuir a la segunda etapa de reducción de las especies de Mo octaédricas o a la reducción de especies de Mo⁴⁺ en coordinación tetraédrica. Además en los termogramas de los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (20) y NiMo/Al-SBA-15 (10), las señales localizadas alrededor de los 561 y 567 °C pueden deberse a la reducción de las especies de Ni²⁺ octaédricas en interacción con el Al del soporte.

El grado de reducción (α) en el intervalo de 200 a 900 °C de los catalizadores NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (Y), con respecto al consumo teórico de H₂ (72.7 μmoles) se muestran en la tabla 5.24. El consumo de H₂ en los catalizadores NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (50) es relativamente alto, lo que muy posiblemente pueda deberse a que a la proporción alta de las especies de Mo octaédricas que interaccionan débilmente con el soporte y que se reducen a temperaturas bajas. En los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (20) y NiMo/Al-SBA-15 (10) se observa que el consumo de H₂ también es alto y también se puede atribuir a la reducción de especies octaédricas, sin embargo una proporción más alta de las especies que ahora se reducen a temperaturas más altas, resultado de su

interacción más fuerte con la superficie del soporte. Debido a lo anterior y al comportamiento que se observó con el catalizador NiMo/Al-SBA-15 (30), se podría decir que la interacción de las especies de Mo y Ni con el soporte Al-SBA-15 (30) es intermedia.

Catalizador	Área (u. a.)	Consumo de H ₂ (μmoles)	α (Grado de reducción)
NiMo/SBA-15	109142.9	55.5	0.763
NiMo/Al-SBA-15 (50)	95048.0	48.3	0.664
NiMo/Al-SBA-15 (30)	90508.1	46.0	0.633
NiMo/Al-SBA-15 (20)	91676.7	46.6	0.641
NiMo/Al-SBA-15 (10)	108169.8	55.0	0.756

Tabla 5.24. Grado de reducción de los catalizadores NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (Y)

Cabe mencionar que los resultados obtenidos con la técnica de TPR concuerdan con los obtenidos con la técnica de DRS.

5.2.13. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en los catalizadores sulfurados NiMo/SBA-15, NiMo/Al-SBA-15 (30) y NiMo/Al-SBA-15 (10)

En este caso, el objetivo de esta técnica es el de conocer la morfología y dispersión de los sulfuros metálicos presentes en los catalizadores sulfurados, así como el efecto del proceso de activación de los catalizadores en la estructura de los soportes. En las figuras 5.37, 5.38 y 5.39 se presentan las micrografías de los catalizadores activados NiMo/SBA-15, NiMo/Al-SBA-15 (30) y NiMo/Al-SBA-15 (10), con un aumento de 2.5×10^5 veces su tamaño normal.

En las micrografías, los cristales de MoS₂ aparecen como líneas oscuras irregulares de tamaños diversos y en diferente grado de apilamiento. Se puede observar también que muchos de estos sulfuros se encuentran aglomerados en las bocas de los poros, siendo el catalizador NiMo/SBA-15 en donde es más apreciable este efecto, lo que confirma las suposiciones hechas en cuanto a la disminución de las propiedades texturales por la incorporación de los óxidos de Mo y Ni. Por otra parte, en las micrografías de los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (30) y NiMo/Al-SBA-15 (10) se aprecian algunas partículas que muy probablemente se traten de Al₂O₃ amorfo que no se logró incorporar en las paredes de los soportes.

En las micrografías se aprecia que la mayor dispersión de los sulfuros de Mo se obtuvo con el catalizador NiMo/Al-SBA-15 (10), mientras que la más deficiente con el catalizador NiMo/SBA-15. Para comprobar lo anterior, se determinó la morfología y la dispersión de estos sulfuros de una forma menos subjetiva. De esta forma, se tomaron al azar de 150 a 200 partículas de los sulfuros de Mo que se podían apreciar en las micrografías y se determinó directamente el tamaño y el apilamiento de los mismos para después obtener un promedio estadístico. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5.40 (a) y (b).

En cuanto al tamaño de los sulfuros de Mo, se puede apreciar en la figura 5.40 (a) que la proporción más alta de los cristales con tamaños entre 61 y 80 Å se encuentra en el catalizador NiMo/SBA-15, mientras que en los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (10) y NiMo/Al-SBA-15 (30) la proporción más alta se encuentra con los cristales cuyos tamaños

son de entre 21 y 40 Å y 41 y 60 Å, respectivamente. En cuanto al apilamiento de los cristales de los sulfuros de Mo, se observa que en el catalizador NiMo/SBA-15 la mayor proporción de ellos se encuentra en estructuras de hasta 5 capas, mientras que en los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (30) y NiMo/Al-SBA-15 (10), los cristales de los sulfuros de Mo se encuentran de 3 y 2 capas.

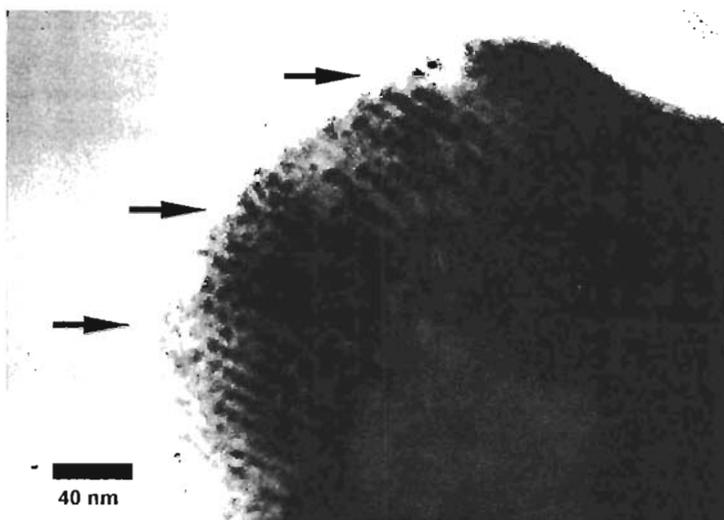


Figura 5.37. Micrografía del catalizador NiMo/SBA-15 sulfurado

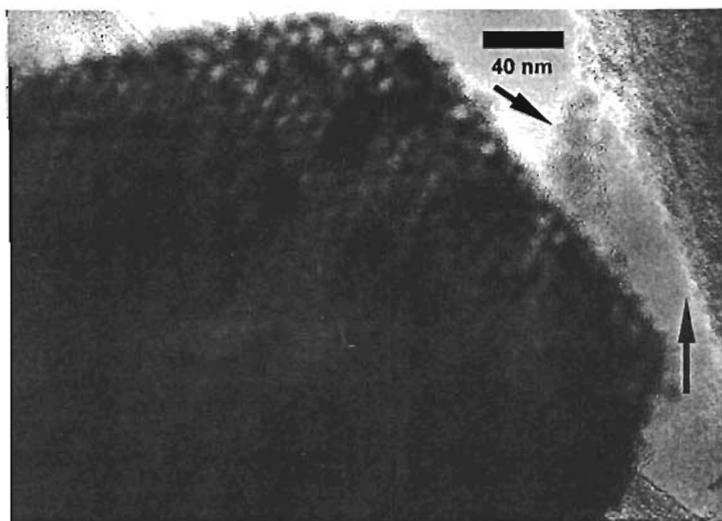


Figura 5.38. Micrografía del catalizador NiMo/Al-SBA-15 (30) sulfurado

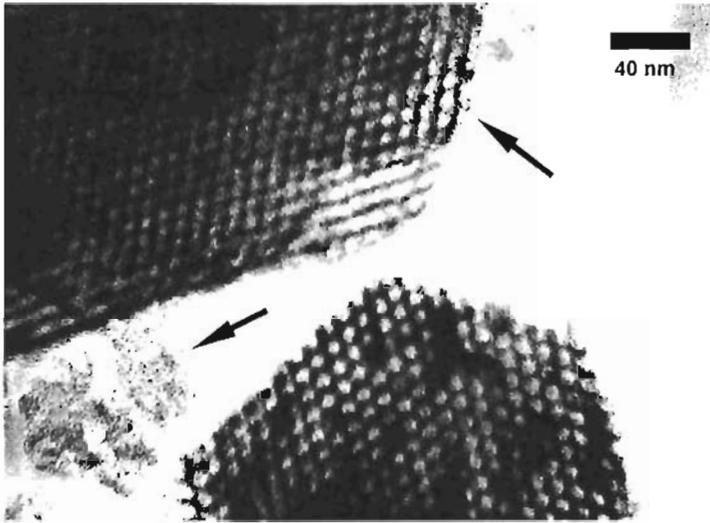


Figura 5.39. Micrografía del catalizador NiMo/Al-SBA-15 (10) sulfurado

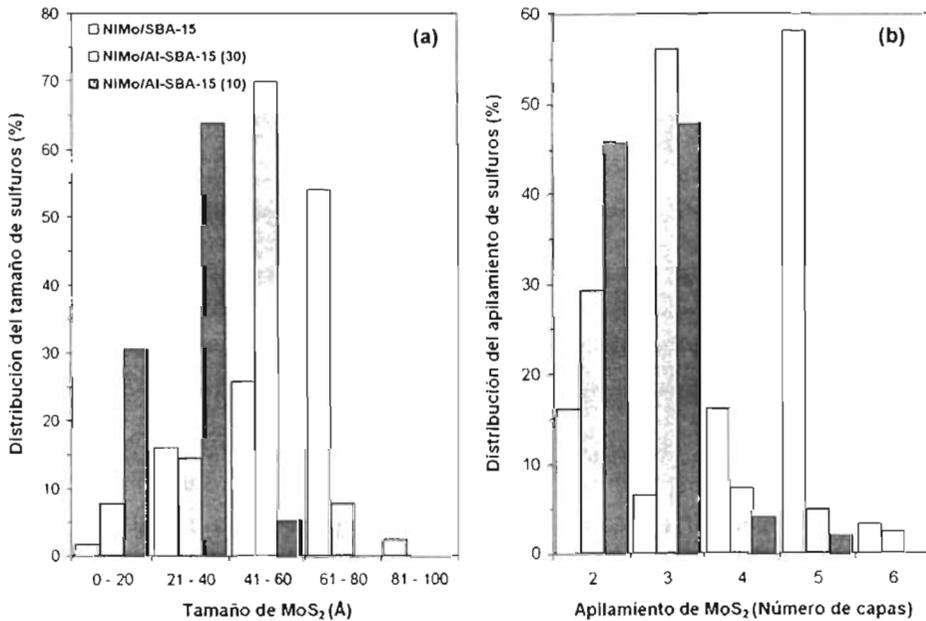


Figura 5.40. Distribución del tamaño (a) y apilamiento (b) de los sulfuros de Mo en los catalizadores NiMo/SBA-15, NiMo/Al-SBA-15 (30) y NiMo/Al-SBA-15 (10)

Los resultados anteriores observados en las micrografías, demuestran que la dispersión más deficiente se obtiene en el catalizador NiMo/SBA-15, aumentando significativamente en los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (30) y NiMo/Al-SBA-15 (10).

5.1.14. Actividad de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT

La reacción de HDS de 4,6-DMDBT se realizó con tres catalizadores Mo y con todos los catalizadores de NiMo soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) y de la misma forma que en la sección 5.1.8., los resultados obtenidos con estos catalizadores fueron contrastados con los resultados obtenidos con el catalizador convencional NiMo/ γ -Al₂O₃. En la tabla 5.25 y en la figura 5.41 se aprecia claramente como el desempeño del catalizador Mo/SBA-15 es el menor de todos los catalizadores, con apenas un 14 % de conversión después de 8 h de efectuada la reacción. El efecto de la incorporación de Al se hace presente en los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (30) y Mo/Al-SBA-15 (10), siendo la actividad catalítica obtenida 1.7 y 1.9 veces más alta que la obtenida con el catalizador Mo/SBA-15. Las conversiones obtenidas con los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (30) y Mo/Al-SBA-15 (10) durante toda la prueba fueron muy parecidas, por lo que en este caso el efecto del contenido de Al en los soportes aún no es del todo claro.

Las velocidades iniciales de reacción que se muestran en la tabla 5.25 nos indican que el efecto del Ni en el desempeño de los catalizadores NiMo es significativo, ya que con respecto al catalizador Mo/SBA-15, la actividad del catalizador NiMo/SBA-15 fue 3.8 veces más alta, mientras que con los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (30) y NiMo/Al-SBA-15 (10) se obtuvo una actividad catalítica 2.5 veces más alta que la obtenida con los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (30) y Mo/Al-SBA-15 (10).

Catalizador	Conversión (%) de 4,6-DMDBT al tiempo de reacción (h):				Velocidad inicial de reacción, r_0 (mol/L h g de catalizador)	Efecto del promotor de los catalizadores NiMo con respecto a los Mo
	2	4	6	8		
Mo/SBA-15	5	9	12	14	3.78×10^{-3}	--
Mo/Al-SBA-15 (30)	7	16	27	39	6.26×10^{-3}	--
Mo/Al-SBA-15 (10)	9	17	28	39	7.14×10^{-3}	--
NiMo/SBA-15	17	35	53	70	1.45×10^{-2}	3.8
NiMo/Al-SBA-15 (50)	17	38	57	74	1.55×10^{-2}	--
NiMo/Al-SBA-15 (30)	17	39	62	79	1.56×10^{-2}	2.5
NiMo/Al-SBA-15 (20)	19	43	64	80	1.74×10^{-2}	--
NiMo/Al-SBA-15 (10)	19	44	62	77	1.75×10^{-2}	2.5
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	13	35	54	69	9.89×10^{-3}	--

Tabla 5.25. Conversión de 4,6-DMDBT, velocidad de reacción inicial y efecto del promotor obtenidos con los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15, Al-SBA-15 (Y) y γ -Al₂O₃

En los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (Y) se puede observar un efecto más notorio del contenido de Al en la actividad catalítica, ya que dichos catalizadores presentaron un desempeño mejor que el presentado por el catalizador NiMo/SBA-15 y el catalizador

convencional NiMo/ γ -Al₂O₃. Si comparamos entre los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (30), NiMo/Al-SBA-15 (20) y NiMo/Al-SBA-15 (10) que presentaron las actividades catalíticas más altas, podemos observar que el desempeño del catalizador NiMo/Al-SBA-15 (20) es ligeramente mayor que el obtenido con los otros dos catalizadores.

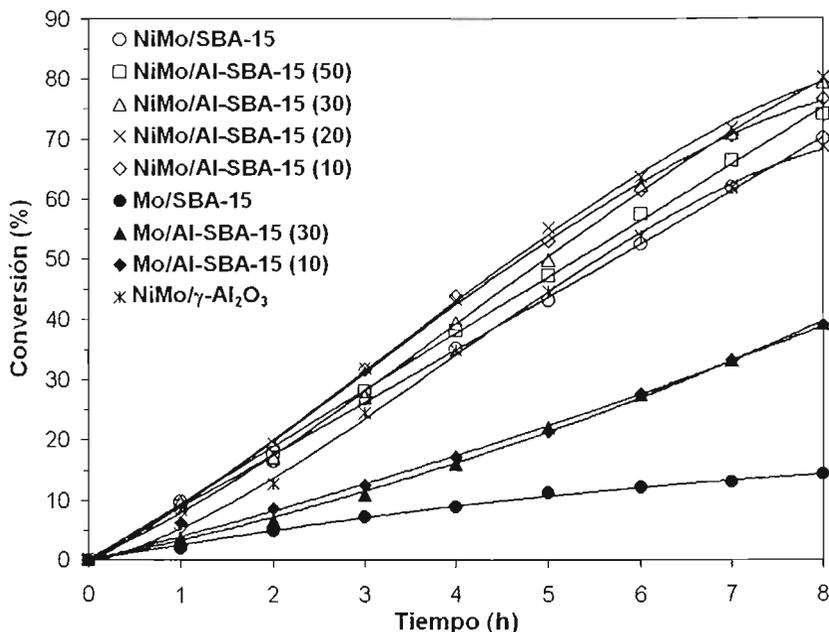


Figura 5.41. Conversión de 4,6-DMDBT obtenida con los catalizadores de Mo y NiMo soportados en SBA-15, Al-SBA-15 (Y) y γ -Al₂O₃

Al realizar el análisis de los productos obtenidos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, encontramos que con los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (Y) se favorece la formación de varios isómeros de las moléculas del metilciclohexiltolueno (MCHT) y del dimetilbenciclohexilo (DMBCH) y que el número de estos es mayor a medida que se aumenta el contenido de Al en los soportes. Lo anterior evidencia el carácter bifuncional de estos catalizadores, resultado de la sinergia entre la fase sulfurada del Mo promovida con Ni y los sitios ácidos de Brønsted de los soportes, ya que estos últimos participan en la transformación catalítica de 4,6-DMDBT al cambiar la posición de los grupos metilo de dicha molécula o de sus intermediarios. Esto reduce el impedimento estérico de los grupos metilo y hace la desulfuración más fácil [11-13].

La distribución de los productos obtenidos al 50 % de conversión de 4,6-DMDBT se presenta en la tabla 5.26. En general, podemos observar que los catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (Y) promueven la reacción de HDS del 4,6-DMDBT mediante la ruta de hidrogenación (HYD), ya que la relación HYD/DDS es muy alta. Sin embargo, a medida que se aumenta el contenido de Al en los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (Y), observamos que la relación HYD/DDS disminuye gradualmente. Lo anterior se

debe a un ligero aumento en la proporción del dimetilbifenilo (DMBF) en los productos de la reacción.

Catalizador	Distribución (% en peso) de los productos de reacción al 50% de conversión de 4,6-DMDBT					HYD/DDS
	THDMDBT y HHDMDBT	MCHT	DMDCH	TL y MCH	DMBF	
NiMo/SBA-15	13.4	59.7	15.5	3.5	7.9	11.2
NiMo/Al-SBA-15 (50)	14.2	53.8	12.9	8.3	10.8	7.5
NiMo/Al-SBA-15 (30)	13.4	50.1	12.9	12.4	11.2	6.8
NiMo/Al-SBA-15 (20)	14.5	41.1	13.4	17.5	13.5	5.1
NiMo/Al-SBA-15 (10)	14.3	46.7	12.4	13.3	13.3	5.5
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	8.8	66.4	18.8	0.0	6.0	15.7

Tabla 5.26. Distribución de los productos y relación de rutas de reacción de HDS de 4,6-DMDBT para los catalizadores NiMo/SBA-15, NiMo/Al-SBA-15 (Y) y NiMo/ γ -Al₂O₃

En figuras 5.42 (a) y (b) se compara la distribución de los productos obtenidos durante la reacción de 4,6-DMDBT con los catalizadores NiMo/SBA-15 y NiMo/Al-SBA-15 (20).

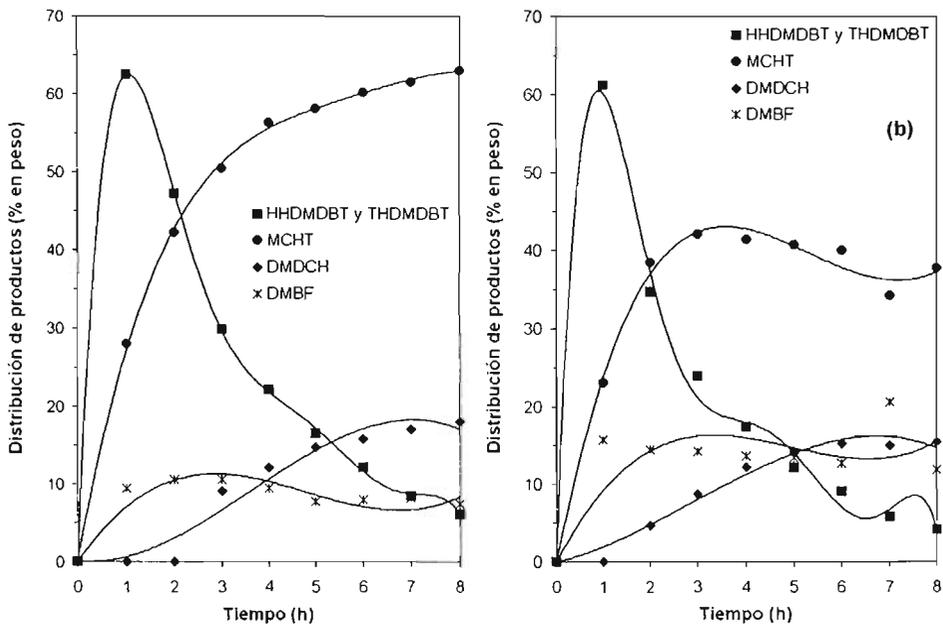


Figura 5.42. Distribución de los productos de reacción obtenidos con los catalizadores NiMo/SBA-15 (a) y NiMo/Al-SBA-15 (20) (b) en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT

Se observa que la proporción de los isómeros del MCHT y DMDCH es más alta en el catalizador NiMo/SBA-15 que en el catalizador NiMo/Al-SBA-15 (20), mientras que lo contrario ocurre con la proporción de DMBF. Lo anterior obedece a la alta dispersión de los sulfuros de Mo que se obtiene al aumentar la proporción de Al en los catalizadores, ya que de acuerdo con la literatura, una alta dispersión de la fase activa produce una proporción más alta de los sitios "esquina" que favorecen la hidrogenólisis de la molécula de 4,6-DMDBT [14, 22], es decir la ruta de DDS.

6. Discusión de resultados

6. Discusión de resultados

6.1. Efecto de las propiedades texturales de los soportes SBA-15 (X) en las características de los catalizadores de Mo y NiMo y su desempeño catalítico

Se sintetizaron tres sólidos mesoporos del tipo SBA-15 (SBA-15 (X)) utilizando tres temperaturas de envejecimiento ($T_e = 60, 80$ y 100 °C) diferentes. Los resultados de fisisorción de N_2 y de DRX de ángulos bajos demuestran que las propiedades texturales y estructurales resultan ser sumamente atractivas para utilizar estos sólidos como soportes para catalizadores de HDS.

Los resultados de DRX de ángulos bajos, de fisisorción de N_2 y de HRTEM confirman que los soportes SBA-15 (X) poseen una simetría $p6mm$ hexagonal, una periodicidad alta en el arreglo de los poros y un espesor de pared considerablemente más grueso que el comúnmente obtenido con sólidos del tipo MCM-41 [34, 35]. Asimismo, se confirma la presencia de microporos en las paredes que forman los mesoporos de estos soportes, los cuales son ocasionados por la interacción de la parte hidrofílica del surfactante (cadenas de óxido de polietileno del Pluronic P123) con el TEOS durante la síntesis [34, 37].

Se corroboró que la temperatura de envejecimiento tiene un efecto importante en las propiedades texturales y estructurales de los soportes SBA-15 (X). Lo anterior se debe a que al aumentar la temperatura de envejecimiento se aumenta el carácter hidrófobo de los bloques de EO, lo que a su vez aumenta el tamaño del núcleo hidrófobo de las micelas del copolímero Pluronic P123 durante la síntesis [34-36]. De esta forma, al aumentar la temperatura de envejecimiento durante la síntesis, se aumenta el diámetro y el volumen total de poros, mientras que el área y volumen de microporos disminuyen. Los valores del área BET y del área de mesoporos no siguieron esta tendencia, ya que los valores máximos se obtuvieron cuando la temperatura de envejecimiento fue de 80 °C.

Los valores de los parámetros estructurales de los soportes SBA-15 (X) obtenidos con la técnica de HRTEM, concuerdan con el diámetro de poro obtenido con los valores de la isoterma de desorción de N_2 y con el parámetro de celda obtenido por DRX de ángulos bajos. Lo anterior demuestra que una buena aproximación al cálculo del diámetro de poro de los soportes SBA-15 se obtiene al utilizar el método BJH y los valores de la isoterma de desorción obtenida por fisisorción de N_2 .

La incorporación de los óxidos de Mo y Ni en proporciones nominales (12 y 3 % en peso, respectivamente) en los soportes SBA-15 (X) de propiedades texturales diferentes nos permitió obtener los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X). El efecto que lo anterior tuvo fue la obstrucción de algunos de los mesoporos de los soportes SBA-15 (X), y con ello la disminución de los valores de las propiedades texturales en proporciones mucho mayores que las esperadas únicamente por el efecto del aumento en la densidad del catalizador (una disminución de alrededor del 12 % para catalizadores de Mo y del 15 % para catalizadores de NiMo).

Las señales que confirman la presencia de cristales de MoO_3 ortorrómbico con tamaños superiores a los 50 Å se encontraron en los catalizadores Mo/SBA-15 (X), NiMo/SBA-15 (A) y NiMo/SBA-15 (C). Por otra parte, se puede advertir el efecto del NiO en la dispersión del MoO_3 , ya que en los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) las intensidades de las señales correspondientes al MoO_3 disminuyeron significativamente hasta ser prácticamente imperceptibles en el catalizador NiMo/SBA-15 (B).

La disminución máxima del área BET y área de mesoporos se obtuvo con el catalizador NiMo/SBA-15 (B) y la mínima con el catalizador NiMo/SBA-15 (C), mientras que la disminución máxima del volumen total de poros se obtuvo con el catalizador NiMo/SBA-15 (C) y la mínima con el catalizador NiMo/SBA-15 (A). De acuerdo con los patrones de difracción de DRX de polvos, las proporciones de MoO₃ cristalino fuera de los poros de los soportes en los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) y el tamaño promedio de dichos cristales, podemos afirmar que únicamente en el catalizador NiMo/SBA-15 (B) una parte del MoO₃ incorporado se encuentra tapando algunos de los poros del soporte y que otra parte se dispersó bien dentro de ellos. En los catalizadores NiMo/SBA-15 (C) y NiMo/SBA-15 (A), el MoO₃ incorporado prácticamente no se dispersó dentro de los poros, lo que ocasionó el taponamiento completo de algunos de ellos y la disminución más drástica del volumen total de poros.

De acuerdo con todo lo anterior, el catalizador que dispersa mejor a los átomos de Mo es el catalizador NiMo/SBA-15 (B), ya que este catalizador fue sintetizado con el soporte SBA-15 (B) que tiene el valor de área BET y área de mesoporos más grande (866 y 755 m²/g, respectivamente), lo que lleva a obtener una densidad de átomos de Mo más baja en la superficie del soporte (0.66 átomos de Mo/nm²).

La destrucción de la estructura mesoporosa de los soportes SBA-15 (X) después de la incorporación de los óxidos de Mo y Ni queda totalmente descartada. Lo anterior se sustenta en que la forma de las isotermas de adsorción de desorción es prácticamente la misma en los soportes SBA-15 (X) y en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X), lo que implica que la periodicidad del arreglo hexagonal de la estructura mesoporosa se conserva prácticamente intacta.

Los resultados obtenidos por DRS y TPR indican que en los catalizadores Mo/SBA-15 (X) se tiene la presencia de especies de Mo tanto octaédricas como tetraédricas, mientras que en los catalizadores NiMo/SBA-15 (X), las especies de Mo se encuentran en una mayor proporción en coordinación octaédrica. Lo anterior corrobora el efecto del NiO en la coordinación y en la dispersión de las especies de Mo en la superficie del soporte, al favorecer la formación de más especies de Mo octaédricas en los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) que se sulfuran a temperaturas más bajas (≈ 400 °C) que las especies en coordinación tetraédrica que generalmente se sulfuran a temperaturas más altas (≈ 700 °C). Por otro lado, en los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) también se encontraron las señales correspondientes a las especies de Ni²⁺ en coordinación octaédrica, que se podrían encontrar interactuando con especies de Mo en coordinación tetraédrica formando NiMoO₄.

La conversión del 4,6-DMDBT obtenida con el catalizador NiMo/SBA-15 (B) resultó ser más alta que la obtenida con los catalizadores NiMo/SBA-15 (A) y NiMo/SBA-15 (C). Lo anterior se puede atribuir a que en el catalizador NiMo/SBA-15 (B), se obtiene una proporción más alta de especies de Mo octaédricas más dispersas y más fáciles de reducir ($\alpha = 0.627$) que en los otros dos catalizadores. Esto llevó a que la sulfuración a 400 °C de dichos óxidos fuera más eficiente y con ello se obtuvieran más sitios activos disponibles en la superficie del catalizador NiMo/SBA-15 (B) para realizar la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. El catalizador NiMo/SBA-15 (B) presentó un mejor desempeño que el catalizador convencional NiMo/ γ -Al₂O₃, lo que se puede atribuir principalmente a sus propiedades texturales.

Como era de esperarse, la distribución de los productos de la reacción del 4,6-DMDBT indica que la ruta de reacción preferida por los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) fue la de HYD, ya que el valor de la relación HYD/DDS confirma la presencia de una proporción mayor de productos hidrogenados obtenidos por esta ruta, principalmente del MCHT. El catalizador NiMo/SBA-15 (B) presentó una tendencia ligeramente más alta hacia la ruta de HYD que los otros dos catalizadores.

Finalmente, se puede recalcar el hecho que las propiedades texturales de los soportes SBA-15 (X) son las directamente responsables del desempeño de los catalizadores NiMo/SBA-15 (X). Entre estas propiedades, las más importantes son el área BET, el área de mesoporos y en un menor grado el diámetro de los poros. De esta forma, al analizar al soporte SBA-15 (B) que presenta los valores de área BET y área de mesoporos más alto y un diámetro de poro intermedio encontramos que el catalizador NiMo/SBA-15 (B) presenta la relación HYD/DDS y la conversión de 4,6-DMDBT más alta. Como ya se mencionó antes, la dispersión más eficiente de las fases oxidadas de Mo y Ni en el soporte y la mayor proporción de especies de Mo sulfuradas fue la causa de dicho comportamiento catalítico.

6.2. Efecto de la relación molar Si/Al en las características de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en Al-SBA-15 (Y) y en su comportamiento catalítico

De acuerdo con lo expuesto en la sección 5.1., se encontró que el catalizador NiMo/SBA-15 (B) presentó una dispersión buena de las fases oxidadas de Mo y Ni debido principalmente a las propiedades texturales del soporte SBA-15 (B). De esta forma, en la sección 5.2. se incorporó Al en diferentes proporciones (relaciones molares Si/Al = 50, 30, 20 y 10) en una mezcla de varios lotes (denominada SBA-15 y donde todos los lotes fueron sintetizados a las mismas condiciones que el soporte SBA-15 (B)) para obtener los soportes Al-SBA-15 (Y). Lo anterior es con el fin de aumentar la interacción y mejorar aun más la dispersión de las fases oxidadas y sulfuradas de Mo y Ni en la superficie de los soportes SBA-15 modificados con Al y encontrar un contenido de Al que proporcione la actividad catalítica más alta en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. La adición de Al en el soporte de sílice (SBA-15) también se realizó para proporcionar al catalizador el carácter bifuncional (acidez de Brønsted) requerido para favorecer las reacciones de isomerización que faciliten la reacción de HDS del 4,6-DMDBT [11-13].

El método de injertado químico utilizado para incorporar Al en el soporte SBA-15 presentó una eficiencia del 99.5 % en el soporte Al-SBA-15 (50) y del 95.4 % en el soporte Al-SBA-15 (10). Lo anterior demuestra que al aumentar el contenido de Al en el soporte (lo que implica soluciones más concentradas de $AlCl_3$), la superficie del mismo se satura rápidamente de los iones Al^{3+} , ocasionado que una parte se quede en la solución y que no todos los iones Al^{3+} se injerten en la superficie del soporte SBA-15.

Al incorporar las diversas proporciones de Al en el soporte SBA-15, se observa que la forma de las isotermas de adsorción y desorción obtenidas por fisiorción de N_2 , el diámetro de los poros y el parámetro de celda de los soportes Al-SBA-15 (Y) son prácticamente los mismos que los obtenidos con el soporte SBA-15. Por esto, podemos afirmar que el método de injertado químico utilizado para la preparación de los soportes Al-SBA-15 (Y) no destruye el arreglo hexagonal de la estructura mesoporosa del soporte SBA-15.

El efecto de la incorporación de Al en el soporte SBA-15 tiene como consecuencia una ligera disminución de las propiedades texturales cuando la relación Si/Al en el soporte es de 50 y 30, la cual es ocasionada por el aumento en la densidad del soporte después de la incorporación de Al en la superficie del soporte SBA-15. En el caso de los soportes donde la relación molar Si/Al es de 20 y 10 se observa que la disminución de las propiedades texturales es más alta que la observada por el aumento en la densidad del soporte. A estas relaciones molares Si/Al en el soporte, se favorece la formación de partículas de Al_2O_3 que no lograron incorporarse en las paredes del soporte SBA-15, formando lo que se conoce como especies de Al "extra red" que ocasionan el taponamiento de algunos de los microporos del soporte SBA-15.

Los resultados de Py FT-IR confirman la existencia de los sitios ácidos de Lewis en el soporte SBA-15 y de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en los soportes Al-SBA-15 (Y). Lo anterior demuestra que la existencia de los sitios ácidos de Brønsted es originada por la incorporación de Al en coordinación tetraédrica en el soporte SBA-15. La fuerza relativa de estos sitios ácidos resulta ser de carácter débil-media, siendo en los soportes Al-SBA-15 (20) y Al-SBA-15 (30) más alta que en los soportes Al-SBA-15 (50) y Al-SBA-15 (10). La cantidad de piridina adsorbida en los sitios ácidos de Brønsted crece con el incremento de la cantidad de Al en los soportes Al-SBA-15 (Y), sin embargo esta tendencia no es lineal. Por esto se puede asumir que esta tendencia es ocasionada por la presencia de Al_2O_3 amorfo que no proporciona acidez de Brønsted.

En los espectros de ^{27}Al MAS NMR de los soportes Al-SBA-15 (Y) encontramos las señales correspondientes a los átomos de Al en coordinación tetraédrica (≈ 53 ppm) y octaédrica (≈ 0 ppm), siendo esta última la que aumenta su intensidad a medida que se aumenta el contenido de Al en el soporte (Al-SBA-15 (20) y Al-SBA-15 (10)), lo que de acuerdo con la literatura es una señal inequívoca de la formación de especies de Al "extra red".

El tratamiento hidrotérmico al que fue sometido el soporte SBA-15 de sílice pura demostró que este sólido no presenta una estabilidad hidrotérmica buena. Sin embargo, dicho parámetro se puede mejorar al injertar Al en la superficie del soporte SBA-15 para proteger a la estructura de sílice del ataque químico del agua. De esta forma encontramos, que en los soportes Al-SBA-15 (Y) el área BET y área de mesoporos prácticamente no cambiaron, mientras que el diámetro de poros aumentó su tamaño entre un 12 y un 14 % después de someterlos a la prueba de estabilidad hidrotérmica. La microporosidad de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) también se redujo drásticamente debido a que algunos de estos microporos aumentaron de tamaño y pasaron a ser parte de los mesoporos del soporte, mientras que otros se perdieron al aumentar del diámetro de los mesoporos como un resultado del ataque químico del agua. Los resultados obtenidos con la técnica de DRX de ángulos bajos nos indican que la estabilidad hidrotérmica más alta se obtiene cuando la relación molar Si/Al en el soporte es de 10, ya que este soporte no presentó la disminución del parámetro de celda como resultado de la contracción de la estructura del soporte SBA-15, debida al ataque químico del agua sobre los grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$) de la superficie del soporte y la formación de enlaces $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ [46].

La incorporación de las proporciones nominales de los óxidos de Mo y Ni (12 y 3 % en peso, respectivamente) en los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y), tiene como consecuencia la obstrucción de algunos de los mesoporos de los mismos, ocasionando que los valores de las propiedades texturales disminuyan en proporciones mucho mayores

que las esperadas únicamente por el efecto del aumento en la densidad del catalizador (una disminución de alrededor del 12 % para catalizadores de Mo y del 15 % para catalizadores de NiMo). El efecto de la obstrucción de los poros de los soportes también se corroboró al observar las micrografías de los catalizadores NiMo/SBA-15, NiMo/Al-SBA-15 (30) y NiMo/Al-SBA-15 (10) obtenidas con la técnica de HRTEM, debido a la presencia de cristales de sulfuros de Mo en las bocas de los poros de los soportes. Cabe mencionar también que en los soportes con un mayor contenido de Al, el taponamiento de los poros es menos frecuente.

Los resultados de fisiorción de N_2 y de DRX de ángulos bajos demuestran que la incorporación de Mo y Ni en los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Y) no destruye el arreglo hexagonal de la estructura mesoporosa de los soportes.

En el caso de los resultados de DRX de polvos de los soportes Mo/SBA-15 y Mo/Al-SBA-15 (Y) resulta interesante observar que el efecto del contenido de Al se manifiesta en la dispersión de los cristales de MoO_3 ortorrómbico, ya que la intensidad de las señales correspondientes a esta fase cristalográfica, la proporción de los cristales de MoO_3 fuera de los poros de los soportes y el tamaño de los cristales disminuyen a medida que aumenta el contenido de Al en el soporte. En el caso de los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (Y) y NiMo/SBA-15, se observó un efecto del NiO aún más significativo en la dispersión de los cristales de MoO_3 , debido a la ausencia de las señales correspondientes en los patrones de DRX correspondientes.

Los espectros de ^{27}Al MAS NMR de los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (30), Mo/Al-SBA-15 (10), NiMo/Al-SBA-15 (30) y NiMo/Al-SBA-15 (10) muestran el efecto en la coordinación de los átomos de Al después de la incorporación de Mo y Ni. Se puede apreciar que la incorporación de Mo produce un cambio en la coordinación del Al de coordinación predominantemente tetraédrica (≈ 53 ppm) a Al en coordinación octaédrica (≈ 0 ppm) y pentaédrica (≈ 15 ppm). Este cambio en la coordinación de los átomos de Al demuestra que existe una interacción del Al del soporte con las especies de Mo depositadas, tales como el anión molibdato o heptamolibdato. La adición de NiO ocasiona que ahora la coordinación del Al sea pentaédrica y tetraédrica, lo que es resultado del efecto competitivo de los átomos de Mo y Ni por coordinarse con los átomos de Al del soporte.

Los resultados obtenidos por DRS y TPR indican que en los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (Y) y Mo/SBA-15 se tiene la presencia de especies de Mo tanto octaédricas como tetraédricas, mientras que en los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (Y) y NiMo/SBA-15, solo se encontraron especies de Mo en coordinación octaédrica. Lo anterior corrobora el efecto del NiO en la coordinación y en la dispersión de las especies de Mo en la superficie del soporte, al favorecer la formación de más especies de Mo octaédricas en los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) que se sulfuran a temperaturas más bajas (≈ 400 °C) que las especies en coordinación tetraédrica que generalmente se sulfuran a temperaturas más altas (≈ 700 °C). De esta forma, podemos ver el efecto del contenido de Al en la dispersión e interacción de las especies de Mo y Ni en los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (Y) y NiMo/Al-SBA-15 (Y). Por otro lado, es notorio que al aumentar el contenido de Al en los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (Y) se aumenta también la proporción de especies de Mo octaédricas que se encuentran en una interacción más fuerte con el Al del soporte y que por ello se reducen a temperaturas más altas (entre 521 y 567 °C) que las especies de Mo octaédricas con una menor interacción con la superficie del soporte (que se reducen entre 423 y 437 °C). Por otro lado, en los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (Y) también se

encontró la señal correspondiente a las especies de Ni^{2+} en coordinación octaédrica, en una interacción fuerte con el Al del soporte. Esto implica que no todo el NiO depositado se encuentra interactuando con las especies de Mo en la superficie del soporte, lo que disminuye la función del Ni como promotor.

El efecto del contenido de Al en la dispersión y en la morfología del MoS_2 fue estudiado mediante la técnica de HRTEM. Los resultados obtenidos demuestran que a medida que se aumenta el contenido de Al en el soporte, se aumenta la dispersión de la fase activa y disminuye el apilamiento de los sulfuros de Mo. De esta manera, en el catalizador NiMo/SBA-15 se observó una proporción mayor de sulfuros de Mo con tamaños entre 61 y 80 Å y apilados hasta en 5 capas, mientras que el catalizador NiMo/Al-SBA-15 (10) la proporción más alta de los sulfuros observados fue de tamaños entre 21 y 40 Å, apilados hasta en 2 capas. Por otra parte, las micrografías de los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (30) y NiMo/Al-SBA-15 (10) muestran algunas partículas que seguramente se tratan del Al_2O_3 amorfo que no se logro incorporar en las paredes del soporte SBA-15.

Es claro que las características descritas de los soportes y catalizadores tienen una influencia directa en el desempeño de los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (Y) en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Los resultados de la prueba de actividad catalítica demuestran que la conversión del 4,6-DMDBT obtenida con el catalizador Mo/SBA-15 resulta ser la más baja, 14 % a las 8 h de efectuada la reacción. El efecto del Al en la conversión del 4,6-DMDBT se puede ver en los catalizadores Mo/Al-SBA-15 (30) y Mo/Al-SBA-15 (10), con los que se obtuvo un aumento en la actividad catalítica de 1.7 y 1.9 veces con respecto a la obtenida con el catalizador Mo/SBA-15. La comparación de la actividad de los catalizadores Mo/SBA-15 y NiMo/SBA-15 y los de las series Mo/Al-SBA-15 (Y) y NiMo/Al-SBA-15 (Y), muestran el efecto de la adición de Ni sobre la actividad catalítica en HDS. Así, la actividad del catalizador NiMo/SBA-15 fue 3.8 veces más alta que el catalizador Mo/SBA-15, mientras que los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (30) y NiMo/Al-SBA-15 (10) presentaron una actividad alrededor de 2.5 veces más alta que la de los catalizadores respectivos sin promotor. Es claro que al usar Ni como promotor se aumenta significativamente la conversión del 4,6-DMDBT como resultado del incremento en la dispersión de las fases oxidadas y sulfuras de Mo. Entre los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (Y) se puede observar también un efecto del contenido de Al con la actividad catalítica en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, ya que en general, dichos catalizadores presentaron un desempeño mejor que el catalizador convencional NiMo/ γ - Al_2O_3 y que el catalizador soportado en SiO_2 puro (NiMo/SBA-15). El desempeño más alto se obtuvo con el catalizador NiMo/Al-SBA-15 (20).

Por otro lado, el efecto del contenido de Al en los soportes, también se hizo presente en la ruta de reacción. Así, encontramos que a medida que aumenta el contenido de Al en los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (Y), la proporción de los productos de la ruta de hidrogenación (HYD) disminuye, mientras que la proporción del dimetilbifenilo (DMBF), que es el producto principal de la ruta de hidrogenólisis, aumenta hasta que se presenta el valor mínimo de la relación HYD/DDS con el catalizador NiMo/Al-SBA-15 (20). De esta forma, podemos afirmar que al incorporar Al en los soportes se promueve la reacción de HDS mediante la ruta de hidrogenólisis debido al efecto en la dispersión del MoS_2 . De acuerdo con la literatura [14, 22], una dispersión alta de la fase activa favorece una proporción más alta de los sitios esquina que favorecen a la hidrogenólisis de la molécula de 4,6-DMDBT.

El carácter bifuncional de los catalizadores NiMo/Al-SBA-15, debido a la acidez del tipo Brønsted en el soporte, se hace presente en con el número de isómeros de las moléculas del metilciclohexiltolueno (MCHT) y del dimetilbiciclohexilo (DMBCH) presentes en los productos de reacción, siendo hasta 8 de ellos del MCHT y de hasta 5 del DMBCH.

Como ya se mencionó antes, con el catalizador NiMo/Al-SBA-15 (20) se obtuvo la relación HYD/DDS más pequeña y la conversión del 4,6-DMDBT más alta. Tomando en consideración todo lo descrito anteriormente, podemos decir que este comportamiento es el resultado de la dispersión buena del MoS₂, que a su vez esta precedida por una buena dispersión de las especies oxidadas de Mo octaédrico y que presenten una interacción con el Al del soporte que permita la sulfuración de dichas especies a temperaturas relativamente bajas (≈ 400 °C). Adicionalmente, podemos decir que en el soporte Al-SBA-15 (20) la fuerza relativa de los sitios ácidos de Brønsted es alta, por lo que el este efecto en la migración de los grupos metilo de la molécula del 4,6-DMDBT favorece también la reacción de HDS, al reducir el impedimento estérico que presenta la molécula del 4,6-DMDBT.

7. Conclusiones

7. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos y la discusión de los mismos, las conclusiones que se generan de este trabajo de investigación son las siguientes:

- Se corroboró que la temperatura de envejecimiento (T_e) utilizada en la síntesis de los sólidos tipo SBA-15 tiene un efecto considerable en sus propiedades texturales y estructurales, siendo el más importante de estos el área BET, el área de mesoporos, el volumen y el diámetro de los poros.
- La incorporación de las proporciones nominales de los óxidos de Mo y Ni en los soportes tipo SBA-15 con propiedades texturales diferentes (SBA-15 (X)) disminuye las propiedades texturales de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X). Lo anterior es resultado del taponamiento de algunos de los mesoporos de los soportes, pero no por la destrucción de la estructura mesoporosa de los soportes SBA-15 (X).
- Las propiedades texturales de los soportes SBA-15 (X) son las directamente responsables de la dispersión eficiente de las especies oxidadas de Mo y Ni en los catalizadores NiMo/SBA-15 (X), y por consiguiente de la mayor proporción de las especies de Mo sulfuradas. De esta forma, el soporte SBA-15 (B), que presentó los valores más altos del área BET y área de mesoporos, además de un diámetro de poro intermedio, resultó ser el soporte que dispersó mejor las especies de Mo y Ni depositadas.
- La dispersión de las especies oxidadas y sulfuradas de Ni y Mo en los catalizadores NiMo/SBA-15 (X) tiene un efecto directo en el desempeño de los catalizadores en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. De esta manera, el catalizador que presenta la mejor dispersión de las especies oxidadas de Mo y Ni, una alta proporción de especies de Mo que se sulfuraron a baja temperatura (≈ 400 °C) y por consiguiente la mejor actividad catalítica fue el NiMo/SBA-15 (B), mismo que fue sintetizado con el soporte SBA-15 (B). Por esto, podemos afirmar que una buena actividad catalítica se obtiene utilizando soportes SBA-15 con un área superficial alta y un diámetro de poro adecuado.
- El efecto de la incorporación de Al en el soporte SBA-15 tiene como consecuencia un ligero decremento en las propiedades texturales del soporte y un aumento significativo en las propiedades ácidas. Sin embargo, cuando el contenido de Al en el soporte es relativamente alto, se presenta la formación de partículas de Al_2O_3 amorfo que favorecen el taponamiento de algunos de los microporos, lo que ocasiona una disminución aun más significativa de las propiedades texturales y un crecimiento no lineal de la acidez de Brønsted.
- La estabilidad hidrotérmica del soporte SBA-15 no es del todo buena, sin embargo al incorporar contenidos de Al altos en la superficie del soporte SBA-15 se protege más la estructura de sílice y con ello se mejora sustancialmente este parámetro. De

esta forma el soporte que conservó mejor sus propiedades texturales y estructurales fue el soporte Al-SBA-15 (10).

- Se encontró que el contenido de Al tiene un efecto en la dispersión y en la interacción de las especies oxidadas y sulfuradas de Mo y Ni con la superficie del soporte. De esta manera, podemos decir que al aumentar el contenido de Al en el catalizador se mejora la dispersión de las especies oxidadas y sulfuradas del Mo y Ni, pero también se aumenta la proporción de las especies de Mo que se sulfuran a temperaturas relativamente más altas (521 y 567 °C). Lo anterior es resultado del aumento en la interacción de dichas especies con el Al que se encuentra en la superficie del soporte en proporciones más altas.
- Después de la incorporación de Al, Mo y Ni en el soporte SBA-15 se conservó su estructura mesoporosa ordenada, por lo que se puede afirmar que ninguno de los métodos utilizados para la preparación de soportes y catalizadores destruye dicha estructura.
- El aumento en el contenido de Al en los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (Y) proporciona un desempeño mejor que el obtenido con el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ o con el catalizador NiMo/SBA-15. Adicionalmente, el contenido de Al en los catalizadores NiMo/Al-SBA-15 (Y) favorece ligeramente a la reacción de HDS de 4,6-DMDBT a través de la ruta de DDS.
- El catalizador que presentó el desempeño mejor en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT fue el NiMo/Al-SBA-15 (20). Lo anterior se puede explicar si consideramos que este catalizador fue el que presentó una buena dispersión de las especies oxidadas y sulfuradas de Mo y Ni, una proporción baja de las especies de Mo que se sulfuran a temperaturas relativamente altas (521 y 567 °C) y una acidez de Brønsted relativamente alta del soporte Al-SBA-15 (20).
- Finalmente podemos afirmar que la reacción de HDS del 4,6-DMDBT se favorece en mayor medida cuando se combina el efecto de las propiedades texturales de los soportes, la dispersión buena de las especies de Mo sulfuradas y una acidez de Brønsted relativamente alta que reduce el impedimento estérico de los grupos metilo que rodean al átomo de azufre en la molécula del 4,6-DMDBT.

8. Apéndice

8. Apéndices

8.1. Apéndice I: Disminución de las propiedades texturales como resultado de la incorporación de los óxidos de Mo y Ni en los soportes SBA-15 (X)

Para establecer si la disminución en las propiedades texturales de los catalizadores Mo/SBA-15 (X) y NiMo/SBA-15 (X) con respecto a los soportes SBA-15 (X) es resultado del aumento en la densidad de los catalizadores, el valor de dichas propiedades debe corresponder a la proporción presente de los soportes SBA-15 (X) en los mismos. De lo contrario, la disminución en las propiedades texturales se puede atribuir al taponamiento de los mesoporos ocasionada por la incorporación de los óxidos de Mo y Ni. Para ejemplificar lo anterior, consideraremos las propiedades texturales del soporte SBA-15 (A) y los catalizadores respectivos Mo/SBA-15 (A) y NiMo/SBA-15 (A).

Soportes y catalizadores	S_{BET} (m ² /g)	S_E (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)
SBA-15 (A)	851	678	0.892
Mo/SBA-15 (A)	584	482	0.691
NiMo/SBA-15 (A)	552	452	0.652

Tabla 8.1. Propiedades texturales del soporte SBA-15 (A) y de los catalizadores respectivos

Si la disminución en las propiedades texturales fuera debida al aumento en la densidad después de la incorporación de los óxidos de Mo y Ni, los valores resultantes en los catalizadores Mo/SBA-15 (A) y NiMo/SBA-15 (A) serían al menos el 88 y 85 %, respectivamente, de los que presenta el soporte SBA-15 (A). En otras palabras, se esperaría una disminución del 12 % en el catalizador Mo/SBA-15 (A) y del 15 % en el catalizador NiMo/SBA-15 (A) con respecto al soporte SBA-15 (A).

Soportes y catalizadores	% disminución en el valor de S_{BET}	% disminución en el valor de S_E	% disminución en el valor de V_p
Mo/SBA-15 (A)	31.0	29.0	23.0
NiMo/SBA-15 (A)	35.0	33.0	27.0

Tabla 8.2. Disminución de las propiedades texturales de los catalizadores Mo/SBA-15 (A) y NiMo/SBA-15 (A) con respecto al soporte SBA-15 (A)

Debido a que la disminución en las propiedades texturales es mayor al 12 y 15 % esperado, se puede afirmar que se presenta el taponamiento de algunos mesoporos debida a la incorporación de los óxidos de Mo y Ni en los soportes SBA-15 (X)

8.2. Apéndice II: Tarjeta 35-609 (MoO₃) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)

En la figura 8.1 se muestra una reproducción de la tarjeta 35-609 del JCPDS.

35-609		C					
MoO ₃		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Molybdenum Oxide		6.721	36	020	1.7203	2	240
		3.668	77	110	1.6932	5	221
		3.464	38	040	1.6626	10	112
		3.440	31	120	1.6301	9	042
		3.239	100	021	1.6285	9	122
		3.008	7	130	1.5969	12	171
		2.705	15	101	1.5809	3	180
		2.653	26	111	1.5745	2	132
		2.608	3	140	1.5682	11	081
		2.5267	7	041	1.5079	1	142
		2.3329	8	131	1.5039	3	260
		2.3088	21	060	1.4776	10	251
		2.2707	13	150	1.4585	1	181
		2.1311	7	141	1.4432	7	062
		1.9952	2	160	1.4337	8	152
		1.9812	8	200	1.4244	4	270
		1.9535	12	061	1.3931	1	281
		1.9349	1	151	1.3854	3	0100
		1.9051	1	220	1.3558	1	162
		1.8483	15	002	1.3513	3	202
		1.8206	9	230	1.3453	3	212
		1.7860	2	022	1.3380	1	191
		1.7705	2	170	1.3096	1	271
		1.7559	4	161	1.2975	8	232
		1.7324	13	211	1.2785	1	172
See following card							

© JCPDS 1985

654

Figura 8.1. Tarjeta 35-609 (MoO₃) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)

8.3. Apéndice III: Cálculo de la densidad superficial de los átomos de Mo en los catalizadores NiMo/SBA-15 (X)

Para ejemplificar el procedimiento de cálculo, se determinará el número de átomos de Mo por nm² en la superficie del soporte NiMo/SBA-15 (A).

Teniendo en cuenta la proporción del MoO₃ en los catalizadores (12 % en peso), el peso molecular del MoO₃ (144.0 g/mol) y el valor del número de Avogadro, tenemos que:

$$0.12 \text{ g MoO}_3/\text{g} = 0.12 \text{ g MoO}_3/\text{g} \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{144.0 \text{ g MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \right)$$

$$= 5.02 \times 10^{20} \text{ átomos Mo/g}$$

Considerando el área de los mesoporos del catalizador NiMo/SBA-15 (A), S_E = 452.0 m²/g, tenemos que:

$$5.02 \times 10^{20} \text{ átomos Mo/g} = 5.02 \times 10^{20} \text{ átomos Mo/g} \left(\frac{1 \text{ g}}{452.0 \text{ m}^2} \right) \left(\frac{1 \times 10^{-18} \text{ m}^2}{1 \text{ nm}^2} \right)$$

$$= 1.11 \text{ átomos Mo/nm}^2$$

8.4. Apéndice IV: Disminución de las propiedades texturales como resultado de la incorporación de Al en el soporte SBA-15

En el caso de la incorporación de Al en el soporte SBA-15, es necesario establecer si la disminución en las propiedades texturales es resultado del aumento en la densidad de los soportes Al-SBA-15 (Y) o la formación de especies de Al "extra red". Para ejemplificar lo anterior, consideraremos las propiedades texturales de los soportes SBA-15, Al-SBA-15 (50) y Al-SBA-15 (20).

Soportes	S _{BET} (m ² /g)	S _E (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)
SBA-15 (A)	823	707	1.116
Al-SBA-15 (50)	806	698	1.092
Al-SBA-15 (20)	754	666	1.029

Tabla 8.3. Propiedades texturales de los soportes SBA-15 Al-SBA-15 (50) y Al-SBA-15 (20)

Si la disminución en las propiedades texturales fuera debida al aumento en la densidad después de la incorporación de Al, los valores resultantes en los soportes Al-SBA-15 (50) y Al-SBA-15 (20) serían los correspondientes a la proporción del soporte SBA-15 presente en dichos soportes modificados con Al. Es decir, la disminución esperada de las propiedades texturales en los soportes Al-SBA-15 (50) y Al-SBA-15 (20) correspondería a la proporción de Al como Al₂O₃ presente en los soportes antes mencionados.

Soportes	% disminución en el valor de S _{BET}	% disminución en el valor de S _E	% disminución en el valor de V _P
Al-SBA-15 (50)	2.0	1.0	2.0
Al-SBA-15 (20)	8.0	7.0	8.0

Tabla 8.4. Disminución de las propiedades texturales del soporte Al-SBA-15 (20) con respecto al soporte SBA-15

Debido a que la disminución en las propiedades texturales en el soporte AL-SBA-15 (50) esta muy cercana a la proporción de Al₂O₃ (1.64 % en peso), se puede afirmar que en este soporte no se presenta la formación de especies de Al "extra red". Lo contrario ocurre en el soporte Al-SBA-15 (20), en donde la disminución en las propiedades texturales es mayor que la proporción de Al₂O₃ (3.89 % en peso).

9. Bibliografía

9. Bibliografía

1. Y. Okamoto, M. Breyse, C. Song, *Catal. Today*, 86 (2003) 1-3.
2. A. Hernández-Maldonado, F. Yang, G. Qi, R. Yang, *Appl. Catal. B*, 56 (2005) 111-126.
3. S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl, *Appl. Catal. A*, 278 (2005) 143-172.
4. C. Song, *Catal. Today*, 86 (2003) 211-263.
5. C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B*, 41 (2003) 207-238.
6. Página de Internet del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP): www.imp.mx.
7. Norma oficial mexicana NOM-086-ECOL-1994.
8. K. Knudsen, B. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A*, 189 (1999) 205-215.
9. G. Pérot, *Catal. Today*, 86 (2003) 111-128.
10. B. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* 16, (1997) 3213-3217.
11. T. Klimova, L. Lizama, J. Amezcua, P. Roquero, E. Terrés, J. Navarrete, J. M. Domínguez, *Catal. Today*, 98 (2004) 141-150.
12. D. Solís, T. Klimova, J. Ramírez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 127 (1999) 373-376.
13. D. Solís, T. Klimova, J. Ramírez, A. López-Agudo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 143 (2002) 267-275.
14. H. Topsøe, B. Clausen, F. Massoth editado por J. R. Anderson, M. Boudart, *Catalysis Science and Technology*, Vol. 11, Springer, Alemania, 1996.
15. P. Grange, X. Vanhaeren, *Catal Today*, 36 (1997) 375-391.
16. M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today*, 86 (2003) 5-16.
17. T. Isoda, S. Shinichi, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida, *Energy Fuels*, 10 (1996) 1078-1082.
18. S. Bej, S. Maity, U. Turaga, *Energy Fuels*, 18 (2004) 1227-1237.
19. M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 225 (2004) 417-427.

20. F. Bataille, J. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.*, 191 (2000) 409-422.
21. J. Ramírez, L. Cedeño, G. Busca, *J. Catal.*, 184 (1999) 59-67.
22. M. Daage, R. Chianelli, *J. Catal.*, 149 (1994) 414-427.
23. H. Shimada, *Catal. Today*, 86 (2003) 17-29.
24. L. Vradman, M. Landau, M. Herskowitz, V. Ezersky, M. Talianker, S. Nikitenko, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Catal.*, 213 (2003) 163-175.
25. F. Bataille, J. Lemberon, G. Pérot, P. Leyrit, T. Cseri, N. Marchal, S. Kasztelan, *Appl. Catal. A*, 220 (2001) 191-205.
26. T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, *Appl. Catal. A*, 240 (2003) 29-40.
27. B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 1992.
28. G. Murali Dhar, B. Srinivas, M. Rana, M. Kumar, S. Maity, *Catal. Today*, 86 (2003) 45-60.
29. T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E. Vansant, *Adv. Col. Int. Sci.*, 103 (2003) 121-147.
30. J. Beck, J. Vartulli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834-10843.
31. A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, P. Yao, *J. Catal.*, 210 (2002) 319-327.
32. U. Turaga, C. Song, *Catal. Today*, 86 (2003) 129-140.
33. A. Corma, M. Grande, V. González-Alfaro, A. Orchillesy, *J. Catal.* 159 (1996) 375-382.
34. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 542-552.
35. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024-6036.
36. G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules*, 27 (1994) 4145-4159.
37. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.*, 27 (2003) 73-79.

38. M. Kruk, M. Jaroniec, C. Hyun Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1961-1968.
39. T. Yamada, H. Zhou, K. Asai, I. Honma, *Mater. Lett.*, 56 (1-2) (2002) 93-96.
40. M. Landau, L. Vradman, X. Wang, L. Titelman, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 78 (2005) 117-129.
41. Z. Luan, E. Maes, P. van der Heide, D. Zhao, R. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3680-3686.
42. S. Wu, Y. Han, Y. Zou, J. Song, L. Zhao, Y. Di, S. Liu, F. Xiao, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 486-492.
43. Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 1621-1627.
44. C. Hédoire, C. Louis, A. Davidson, M. Breyse, F. Maugé, M. Vrinat, *J. Catal.*, 220 (2003) 433-441.
45. T. Chiranjeevi, G. Kumaran, J. Gupta, G. Murali Dhar, *Catal. Commun.*, 6 (2005) 101-106.
46. R. Iler, *The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1979.
47. R. Ryoo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 317-320.
48. L. Chen, S. Jaenicke, G. Chuah, *Micropor. Mater.*, 12 (1997) 323-330.
49. S. Kawi, C. Shen, *Mater. Lett.*, 42 (2000) 108-112.
50. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5ª edición, McGraw-Hill Interamericana, España, 2001.
51. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, 41 (1998) 207-219.
52. J. M. Smith, *Ingeniería de la cinética química*, 3ª Edición, Compañía editorial Continental, S. A. de C. V., México, 1986.
53. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
54. P. Barrett, L. Joyner, P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380.

55. A. R. West, Basic solid state Chemistry, 2^a edición, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2001.
56. C. Emeis, *J. Catal.*, 141 (1993) 347-354.
57. A. Corma, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 559-614.
58. X. S. Zhao, G. Q. (Max) Lu, G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 2075-2090.
59. A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, 148 (1994) 569-574.
60. J. R. Anderson, M. Boudart, *Catalysis Science and Technology*, Vol. 10, Springer, Alemania, 1996.
61. E., Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1730-1735.
62. Y. Sun, Y. Yue, Z. Gao, *Appl. Catal. A*, 161 (1997) 121-127.
63. T. Klimova, *Appl. Catal. A*, 253 (2003) 321-325.
64. R. Weber, *J. Catal.*, 151 (1995) 470-474.
65. P. Kubelka, *J. Opt. Soc.*, 38 (1948) 448.
66. A. Jones, B. McNicol, *Temperature-programmed reduction for solid materials characterization*, Marcel Dekker Inc., 1986.
67. J. Meurig, O. Terasaki, P. Gai, W. Zhou, J. González-Calbet, *Acc. Chem. Res.*, 34 (2001) 583-594.
68. P. Vasudevan, J. Gonzalez-Fierro, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 38 (2) (1996) 161-188.
69. R. Shafia, G. Hutchings, *Catal. Today*, 59 (2000) 423-442.
70. B. Feuston, J. Higgins, *J. Phys. Chem.*, 1994 (198) 4459-4462.
71. M. V. Landau, L. Vradman, M. Herskowitz, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Catal.*, 201 (2001) 22-36.
72. C. Williams, J. Ekerdt, J. Jehng, F. Hardcastle, A. Turek, I. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 8781-8797.
73. H. Jezlorowski, H. Knöziger, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 1166-1173.

74. S. Che, Y. Sakamoto, H. Yoshitake, O. Terasaki, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 10565-10572.
75. S. Braun, L. Appel, V. Camorim M. Schmal, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 6584-6590.
76. Z. Liu, Y. Chen, *J. Catal.*, 177 (1998) 314-324.
77. P. Arnoldy, J. de Onge, J. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 4517-4526.
78. V. La Parola, G. Deganello, A. Venezia, *Appl. Catal. A*, 260 (2004) 237-247.
79. P. Salerno, S. Mendioroz, A. López Agudo. *Appl. Catal. A.*, 259 (2004) 17-28.
80. P. Salerno, M. Asenjo, S. Mendioroz, *Thermochim. Acta*, 379 (2001) 111-115.
81. L. Qu, W. Zhang, P. Kooyman, R. Prins, *J. Catal.*, 215 (2003) 7-13.
82. J. Reyes, Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F., 2002.