



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE ACTIVIDAD DE NUEVOS  
CATALIZADORES DE HDS PREPARADOS A PARTIR DE HETEROPOLIÁCIDOS  $H_3PMo_{12}O_{40}$  Y  
 $H_3PW_{12}O_{40}$  SOPORTADOS EN SBA-15**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. LILIA YOLANDA LIZAMA HOTH



TUTOR: DRA. TATIANA EUGENIEVNA  
KLIMOVA BERESTNEVA

2006



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.

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana Klimova por sus enseñanzas, orientación y paciencia en la realización de este trabajo y por su apoyo en todo momento.

A los miembros del jurado por las observaciones y valiosos comentarios 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. Iván 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. Gustavo Fuentes Zurita y al M. en C. Ángel Martínez Hernández por permitirme utilizar sus equipos de TPR y DRS.

Al proyecto CONACyT 46354-y 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 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.

## JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. José Ricardo Gómez Romero	UAM-Iztapalapa
Vocal	Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko	ICN, UNAM
Secretario	Dr. Noé Zúñiga Villarreal	IQ, UNAM
Primer suplente	Dra. Erika Martin Arrieta	FQ, UNAM
Segundo suplente	Dr. Pedro Roquero Tejeda	FQ, UNAM

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

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

### TUTOR:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva \_\_\_\_\_

### SUSTENTANTE:

Q. Lilia Yolanda Lizama Hoth \_\_\_\_\_

Capítulo	Página
Resumen	i
Lista de Abreviaturas	iii
<b>1</b> Introducción	<b>1</b>
<b>2</b> Antecedentes	<b>5</b>
2.1 Opciones para eliminar azufre de los combustibles	5
2.2 Hidrotratamiento	5
2.3 Moléculas azufradas	7
2.4 Aspectos mecanísticos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT	8
2.5 Catalizadores de HDS	11
2.5.1 Estructura de la fase sulfurada ( $\text{MoS}_2$ o $\text{WS}_2$ ) del catalizador no promovido	12
2.5.2 Modelos estructurales para catalizadores promovidos (por Ni o Co)	14
2.5.3 Conclusiones acerca de la estructura del sitio activo del catalizador	17
2.6 Estrategias para modificar el desempeño del catalizador convencional	18
2.6.1 Incorporación de fósforo a la formulación catalítica	18
2.6.2 Nuevos precursores de la fase activa; heteropoliácidos de Keggin	19
2.6.3 Soportes para catalizadores de HDS	23
<b>3</b> Objetivos	<b>30</b>
<b>4</b> Desarrollo experimental	<b>32</b>
4.1 Preparación del soporte	32
4.2 Preparación de los catalizadores	32
4.2.1 Catalizadores de referencia	32
4.2.2 Catalizadores obtenidos a partir de HPA's	33

---

4.3	Métodos de caracterización	35
4.3.1	Fisisorción de nitrógeno	35
4.3.1.1	Adsorción	35
4.3.1.2	Método de BET para la determinación del área específica	39
4.3.1.3	Método <i>t-plot</i> para la caracterización de los microporos	43
4.3.1.4	Método BJH para determinar el volumen y distribución de poros	44
4.3.2	Difracción de rayos X (DRX)	45
4.3.3	Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)	49
4.3.4	Resonancia magnética nuclear de fósforo (MAS RMN <sup>31</sup> P)	51
4.3.5	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	52
4.3.6	Reducción a temperatura programada (TPR)	55
4.3.7	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	56
4.4	Evaluación de la actividad catalítica	57
4.4.1	Sulfuración del catalizador	57
4.4.2	Reacción de HDS de 4,6-DMDBT	58
4.4.3	Cromatografía de gases	58
<b>5</b>	<b>Pruebas preliminares</b>	<b>60</b>
5.1	Fisisorción de N <sub>2</sub>	60
5.2	Difracción de rayos X de ángulos bajos	64
5.3	Difracción de rayos X de polvos	65
5.4	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	66
5.5	Evaluación de la actividad catalítica	69
5.6	Discusión	73

---

<b>6</b>	<b>Resultados</b>	<b>75</b>
6.1	Fisisorción de N <sub>2</sub>	75
6.1.1	Catalizadores de W	75
6.1.2	Catalizadores de Mo	78
6.2	Difracción de rayos X de ángulos bajos	80
6.2.1	Catalizadores de W	80
6.2.2	Catalizadores de Mo	81
6.3	Difracción de rayos X de polvos	82
6.3.1	Catalizadores de W	82
6.3.2	Catalizadores de Mo	83
6.4	Espectroscopia de infrarrojo	85
6.4.1	Catalizadores de W	85
6.4.2	Catalizadores de Mo	86
6.5	Resonancia magnética nuclear de fósforo	88
6.5.1	Catalizadores de W	88
6.5.2	Catalizadores de Mo	89
6.6	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	91
6.6.1	Catalizadores de W	91
6.6.2	Catalizadores de Mo	94
6.7	Reducción a temperatura programada	97
6.7.1	Catalizadores de W	97
6.7.2	Catalizadores de Mo	99
6.8	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	101
6.8.1	Catalizadores de W	101
6.8.2	Catalizadores de Mo	102
6.9	Evaluación de la actividad catalítica	104
6.9.1	Catalizadores de W	104
6.9.2	Catalizadores de Mo	107
<b>7</b>	<b>Discusión</b>	<b>111</b>
7.1	Efecto de la incorporación de las fases metálicas en las propiedades texturales y estructurales del soporte	111
7.2	Efectos en las propiedades de los HPA's al ser incorporados al soporte	113

---

7.3	Efectos de la incorporación de níquel en las propiedades de los catalizadores en estado oxidado	117
7.4	Relaciones estructura-actividad catalítica	119
8	Conclusiones	122
9	Bibliografía	124
10	Apéndices	130



# RESUMEN

---

Hoy en día, la necesidad de mejorar los procesos de hidrotreatmento (HDT), especialmente la hidrodesulfuración profunda (HDS), es imperativa, debido a la nueva legislación ambiental en cuanto a la calidad de los combustibles. Con el fin de obtener catalizadores más activos, recientemente se ha propuesto el uso de nuevos soportes con base en materiales mesoporosos de sílice, como el SBA<sup>a</sup>, debido a su gran estabilidad y a que presentan mejores propiedades texturales que el soporte tradicional de  $\gamma$ -alúmina. Otra manera de modificar el desempeño de un catalizador es cambiar la naturaleza de los precursores de la fase activa. A la fecha, existe poca información en la literatura acerca de la aplicación de heteropoliácidos (HPA's) en la reacción de HDS.

El presente trabajo se enfoca en el estudio de la viabilidad del uso de HPA's soportados en SBA-15 como precursores catalíticos de distintas fases activas y con distintas cargas metálicas para la reacción de HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Se preparó una serie de catalizadores con base en NiMo y NiW en diferentes concentraciones (12, 20, 30 y 40% en peso de  $MO_3$ , M= Mo o W), utilizando fósforo como aditivo, para estudiar la actividad y selectividad de las distintas formulaciones catalíticas en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT y relacionar el comportamiento catalítico con las propiedades estructurales y composición química de cada catalizador. Los sólidos preparados fueron caracterizados por fisisorción de  $N_2$ , difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, espectroscopia de infrarrojo, reducción a temperatura programada, resonancia magnética de  $^{31}P$  y microscopia electrónica de transmisión. El Mo (W), así como el P, fueron incorporados al soporte de sílice pura, SBA-15, mediante la impregnación de soluciones de HPA's de Keggin ( $H_3PM_{12}O_{40}$ ). Los resultados obtenidos mostraron que se pueden obtener HPA's soportados sin una modificación sustancial de las características del SBA-15. Se encontró que la interacción entre el soporte y las fases oxidadas de W y Mo es moderada; se logró una buena dispersión pero, a su vez, la estructura de Keggin se preservó después de la incorporación al soporte. Tanto los catalizadores de W como los de Mo

---

<sup>a</sup> Este material mesoporoso recibe el nombre de "SBA" debido a que fue sintetizado por primera vez en la Universidad de California, Santa Bárbara [50, 51].

.....

obtenidos a partir de HPA's presentaron una actividad catalítica mayor que los catalizadores preparados utilizando sales precursoras convencionales (heptamolibdato y metatungstato de amonio). Además se observó que la actividad catalítica aumentó en función de la carga metálica en los catalizadores pero no de manera lineal, obteniendo una mejora poco significativa con los catalizadores de mayor carga.

Finalmente, se pudo concluir que el uso de materiales de tipo SBA-15 como soportes junto con los HPA's como precursores de la fase activa es una opción viable para mejorar el desempeño de los catalizadores de HDT.

# 1. INTRODUCCIÓN

---

Con casi 20 millones de habitantes, 3.5 millones de vehículos y 35,000 industrias, la Ciudad de México consume más de 40 millones de litros de combustible cada día. Esta realidad, aunada al entorno sociopolítico, económico y geográfico, es la causa de que en la ciudad más grande del mundo se presente uno de los peores problemas de contaminación [1].

Lejos de ser un problema exclusivo de las grandes ciudades, la contaminación es uno de los aspectos más preocupantes a nivel global. Es por esto que, actualmente, en casi todos los países se trabaja para disminuir las fuentes de contaminación.

En Estados Unidos, la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) ha propuesto distintos estándares de calidad del aire para regular la emisión de los contaminantes identificados como los “seis principales”, los cuales son: ozono, partículas, CO, Pb, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>.

## **Causas y consecuencias de la contaminación por SO<sub>x</sub>**

El azufre es un elemento que prevalece en una gran cantidad de materias primas como el petróleo crudo, carbón y minerales que contienen metales como aluminio, cobre, zinc, hierro y plomo. Los gases SO<sub>x</sub> se forman cuando los combustibles se queman, la gasolina es extraída del crudo o los metales son extraídos de sus minerales. Los SO<sub>x</sub> se disuelven en vapor de agua para formar ácidos e interactúan con otras partículas para generar sulfatos y otros contaminantes. Además, estos contaminantes pueden transportarse y depositarse lejos del punto de origen, por lo que los efectos nocivos se dejan ver aun a larga distancia.

El impacto ambiental y a la salud que causan los óxidos de azufre, principalmente ocasionados por la combustión de combustibles fósiles, son diversos y van desde ocasionar graves enfermedades respiratorias hasta dañar ecosistemas enteros por la lluvia ácida y provocar pérdidas económicas por acelerar el desgaste de materiales de construcción y equipo industrial [2].

## **Azufre en combustibles fósiles**

Aunque el azufre es invariablemente la impureza más abundante en el petróleo, la cantidad de este heteroátomo varía según el origen del crudo.

.....  
En algunos casos, el contenido (% en peso) de S puede ser tan bajo como 0.1 % en el crudo de Indonesia o del Norte de África, o puede llegar a presentar altas concentraciones (de 2 a 5 %) como en el crudo de Venezuela o Arabia Saudita [14].

En México tenemos principalmente tres tipos de crudo con diferentes porcentajes en peso de azufre: el Istmo (1.3 %), el Olmeca (0.8 %) y el Maya (3.3 %), siendo este último el que constituye la reserva más abundante del país [3].

Actualmente, con los procesos de eliminación de azufre en los combustibles, se ha logrado reducir el contenido de azufre hasta 300 – 500 ppm [4]. En México, la norma que dicta las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles (NOM-086-ECOL-1994) establece una concentración máxima permisible que va desde 500 hasta 5000 ppm de S, según el tipo de combustible [5]. Por otro lado, en la mayoría de los países desarrollados, las normas actuales, así como las proyecciones para un futuro cercano, se muestran mucho más estrictas: la cantidad máxima de S deberá disminuirse a 15 ppm para el 2006 y a 10 ppm para el 2009 en EUA, mientras que en Japón se pretende disminuir el nivel actual de 50 ppm hasta 10 ppm para el año 2007 [6].

Las moléculas que necesitan ser removidas para bajar el contenido de azufre de los niveles existentes (300 – 500 ppm) a los niveles que se plantean para un futuro (< 50 ppm) son principalmente los benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados alquilados [4, 7].

### **Eliminación de azufre por hidrodeshulfuración**

La hidrodeshulfuración (HDS) es el proceso industrial que se utiliza actualmente para eliminar el azufre de los combustibles. Este proceso se lleva a cabo a altas temperaturas y presiones y en presencia de un catalizador, comúnmente basado en NiMo o CoMo, y soportado en  $\gamma$ -alúmina. Para alcanzar niveles más bajos de contenido de azufre se puede mejorar el proceso de HDS modificando distintas variables; por ejemplo, aumentando la temperatura de reacción, aumentando el tiempo de residencia de la alimentación en el reactor o mejorando la actividad del catalizador. Esta

.....  
última variante es la que resulta más económicamente atractiva debido a que la contribución del costo del catalizador al costo total del proceso es menor al 0.5 % [8]. Es por esta razón que distintos grupos de investigación han centrado su atención en el desarrollo de una nueva generación de catalizadores para la hidrodeshulfuración profunda de las distintas fracciones del petróleo.

Normalmente, para realizar las pruebas de actividad de un catalizador de HDS se utilizan como moléculas modelo el dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), siendo este último el compuesto con menor reactividad en HDS frente a los catalizadores convencionales, debido a la posición de los grupos metilo en la molécula [4,7,8].

### **Algunas propuestas recientes para mejorar los catalizadores de HDS**

En general, se pueden modificar las propiedades de un catalizador cambiando la naturaleza de alguno o varios de sus componentes (soporte y/o fase activa) y agregando distintos promotores o aditivos.

En cuanto a la modificación de la fase activa, se ha propuesto el uso de distintos metales de transición para sustituir al CoMo y NiMo. Ishihara y col. [6] propusieron diversos sistemas catalíticos con base en Ru, Rh, Ru-Rh, Pt, Pd y Pt-Pd soportados en alúmina, los cuales dieron como resultado actividades catalíticas comparables con las de los catalizadores comerciales.

La incorporación de aditivos como el fósforo ha demostrado mejorar la actividad de los catalizadores debido a que ayuda a dispersar las fases activas y en algunos casos da al catalizador una funcionalidad ácida [9].

El soporte juega un papel importante en las características morfológicas del catalizador y, por lo tanto, en su actividad y selectividad. Para reemplazar el soporte tradicional de  $\gamma$ -alúmina, se han realizado diversas propuestas como la utilización de soportes de óxidos mixtos a partir de combinaciones de  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , obteniendo resultados prometedores [4].

El soporte puede dar una nueva funcionalidad al catalizador al incorporar, por ejemplo, sitios ácidos de Brønsted que han demostrado ser benéficos ya que pueden modificar la estructura de las moléculas

.....  
refractarias para facilitar su HDS [10]. Además de soportes con base en óxidos mixtos, también se han utilizado otros materiales ácidos como las zeolitas y sílice-alúmina amorfa [43].

Recientemente, se han obtenido resultados promisorios en pruebas de laboratorio con el uso de soportes catalíticos de sílice mesoporosa como MCM-41 y SBA-16 [10-12], los cuales presentan propiedades texturales superiores al soporte tradicional de alúmina.

### **Nuestra propuesta**

En el presente trabajo se pretende obtener catalizadores de HDS con un desempeño superior que los catalizadores convencionales mediante diversas estrategias:

1. Utilización de un soporte de sílice mesoporosa ordenada de tipo SBA-15.
2. Adición de fósforo a la formulación catalítica.
3. Uso de distintas fases activas y variación de la carga metálica en el catalizador.
4. Obtención de las fases activas a partir de heteropoliácidos de tipo Keggin, presentando una alternativa a los precursores convencionales.

## 2. ANTECEDENTES

---

A continuación se presenta una descripción de los distintos conceptos que se consideran relevantes para la realización de este trabajo.

### 2.1 Opciones para eliminar el azufre de los combustibles [13 y refs.]

Antes de profundizar en el tema de la hidrosulfuración, es importante dar un panorama de las tecnologías emergentes que involucran procesos distintos a la HDS para la eliminación de S de los combustibles. En general se pueden agrupar estos procesos en cuatro principales:

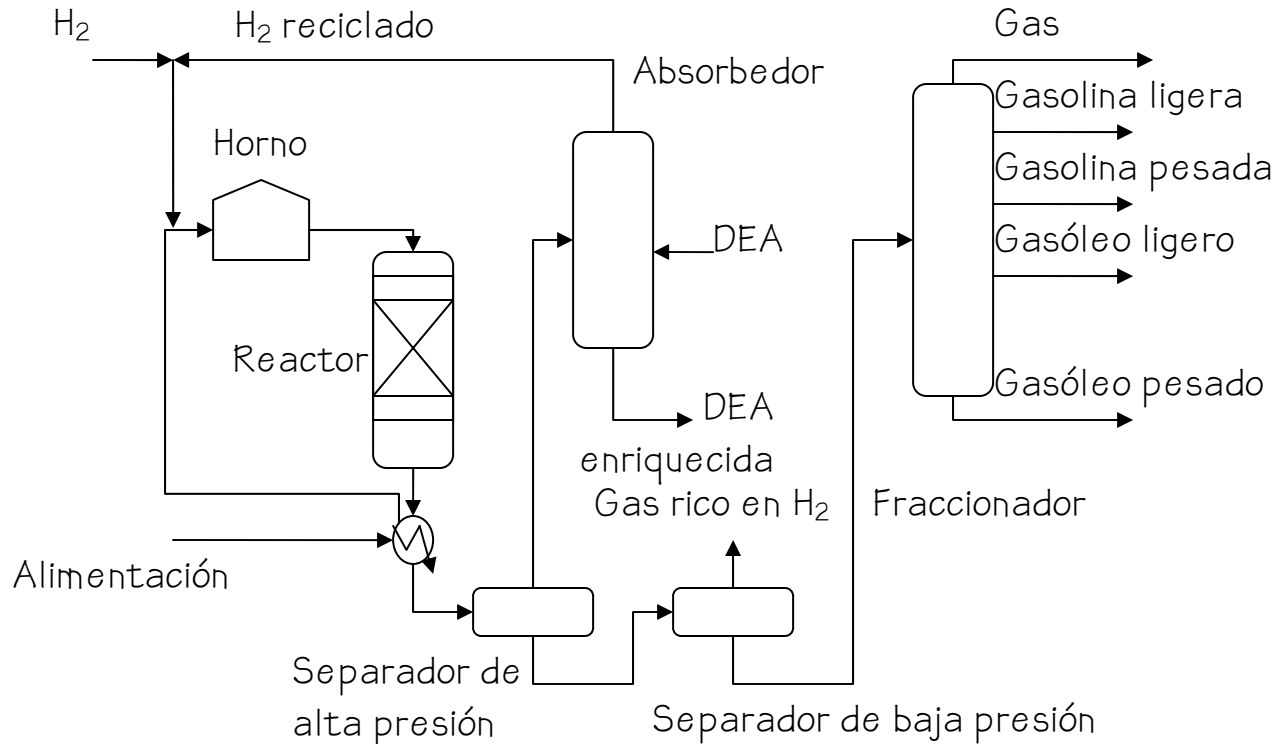
1. *Extracción de azufre por quimisorción.* Se basa en la remoción de S utilizando metales reducidos u óxidos metálicos que reaccionan con el átomo de azufre a temperaturas elevadas en atmósfera de H<sub>2</sub> sin la hidrogenación de los anillos aromáticos.
2. *Adsorción selectiva.* Se lleva a cabo a temperatura ambiente sin utilizar H<sub>2</sub> y se usan compuestos organometálicos para adsorber los compuestos azufrados.
3. *Oxidación y extracción.* Se lleva a cabo mediante reacciones de oxidación en fase líquida y la posterior separación de los compuestos oxidados.
4. *Biodesulfuración.* Se basa en el ataque de los átomos de azufre utilizando bacterias.

Estas tecnologías dan buenos resultados pero, en general, se propone su uso como un proceso adicional al hidrot ratamiento para poder alcanzar niveles muy bajos de azufre.

### 2.2 Hidrot ratamiento (HDT)

El término *hidrot ratamiento (HDT)* se refiere a una variedad de procesos de hidrogenación catalítica, mediante los cuales se saturan los hidrocarburos insaturados para remover S, N, O y metales de los diferentes cortes de petróleo en la refinería. Los propósitos principales del *HDT* son la disminución de emisiones contaminantes, la disminución de envenenamiento de los metales nobles de los catalizadores utilizados en reformación catalítica y craqueo, y el mejoramiento de la calidad del combustible.

Dentro de esta familia de procesos, el catalogado como “más importante” es el que se encarga de la remoción del azufre de los cortes de petróleo, conocido como *hidrodesulfuración* [14].



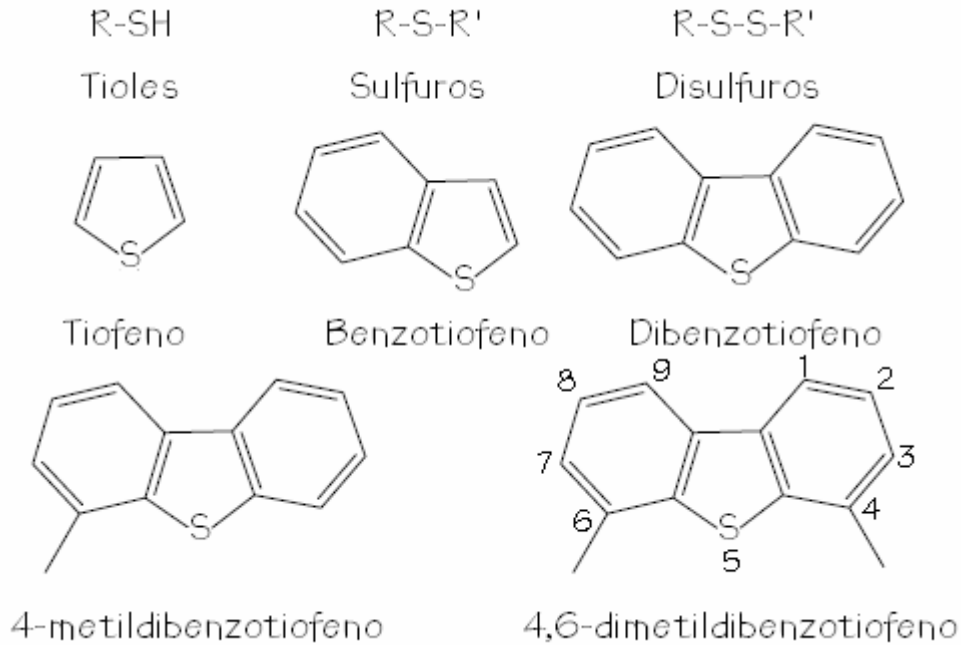
*Figura 2.1. Esquema típico de una unidad de desulfuración.*

El diagrama de flujo para muchos procesos de HDS o HDT es similar al mostrado en la figura 2.1. Los hidrocarburos se mezclan con  $H_2$  comprimido y se introducen al reactor donde se encuentra el catalizador. El reactor utilizado es de lecho fijo y el catalizador está distribuido en varias camas, entre las cuales se introduce gas frío para compensar el aumento de temperatura causado por la naturaleza exotérmica de la reacción. Una vez que sale la corriente del reactor, se enfría en un intercambiador de calor y se pasa a un separador de alta presión. Los procesos de HDS se llevan a cabo aproximadamente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y a una presión parcial de  $H_2$  de 10 hasta 150 atm, dependiendo de la fracción de petróleo a tratar [14].



### 2.3 Moléculas azufradas

El azufre se encuentra presente en el petróleo formando parte de moléculas que, generalmente, se clasifican en dos tipos; heterocíclicas y no heterocíclicas. En la segunda categoría se encuentran los tioles, sulfuros y disulfuros. Dentro de los heterociclos se encuentran los tiofenos y sus derivados con distintos sustituyentes. Algunos ejemplos de moléculas azufradas presentes en el petróleo se muestran en la figura 2.2.



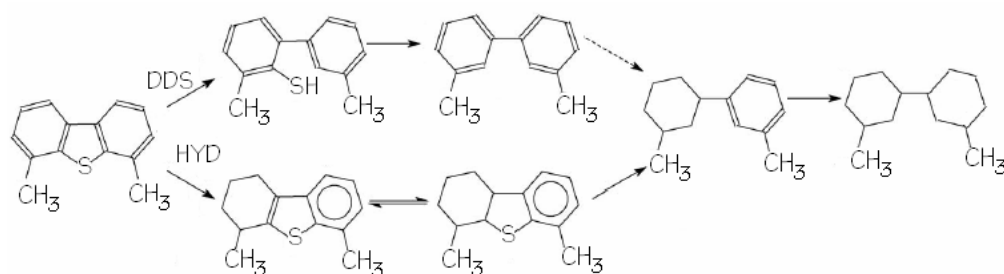
*Figura 2.2. Moléculas azufradas presentes en el petróleo.*

La reactividad de los compuestos en la reacción de HDS depende de su estructura. La reactividad de los compuestos que predominan en los cortes de nafta (tioles, sulfuros, disulfuros) es mucho mayor que la de los compuestos tiofénicos. Las reactividades de los derivados del tiofeno dependen del número de anillos en el compuesto, siendo el tiofeno el más reactivo. En la familia de los dibenzotiofenos (DBT's) sustituidos, los cuales se encuentran en las fracciones más pesadas del petróleo, la presencia de grupos metilo en las posiciones 4 ó 4 y 6 lleva a una disminución de órdenes de magnitud en reactividad, mientras que la presencia de grupos metilo en otras posiciones tienen un efecto distinto [7]. Cuando hay grupos metilo en posiciones distantes al S (en especial en posiciones 2 y 8), generalmente aumentan la reactividad de los alquil-DBT's en HDS, lo cual se atribuye al

aumento en la densidad electrónica alrededor del átomo de S (efecto inductivo) [14].

En diversos estudios se ha observado que bajo condiciones de HDS profunda (más de 95% de conversión), la mayoría de las moléculas difíciles de desulfurar, inclusive el 4-metildibenzotiofeno, han sido removidas y el remanente que predomina es el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Es por lo anterior que el 4,6-DMDBT resulta una molécula modelo apropiada para realizar estudios de actividad de nuevos catalizadores para HDS ultra-profunda [15].

La reacción de HDS de los DBT's generalmente procede mediante dos rutas paralelas (fig. 2.3); hidrogenación (HYD), la cual involucra la hidrogenación del anillo aromático, seguida por la ruptura del enlace C-S y la hidrogenólisis, también llamada desulfuración directa (DDS), en la cual hay una ruptura directa del enlace C-S sin la hidrogenación de los anillos aromáticos. La HDS de los DBT's ocurre principalmente por la ruta de DDS, mientras que la ruta de HYD se vuelve predominante en el caso del 4,6-DMDBT [14-16].



*Figura 2.3. Esquema de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT por dos rutas; hidrogenólisis (DDS) y desulfuración vía hidrogenación (HYD) en un catalizador de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [85].*

## 2.4 Aspectos mecanísticos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT

Los primeros estudios cinéticos y mecanísticos de la desulfuración de compuestos heterocíclicos complejos surgieron a finales de los 60, pero fue hasta principios de los 80 que se dio una descripción detallada del mecanismo de HDS de 4,6-DMDBT, proponiendo dos rutas paralelas [17, 18].

Recientemente, Bataille y col. [19] realizaron un estudio del mecanismo de reacción de HDS de algunos compuestos de tipo alquildibenzotiofenos, en el cual proponen distintos efectos que pueden

.....  
producir los metilos en posiciones 4 y 6. Algunas de las propuestas desarrolladas por estos autores se discuten en la sección 2.4.1.

La figura 2.4 muestra un esquema más detallado de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, en donde se propone la presencia de un dihidro-intermediario (DHDMDBT) común en ambas rutas (HYD y DDS). En realidad, se formarían nueve intermediarios de la primera hidrogenación parcial<sup>a</sup>, siendo ésta la más difícil ya que se destruye la aromaticidad del anillo bencénico. Se pueden considerar dos tipos de reacciones para los DHDMDBT, ya sea hidrogenólisis del enlace C-S (a) donde el intermediario puede llevar a cabo un paso de eliminación en la que el enlace C-S se rompe y posteriormente regenerar la aromaticidad, o bien hidrogenación del anillo (b) para dar los tetrahydro-intermediarios.

### Efectos estéricos y electrónicos de los metilos en la reactividad de 4,6-DMDBT

Después de llevar a cabo diversos estudios cinéticos [19] se ha propuesto que la presencia de los metilos puede tener efecto en muchos de los pasos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT pero sólo por la ruta de DDS. Algunos de los efectos se describen a continuación.

- \* *Efecto sobre la adsorción del 4,6-DMDBT.* Debido a que la presencia de los metilos sólo afecta la ruta de DDS y ambas rutas tienen un intermediario común, se plantea que ni la adsorción del reactivo ni la formación del DHDMDBT son los pasos afectados, pero probablemente la primera ruptura del enlace C-S sí lo es. Al observar el mecanismo de hidrogenólisis para el DBT (fig. 2.5) se puede ratificar por qué la presencia de metilos en posiciones 4 y 6 altera la reactividad de su derivado alquilado (4,6-DMDBT).

---

<sup>a</sup> Se forman 6 intermediarios por una adición 1,2 de H y los 3 restantes, mediante una adición 1,4.

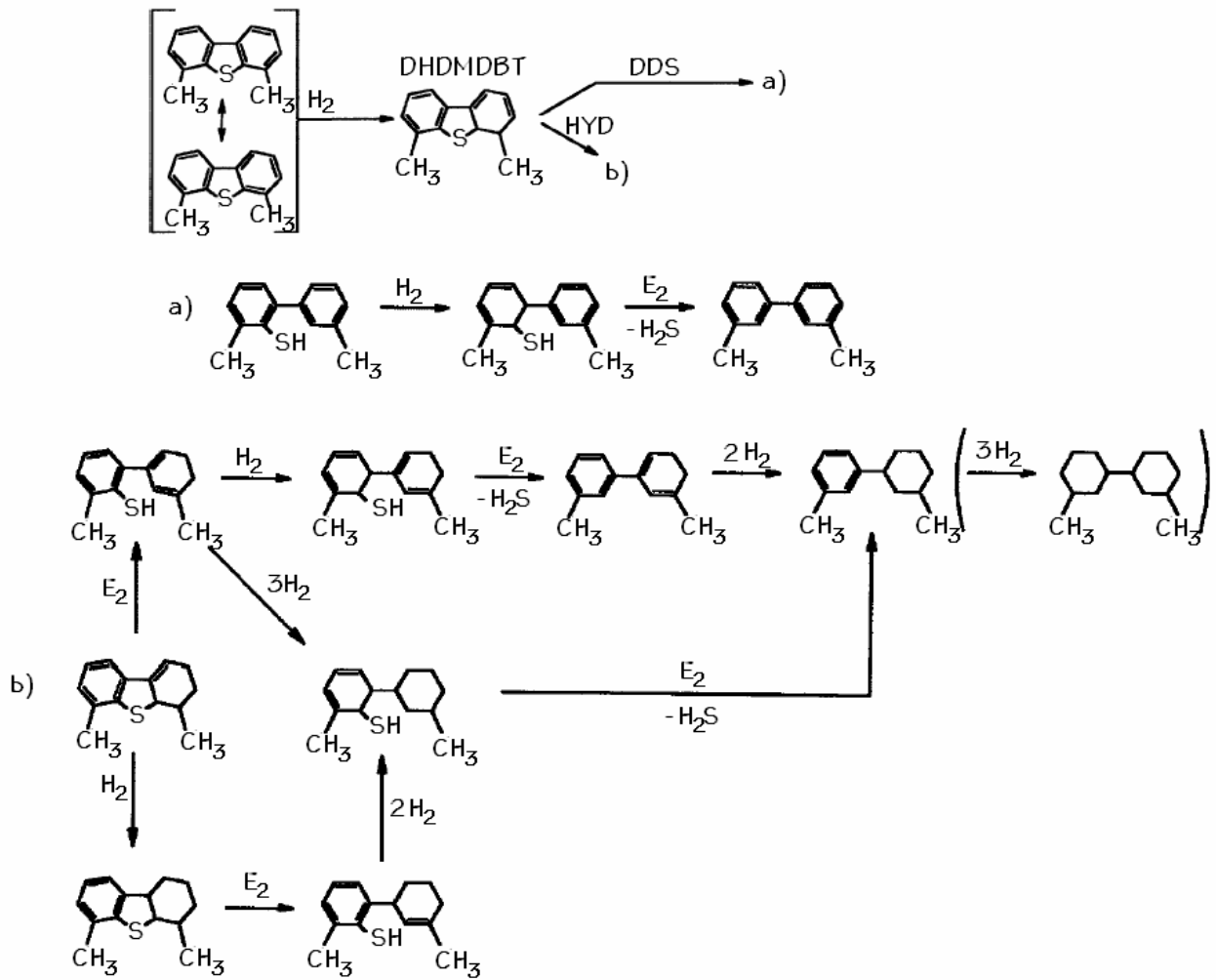


Figura 2.4. Esquema de reacción para uno de los 9 isómeros del 4,6-dimetil-dihidrodibenzotiofeno [19].

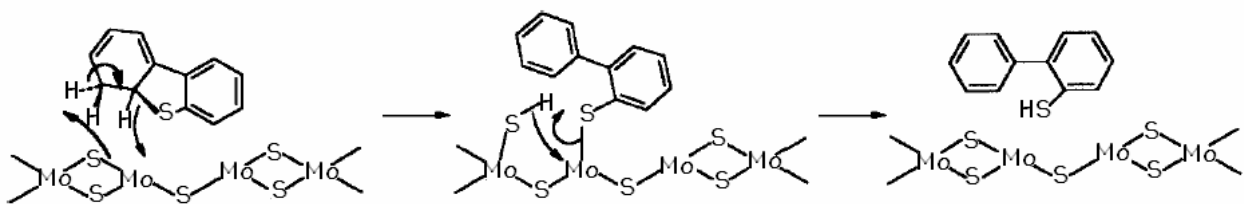
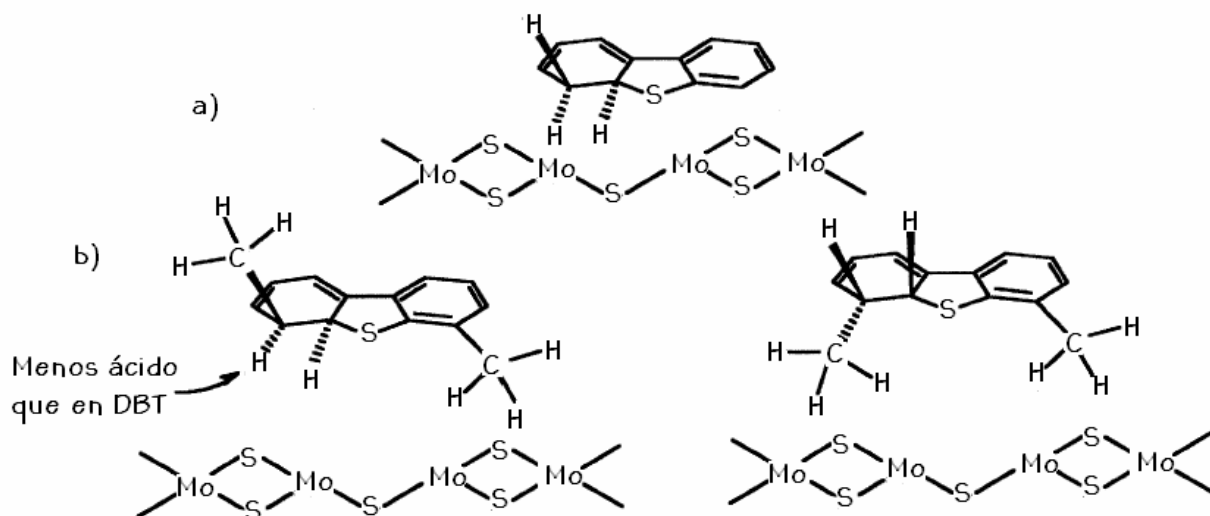


Figura 2.5. Mecanismo de hidrogenólisis para dihidrodibenzotiofeno [19].

\* Impedimento estérico en la adsorción de los intermediarios que intervienen en DDS. Aunque los dihidro-intermediarios rara vez se detectan entre los productos, tal vez debido a que la siguiente hidrogenación sucede rápidamente, se puede observar (fig. 2.6 b) que

la adsorción del compuesto en el lado donde el grupo alquilo se encuentra fuera del plano de la molécula queda impedido estéricamente.



*Figura 2.6. Acercamiento de los intermediarios de DBT (a) y 4,6-DMDBT (b) al centro catalítico [19].*

- \* *Efectos electrónicos sobre la labilidad del protón que participa en la hidrogenólisis del enlace C-S.* Como se muestra en la figura 2.5, un protón, además del S, debe estar en contacto con el catalizador para poder llevar a cabo la reacción de eliminación, lo cual se dificulta cuando hay un grupo metilo en posición 4. Aunado a esto, en el caso del 4,6-DMDBT sólo hay un protón disponible (en lugar de 2 como en el caso del DBT), que además es menos ácido, por lo tanto la eliminación es menos favorecida.

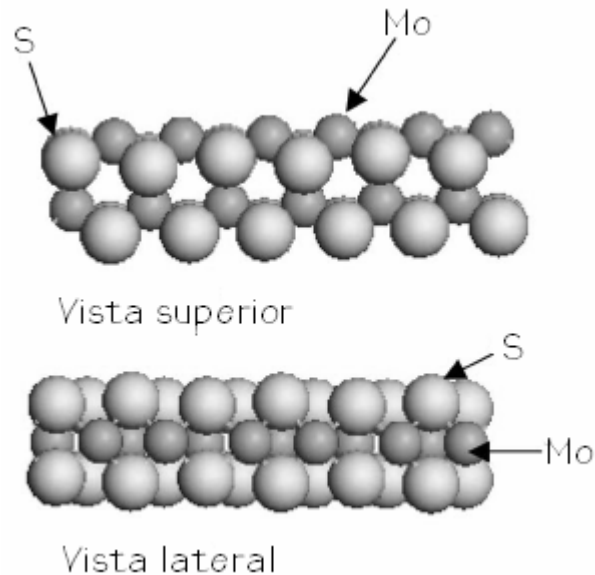
## 2.5 Catalizadores de HDS

Para poder tener una base para entender las propiedades de los catalizadores de HDS, es preciso obtener una descripción completa tanto de la estructura como de los sitios donde se lleva a cabo la catálisis, o *sitios activos*. Sin embargo, debido a la complejidad del proceso y la dificultad para caracterizar a los catalizadores *in situ*, la información acerca de la estructura de la fase activa de HDS sólo ha podido ser interpretada a través de diversos modelos.

A continuación se presenta una breve descripción de los modelos estructurales más representativos que tienen como objetivo relacionar la composición y morfología de la fase activa con la actividad y selectividad del catalizador.

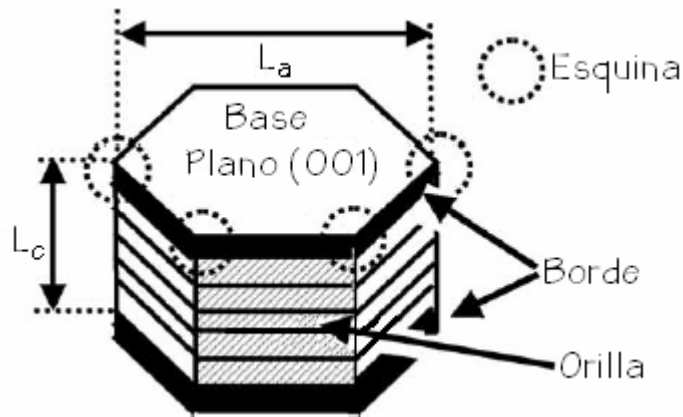
### 2.5.1 Estructura de la fase sulfurada ( $\text{MoS}_2$ o $\text{WS}_2$ ) del catalizador no promovido

La estructura de la fase de  $\text{MoS}_2$  consiste de varias capas de S-Mo-S y el Mo se encuentra en el centro de un antiprisma trigonal formada por 6 átomos de azufre. Las capas de  $\text{MoS}_2$  están unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals y los cristales crecen en capas en la dirección  $[001]$  (fig. 2.7).



*Figura 2.7. Modelo de la estructura de  $\text{MoS}_2$  [20].*

La morfología de las partículas de  $\text{MoS}_2$  juega un papel importante en cuanto a su actividad y selectividad. Se ha propuesto que hay dos tipos de sitios activos en los catalizadores con base en  $\text{MoS}_2$ . Para catalizadores no promovidos, Daage y Chianelli (1994) [21] propusieron un modelo estructural conocido como modelo “rim-edge” (borde-orilla) donde la partícula de catalizador puede describirse como un conjunto de discos apilados (fig. 2.8).



*Figura 2.8. Modelo "rim-edge" de una partícula de MoS<sub>2</sub> [22].*

Este modelo postula que hay distintos tipos de sitios. Los sitios en la base se consideran inertes, la hidrogenólisis (DDS) se lleva a cabo tanto en los sitios borde como en los sitios orilla y la hidrogenación (HYD) se lleva a cabo sólo en los sitios borde. Estos resultados indican que la morfología de los *clusters* de MoS<sub>2</sub>, en particular la relación  $L_c/L_a$  (grosor /dimensión lateral) afectan el desempeño catalítico, independientemente de la presencia de un promotor. Además, se deben considerar dos aspectos: las interacciones electrónicas entre el soporte y el MoS<sub>2</sub> y el impedimento estérico como causas de los efectos de la morfología del cristal en el desempeño catalítico [22].

Por su parte, Bataille y col. [19] propusieron un modelo en el que relacionan el tipo y número de vacancias de S en el cristal con ciertas propiedades que debe reunir el sitio activo para llevar a cabo cada ruta de reacción. Los sitios para hidrogenación deben tener al menos una vacancia para poder adsorber al sustrato mediante un anillo aromático, una vacancia para adsorber al H (con carácter de hidruro) y un S<sup>2-</sup> vecino para adsorber al H como protón (fig. 2.9). Por otro lado, un sitio para llevar a cabo la hidrogenólisis del enlace C-S debe tener una vacancia para adsorber al intermediario, una vacancia (con carácter ácido de Lewis) para "activar" y retener al S, y un S<sup>2-</sup> para actuar como sitio básico.

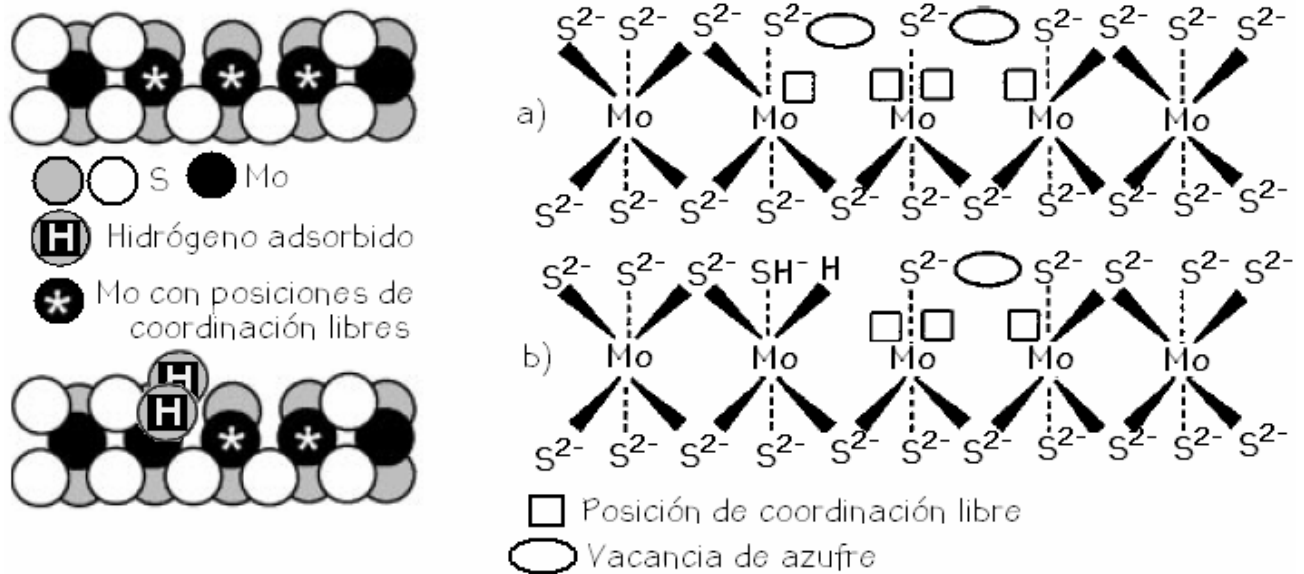


Figura 2.9. Ejemplos de sitios catalíticos para hidrogenólisis (a) y para hidrogenación con  $H_2$  adsorbido (b) [19].

### 2.5.2 Modelos estructurales para catalizadores promovidos (por Ni o Co)

A pesar de que se han llevado a cabo numerosos estudios, la estructura de la fase activa de los catalizadores de HDS es aún tema de debate. Aunque la estructura en capas de la fase de MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>) es aceptada, la función del promotor (Co o Ni) es la principal interrogante.

Desde hace más de 40 años se han propuesto diversos modelos que intentan describir el papel que tiene el promotor dentro del sistema catalítico. La acumulación de evidencia experimental en donde se observan ciertas regularidades en la hidrogenólisis del enlace C-S en los catalizadores de HDS favoreció la aparición del primer modelo (1960) que pretendía explicar la estructura del componente activo. Schuit y col. [14, 23] propusieron el llamado “*modelo de la monocapa*” (fig. 2.10), el cual planteaba que las especies de Mo en su estado oxidado formaban una monocapa en la superficie de la alúmina y estaban “recubiertos” por una capa de O<sup>2-</sup>. En la activación del catalizador, los O<sup>2-</sup> de dicha capa eran reemplazados por iones S<sup>2-</sup>. El Co se encontraba en coordinación tetraédrica en la superficie de la alúmina reemplazando a los iones de Al<sup>3+</sup> y su efecto promotor se atribuía a que aumentaban la estabilidad de la monocapa de especies de Mo.



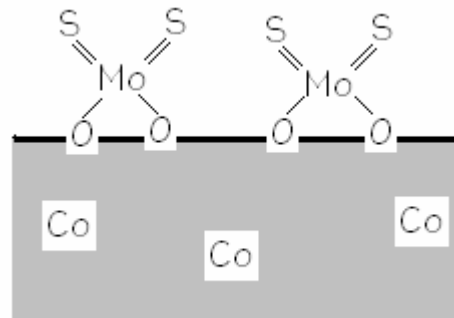


Figura 2.10. Representación esquemática del modelo de la monocapa [14].

Casi paralelamente al modelo de la monocapa (1971), surgió el “*modelo de intercalación*” (fig. 2.11) propuesto por Voorhoeve y Stuver [14, 24]. Ellos asumieron que el catalizador sulfurado estaba formado por capas de tipo S-Mo-S en la superficie del soporte y que el promotor ocupaba posiciones de “intercalación” en coordinación octaédrica entre las capas. Posteriormente, Farragher y Cosse [14] señalaron que la intercalación no era energéticamente posible y modificaron el modelo de tal manera que la intercalación estaba restringida a las orillas del cristal de MoS<sub>2</sub> (pseudo-intercalación). El efecto promotor se atribuía a que el Co inducía a una reconstrucción de la superficie mediante la generación de iones Mo<sup>3+</sup>, los cuales se consideraban los sitios activos de HDS.

La importancia del modelo de pseudo-intercalación radica en que introdujo la noción de los efectos electrónicos de la promoción y la existencia de dos tipos de sitios, unos ubicados en las orillas del cristal en donde una molécula insaturada se podía coordinar de modo  $\eta^2$ , y otros en las esquinas, donde se coordinaban las moléculas de modo  $\eta^3$  [25].

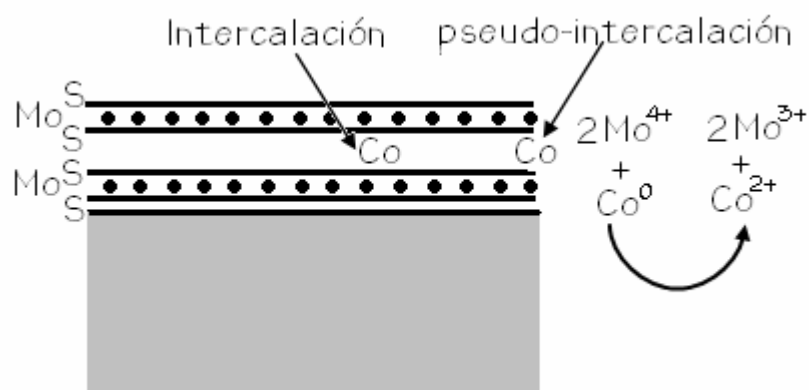


Figura 2.11. Localización del promotor en los modelos de intercalación [14].

Para finales de los 70, Delmon y col. [26] habían propuesto el “*modelo de sinergia por contacto*” posteriormente transformado en el “*modelo de control remoto*” [8]. Los autores realizaron estudios en catalizadores de CoMo no soportados, donde encontraron las especies  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y  $\text{MoS}_2$  y propusieron la presencia de las mismas fases en catalizadores soportados. El efecto promotor del Co fue atribuido al contacto entre las fases, el cual provocaría el *spill-over* del  $\text{H}_2$  del  $\text{Co}_9\text{S}_8$  al  $\text{MoS}_2$ , por lo tanto mejoraría la actividad intrínseca del  $\text{MoS}_2$ .

En la actualidad, el modelo más aceptado es el llamado “*modelo CoMoS*”, en el cual los átomos de Co decoran los bordes de los cristales de  $\text{MoS}_2$  (fig. 2.12). Este modelo fue propuesto inicialmente por Ratnasamy y col. [27], pero Topsøe y col. [28] fueron los primeros en encontrar evidencia experimental (basándose en estudios de IR de NO adsorbido) para respaldarlo. El modelo se refiere a la entidad Co-Mo-S como una familia de estructuras con estequiometría variable. Los átomos de Co presentan distintas propiedades debido a efectos geométricos, interacciones Co-Co o cambios en la coordinación del S, entre otros.

Este modelo también plantea que hay dos tipos de sitios (tipo I y tipo II), relacionando la actividad intrínseca del catalizador con algunas propiedades del soporte. Los sitios “*CoMoS I*” se encuentran en cristales de  $\text{MoS}_2$  de una sola capa, y presentan una interacción fuerte con el soporte mediante puentes de oxígeno. Se sugiere que esta interacción hace que el enlace Mo-S se polarice y se vuelva más fuerte, por lo que la tendencia a formar las vacancias necesarias para llevar a cabo la reacción disminuye.

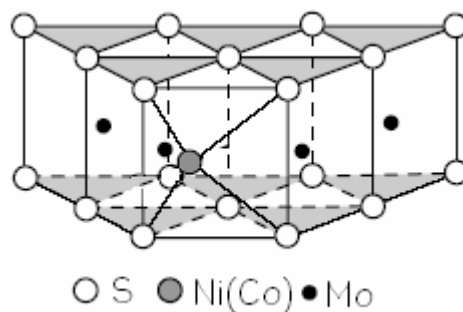


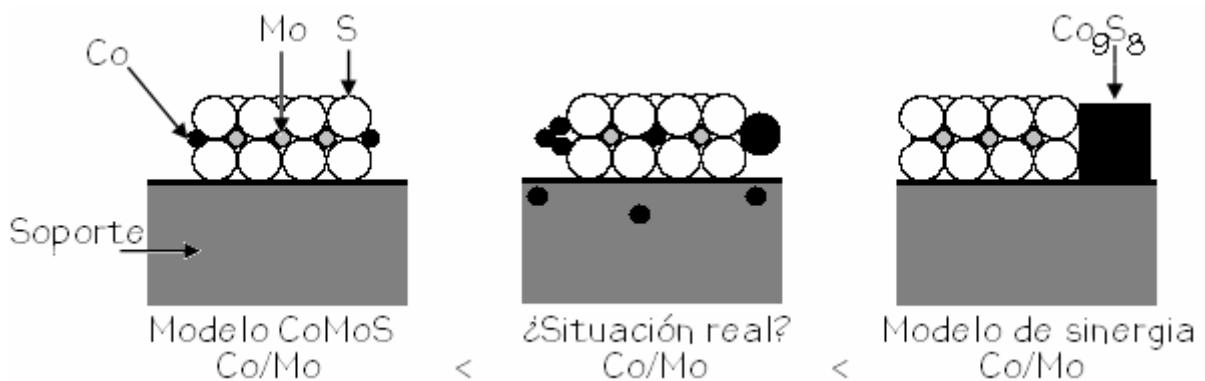
Figura 2.12. Estructura del componente activo del catalizador de HDS según el modelo de “*CoMoS*” [8].

Por otro lado, los sitios más activos, “*CoMoS II*” se obtienen cuando hay una interacción más débil con el soporte y hay formación de varias capas [29].

### 2.5.3 Conclusiones acerca de la estructura del sitio activo del catalizador

A pesar de que existen diferentes propuestas, existe un consenso general en que la fase activa en HDS es la fase *CoMoS*. Sin embargo, Delmon y col. [30] hasta la fecha sostienen la teoría de que el promotor actúa en cristales aislados provocando el *spill-over* del  $H_2$ . Esta afirmación se basa en que obtuvieron un incremento en la actividad catalítica con el catalizador promovido aun cuando el promotor se encontraba en una fase aislada y separada físicamente del  $MoS_2$ , impidiendo la formación de la fase mixta sulfurada *CoMoS*.

¿*CoMoS* o *spill-over*? La realidad es que cada modelo es capaz de explicar el comportamiento del catalizador en ciertas condiciones experimentales (fig. 2.13). En su reciente *review*, Eijsbouts [31] relaciona los distintos modelos estructurales basándose en el hecho de que los catalizadores son de naturaleza dinámica y flexible. Cuando hay una relación baja de Co/Mo, los átomos de Co decoran los bordes del  $MoS_2$ , mientras que pequeñas partículas de sulfuros de Co se comienzan a formar cuando la relación Co/Mo es mayor. En casos extremos, a relaciones Co/Mo muy altas, partículas de  $Co_9S_8$  decoran los bordes de los cristales de  $MoS_2$ , correspondiendo estructuralmente con el modelo de sinergia.



*Figura 2.13. Comparación entre distintos modelos propuestos para la fase activa de los catalizadores de CoMo para diferentes relaciones Co/Mo.*

Para catalizadores comerciales, la relación de Co/Mo se encuentra entre los dos extremos, por lo tanto se presenta una distribución de las fases sulfuradas de Co con distintos tamaños y naturaleza.

### 2.6 Estrategias para modificar el desempeño del catalizador convencional

Como se mencionó anteriormente, la actividad y selectividad de un catalizador pueden ser modificadas mediante la variación de uno o varios de sus componentes. En este caso se realizaron tres principales modificaciones; adición de P a la formulación catalítica, variación en el precursor de la fase activa (además de una comparación entre dos fases con base en distintos metales de transición) y cambio de soporte.

A continuación se plantean algunos de los fundamentos teóricos y resultados reportados en la literatura que se tomaron en consideración para la propuesta realizada en este trabajo.

#### 2.6.1 Incorporación de fósforo en la formulación catalítica

Una estrategia comúnmente utilizada para mejorar la actividad y/o selectividad de un catalizador es la de introducir elementos o compuestos adicionales a la formulación. La introducción de un aditivo puede dar origen a uno o varios de los siguientes efectos [14]:

- \* Modificación de la estructura interna o superficial del soporte.
- \* Cambio en el área específica del soporte y estabilidad térmica.
- \* Alteración de las propiedades de las soluciones utilizadas en la impregnación de la fase activa.
- \* Cambio en la distribución de las diferentes especies metálicas.
- \* Modificación en la morfología de los sulfuros.

Numerosos elementos de la tabla periódica han sido probados como aditivos (I, Cl, F, B, P, As, Cs, Na, Ca, Mg, Ga, Li, K, Rb, entre otros) pero el fósforo ha sido el más utilizado, e inclusive forma parte de algunos catalizadores comerciales. Aunque hasta la fecha no se sabe con exactitud qué papel desempeña el P dentro del catalizador, diversos investigadores han reportado lo siguiente [32]:

- \* *El P modifica los sitios ácidos.* Se ha observado un aumento en la acidez de Lewis del soporte de alúmina, además de tener un efecto indirecto en la acidez de Brønsted al aumentar las reacciones de craqueo [33].
- \* *El P modifica la interacción de la fase activa con el soporte.* Al debilitar las interacciones metal-soporte (alúmina) el P facilita la sulfuración de la fase activa. Además conduce a un mayor grado de apilamiento, por lo tanto a un mayor porcentaje de especies más activas Co-Mo-S tipo II pero a su vez a una menor dispersión de la fase activa [33]. Contrario a lo anterior, también se ha reportado que el P mejora la dispersión [33].
- \* *El P inhibe la formación de ciertos compuestos.* El P puede aumentar la cantidad de Ni en coordinación octaédrica a expensas de los sitios de Ni tetraédrico, además de interactuar con el Ni y evitar la formación de especies de tipo  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Por otro lado, también se ha reportado que la adición de P inhibe la formación de coque en la superficie del catalizador, retardando su desactivación [34].

Los catalizadores comerciales de HDS que contienen P son preparados, generalmente, mediante la impregnación de disoluciones de heptamolibdato de amonio (HMA) en presencia de ácido fosfórico y nitrato de cobalto o níquel.

### 2.6.2 Nuevos precursores de la fase activa; heteropoliácidos de Keggin

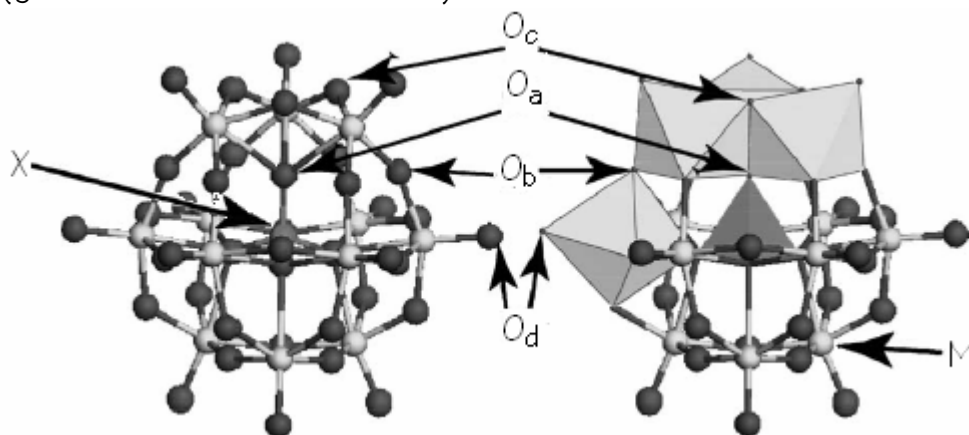
Para la realización de este trabajo se eligió efectuar una comparación entre dos fases activas con base en NiMo y NiW debido a que estos metales se encuentran presentes en la mayoría de los catalizadores comerciales y presentan un bajo costo y buen desempeño catalítico.

Por otro lado, también se sabe que la naturaleza del precursor de la fase activa puede tener un efecto en el desempeño catalítico; por ejemplo, la presencia de los contraiones de las sales precursoras tradicionales ( $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$ ) puede hacer que disminuyan las interacciones de los sulfuros de Mo con el promotor [35].

Recientemente se ha propuesto la utilización de nuevos precursores catalíticos de tipo heteropoliaácidos (HPA's) de Keggin, los cuales combinan la presencia de P y Mo (W) en una sola entidad para evitar los efectos negativos de la presencia de contraiones en la solución de impregnación [35].

A pesar de que la utilización de los HPA's en HDS es un área que hasta la fecha ha sido poco explorada [35], estos compuestos han sido ampliamente estudiados y utilizados como catalizadores de otro tipo de reacciones. Los HPA's presentan un gran número de ventajas como catalizadores, lo cual los hace económica y ambientalmente atractivos. Los HPA's presentan una fuerte acidez de Brønsted (son considerados superácidos) y se comportan como oxidantes muy eficientes, presentando transformaciones redox rápidas, reversibles y multielectrónicas en condiciones de reacción poco severas.

Los HPA's poseen una estructura iónica, discreta, constituida por unidades relativamente móviles de heteropolianiones y cationes ( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ , entre otros) [36]. La unidad básica o estructura primaria del HPA es el heteropolianión, el cual está formado a partir de la condensación de varios oxoaniones. Los heteropolianiones que presentan una estructura de tipo Keggin tienen la fórmula  $XM_{12}O_{40}^{x-\beta}$  (figura 2.14), donde  $X$  es el átomo central ( $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ , entre otros),  $x$  es su estado de oxidación y  $M$  es el ión metálico (generalmente  $Mo^{6+}$  o  $W^{6+}$ ).

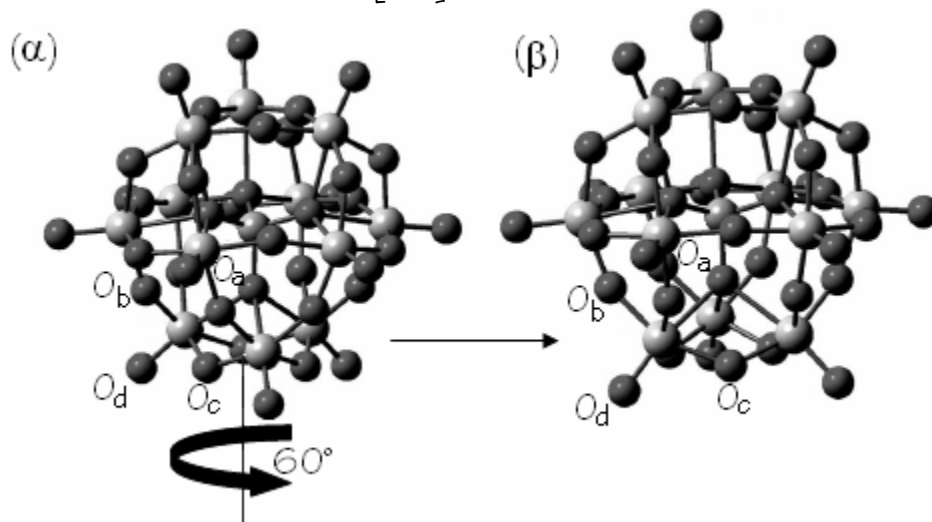


*Figura 2.14. Estructura primaria de un anión de Keggin [37].*

La unidad de Keggin está compuesta por un tetraedro de  $XO_4$  rodeado por doce octaedros de  $MO_6$  distribuidos en cuatro trímeros. Cada octaedro

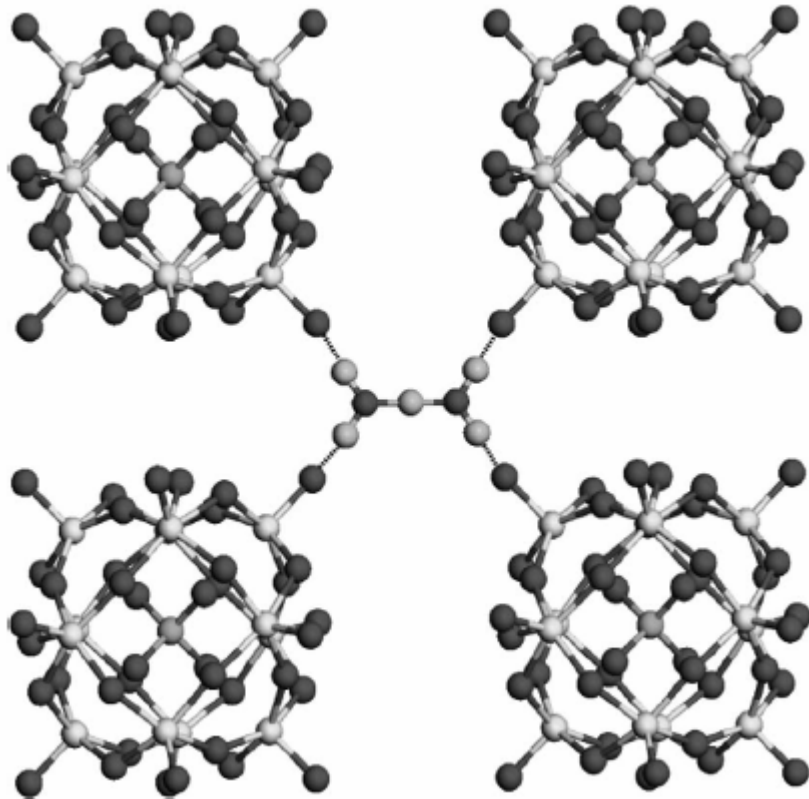
MO<sub>6</sub> comparte dos bordes con dos octaedros del mismo trímero y se conecta por medio de dos esquinas con octaedros de otros trímeros [38, 39]. Se pueden identificar cuatro tipos de átomos de oxígeno en la unidad de Keggin; 4 oxígenos del tetraedro central (O<sub>a</sub>), 12 oxígenos puente entre átomos de M que no comparten un oxígeno central (O<sub>b</sub>), 12 oxígenos puente entre átomos de M que comparten un oxígeno central (O<sub>c</sub>) y 12 oxígenos asociados con un solo átomo de M (O<sub>d</sub>).

Se sabe que las estructuras de los aniones de Keggin presentan simetría T<sub>d</sub> y C<sub>3v</sub> para los isómeros α y β (fig. 2.15), respectivamente [40]. En el isómero α, todos los centros metálicos son equivalentes y el heteroátomo central se encuentra en un ambiente tetraédrico creado por los cuatro oxígenos O<sub>a</sub>. El isómero β se relaciona estructuralmente con el α por medio de una rotación formal de uno de los trímeros en 60° sobre su eje C<sub>3</sub>, dando como resultado una simetría C<sub>3v</sub> [38].



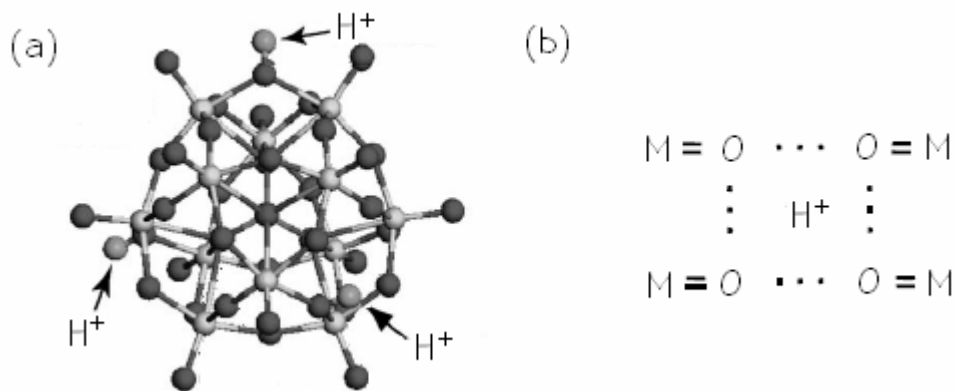
*Figura 2.15. Geometría de los isómeros α y β de los aniones de Keggin [38].*

La estructura secundaria del HPA en estado sólido está formada por la coordinación de heteropolianiones con protones, otros cationes y/o moléculas de agua de hidratación. Una estructura estable contiene 6 moléculas de agua de hidratación por unidad de Keggin. Cada oxígeno terminal se encuentra unido a un hidrógeno del H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, que actúa a modo de puente (fig. 2.16).



*Figura 2.16. Unidades de Keggin unidas mediante un puente de  $H_5O_2^+$  en la estructura secundaria hidratada [37].*

En su estado anhidro, los oxígenos terminales de los iones de Keggin están asociados con protones (fig. 2.17). Estequiométricamente, cada protón se encuentra compartido con 4 oxígenos terminales que pertenecen a 4 aniones distintos, al igual que en el caso del HPA hidratado [36].



*Figura 2.17. Estructura del  $H_3XM_{12}O_{40}$  (a) y estructura esquemática de los sitios ocupados por  $H^+$  en el HPA deshidratado (b) [36,37].*



En este trabajo se utilizaron los ácidos fosfomolibdico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) y fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) como precursores catalíticos. Ambos presentan un comportamiento similar: son solubles en disolventes polares, presentan una acidez más fuerte que los ácidos minerales ( $H_3PW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_2SO_4, HCl$ , entre otros) y tienen una alta estabilidad térmica ( $H_3PW_{12}O_{40}$  ( $465^\circ C$ )  $> H_3PMo_{12}O_{40}$  ( $375^\circ C$ )). Por otro lado, se ha reportado que el  $H_3PMo_{12}O_{40}$  descompuesto térmicamente tiene la propiedad de reconstruir su estructura al exponerse a vapor de agua, mientras que el  $H_3PW_{12}O_{40}$  no presenta dicha reconstrucción [36].

Para poder utilizar a los HPA's en catálisis, es necesario incorporarlos a un soporte, ya que estos compuestos presentan área específica muy baja (1 a 5  $m^2/g$ ) [36, 41]. A continuación se abordará el tema del soporte catalítico.

### 2.6.3 Soportes para catalizadores de HDS

La gran mayoría de los catalizadores industriales de HDT se encuentran soportados en alúmina. Las razones para utilizar casi exclusivamente este material son que presenta buenas propiedades texturales (área específica, porosidad<sup>b</sup>) y mecánicas, así como un costo relativamente bajo y la capacidad de regenerar la actividad del catalizador incluso después de su uso intensivo. Sin embargo, la alúmina no es un soporte inerte [42]. Los átomos de promotor (Co o Ni) interactúan con este material formando especies de tipo  $CoAl_2O_4$  [43]. Además, la alúmina presenta interacciones fuertes con los sulfuros de Mo y W y propicia la formación de sitios CoMoS tipo I, y la activación del catalizador debe realizarse a temperaturas mayores para que se favorezca la formación de sitios CoMoS tipo II [29].

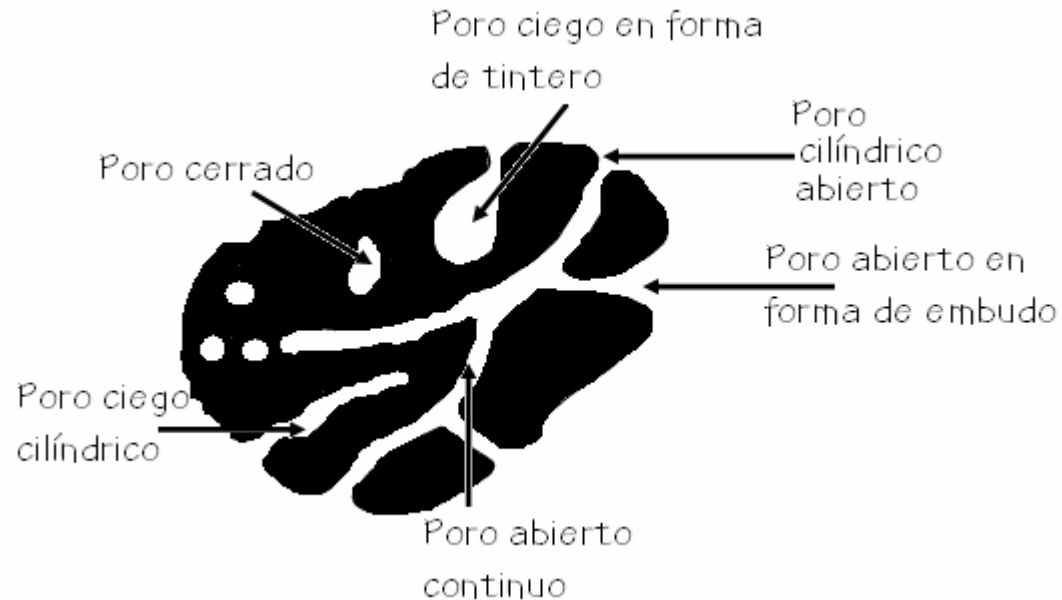
Con el fin de obtener soportes con mejores propiedades, diversos grupos de investigación han desarrollado distintos materiales con base en óxidos simples y mixtos. El uso de titanía y zirconia como soportes para HDS ha arrojado buenos resultados. Sin embargo, las propiedades texturales de estos materiales aún no son las adecuadas ya que presentan baja área

---

<sup>b</sup> La "porosidad" se define como la relación entre el volumen total de poro,  $V_p$ , y el volumen aparente de la partícula o polvo, excluyendo los espacios entre partículas [44].

específica ( $\text{TiO}_2 \approx 120\text{m}^2/\text{g}$ ,  $\text{ZrO}_2 \approx 300\text{m}^2/\text{g}$ ) y porosidad [43]. Es por lo anterior que otra de las propuestas en el área de nuevos soportes catalíticos es la utilización de materiales porosos ordenados.

Un material poroso es aquél que contiene cavidades, canales o intersticios. En la figura 2.18 se ilustran los tipos de poros más comunes [44].



*Figura 2.18. Esquema de la sección transversal de un sólido poroso [44].*

Además de la clasificación de los poros según su forma, éstos se clasifican según su tamaño en [45]:

- \* Macroporos: poros con diámetro mayor de 50 nm.
- \* Microporos: poros con diámetro menor de 2 nm.
- \* Mesoporos: poros con diámetro de tamaño intermedio.

Después de aproximadamente 50 años de investigación en el desarrollo de materiales porosos ordenados, estos sólidos se han posicionado en el mundo de la industria con numerosas aplicaciones, sobre todo con los nuevos materiales descubiertos durante la década de los 90 [46, 47].

Las mallas moleculares más conocidas son las zeolitas (aluminosilicatos cristalinos con una estructura tridimensional abierta), las

.....  
cuales pueden ser de origen natural o sintético y tener distinta composición química. Sin embargo, la aplicación de estos materiales microporosos en catálisis se ha visto limitada por los problemas de transferencia de masa que se presentan con moléculas grandes, ya que los canales y las cavidades de las zeolitas son relativamente pequeños ( $\sim 0.8$  y  $\sim 1.3$  nm, respectivamente) [46, 48].

En la búsqueda de nuevos materiales porosos, se creó la siguiente generación de zeolitas; los *zeo-types* (mallas moleculares sintéticas con elementos distintos al Si o Al), los cuales no constituyeron una mejora considerable en las propiedades porosas. También se sintetizaron “arcillas pilereadas” o PILC’s, cuyas estructuras presentan áreas específicas mayores ( $\sim 400$  m<sup>2</sup>/g). Sin embargo su baja estabilidad y su tendencia a formar coque en los poros restringe su uso como soportes en HDS [46].

A pesar de los esfuerzos por mejorar las propiedades texturales de los materiales, no fue hasta 1992 cuando se logró un avance significativo. En ese año, los científicos de la Mobil Oil Corporation anunciaron la síntesis de una familia de silicatos mesoporosos, los MCM (*mobil composite of matter*), basándose en un mecanismo de formación de estructuras porosas dirigido por cristales líquidos [49]. Estos materiales se obtienen utilizando surfactantes iónicos como agentes directores de estructura y presentan distintos arreglos; MCM-41 de arreglo hexagonal, MCM-48 de arreglo cúbico y MCM-50 de estructura en láminas [48, 49]. Posteriormente, basándose en el mismo método, se han sintetizado diversos materiales mesoporosos ordenados con poros  $> 2$  nm y áreas  $> 1000$  m<sup>2</sup>/g, los cuales han atraído mucha atención de la industria por su potencial como sustratos de adsorción y soportes catalíticos [46].

En 1998 Zhao y col. [50, 51] utilizaron copolímeros de tres bloques para dirigir la organización de las especies de sílice y obtuvieron una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados, los SBA’s. Dentro de esta familia de mallas moleculares, uno de los más estudiados es el SBA-15, el cual presenta una estructura hexagonal, pero, a pesar de tener la misma composición química y tipo de arreglo que el MCM-41, existen varias diferencias entre ellos [52]:

- \* El SBA-15 presenta poros más grandes y paredes más gruesas que el MCM-41 [53].
- \* El SBA-15 tiene una estabilidad hidrotérmica excepcional (resisten al menos 48 h en agua hirviendo) [53, 54].
- \* El SBA-15 presenta una mayor resistencia a la compresión (~200 MPa) que el MCM-41, demostrando cierta flexibilidad en su estructura [55].
- \* MCM-41 es puramente mesoporoso, mientras que el SBA-15 contiene una cantidad significativa de microporos en las paredes [53, 54, 56].
- \* Mientras que los canales del MCM-41 son independientes, los del SBA-15 se encuentran conectados mediante microporos o mesoporos secundarios [53, 54, 56-58].

Debido a que el SBA-15 presenta buenas características texturales y estructurales, este material fue elegido para utilizarse como soporte para los catalizadores desarrollados en este trabajo. Las características más relevantes del SBA-15 se describen a continuación.

### SBA-15

Los materiales de la familia de los SBA's está constituida por estructuras ordenadas de sílice mesoporosa (con diámetro de poro de 20 a 300 Å) sintetizadas utilizando surfactantes oligoméricos no iónicos y copolímeros de bloques, como los Pluronic® (fig. 2.19) en medio ácido. El arreglo mesoscópico de los poros puede presentar distintas geometrías: cúbica (SBA-11), hexagonal tridimensional (SBA-12), jaula cúbica (SBA-16) y hexagonal bidimensional (SBA-15), entre otras [50, 51]. Se sabe que el arreglo que presentan los poros depende de la estructura del polímero utilizado en su síntesis. Los polímeros con cadenas de EO largas tienden a dirigir la formación de estructuras cúbicas, con cadenas medianas se obtienen estructuras hexagonales y las cortas se relacionan con estructuras en láminas [59].

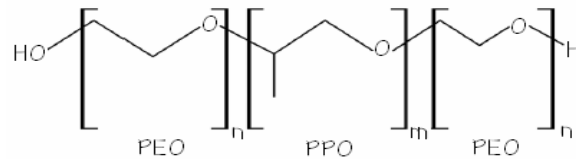


Figura 2.19. Fórmula general de un polímero de tipo Pluronic®<sup>c</sup> [60].

La figura 2.20 muestra el esquema general de síntesis de un material mesoporoso con arreglo hexagonal de poros, como es el caso del SBA-15. Zhao y col. [51] postularon que el ensamblaje de sílice mesoporosa dirigido por surfactantes no iónicos como los polímeros de tres bloques en medio ácido, ocurre mediante una interacción de tipo  $(S^O H^+)(X^- I^+)$ , la cual se ilustra en la figura 2.21.

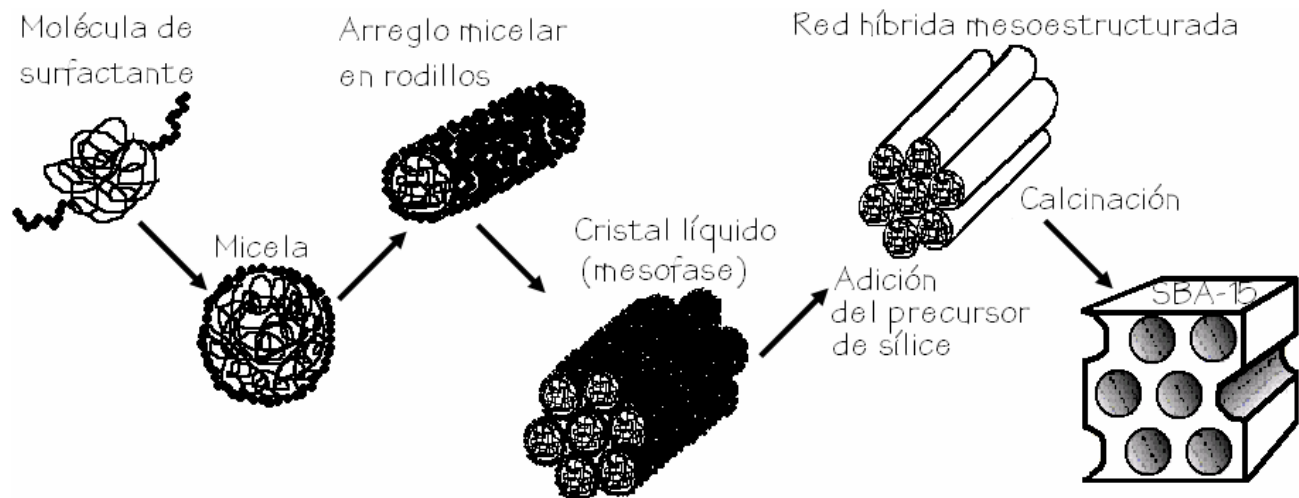
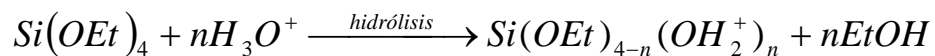


Figura 2.20. Formación de la estructura de SBA-15.

El primer paso consiste en la hidrólisis del precursor de sílice (alcoxisilano) seguido de una oligomerización parcial:



En medio ácido, la parte polar del surfactante (EO) se asocia con iones hidronio:



<sup>c</sup> En este trabajo se utilizó el Pluronic P123, donde  $n = 20$  y  $m = 70$ .

donde  $R=PPO$  y  $X=Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ , entre otros. Se propone que las unidades EO con carga asociada y las especies catiónicas de sílice se ensamblan mediante una combinación de fuerzas electrostáticas, puentes de hidrógeno e interacciones de Van der Waals:

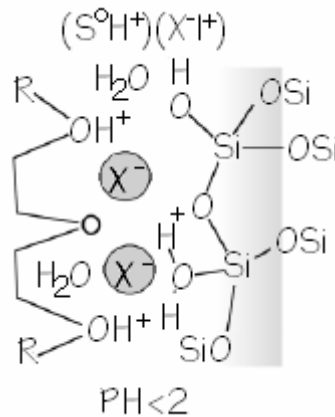
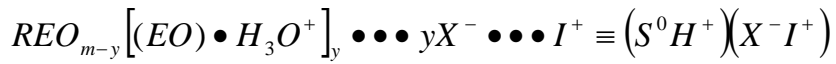


Figura 2.21. Representación esquemática de la interfase sílice (I)/surfactante (S) en presencia de un ácido (HX)[60].

Finalmente, mediante una condensación adicional de la sílice y una organización de las especies, se forma la mesofase de sílice-surfactante de menor energía [51, 61, 62].

En el caso del SBA-15, la estructura obtenida presenta un arreglo de poros hexagonal bidimensional y pertenece al grupo de simetría  $p6mm$  (fig. 2.22).

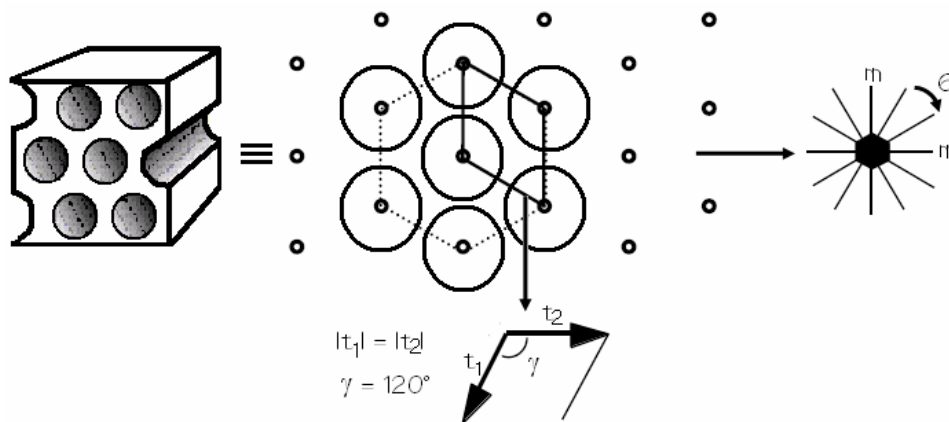
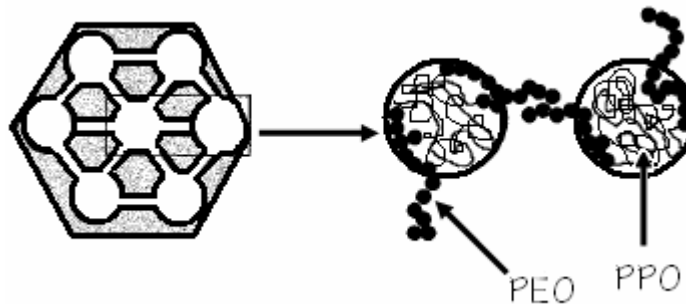


Figura 2.22. Representación de los elementos de simetría del SBA-15.

Además de los mesoporos que se originan a partir de los núcleos hidrofóbicos de las micelas del surfactante, en SBA-15 existe una porosidad secundaria en la estructura del SBA-15 que consiste de microporos que se encuentran en el interior de las paredes de los mesoporos y los unen entre sí. La existencia de microporos en estos materiales es resultado de la penetración de las cadenas hidrofílicas de PEO dentro de las paredes de sílice y puede ser controlada al variar la temperatura de síntesis [53, 54, 56-58].

Se sabe que los polímeros de tipo  $EO_nPO_mEO_n$  en agua forman micelas que constan del núcleo formado por las cadenas hidrofóbicas de PO y la parte exterior en donde se exponen las cadenas hidrofílicas de EO. Debido a que la hidrofobicidad del EO aumenta como función de la temperatura, cuando se prepara un material SBA-15 a temperatura baja (308 K), la estructura de sílice se conforma alrededor de micelas con cadenas de EO extendidas que comparten su esfera de hidratación (fig. 2.23), por lo tanto, al calcinar el SBA-15, se forman microporos en las regiones donde se encontraban estas cadenas del polímero [53, 54].



*Figura 2.23. Representación de la estructura del SBA-15 donde los mesoporos están interconectados por microporos [53].*

### 3. OBJETIVOS

---

La hipótesis en la que se basa el presente trabajo es que se pueden obtener catalizadores de HDS con alta actividad frente a compuestos difíciles de desulfurar como el 4,6-DMDBT, al combinar las buenas propiedades texturales del soporte mesoestructurado ordenado SBA-15 con el uso de HPA's de Keggin como precursores de la fase activa, los cuales presentan la ventaja de combinar varios elementos del catalizador en una sola entidad, evitando la presencia de contraiones de las sales utilizadas tradicionalmente. También se espera que al aumentar la carga de las fases metálicas, se pueda obtener mayor cantidad de sitios activos y por lo tanto un mejor desempeño catalítico.

Por lo anterior, el objetivo general del presente trabajo es evaluar la viabilidad del uso de HPA's soportados en SBA-15 como precursores de la fase activa de catalizadores de HDS profunda y estudiar el efecto de la variación de la carga metálica y naturaleza química de los catalizadores en su actividad y selectividad frente a la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Para poder cumplir con el objetivo general, se plantearon los siguientes objetivos particulares:

*Realizar una comparación preliminar entre catalizadores con base en NiMo y NiW preparados a partir de sales precursoras tradicionales y catalizadores de NiPMo y NiPW utilizando HPA's como precursores.*

Dicho estudio se llevó a cabo mediante la realización de las siguientes actividades:

1. Preparación de los catalizadores soportados en SBA-15 a partir de los diferentes precursores.
2. Caracterización textural y estructural de los catalizadores mediante:
  - \* Fisisorción de  $N_2$ .
  - \* Difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos.



3. Evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

*Realizar un estudio comparativo con catalizadores obtenidos a partir de HPA's soportados en SBA-15 variando la naturaleza de la fase activa (Mo y W) y la carga metálica incorporada para poder establecer relaciones estructura-reactividad.*

Para llevar a cabo dicha comparación se utilizó la siguiente metodología:

1. Preparación de dos series de catalizadores soportados en SBA-15 utilizando HPA's de Mo y de W como precursores y variando la carga metálica (12, 20, 30 y 40% en peso de  $MO_3$ , M= Mo o W).
2. Caracterización de los catalizadores mediante:
  - \* Fisisorción de  $N_2$ .
  - \* Difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos.
  - \* Espectroscopia de infrarrojo.
  - \* Resonancia magnética de  $^{31}P$ .
  - \* Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.
  - \* Reducción a temperatura programada.
  - \* Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.
3. Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

# 4. DESARROLLO EXPI

---

## 4.1 Preparación del soporte

El soporte de sílice SBA-15 fue sintetizado de acuerdo con el procedimiento descrito por Zhao y col. [50, 51] utilizando el copolímero Pluronic P123 como agente templante y tetraetil ortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. Se disolvieron 4 g de copolímero Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ , Polioles) en 30 mL de agua y 120 mL de una solución de HCl 2 M a 25 °C con agitación vigorosa. Posteriormente se elevó la temperatura a 35 °C y se agregaron 8.5 g de TEOS (98% de pureza, Aldrich). La mezcla anterior se mantuvo con agitación moderada a 35 °C por 20 h y finalmente se dejó envejecer a 80 °C sin agitación por 48 h. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavando con agua destilada y dejando secar a temperatura ambiente. La calcinación se llevó a cabo en atmósfera de aire a 550 °C por 6 h con una velocidad de calentamiento de 0.8 °C/min y una rampa de temperatura a 300 °C, manteniendo esta temperatura por 0.5 h.

## 4.2 Preparación de los catalizadores

Se prepararon dos series de catalizadores con fósforo y distintas fases activas (Mo o W) utilizando sus respectivos heteropolianiones (HPA's) como precursores. Adicionalmente, se sintetizaron catalizadores de Mo o W sin fósforo a partir de sales precursoras tradicionales para utilizarse en las pruebas preliminares como referencia. En todos los casos se utilizó SBA-15 como soporte y níquel como promotor. Un ejemplo de los cálculos para la preparación de los catalizadores se muestra en el apéndice 1.

### 4.2.1 Catalizadores de referencia

Una vez obtenido el soporte, se procedió a incorporar las fases metálicas por impregnación incipiente de las respectivas disoluciones de sus sales precursoras. Primero, se determinó el volumen de impregnación del soporte, el cual es el volumen mínimo de líquido necesario para saturar los poros del sólido. Posteriormente se preparó una disolución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Merck) y se impregnó el soporte. Se dejó secar por 8 h a temperatura ambiente y se calcinó a 500 °C durante 2 h a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min con una rampa a 100 °C manteniendo esta temperatura por 2 h.

La preparación del catalizador con base en W se realizó utilizando metatungstato de amonio (MTA,  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ , Fluka) como precursor. Se impregnó el soporte, se dejó secar por 2 h a temperatura ambiente y posteriormente se dejó en la estufa a 100 °C por 24 h. La calcinación se llevó a cabo a 350 °C durante 2 h con una rampa a 100 °C manteniendo esta temperatura por 2 h y una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

Finalmente, en ambos casos, se incorporó el Ni por medio de la impregnación de una disolución acuosa de nitrato de níquel (NN,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich). El sólido impregnado se dejó secar y se calcinó manteniendo las condiciones de calentamiento y temperaturas descritas en cada caso.

Las composiciones de los distintos catalizadores, así como las condiciones de preparación se resumen en la tabla 4.1.

*Tabla 4.1. Composición de los catalizadores de referencia.*

Catalizador	Precursor					T °C
	Fase activa ( $\text{MO}_3$ )	Promotor ( $\text{NiO}$ )	% $\text{MO}_3$	% $\text{NiO}$	% $\text{P}_2\text{O}_5$ (calc.)	
Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	12.4	0	0	500
NiMo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	12	3	0	500
W	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	12.4	0	0	350
NiW	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	12	3	0	350

#### 4.2.2 Catalizadores obtenidos a partir de HPA's

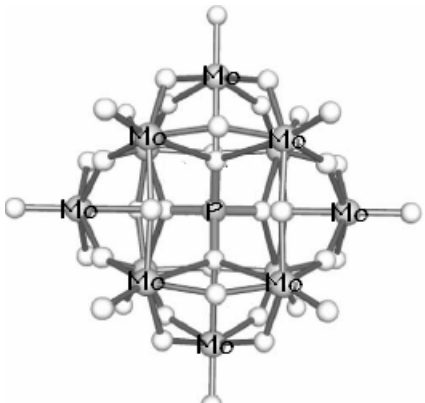
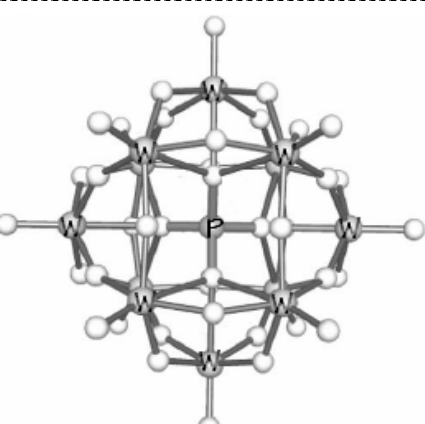
Como se mencionó anteriormente, se realizaron dos series de catalizadores utilizando HPA's como precursores de las fases activas (Mo o W) y como fuentes de P. Una vez más la incorporación se realizó por impregnación incipiente pero en estos catalizadores se utilizó metanol anhidro como disolvente. Para incorporar W se utilizó el ácido fosfotúngstico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , Sigma) y para el Mo se utilizó el ácido fosfomolibdico ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , Sigma-Aldrich). En ambos casos se prepararon 4 catalizadores con distinta carga de fase activa pero manteniendo constante la relación Ni/Mo o Ni/W.

Una vez impregnado el soporte, se dejó reposar a temperatura ambiente por 6 h y posteriormente se colocó en la estufa a 100 °C durante

12 h. Después se llevó a cabo la calcinación de los catalizadores a 350 °C por 2 h con una rampa a 100 °C manteniendo esta temperatura por 2 h y una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. Finalmente se incorporó el Ni por impregnación de una disolución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en metanol anhidro, se dejó secar y se calcinó de la misma manera que los catalizadores no promovidos.

Las características y nomenclatura de los distintos catalizadores se muestran a continuación.

*Tabla 4.2. Composición de los catalizadores con base en HPA's*

Catalizador	Precursor (MO <sub>3</sub> )	% MO <sub>3</sub>	% NiO	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
HPMo12*		12.3	0	0.5
HPMo20		20.4	0	0.8
HPMo30		30.5	0	1.3
HPMo40		40.5	0	1.7
NiPMo12*		11.9	3.0	0.5
NiPMo20		19.8	4.9	0.8
NiPMo30		29.6	7.40	1.2
NiPMo40		H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	39.3	9.8
HPW12*		12.3	0	0.3
HPW20		20.4	0	0.5
HPW30		30.5	0	0.8
HPW40		40.6	0	1.0
NiPW12*		11.9	3.0	0.3
NiPW20		19.9	4.9	0.5
NiPW30		29.8	7.4	0.8
NiPW40		H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	39.4	9.9

\* Estos catalizadores también fueron utilizados en las pruebas preliminares para realizar las comparaciones.

---

### 4.3 Métodos de caracterización

#### 4.3.1 Fisisorción de nitrógeno

*Con los datos obtenidos a partir de la fisisorción de  $N_2$  se obtuvieron los valores de área específica (método BET), área de microporos (método  $t$ -plot) y tamaño de poros (método BJH) del soporte y los catalizadores.*

La mayoría de los catalizadores heterogéneos son sólidos porosos, los cuales presentan una superficie interna mucho mayor que la externa debido a la contribución de las paredes de los poros. El conocimiento de las características morfológicas, como área específica ( $S_g$ ), volumen de poro ( $V_p$ ) y distribución de tamaños de poro, es imprescindible para entender el comportamiento de un catalizador debido a que la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador.

Para caracterizar las propiedades texturales de los materiales sintetizados en este trabajo se utilizó la técnica de *fisisorción de  $N_2$* . A continuación se muestra una breve descripción del fenómeno de fisisorción, así como el tratamiento matemático que se le dio a los datos para obtener los valores de los distintos parámetros.

##### 4.3.1.1 Adsorción

Toda superficie presenta cierto tipo de hendiduras y protuberancias microscópicas. Las superficies irregulares son especialmente susceptibles a los campos de fuerza residuales. En estos puntos, los átomos superficiales del sólido pueden atraer a otros átomos o moléculas de la fase gaseosa o líquida circundante, es decir, los pueden adsorber [63]. Se pueden presentar dos tipos de adsorción, quimisorción y fisisorción, cuyas características principales se resumen en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Diferencias principales entre quimisorción y fisisorción.

FISISORCIÓN	QUIMISORCIÓN
Causada por fuerzas de Van der Waals (no hay transferencia de $e^-$ )	Fenómeno en el cual se transfieren o comparten $e^-$
$-\Delta H_{ads} = 2$ a $6$ kcal/mol	$-\Delta H_{ads} = 10$ a $200$ kcal/mol
Fenómeno no selectivo	Específico y selectivo
La capa fisisorbida se remueve por evacuación	Se remueve por evacuación y calentamiento
Adsorción multimolecular a temperaturas menores a $t_c^a$ del gas	No se excede la capa unimolecular
Apreciable a temperaturas $< t_c$	Se observa también a altas temperaturas
Instantánea	Puede ser un proceso rápido o lento
Las moléculas adsorbidas permanecen intactas	Las moléculas se disocian en átomos, iones o radicales
No se afecta al material adsorbente	Se forman compuestos en la superficie

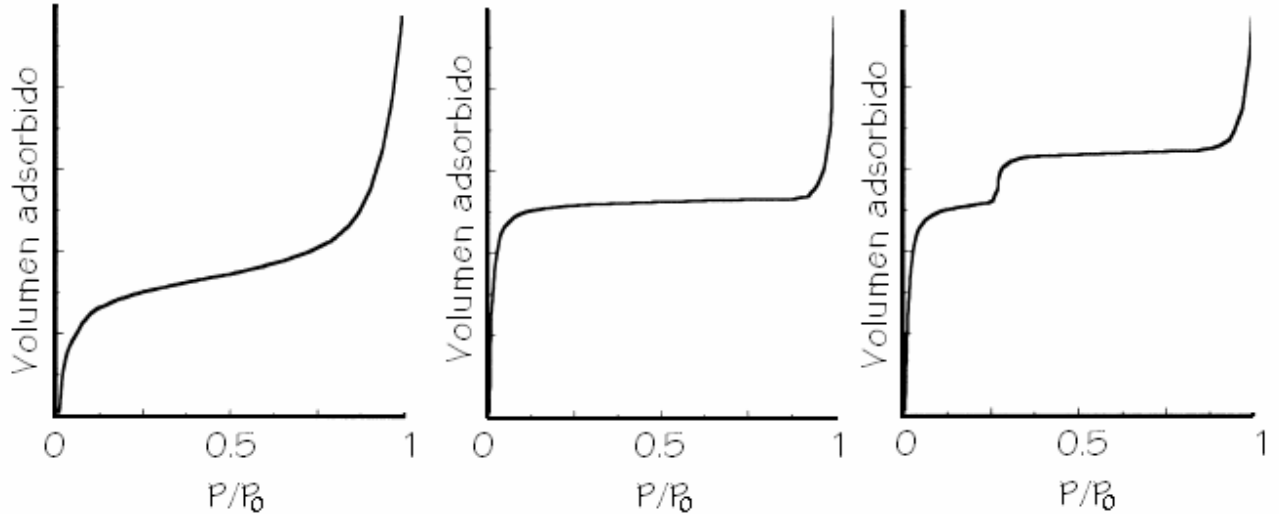
El concepto fundamental para llevar a cabo un tratamiento cuantitativo de la adsorción fue desarrollado por Irving Langmuir. Él postuló que la superficie donde se lleva a cabo la adsorción es homogénea, por lo tanto, el cambio de energía libre que acompaña la adsorción de la primera molécula o átomo es igual al cambio asociado en adsorciones subsecuentes. Además, después de la adsorción, las especies adsorbidas no interactúan entre sí y la ocupación máxima es la monocapa [64].

Posteriormente, Brunauer, Emmett y Teller [65] utilizaron el concepto de Langmuir para establecer una relación entre el volumen de gas adsorbido físicamente y el área específica del adsorbente, considerando una adsorción en multicapas. La descripción detallada del modelo matemático se presenta en la sección 4.3.1.2.

El punto de partida para poder analizar los datos de fisisorción es la obtención de la *isoterma de adsorción*; la gráfica del volumen de gas ( $N_2$ )

<sup>a</sup> Temperatura crítica

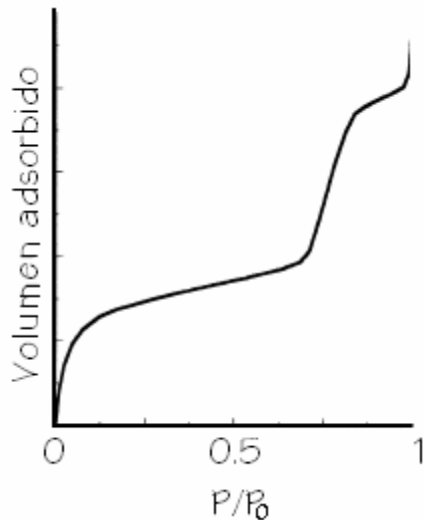
adsorbido vs. la presión relativa. La forma de la isoterma depende de las características de los poros del material y aunque existen 6 tipos principales de isotermas, en los catalizadores se encuentran comúnmente 4 de ellas (fig. 4.1).



Tipo II. Macroporos

Tipo I. Microporos

Tipo VI. Ultramicroporos



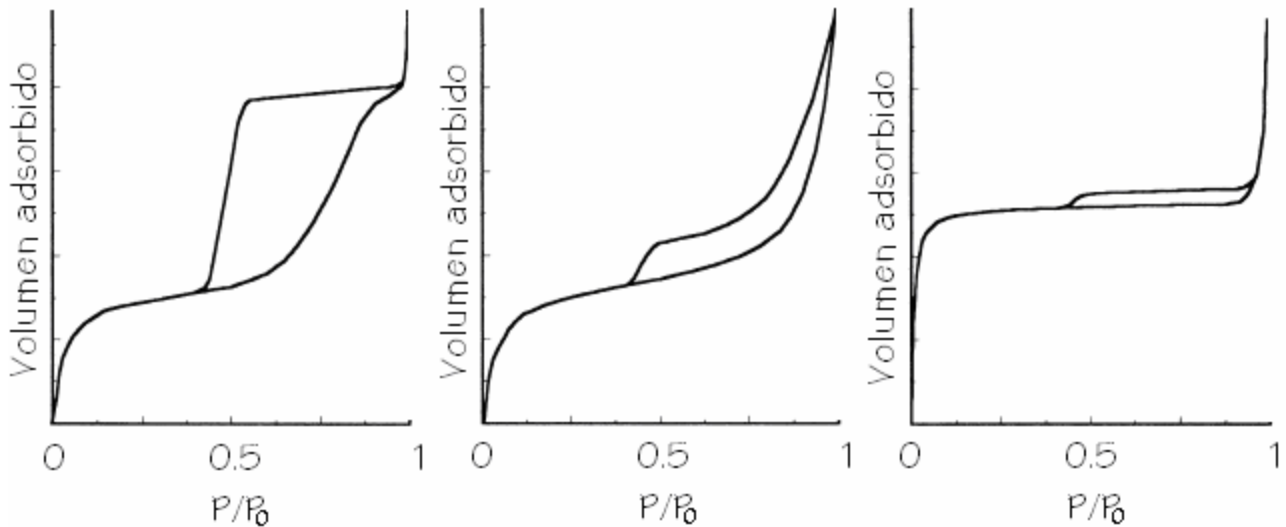
Tipo IV. Mesoporos

En el caso de las isotermas de tipo IV, a presiones relativas bajas, predomina el proceso de formación de la monocapa. A altas presiones relativas, la adsorción en mesoporos conduce a la formación de multicapas hasta que se lleva a cabo la condensación, donde se observa un marcado incremento en el volumen de adsorción. Al llenar los mesoporos continúa la adsorción en la superficie externa.

*Figura 4.1. Isotermas de adsorción comúnmente encontradas en catalizadores [66].*

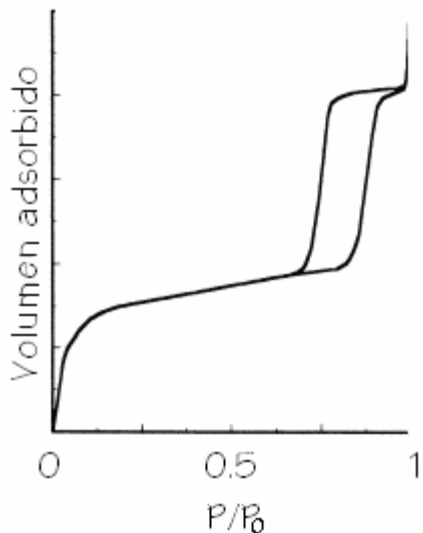
La desorción del adsorbato después de que se llega a la saturación, es el proceso contrario a la adsorción. En el caso de los materiales mesoporosos se observa que la evaporación dentro del mesoporo se lleva a

cabo a presiones más bajas que la condensación capilar, dando como resultado una histéresis (fig. 4.2).



Tipo H2. Canales cilíndricos o esféricos de formas y tamaños no uniformes

Tipos H3 y H4. Poros en forma de rejilla o partículas cúbicas



Tipo H1. Canales cilíndricos o esféricos uniformes

La histéresis H1 es atribuida a la diferencia en el tamaño entre la boca y el cuerpo del poro (forma de botella), a los distintos diámetros que pueden encontrarse dentro de un mismo poro (cilindro irregular) o a diferencias en el comportamiento de adsorción y desorción en poros cilíndricos casi regulares.

*Figura 4.2. Tipos de histéresis presentes en las isothermas de adsorción-desorción [66].*

En este trabajo, las pruebas de fisorción de  $N_2$  se realizaron en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics y las determinaciones se llevaron a cabo de la siguiente manera:



- \* Primero se desgasificó la muestra, con la finalidad de desorber cualquier gas que se encontrara en el sólido. Se calentó la muestra a 270°C a presión de vacío del orden de  $10^{-4}$  torr en un portamuestras por 3 horas.
- \* Posteriormente, se llevó a cabo la medición de cantidades adsorbidas y desorbidas de  $N_2$ . Esto se realizó sumergiendo el portamuestras en un baño de  $N_2$  líquido ( $T = -196$  °C) para posteriormente bajar la presión muy por debajo de la presión atmosférica ( $P/P_0 \approx 0.01$ ). Hecho esto, el instrumento introdujo  $N_2$  gaseoso, tomando los puntos de la isoterma de adsorción cuando la presión se estabilizaba dentro del portamuestras (hasta  $P/P_0 \approx 0.998$ ). Una vez tomados los puntos pedidos de la isoterma de adsorción, se bajó la presión, tomando de esta forma los puntos de la isoterma de desorción.

#### 4.3.1.2 Método de BET para la determinación del área específica [65]

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se basa en una generalización de la teoría de Langmuir tomando algunas consideraciones para derivar la isoterma para más de una capa.

Se define  $s_0, s_1, \dots, s_i$  como el área específica cubierta por 0, 1, ... i capas de moléculas adsorbidas. Como en el equilibrio  $s_0$  debe permanecer constante, la velocidad de condensación en la superficie debe ser igual a la de evaporación de la primera capa:

$$a_1 P s_0 = b_1 s_1 e^{\frac{-E_1}{RT}} \quad (1)$$

donde:

$P$  = presión

$E_1$  = calor de adsorción de la 1ª capa

$a_1$  y  $b_1$  = constantes

En el equilibrio,  $s_1$  debe permanecer constante, pero este valor puede cambiar por cuatro condiciones: condensación en la superficie, evaporación

de la 1ª capa, condensación en la 1ª capa o evaporación de la 2ª capa. Por lo tanto se obtiene:

$$a_2 P s_1 + b_1 s_1 e^{\frac{-E_1}{RT}} = a_1 P s_0 + b_2 s_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} \quad (2)$$

Como  $a_1$ ,  $b_1$  y  $E_1$  están definidas de la misma manera que  $a_2$ ,  $b_2$  y  $E_2$ , a partir de (1) y (2) se obtiene:

$$a_2 P s_1 = b_2 s_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} \quad (3)$$

Extendiendo este argumento a las capas siguientes se obtiene la siguiente generalización:

$$a_i P s_{i-1} = b_i s_i e^{\frac{-E_i}{RT}} \quad (4)$$

El área total de un material está dada por:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (5)$$

El volumen total adsorbido es:

$$V_{\text{ads}} = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (6)$$

donde  $v_0$  es el volumen de gas adsorbido en un  $\text{cm}^2$  de superficie del adsorbente cuando éste se encuentra cubierto por una monocapa de gas adsorbido. Por lo tanto, si tomamos  $v_m$  como el volumen de gas adsorbido cuando todo el adsorbente está cubierto por una monocapa, tenemos:

$$\frac{v_{ads}}{Av_0} = \frac{v_{ads}}{v_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} \quad (7)$$

Se puede asumir que  $E_2 = E_3 = \dots E_i = E_L$ , donde  $E_L$  es el calor de licuefacción, por lo tanto:

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots \frac{b_i}{a_i} = g \quad (8)$$

donde  $g$  es una constante. Lo anterior es equivalente a decir que las propiedades de evaporación-condensación de las moléculas a partir de la segunda capa en adelante, son las mismas que las del estado líquido. Ahora se pueden expresar  $s_1, s_2, s_3, \dots, s_i$  en términos de  $s_0$ .

$$s_1 = y s_0 \quad (9)$$

$$s_2 = x s_1 \quad (10)$$

$$s_3 = x s_2 = x^2 s_1 \quad (11)$$

$$s_i = x s_{i-1} = x^{i-1} s_1 = y x^{i-1} s_0 = c x^i s_0 \quad (12)$$

donde:

$$y = \left( \frac{a_1}{b_1} \right) P e^{\frac{E_1}{RT}} \quad (13)$$

$$x = \left( \frac{p}{g} \right) e^{\frac{E_L}{RT}} \quad (14)$$

$$c = \frac{y}{x} \quad (15)$$

Sustituyendo en la ecuación (7) se obtiene:

$$\frac{v_{ads}}{v_m} = \frac{cs_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{s_0 \left\{ 1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right\}} \quad (16)$$

Utilizando criterios algebraicos para resolver las sumas del numerador y el denominador, finalmente se obtiene que:

$$\frac{v_{ads}}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (17)$$

Si tratamos con adsorción en una superficie libre, entonces a la presión de saturación del gas,  $P_0$ , se puede adsorber un número infinito de capas. Para hacer que  $v_{ads} = \infty$ , cuando  $P = P_0$ , debe hacerse  $x = 1$ . Sustituyendo estos valores en (17) se obtiene la ecuación de la isoterma de BET:

$$v_{ads} = \frac{v_m c P}{(P_0 - P) \left\{ 1 + (c-1) \left( \frac{P}{P_0} \right) \right\}} \quad (18)$$

O bien, expresando la ecuación (18) en su forma lineal:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{v_{ads} \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (19)$$

A partir de esta ecuación y conociendo el valor de volumen de  $N_2$  correspondiente a la monocapa por medio del ajuste lineal de la gráfica de

$\frac{\frac{P}{P_0}}{v_{ads} \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right)}$  vs.  $\frac{P}{P_0}$  en un intervalo de presiones relativas de 0.05 a 0.3, se

obtiene el valor del área específica de BET mediante la ecuación:

$$S_{BET} = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (20)$$

donde:

$S_{\text{BET}}$  = área específica de BET<sup>b</sup> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$\sigma$  = área transversal de una molécula de  $\text{N}_2$  ( $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$ )

$N_a$  = número de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23}$  moléculas/mol)

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

$V$  = volumen molar del gas adsorbido en condiciones STP (22414 mL/mol)

#### 4.3.1.3 Método *t*-plot para la caracterización de los microporos

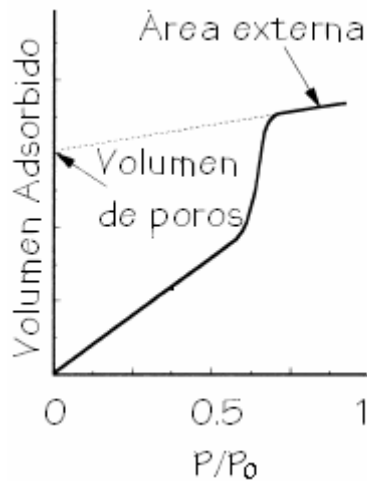
Este método fue desarrollado por De Boer y col. [67] y se basa en la observación de que, para una variedad de sólidos macroporosos, al graficar el volumen adsorbido por unidad de superficie (el “grosor estadístico”,  $t$ , de la capa adsorbida) contra la presión, se obtiene una curva única, independientemente de la naturaleza del adsorbente.

La *t*-plot se obtiene al graficar  $V_{\text{ads}}$  vs.  $t$  y el resultado es una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente es proporcional al área específica del sólido. Si hay presencia de microporos, a medida que éstos se van llenando, la superficie de adsorción disminuye y, por lo tanto, la pendiente de la gráfica disminuye hasta llegar al llenado total de los microporos, donde se comienza a obtener una línea recta. Al extrapolar la línea para  $t = 0$ , el valor de volumen adsorbido corresponde al volumen de gas necesario para llenar los microporos.

Si hay presencia de mesoporos, se observa una desviación de la linealidad correspondiente a la condensación capilar (fig.4.3). Después del llenado de los mesoporos y microporos, se obtiene la línea recta, cuya extrapolación a la ordenada corresponde al volumen total de poros.

---

<sup>b</sup> No se puede hablar del “área específica” de un material sin mencionar el método de obtención, ya que los valores obtenidos no son absolutos [44]. Por cuestiones de simplicidad, de ahora en adelante se empleará el término “área específica” para nombrar el área específica BET.



*Figura 4.3. Forma de la isoterma  $t$ -plot para materiales mesoporosos.*

Para utilizar el método de  $t$ -plot es necesario escoger una isoterma de referencia para determinar la dependencia de  $t$  vs.  $P/P_0$ , ya que no existe una isoterma que funcione para todos los tipos de sólidos. La isoterma que se muestra a continuación es una de las ecuaciones semi-empíricas más comunes, fue desarrollada por W. Harkins y G. Jura [68] y es la que se utilizó en este trabajo.

$$t = [13.99 / (0.034 - \log P/P_0)]^{1/2} \quad (21)$$

#### 4.3.1.4 Método BJH para determinar el volumen y la distribución de poros [68]

Generalmente, la parte de desorción de la isoterma se utiliza para relacionar la cantidad de adsorbato que se pierde en la desorción con el tamaño promedio de los poros que se vacían.

El modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) contempla que en la región de condensación capilar ( $P/P_0 > 0.4$ ) cada incremento de presión causa un incremento en el grosor de la capa adsorbida en las paredes de los poros,  $t$ , y condensación capilar en poros que tienen un radio,  $r_c$ , se define por la ecuación de Kelvin (22):

$$\ln(P/P_0) = \frac{-2\gamma w_m \cos \theta}{RT(r_c - t)} \quad (22)$$

donde:

$r_c$  = radio para poros cilíndricos (cm)

$t$  = espesor de la capa de gas condensado que recubre al poro (cm)

$\gamma$  = tensión superficial del adsorbato (para  $N_2 = 8.85 \text{ erg/cm}^2$ )

$w_m$  = volumen molar (para  $N_2$  líquido =  $34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$ )

$\theta$  = ángulo de contacto (es igual a cero para la desorción)

$R$  = constante universal de los gases ( $8.314 \times 10^7 \text{ erg/Kmol}$ )

$T$  = temperatura (77.2 K)

En este trabajo se utilizó la ecuación semi-empírica de Halsey (23) para obtener el valor de  $t$  empleado en el método de BJH.

$$t = 3.54 \left[ \frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

La ecuación (22) proporciona el valor del radio de poro por encima del cual todos los poros estarán libres de condensado capilar para cada  $P/P_0$ . Cuando se determina el valor de volumen desorbido para varios valores de presiones relativas, se puede evaluar el volumen de poros que corresponde a distintos diámetros. La gráfica de  $dV/d\log D_p$  en función del diámetro de poro,  $D_p$ , proporciona la distribución de volumen de poro por tamaño.

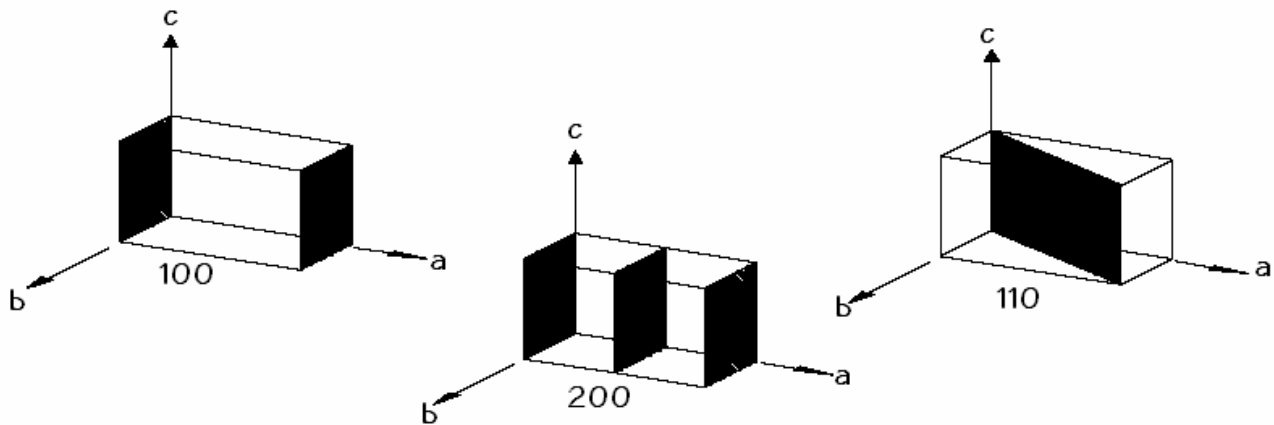
#### 4.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

*A partir de los difractogramas de rayos X de ángulos bajos se obtuvo información acerca de la periodicidad de la estructura porosa del soporte, y con rayos X de polvos se caracterizó la presencia de las diferentes fases cristalinas de las especies metálicas en el soporte.*

La espectroscopía de rayos X, al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia o difracción de la radiación electromagnética. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones

que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente  $10^{-5}$  Å hasta 100 Å. Sin embargo, la espectroscopía de rayos X tradicional se limita a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å [70]. Algunos aspectos teóricos del fenómeno de DRX se describen a continuación.

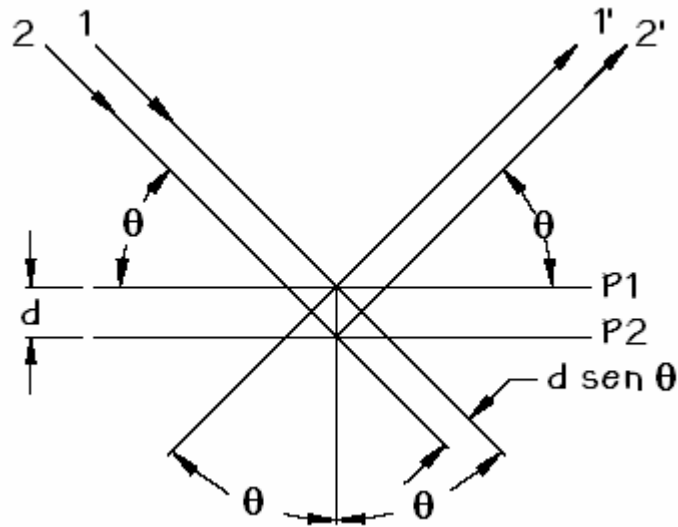
Un electrón en un campo electromagnético alternante, oscila con la misma frecuencia del campo. Cuando un haz de rayos X incide en un átomo, los electrones de dicho átomo oscilan con la misma frecuencia del haz. Éste es difractado en casi todas las direcciones con una interferencia destructiva, lo cual significa que las ondas que se combinan están fuera de fase y no hay energía resultante saliendo de la muestra. Sin embargo, los átomos en un cristal presentan un arreglo regular y ordenado, por lo que hay una interferencia constructiva en algunas direcciones y se obtienen rayos X definidos provenientes de la muestra. Estas reflexiones son provocadas por una serie de planos paralelos dentro del cristal. La orientación y el espacio interplanar de estos planos se define por los índices de Miller;  $h, k, l$  (fig. 4.4).



*Figura 4.4. Representación gráfica de algunos índices de Miller.*

Si consideramos un haz de rayos X que incide en un par de planos paralelos  $P_1$  y  $P_2$  separados por una distancia interplanar  $d$ , los dos rayos incidentes paralelos,  $1$  y  $2$ , forman un ángulo  $\theta$  con estos planos (fig. 4.5).





*Figura 4.5. Representación gráfica del fenómeno de DRX.*

Si las ondas,  $1'$  y  $2'$  están en fase, se obtendrá un haz reflejado de máxima intensidad. La diferencia entre la distancia que recorren los rayos, debe ser un número entero,  $n$ , de longitudes de onda,  $\lambda$ . Esta relación puede expresarse matemáticamente en la ecuación de Bragg:

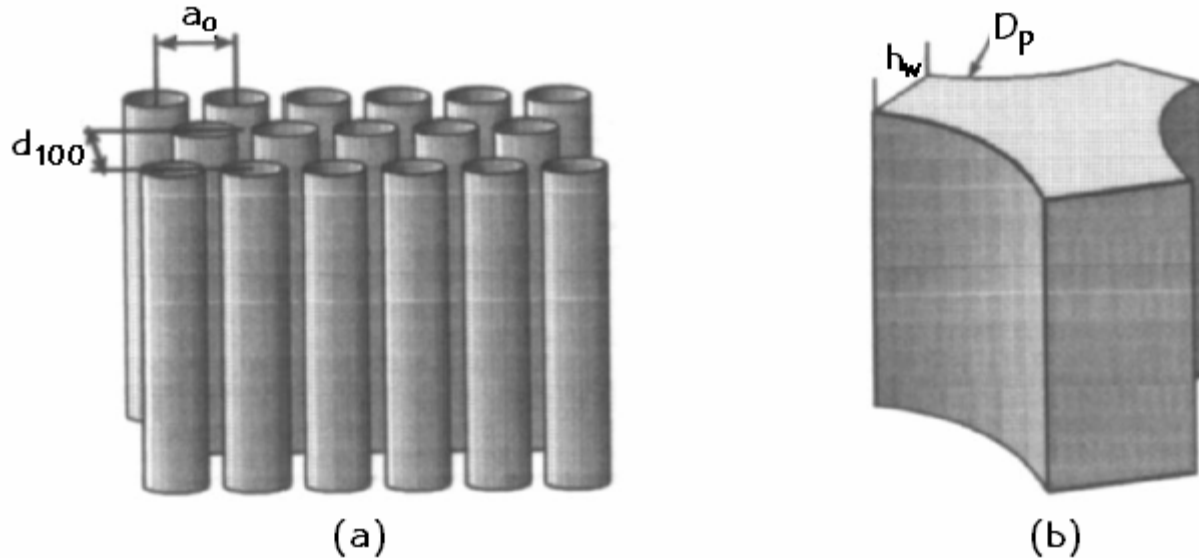
$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (24)$$

Los posibles valores de  $2\theta$  en donde puede ocurrir una reflexión están determinados por la dimensión de la celda unitaria de cada cristal, mientras que las intensidades de las reflexiones están determinadas por la distribución de los electrones en la celda. Debido a que la mayor densidad electrónica se localiza alrededor de los átomos, la intensidad queda en función de la naturaleza de los átomos y del lugar que ocupan en la celda unitaria, dando como resultado un espectro único y característico para cada especie cristalina [71].

En materiales mesoporosos como el SBA-15, el hecho de que haya un orden de largo alcance originado por el arreglo regular de poros los hace susceptibles a ser caracterizados por DRX de ángulos bajos. Felonov y col. [72] desarrollaron un método para definir las características geométricas de los sistemas mesoporosos a partir de la información obtenida por DRX de ángulos bajos y fisisorción de  $N_2$ . Este tratamiento matemático, que se

utilizó para obtener los valores de espesor de pared de los soportes y catalizadores desarrollados en este trabajo, se describe a continuación.

La estructura de un sistema mesoporoso con arreglo hexagonal se muestra en la figura 4.6.



*Figura 4.6. (a) Representación esquemática de una fase mesoporosa hexagonal y (b) de la celda unitaria de la fase sólida [72].*

La mesofase está constituida por partículas irregulares conocidas como “bloques mesoporosos”. La estructura interna de los bloques se construye a partir de un arreglo ordenado de poros cilíndricos y es caracterizada por DRX de ángulos bajos mediante los valores de  $d_{100}$  y  $a_0$ , donde  $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$  es el parámetro de celda. Como el parámetro de celda es igual a la distancia entre los centros de dos mesoporos contiguos con un diámetro  $D_p$ , se puede establecer la siguiente relación:

$$a_0 = D_p + h_w \quad (25)$$

y reorganizando:

$$h_w = a_0 - D_p \quad (26)$$

donde  $h_w$  es el espesor de pared.

Los análisis de DRX de polvos fueron realizados en un equipo Siemens D 5000 a 35 kV y 20 mA con una rejilla del detector de 0.1 mm y un barrido en

.....  
el intervalo de  $3^\circ$  a  $80^\circ$  de  $2\theta$ . En el caso de DRX de ángulos bajos se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance a 40 kV y 30 mA con una rejilla del detector de 0.002 mm y un barrido de  $0.5^\circ$  a  $10^\circ$  en la escala  $2\theta$ . En ambos casos se empleó una radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) con una rejilla de divergencia y de convergencia de 1 mm.

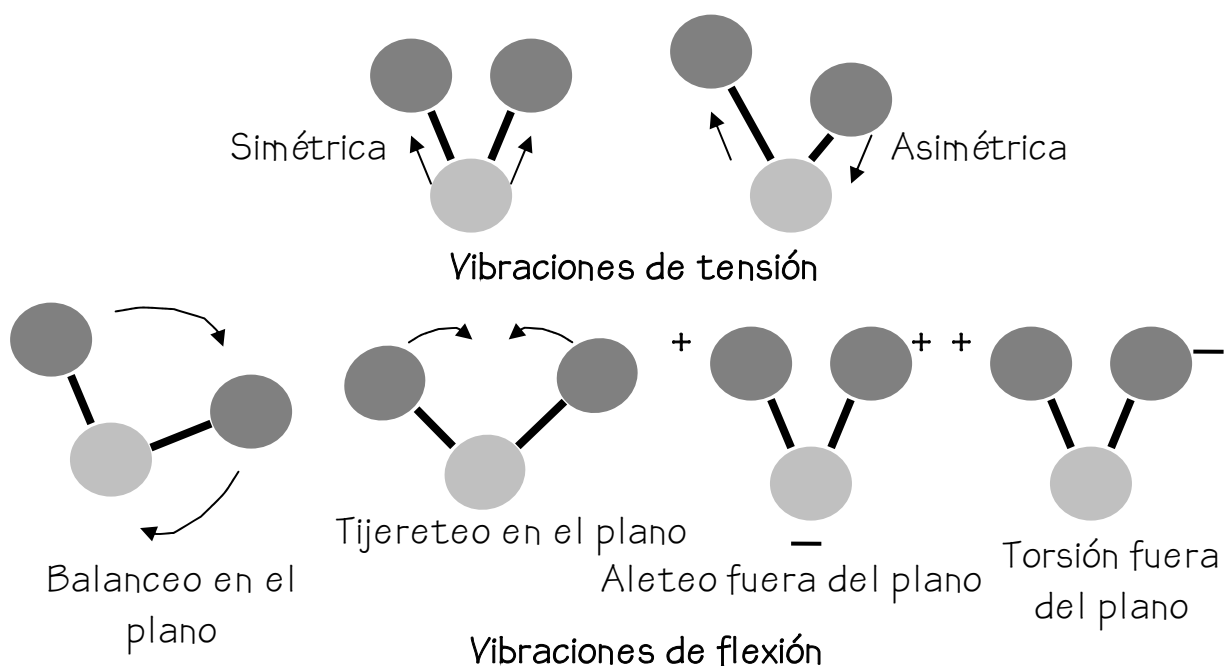
#### 4.3.3 Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

*En este trabajo se utilizó la espectroscopia de IR para monitorear los posibles cambios o descomposición de los ácidos fosfotúngstico y fosfomolibdico al ser soportados en SBA-15 y al adicionarse níquel.*

La energía de una molécula está constituida por la suma de las contribuciones de la energía de traslación, energía de rotación, energía de vibración y energía electrónica, las cuales pueden ser consideradas por separado en una primera aproximación. La energía de las transiciones electrónicas normalmente da lugar a la absorción o emisión en la región UV o visible del espectro. La rotación pura da lugar a absorción en la región de microondas o IR lejano, mientras que las vibraciones moleculares dan lugar a bandas de absorción en la mayor parte de la región infrarroja del espectro [73].

La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que producen los rayos UV o rayos X. Para absorber radiación en el IR, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de rotación o vibración. La frecuencia de la radiación absorbida coincide con la frecuencia de la vibración molecular y corresponde a una señal en el espectro, en el cual se grafica el porcentaje de transmitancia (o absorbancia) contra el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Existen dos tipos de vibraciones moleculares principales: de tensión y de flexión (fig. 4.7). Además puede haber acoplamiento entre las vibraciones cuando hay más de dos átomos involucrados.



*Figura 4.7. Tipos de vibraciones moleculares.*

Una molécula lineal compuesta por  $n$  átomos tiene un total de  $3n-5$  ( $3n$  = coordenadas cartesianas de cada átomo,  $5$  =  $2$  grados rotacionales +  $3$  traslacionales) vibraciones fundamentales, mientras que una molécula no lineal presenta un total de  $3n-6$ , ya que aumenta un grado de libertad rotacional. Experimentalmente, se pueden encontrar menos señales en el espectro cuando:

- 1) La simetría en la molécula es tal, que no hay cambio en el momento dipolar.
- 2) Las energías de 2 o más vibraciones son idénticas o casi idénticas.
- 3) Hay una baja intensidad de absorción.
- 4) La energía vibracional cae fuera del intervalo del instrumento [70].

Los espectros de IR fueron obtenidos en un equipo FTIR 1605 Perkin-Elmer. Intervalo:  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , infrarrojo medio con la técnica de pastilla utilizando KBr de grado espectroscópico.

#### 4.3.4 Resonancia magnética nuclear de fósforo (MAS RMN $^{31}\text{P}$ )

Se utilizó el núcleo de  $^{31}\text{P}$  para determinar si la estructura de Keggin de los ácidos se modificó al ser soportados en SBA-15 y calcinados.

Al igual que los electrones, los neutrones y protones presentan una propiedad intrínseca llamada *spin*. El *spin* está definido por el cuarto número cuántico para cualquier función de onda obtenida al resolver la ecuación relativista de Schrödinger. En un modelo simplista, se puede suponer que las partículas se encuentran “girando” sobre su eje; en muchos núcleos estos *spins* están apareados y el *spin* total ( $I$ ) sería igual a cero. Sin embargo, cuando los núcleos poseen  $\text{spin} > 0$ , habrá un momento angular de *spin*,  $P$ , y un momento magnético asociado,  $\mu$ , que depende de la dirección del *spin*. Este momento magnético es el que se manipula para obtener los espectros de RMN.

La mecánica cuántica nos dice que un núcleo con *spin*  $I$ , tendrá  $2I+1$  orientaciones posibles. Cuando no hay un campo magnético externo, estas orientaciones son de igual energía. Por otro lado, cuando se aplica un campo magnético, los niveles de energía se separan y cada nivel tiene su propio número magnético,  $m$  (fig. 4.8).

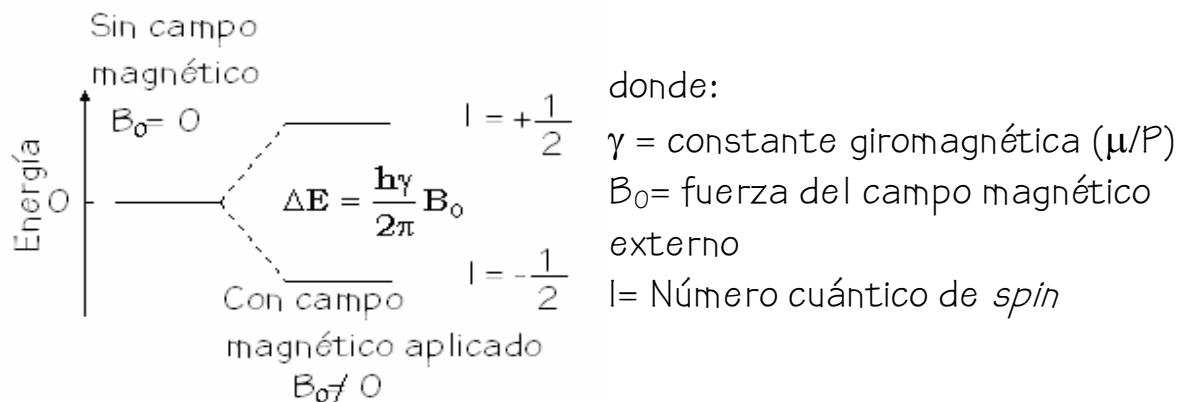


Figura 4.8. Niveles de energía para un núcleo con  $I = 1/2$ .

Se puede observar que para un núcleo con *spin* de  $1/2$  hay dos posibles orientaciones, una de baja energía (paralela al campo magnético) y una de alta energía (opuesta al campo magnético), siendo la de baja energía la más poblada. Si ahora, los núcleos orientados son expuestos a radiación electromagnética de la frecuencia apropiada, los estados de baja energía

presentan una absorción y pasan al estado de alta energía, es decir, entran en resonancia y producen una señal (de emisión).

Según la teoría descrita anteriormente, todos los átomos de un mismo tipo en una molécula deberían resonar en la misma frecuencia, pero éste no es el caso. El efecto mencionado se debe a que los electrones en la molécula tienen pequeños campos eléctricos asociados y éstos tienden a oponerse al campo externo y “apantallan” al núcleo de la fuerza total del campo magnético aplicado. El fenómeno anterior es la causa de que la posición de las señales de RMN en relación con una referencia (*desplazamiento químico*) dependerá del entorno electrónico de cada núcleo [74].

Cuando la muestra está en estado sólido, el spin nuclear experimenta un gran número de interacciones (dipolar, anisotrópica y cuadrupolar, entre otras), las cuales producen espectros con líneas anchas y poco resueltas. Sin embargo, estas interacciones son dependientes del tiempo y pueden promediarse mediante la técnica de “giro al ángulo mágico” (MAS). Al girar la muestra en un ángulo de  $54.7^\circ$  con respecto a la dirección del campo magnético, las líneas anchas se vuelven más angostas, es decir, se incrementa la resolución del espectro.

En este trabajo se utilizó la resonancia magnética del núcleo de  $^{31}\text{P}$ , el cuál tiene un  $I = \frac{1}{2}$  y una abundancia natural del 100%. El equipo que se utilizó para las pruebas fue un espectrómetro Bruker ASX300 utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) como referencia, con una frecuencia de 121.5 MHz y una velocidad de giro de 5 kHz. La duración del pulso fue de 4  $\mu\text{s}$  y el análisis se llevó a cabo a  $25^\circ\text{C}$ .

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

*La técnica de DRS se utilizó para obtener información de las distintas especies soportadas de los óxidos metálicos, como la energía del borde de absorción.*

La caracterización del tamaño promedio de óxidos de metales de transición se puede llevar a cabo mediante un análisis de la energía del

.....  
espacio entre bandas,  $E_g$ , determinada a partir del espectro UV-Vis del material. La caracterización se basa en la relación que existe entre  $E_g$  y el tamaño de partícula de un material aislante o semiconductor. Como en el caso del modelo de “partícula en una caja”, donde la separación entre los niveles energéticos disminuye cuando aumenta el tamaño de la caja, la energía del espacio entre bandas, en un sistema real, disminuye al aumentar el tamaño del aglomerado [75]. A continuación se presenta una breve explicación teórica de este fenómeno, según el modelo de bandas.

La estructura electrónica de un sólido se caracteriza por la deslocalización de los electrones de valencia a lo largo de la estructura. El traslape de un gran número de orbitales atómicos (OA) genera orbitales moleculares (OM) cercanos entre sí, también llamados bandas. Dependiendo de la separación de los OA y de la fuerza de sus interacciones, puede o no haber un espacio entre ellos, es decir, una región donde  $\psi^2=0$ . La banda superior se conoce como “Banda de conducción” si su llenado es incompleto, pero se denomina “Banda de valencia” si se encuentra llena, en cuyo caso la banda de conducción sería la banda vacía superior. Con base en el modelo de bandas se pueden explicar las distintas propiedades de metales, semiconductores y aislantes con buenos resultados [76], ya que los electrones de valencia y de conducción determinan las propiedades electrónicas de los sólidos.

En este trabajo, los óxidos de molibdeno y tungsteno fueron estudiados mediante esta técnica. En dichos compuestos, la banda de valencia se genera por los orbitales  $2p-\pi$  del oxígeno, mientras que la banda de conducción está formada por las bandas  $4d$  y  $5s$  del molibdeno y  $5d$  y  $6s$  del tungsteno [77].

Para llevar a cabo la caracterización del comportamiento de nuestro material al interactuar con la luz (en el intervalo UV-Vis) se empleó la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS). El fenómeno de reflectancia difusa se produce cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. Esta superficie puede considerarse como un conjunto de superficies planas que se encuentran orientadas aleatoriamente, por lo que se produce una reflexión en todas las direcciones. Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad

de la radiación difusa reflejada en términos cuantitativos. El modelo más utilizado es el desarrollado por Kubelka-Munk (K-M), el cual es una simplificación de la teoría de transferencia de radiación a dos fluxes, cada uno de los cuales representa un promedio de todos los rayos que viajan en cierta dirección. En esta teoría, el flux que viaja en la dirección de la luz incidente ( $-z$ ) se conoce como  $I$ , mientras que  $J$  es una representación del flux reflejado por la muestra que viaja en la dirección  $z$ . La propagación de los fluxes en ambas direcciones es descrita por los llamados “*coeficientes K-M de dispersión y absorción*”,  $S$  y  $K$ , respectivamente [78], esto es:

$$dI = -(K + S)I dz + S J dz \quad (27)$$

$$dJ = (K + S)J dz - S I dz \quad (28)$$

Los coeficientes  $S$  y  $K$  no tienen significado físico por sí mismos pero se puede decir que el coeficiente  $K$  determina la atenuación de los fluxes difusos que resultan de la absorción, mientras que el coeficiente  $S$  describe la dispersión neta del flux entre la dirección  $z$  y  $-z$  [79]. La reflectancia,  $R$ , se define como la relación entre los fluxes:

$$R = \frac{J}{I} \quad (29)$$

Estas relaciones matemáticas dan lugar a la ecuación de Schuster-Kubelka-Munk (SKM):

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (30)$$

donde  $R_\infty$  es la reflectancia de una muestra de grosor “infinito”.

Al utilizar un espectrómetro UV-Vis equipado con un accesorio de reflectancia difusa, el cual consiste en una esfera integradora que recolecta la radiación dispersada y la dirige al detector, se obtiene una gráfica de la función  $F(R_\infty)$  vs. longitud de onda ( $\lambda$ ). En el caso de los óxidos



.....

caracterizados en este trabajo, los cuales son semiconductores de tipo  $n$ , la energía del espacio entre bandas se puede representar mejor utilizando la “energía del borde de absorción” ( $E_g$ ). En este trabajo, las posiciones de los bordes de absorción se obtuvieron mediante la gráfica  $[F(R) \times hv]^2$  vs.  $hv$  [75], como se muestra en el apéndice 2.

Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en un espectrómetro Cary 5E UV-VIS-NIR Spectrophotometer marca Varian, con aditamento Harrick Praying Mantis y usando politetrafluoroetileno como referencia.

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

*Por medio del estudio de TPR se obtuvo una caracterización de la reducibilidad de las especies metálicas y su estado de coordinación en sus respectivos óxidos.*

El análisis térmico es una herramienta ampliamente utilizada para caracterizar sólidos. La temperatura característica a la cual ocurre un cambio térmico de cierto material dependerá de la naturaleza de la muestra, así como de otros factores que afecten la cinética de la transformación.

Una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de catalizadores es la *reducción a temperatura programada* (TPR) y consiste en que un precursor catalítico en su estado oxidado se somete a un aumento de temperatura programado, mientras una mezcla de gases con propiedades reductoras (generalmente  $H_2$  diluido en algún gas inerte) fluye sobre la muestra. Finalmente, se monitorea la composición de la mezcla gaseosa, así se puede saber qué tanto  $H_2$  se consumió en la reducción de la muestra y a qué temperatura ocurre la reacción.

Para monitorear la composición de la mezcla gaseosa se utiliza generalmente un detector de conductividad térmica (TCD). El principio básico de su funcionamiento es que el calor es transferido desde un cable caliente, situado en el gas, a una velocidad que es proporcional a la conductividad térmica del gas. Experimentalmente, se tiene una serie de dos filamentos

metálicos en contacto con el gas de referencia y otra serie igual en contacto con el gas de análisis. Estos filamentos se conectan a un puente de Wheatstone y se calientan mediante una corriente eléctrica continua. La conductividad térmica del gas alrededor de cada filamento es un factor que determina su temperatura y su resistencia eléctrica, por lo que, cualquier pequeña variación en su composición,  $dx$ , entre el gas de referencia y de análisis causará una fluctuación en el puente, la cual es monitoreada por medio del potencial,  $V$ , estableciendo la siguiente relación:

$$V = k_s dx \quad (31)$$

donde  $k_s$  es la sensibilidad de la TCD [80].

Antes de llevar a cabo la reducción, se eliminó el agua de las muestras llevándolas a 350 °C durante 2 h con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Posteriormente se pesaron 0.025 g de muestra y se hizo pasar una corriente de 25 mL/min de H<sub>2</sub> en Ar (70/30 mol/mol), calentando en un intervalo de temperatura ambiente a 1000 °C con una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min para obtener una gráfica de la señal, relacionada con el consumo de H<sub>2</sub> por la reducción de las especies vs. temperatura.

El equipo utilizado para realizar el estudio de TPR fue el ISRI RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica en un reactor tubular de cuarzo y calentado en un horno de cerámica.

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

*Con ayuda de la microscopía se pudo estudiar la morfología de las fases sulfuradas de Mo y W.*

La interacción de un haz de electrones de alta energía con una muestra sólida genera una variedad de “señales”, las cuales dan información acerca de la naturaleza del sólido. En el caso de la *microscopía electrónica de transmisión* (TEM) se utiliza la información dada por los electrones transmitidos, ya sean no dispersados o dispersados elástica o

inelásticamente, para formar una imagen del espécimen con alta resolución [80].

El microscopio electrónico está conformado por una fuente de electrones (un filamento de tungsteno calentado al vacío), una serie de lentes magnéticos y una pantalla fluorescente que emite luz cuando es perturbada por los electrones. Toda la trayectoria, de la fuente a la pantalla, se lleva a cabo al vacío y la muestra debe ser muy delgada para poder penetrarla [81].

El término “*alta resolución*” en microscopía se utiliza para designar trabajos que se basan en el uso de efectos de contraste de fase. Cuando la muestra analizada contiene especies cristalinas, mediante esta técnica se puede observar la estructura de la red.

Los catalizadores fueron analizados por microscopía en su estado sulfurado. La preparación de las muestras se describe a continuación. Inicialmente se sulfuraron los catalizadores y se dispersaron en heptano (99.0% de pureza, Aldrich) utilizando ultrasonido. Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón para posteriormente ser secada y analizada con el microscopio. El instrumento utilizado fue un microscopio electrónico TEM 2010 JEOL a 200 kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

#### 4.4 Evaluación de la actividad catalítica

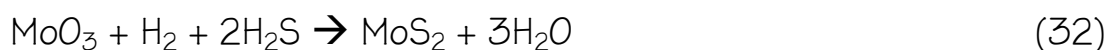
*El procedimiento experimental para determinar la actividad catalítica comprende tres etapas; activación de los catalizadores, reacción de HDS y análisis de los productos obtenidos.*

##### 4.4.1 Sulfuración del catalizador

Para activar (sulfurar) el catalizador, se siguieron los siguientes pasos:

Se colocaron 0.15 g del catalizador seco y previamente molido en el plato poroso de un reactor tubular de vidrio en forma de “U”. Una vez cerrado el reactor y colocado dentro de un horno cerámico, se inició el calentamiento, haciendo fluir una corriente de N<sub>2</sub> hasta 150 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se alimentó una corriente de H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub> (15

mL/min, 15 % mol de H<sub>2</sub>S), se incrementó la temperatura hasta 400 °C y se mantuvo en estas condiciones durante 4 horas. Transcurrido ese tiempo, se bajó la temperatura hasta llegar a 150°C y se cambió la alimentación por una corriente de N<sub>2</sub> (20 mL/min) hasta llegar a temperatura ambiente y se aisló el contenido del reactor para evitar que el catalizador se oxidara. Las reacciones que se llevan a cabo en la activación de los catalizadores son:



#### 4.4.2 Reacción de HDS de 4,6-DMDBT

La actividad catalítica se determinó en la reacción de HDS de una solución de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, 97%, Aldrich) en hexadecano (99.0%, Aldrich). La solución fue preparada con 1 g de 4,6-DMDBT en 95 mL de hexadecano (para obtener una concentración de 500 ppm de azufre), a temperatura ambiente y con agitación vigorosa.

La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo Batch de alta presión marca Parr, a 1000 psi y 300°C durante 8 horas con agitación constante. Se colocaron en el reactor 40 mL de la solución de 4,6-DMDBT en hexadecano y se agregó el catalizador sulfurado, se evacuó el aire con una corriente de Ar (30 mL/min) durante 30 segundos, para después cerrar el reactor. Posteriormente se presurizó con H<sub>2</sub> a 300 psi y se despresurizó en dos ocasiones para eliminar restos de otros gases. Finalmente, se presurizó el reactor a 700 psi con H<sub>2</sub> y se colocó en su base con la mantilla de calentamiento, el termopar y el motor de agitación. Se calentó a 300°C manteniendo agitación constante y la presión aumentó a 1000 psi. Al llegar a 300°C se tomó la primera muestra. Se tomaron muestras cada hora durante 8 horas para seguir el curso de la reacción, como se discute a continuación.

#### 4.4.3 Cromatografía de gases

*Para seguir el curso de la reacción por medio del análisis de los productos obtenidos cada hora, se utilizó la cromatografía de gases.*

La cromatografía se basa en la distribución de una muestra entre dos fases. En todas las determinaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una *fase móvil*, la cual se hace pasar por una *fase estacionaria* con la que es inmisible y que se fija a una columna o a una superficie sólida [82]. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes se separan en distintas *zonas* que pueden analizarse de manera cualitativa y /o cuantitativa [70].

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

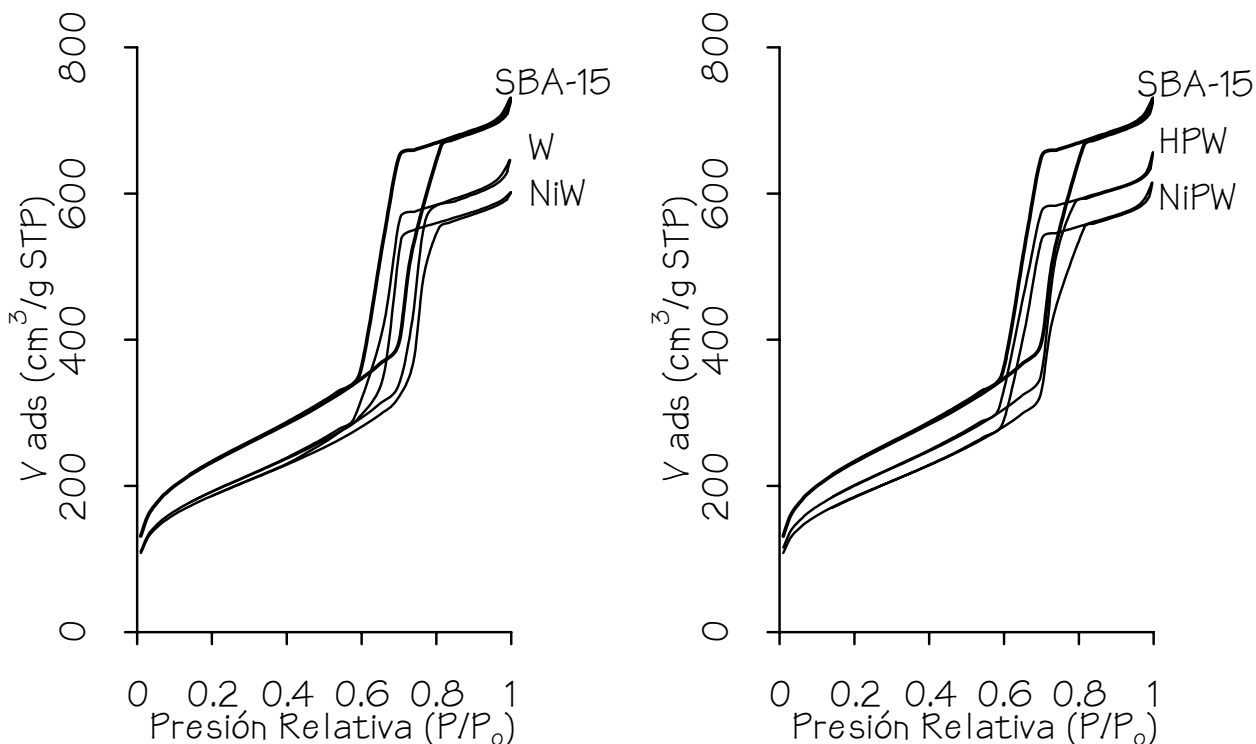
- Temperatura inicial del horno = 90 °C.
- Temperatura final del horno = 200 °C.
- Velocidad de calentamiento del horno = 20 °C/min.
- Temperatura del inyector = 180 °C.
- Temperatura del detector = 225 °C.
- Flujo de aire = 400 mL/min.
- Flujo de N<sub>2</sub> = 14 mL/min.
- Flujo de H<sub>2</sub> = 40 mL/min.
- Flujo de He = 1.0 mL/min.
- Presión de la columna = 150 kPa.

# 5. PRUEBAS PRELIMINARIAS

A continuación se reportan los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización y de actividad catalítica de los catalizadores de referencia (Mo, NiMo, W y NiW), preparados a partir de sales convencionales, así como de los catalizadores preparados a partir de HPA's (HPMo, NiPMo, HPW y NiPW).

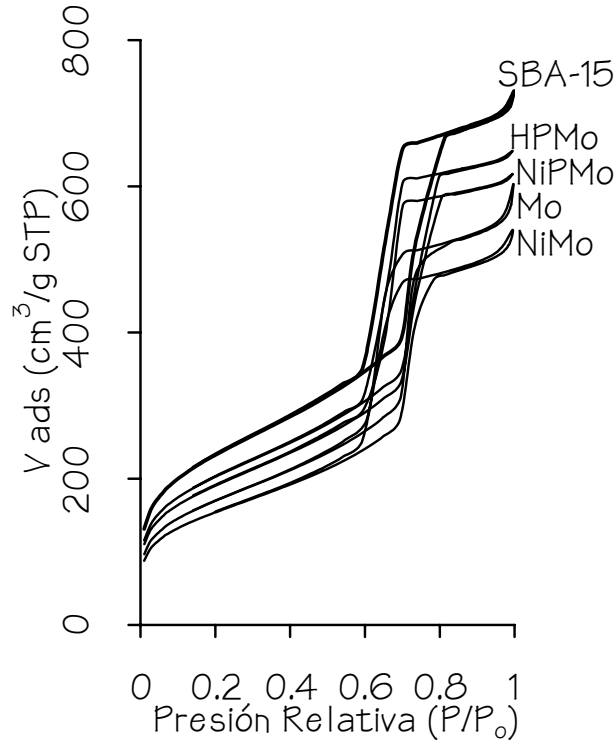
## 5.1 Fisisorción de $N_2$

Las isotermas de adsorción y desorción del soporte y de los catalizadores se muestran en las figuras 5.1 y 5.2. En todos los casos, las isotermas presentan un comportamiento característico para sólidos mesoporosos (tipo IV) [66]. A presiones relativas muy bajas se lleva a cabo la adsorción en el interior de los microporos, debido a la fuerte interacción entre la pared del poro y el adsorbato. Posteriormente se forma una monocapa de moléculas adsorbidas y al incrementar la presión relativa se forman multicapas hasta llegar a la presión a la que se lleva a cabo la



*Figura 5.1. Isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  del soporte y los catalizadores con base en W.*

condensación capilar, dando como resultado un marcado incremento en el volumen de  $N_2$  adsorbido. Una vez que los mesoporos están llenos, la adsorción continúa en la superficie externa [66].



*Figura 5.2. Isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  del soporte y los catalizadores con base en Mo.*

La histéresis observada se debe a que, durante la adsorción, la presión relativa a la que se lleva a cabo la condensación capilar es mayor a la presión relativa donde, en la desorción, se lleva a cabo el proceso inverso o evaporación capilar [66, 83, 84]. La forma de la histéresis obtenida en los soportes y catalizadores corresponde al tipo H1, y es característica de canales cilíndricos con cierta uniformidad en tamaño y forma.

Al realizar una comparación entre las características de la isoterma del soporte y de los catalizadores se puede observar que, en todos los casos, la forma se mantiene, lo cual indica que la estructura porosa original del soporte se conserva aun al incorporar los óxidos de Mo y Ni. También se observa que hay una disminución en el volumen de  $N_2$  adsorbido cuando se incorpora cada uno de los óxidos metálicos, siendo esta disminución más

prominente para los catalizadores Mo y NiMo. En general éste es un comportamiento normal y se debe al aumento de la densidad del material por la incorporación de otros óxidos al soporte poroso, lo que lleva a su vez a la disminución del área específica, como se muestra en la tabla 5.1.

*Tabla 5.1. Características texturales del soporte y de los catalizadores.*

Muestra	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\mu}^{\text{b}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{p}}^{\text{c}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\mu}^{\text{d}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{p}}^{\text{e}}$ ( $\text{\AA}$ )	$h_{\text{w}}^{\text{f}}$ ( $\text{\AA}$ )	$NS_{\text{BET}}^{\text{g}}$
SBA-15	837	131	1.093	0.051	81	25	1.00
W	690	109	0.968	0.043	80	26	0.94
NiW	669	115	0.912	0.046	80	26	0.94
HPW	720	104	0.973	0.040	75	31	0.98
NiPW	663	108	0.916	0.043	73	32	0.93
Mo	612	72	0.874	0.027	75	31	0.83
NiMo	554	78	0.802	0.030	74	32	0.78
HPMo	729	117	0.993	0.045	75	31	1.00
NiPMo	684	106	0.944	0.042	74	32	0.97

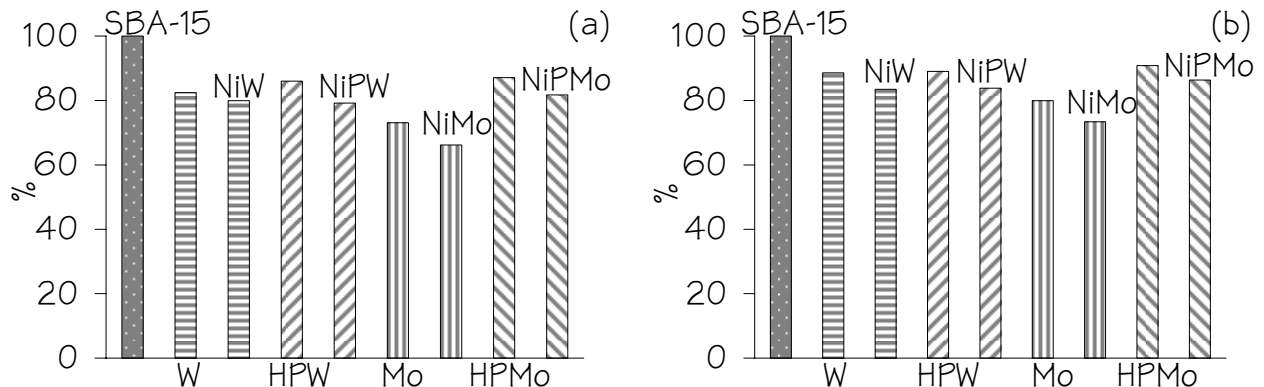
<sup>a</sup>Área específica, <sup>b</sup>Área de microporos, <sup>c</sup>Volumen de poros, <sup>d</sup>Volumen de microporos, <sup>e</sup>Diámetro de poro (a partir de la isoterma de adsorción), <sup>f</sup>Esesor de pared <sup>g</sup>Área específica normalizada calculada como  $NS_{\text{BET}} = S_{\text{BET, catalizador}}/S_{\text{BET, SBA-15}}(1-y)$ , donde “y” es la fracción en peso de los óxidos incorporados ( $\text{MO}_3$ , NiO,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Se puede observar que, en todos los casos los materiales sintetizados presentan una porosidad combinada de mesoporos y microporos, donde los microporos contribuyen con un 15 % del área total aproximadamente. Al incorporar los distintos óxidos metálicos al soporte, se obtiene una disminución en el área específica y volumen de poros lo cual, en un principio, podría indicar que existe un taponamiento de los poros. Sin embargo, si se realiza una comparación del área específica normalizada ( $NS_{\text{BET}}$ ), tomando en cuenta la fracción en peso de los óxidos incorporados, se puede observar



que en la mayoría de los casos el efecto de disminución de área específica se puede atribuir a que los catalizadores están constituidos por una fracción de soporte de área específica alta y otra fracción de óxidos de área muy baja, y no necesariamente al taponamiento de poros. En el caso de los catalizadores Mo y NiMo se observa la mayor disminución en el área específica, la cual sí puede ser atribuida parcialmente al taponamiento de algunos poros con partículas de  $\text{MoO}_3$  aglomeradas, sobre todo en el interior de los microporos, cuya contribución al área total baja hasta 11 % en el catalizador Mo.

En cuanto al volumen de poros, se observa la misma tendencia que para el área específica, sugiriendo que los óxidos incorporados se depositaron en el interior de los poros, disminuyendo así su volumen. Este efecto vuelve a ser mayor para los catalizadores Mo y NiMo (fig. 5.3).



**Figura 5.3.** Comparación de las propiedades texturales (área específica (a) y volumen de poro (b)) del soporte y los catalizadores.

La distribución de los poros de acuerdo con sus diámetros (tomados de la isoterma de adsorción), en todos los casos demuestra una homogeneidad en los poros, ya que se obtiene un solo máximo en las gráficas de  $dV/d\log D$  vs.  $D$ , como se observa en la figura 5.4.

Al realizar la incorporación de los óxidos metálicos al soporte se puede observar, para todos los catalizadores, una disminución en el diámetro de poro y un aumento en el espesor de pared, lo cual puede atribuirse al recubrimiento de las paredes de los poros del soporte con los distintos óxidos incorporados.

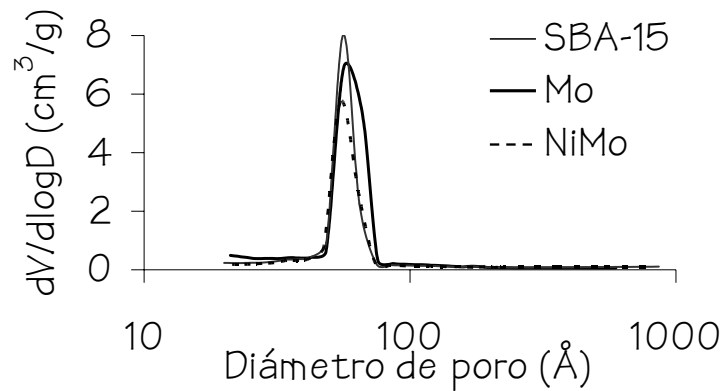


Figura 5.4. Ejemplo de la distribución de los poros de acuerdo con sus diámetros en el soporte y los catalizadores.

## 5.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos

Los difractogramas de rayos X de ángulos bajos del soporte y los distintos catalizadores se presentan en la figura 5.5.

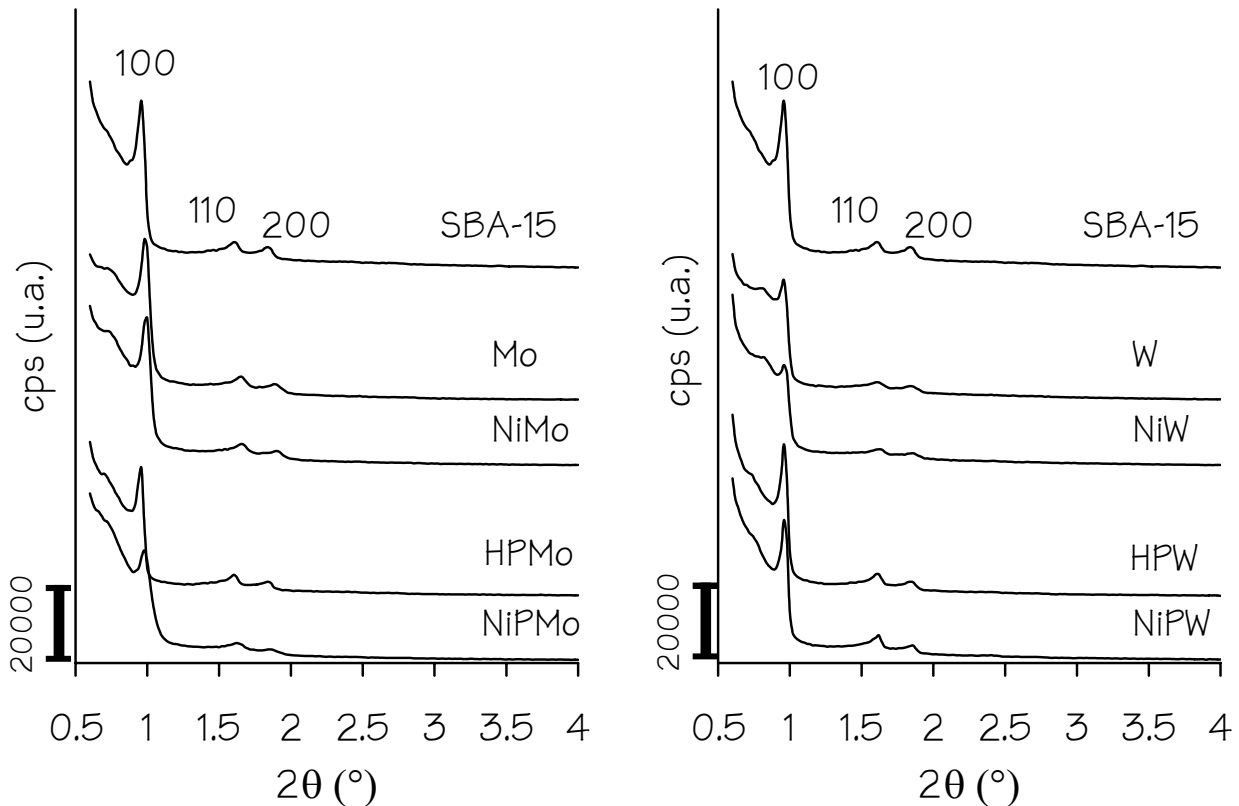
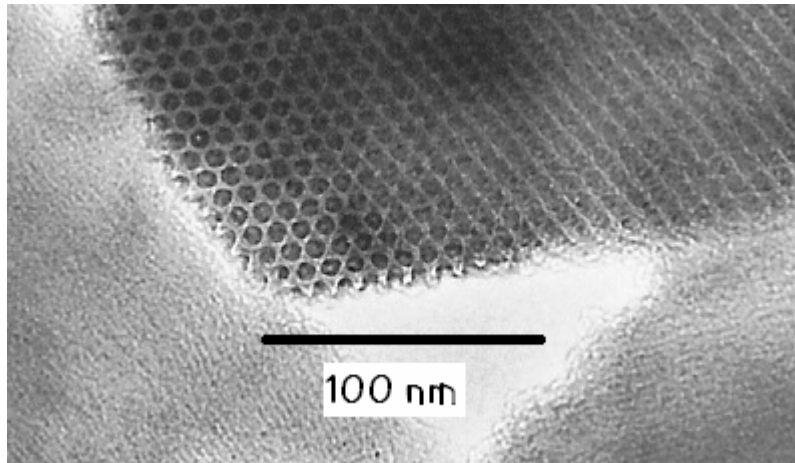


Figura 5.5. Difractogramas de rayos X de a.b. del soporte y los catalizadores.

El orden de largo alcance, manifestado en rayos X de a.b., se deriva del arreglo regular de los mesoporos cilíndricos (fig. 5.6) [72]. En el caso del soporte SBA-15, se pueden observar claramente tres señales, las cuales corresponden a las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) asociados con una simetría hexagonal  $p6mm$  [50, 51]. La señal más intensa, localizada en  $0.96^\circ$  de  $2\theta$  corresponde a una distancia interplanar  $d_{100}$  de  $92 \text{ \AA}$ , para la cual se establece un parámetro de celda,  $a_0$ , de  $106 \text{ \AA}$ .

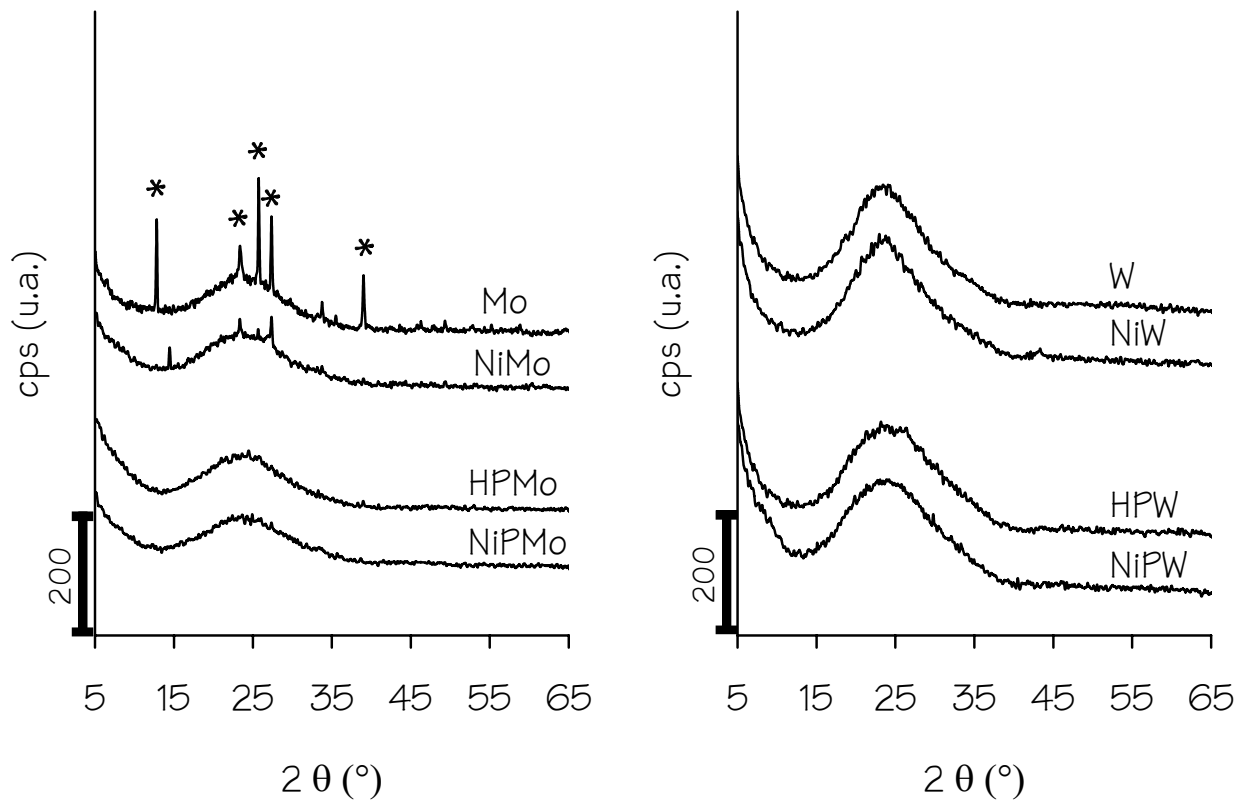


*Figura 5.6. Micrografía del soporte SBA-15 obtenida por HRTEM.*

Una vez incorporados los óxidos al soporte, se puede observar que las señales características de las reflexiones del SBA-15 se conservan, indicando que la estructura del soporte no pierde su orden. En el caso de los catalizadores W y NiW se obtuvieron señales menos intensas, lo que puede indicar la pérdida de cierta periodicidad en la estructura original del soporte.

### 5.3 Difracción de rayos X de polvos

En la figura 5.7 se presentan los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores.

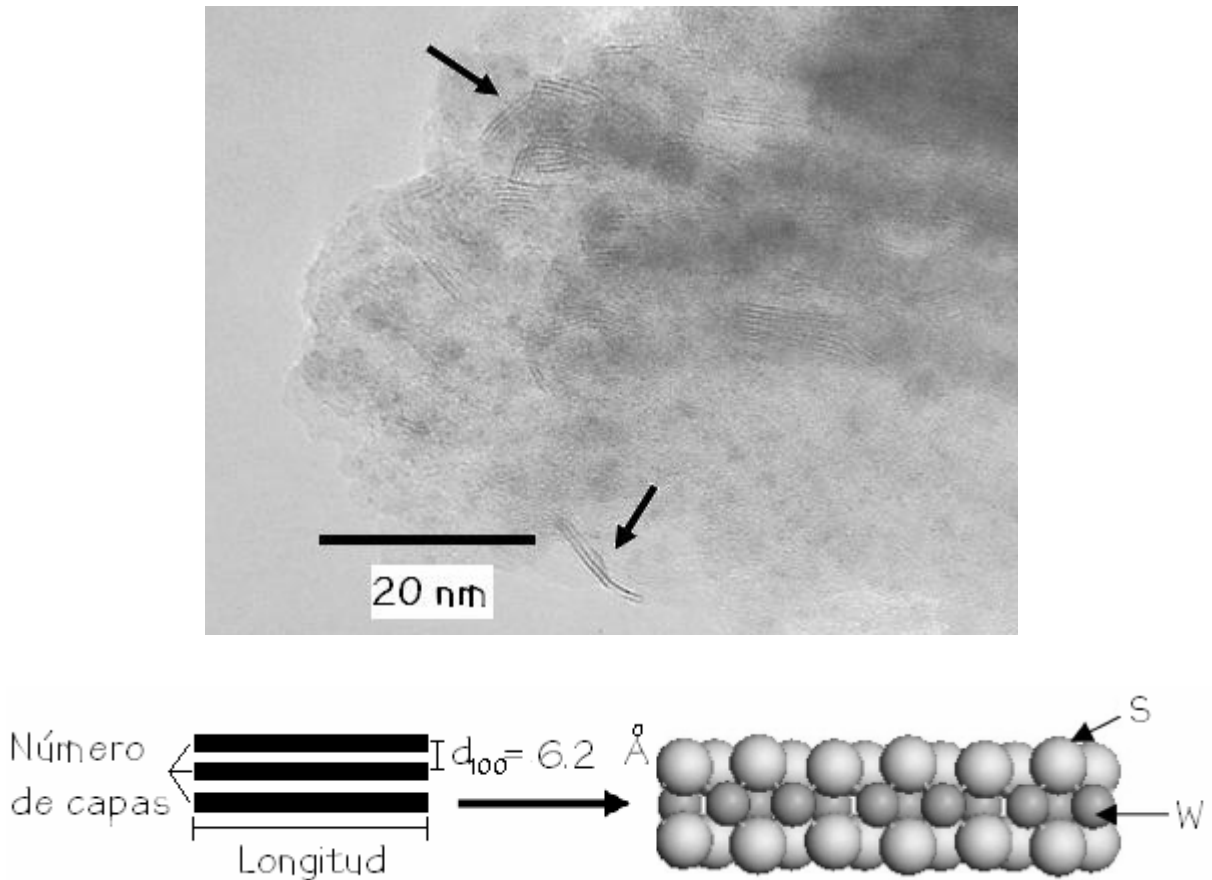


*Figura 5.7. Difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores.*

Se puede observar que los catalizadores HPMo, NiPMo, W, NiW, HPW y NiPW no presentan fases cristalinas, indicando que los distintos óxidos incorporados se encuentran dispersos en el soporte. En el caso del catalizador Mo, se pueden observar las señales características de la fase ortorrómbica del  $\text{MoO}_3$  (JCPDS tarjeta 35-609, apéndice 3), demostrando que este óxido no se encuentra bien disperso en el soporte. Aunque estas señales aún aparecen en el catalizador NiMo, la intensidad de las mismas es mucho menor, indicando que la incorporación del NiO en este catalizador cambia la morfología de los cristales de  $\text{MoO}_3$ , reduciendo su aglomeración.

#### 5.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Para la caracterización de los catalizadores en estado sulfurado, se utiliza la técnica de HRTEM. Por medio de las micrografías obtenidas, se pueden observar las características morfológicas de los cristales de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ , como son la longitud y el número de capas apiladas.

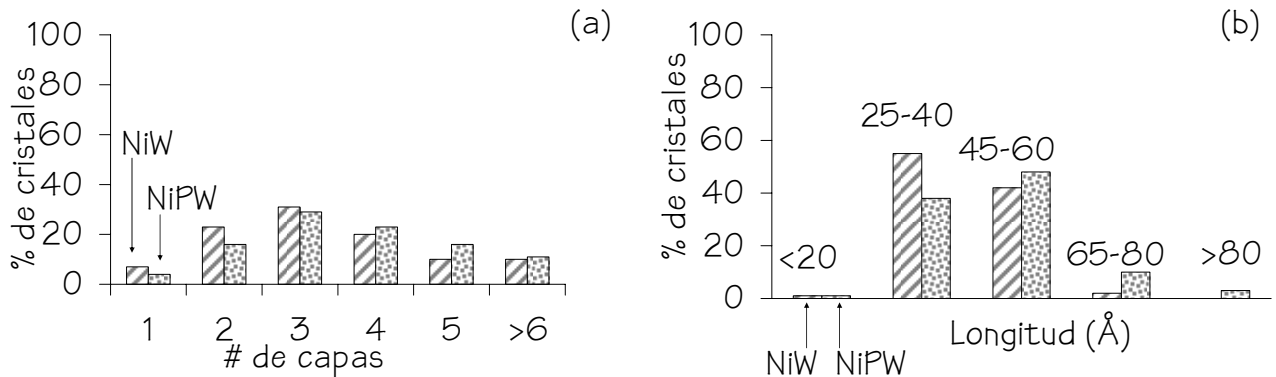


*Figura 5.8. Micrografía del catalizador NiPW donde se observa la estructura en capas de algunos cristales de  $WS_2$  (↓).*

En la figura 5.8 se presenta una micrografía con la cual se ilustra la apariencia de los cristales de  $WS_2$  en la superficie del soporte. Las líneas oscuras que se aprecian en la imagen corresponden a las capas que ocupan los átomos de W que se encuentran entre dos capas de S. La naturaleza de estos cristales se confirma al medir la distancia interplanar ( $d_{100}$ ) y compararla con el valor reportado en la literatura, el cual, en ambos casos es  $\approx 6.2 \text{ \AA}$  (JCPDS tarjetas 37-1492 y 8-237 para  $MoS_2$  y  $WS_2$  respectivamente, apéndice 3).

A continuación se muestra la distribución de los cristales según su grado de apilamiento (a) y su tamaño (b) para los catalizadores con base en W (figura 5.9) y Mo (figura 5.10). Estos resultados se obtienen al realizar un muestreo de distintas zonas del catalizador, es decir, al contar el número de cristales en varias micrografías que se encuentran en los diferentes

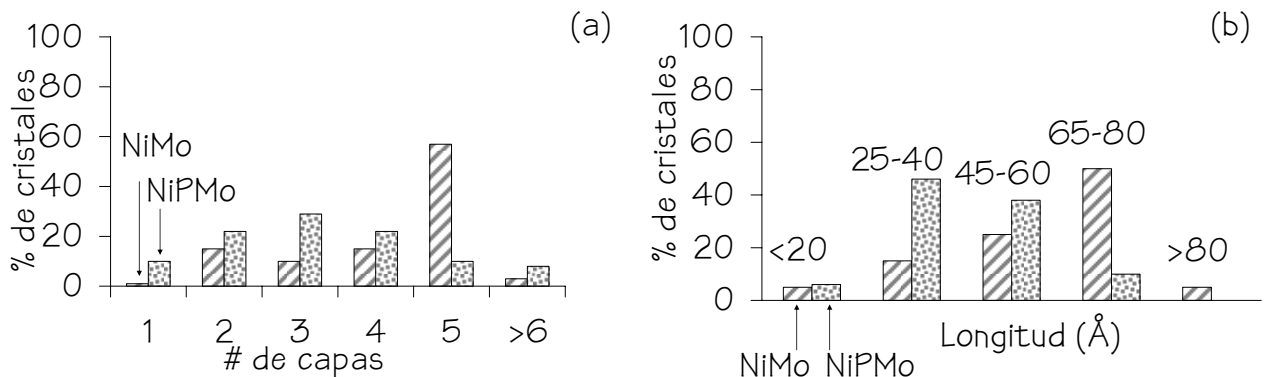
intervalos de tamaño y grado de apilamiento. En este caso se contaron, en promedio, cien cristales por cada catalizador.



**Figura 5.9.** Características morfológicas de los cristales de  $WS_2$  para los catalizadores NiW y NiPW.

Se puede observar que para los catalizadores de W, en ambos casos, se obtuvieron cristales poco aglomerados; de 2 a 4 capas y de  $\approx 40$  Å de longitud. Aunque la distribución de los cristales es similar, se puede apreciar que los cristales de  $WS_2$  en el catalizador NiPW presentan un mayor tamaño promedio (47 Å) que en NiW (40 Å). En el caso del grado de apilamiento, el máximo de la distribución se encuentra en 3.8 capas para NiPW y 3.4 capas para NiW.

A pesar de la similitud en la morfología de los  $WS_2$  para ambos catalizadores, el hecho de que los cristales en NiPW se encuentren más aglomerados puede indicar una tendencia de este catalizador a tener mayor selectividad por la ruta de HYD, lo cual sólo puede confirmarse mediante las pruebas de actividad catalítica.



**Figura 5.10.** Características morfológicas de los cristales de  $MoS_2$  para los catalizadores NiMo y NiPMo.

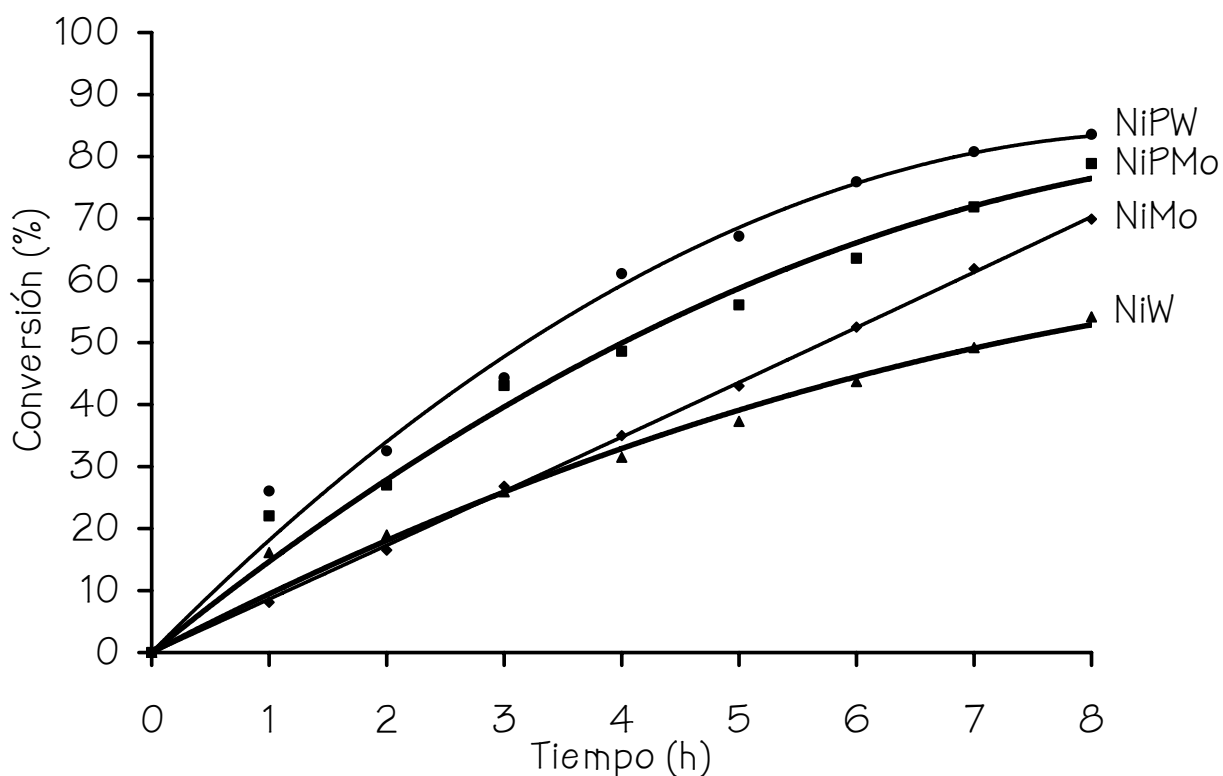
En cuanto a la morfología de los cristales de MoS<sub>2</sub>, en la figura 5.9 se puede apreciar que, cuando se utiliza la sal convencional de Mo como precursor catalítico, se observan los cristales más aglomerados. Para el catalizador NiMo se obtienen cristales con un promedio de 4.3 capas y 59 Å de longitud, mientras que para el catalizador NiPMo el apilamiento promedio es de 3.3 capas y 41.7 Å de longitud.

### 5.5 Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores fueron evaluados en cuanto a su actividad y selectividad en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. El parámetro utilizado para monitorear el desempeño de los catalizadores es el porcentaje de conversión de 4,6-DMDBT, el cual se define como:

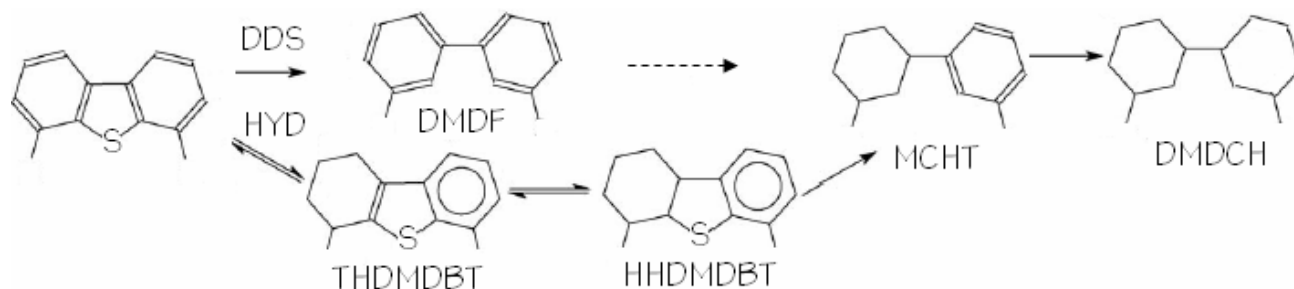
$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{moles de 4,6-DMDBT consumidos}}{\text{moles de 4,6-DMDBT iniciales}} * 100\%$$

La figura 5.11 muestra el curso de la reacción a lo largo de 8 horas. Se puede observar que la mayor conversión (84 %) se alcanza con el catalizador NiPW, mientras que la menor (54 %) se obtiene con NiW. En la gráfica se puede apreciar que en un principio la actividad de los catalizadores de W y Mo preparados a partir de sales tradicionales es muy similar, pero después de 4 horas de reacción, el catalizador NiW comienza a ser menos activo, hasta que al término de las 8 horas se obtiene una conversión 16 % menor con NiW en comparación con NiMo. Por su parte, con los catalizadores NiMo y NiPMo se obtiene una conversión de 65 % y 79 % respectivamente. Tanto en el caso de los catalizadores con base en W como en los de Mo, se alcanzó una mayor conversión con los catalizadores preparados a partir de HPA's.



*Figura 5.11. Porcentaje de conversión de 4,6-DMDBT como función del tiempo para los distintos catalizadores.*

La selectividad de los catalizadores se evalúa con base en la relación de los productos obtenidos mediante cada una de las rutas de la reacción, HYD y DDS. A continuación se muestra el esquema simplificado de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT así como la nomenclatura abreviada para los distintos productos.



*Figura 5.12. Esquema de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.*



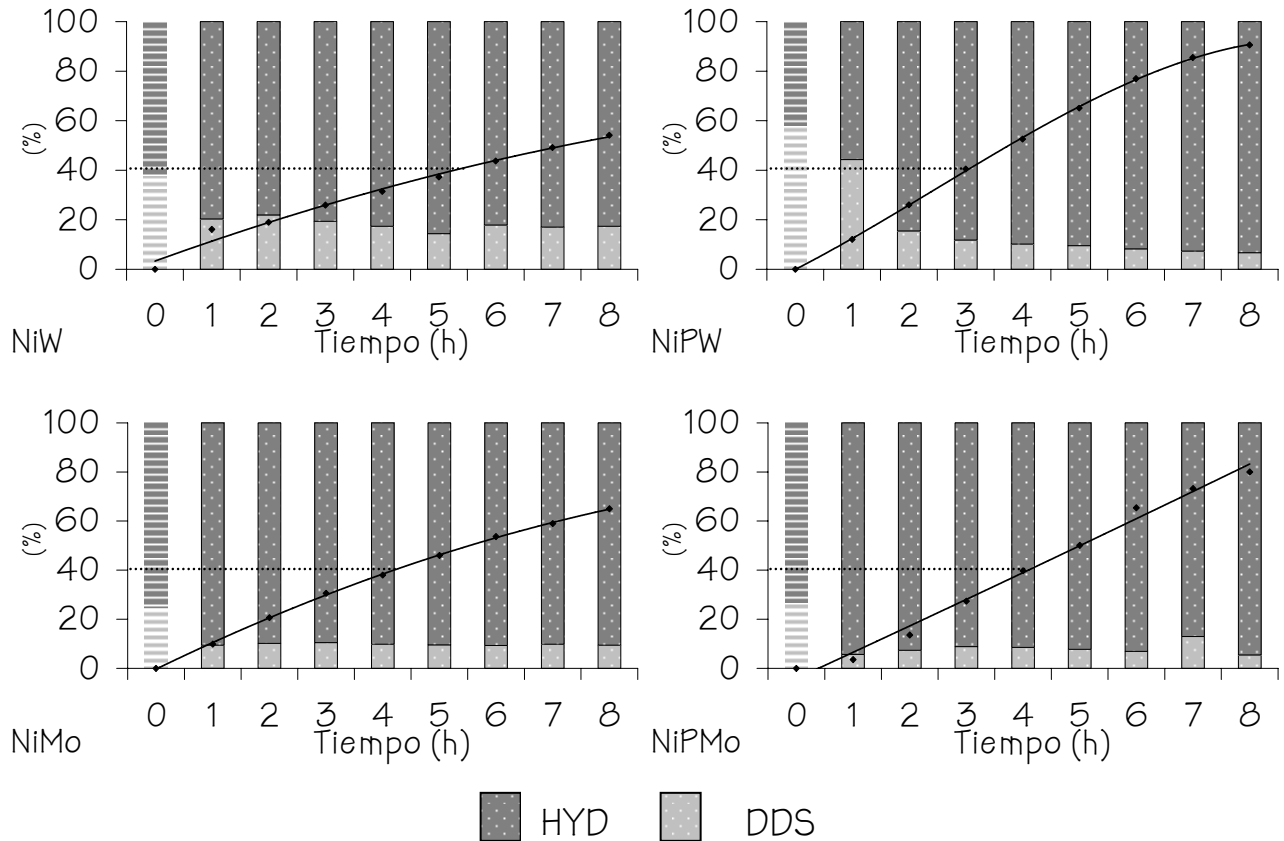
*Tabla 5.2. Nomenclatura simplificada de las distintas especies presentes en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.*

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

Para realizar la comparación de la relación de rutas por las que se lleva a cabo la reacción con los diferentes catalizadores, se analizan los perfiles de concentración de los distintos productos con respecto al tiempo, agrupándolos según la ruta de reacción correspondiente; para HYD se toman el THDMDBT, HHDMDBT, MCHT y DMDCH, mientras que para DDS se toma el DMDF. La columna correspondiente al  $t = 0$  (fig. 5.13) está relacionada con la actividad inicial, para lo cual se toma la pendiente inicial, en las curvas de distribución, de los primeros productos obtenidos en cada ruta: THDMDBT (HYD) y DMDF (DDS).

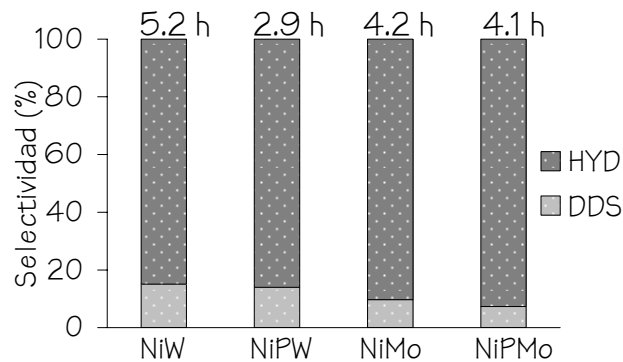
En la figura 5.12 se muestra la relación de rutas obtenidas para cada catalizador. Estas gráficas muestran que, en general, la ruta predominante para la HDS de 4,6-DMDBT es la HYD. La selectividad se mantiene casi constante a partir de la primera hora, a pesar de que se observa, sobre todo en los catalizadores NiW y NiPW, que al inicio de la reacción la ruta de DDS se lleva a cabo en una proporción mayor.

## 5. PRUEBAS PRELIMINARES



*Figura 5.13. Distribución de los productos correspondientes a cada ruta a lo largo de las 8 h de reacción.*

Finalmente, para poder realizar una comparación de los catalizadores en condiciones similares es necesario efectuar un estudio de la distribución de productos a la misma conversión, como se muestra a continuación.



*Figura 5.14. Relación de rutas para los distintos catalizadores al 40 % de conversión.*

En la figura 5.14 se observa que la relación de rutas cuando se ha alcanzado una conversión del 40 % es muy similar para todos los catalizadores siendo que la HYD es la ruta predominante. La proporción de  $\text{HYD}/\text{DDS}$  va desde 5.6 para el catalizador NiW hasta 12.6 para NiPMo. También se puede apreciar que el tiempo en el que se alcanza la conversión del 40 % con cada uno de los catalizadores sigue la misma tendencia que la conversión que se obtiene al finalizar las 8 horas de reacción, es decir, el catalizador con mayor conversión (NiPW) resulta más activo desde el inicio de la reacción.

## 5.6 Discusión

A partir de la caracterización textural y estructural del soporte y los catalizadores en estado oxidado y sulfurado, es posible realizar un análisis preliminar para determinar si la propuesta de la utilización de HPA's como precursores catalíticos es promisoría.

Los resultados obtenidos en las pruebas anteriores hacen evidente que la naturaleza de los precursores catalíticos es un factor determinante en el comportamiento de los catalizadores.

Las pruebas de caracterización textural (fisorción de  $\text{N}_2$  y DRX a.b.) muestran que es posible soportar a los distintos óxidos (sin importar el precursor catalítico utilizado) sobre un material mesoporoso ordenado (SBA-15) sin una pérdida de la estructura original porosa del soporte. En el caso de los catalizadores W y NiW se obtienen señales de DRX a.b. menos definidas, indicando que existe una pérdida parcial del orden de largo alcance de los poros por la incorporación de los óxidos de W y Ni. Se observa que, en general, los óxidos metálicos se depositan dentro de los poros, ya que los catalizadores muestran un incremento en el grosor de pared y una disminución en el diámetro de poros. Se puede hablar de que existe un taponamiento de los poros cuando se incorpora el Mo a partir de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ya que, por un lado, el área específica y volumen de poro disminuyen en gran medida y por otro lado, se registra la presencia de cristales de  $\text{MoO}_3$  por DRX, lo cual indica que hay cristales de más de 50 Å de longitud en el catalizador Mo. Sin embargo, cuando se incorpora el NiO a este catalizador, se observa una disminución en las intensidades de las

.....  
señales de DRX, lo cual indica que la presencia del Ni en este catalizador resulta en una mejor dispersión de los cristales de  $\text{MoO}_3$ . La presencia de cristales aglomerados de  $\text{MoO}_3$  puede atribuirse a la baja interacción de estas fases con el soporte de sílice [12, 43]. Dicha interacción parece mejorarse cuando se agrega P a la formulación catalítica como en el caso del catalizador NiPMo, en donde no se registran fases cristalinas de los óxidos metálicos por DRX. En los demás catalizadores no se observan señales de fases cristalinas, lo cual es un indicio de que los óxidos incorporados no se encuentran muy aglomerados.

Al realizar la comparación de la morfología de las fases sulfuradas en los catalizadores NiW y NiPW, se puede decir que no hay una diferencia considerable en la longitud y grado de apilamiento de los sulfuros presentes en los catalizadores, aunque se puede apreciar una ligera tendencia a formar cristales más grandes en el catalizador NiPW. Sin embargo, en el caso de los catalizadores de Mo se puede observar una diferencia sustancial en la morfología de los cristales obtenidos a partir de los distintos precursores. Al utilizar el HPA como precursor catalítico, se obtienen cristales de  $\text{MoS}_2$  de menor longitud y con menor número de capas, es decir, menos aglomerados.

Las pruebas de actividad catalítica muestran que la ruta predominante para la HDS de 4,6-DMDBT con todos los catalizadores estudiados es la HYD y se puede decir que la selectividad se mantiene constante a lo largo de la reacción. En ambos casos (NiPW y NiPMo) se logra la mayor conversión con los catalizadores obtenidos utilizando HPA's como precursores, lo que se debe probablemente a que estos catalizadores presentan una habilidad hidrogenante mayor que los análogos sin fósforo.

Los resultados obtenidos en las pruebas preliminares permiten apoyar la hipótesis de que los HPA's presentan ciertas características que los hacen buenos precursores de la fase activa de catalizadores de HDS con base en Mo y W, especialmente para la eliminación de azufre de los compuestos refractarios como el 4,6-DMDBT. Sin embargo, es necesario llevar a cabo un estudio más completo que nos permita respaldar, con base en más datos experimentales, el porqué de este comportamiento.

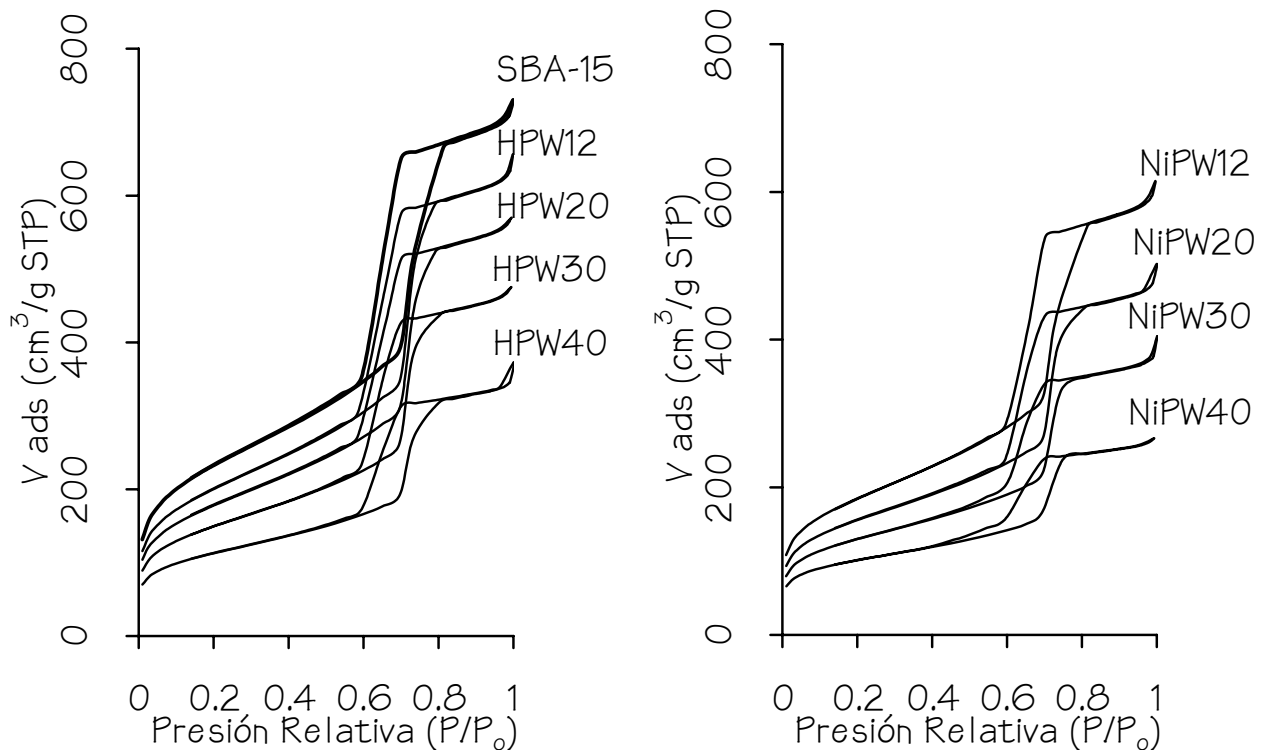
# 6. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el soporte y los catalizadores con diferentes cargas metálicas con base en W y Mo preparados a partir de HPA's (HPWX, NiPWX, HPMoX y NiPMoX<sup>a</sup>).

## 6.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

### 6.1.1 Catalizadores de W

La figura 6.1 muestra las isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> del soporte y los catalizadores de las series HPWX y NiPWX.



*Figura 6.1. Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para el soporte y los catalizadores de W.*

Se puede apreciar que el comportamiento de las isotermas, tanto del soporte como de los catalizadores, es de tipo IV y es característico de materiales mesoporosos. La histéresis observada en todas las isotermas corresponde al tipo H1, lo cual indica que la condensación y evaporación capilar se lleva a cabo dentro de canales cilíndricos de forma y tamaño

<sup>a</sup> La "X" se utiliza para hablar de todas las cargas metálicas de una serie.

uniformes. Al incorporar los HPA's al soporte, hay una disminución en el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido, pero la forma de la isoterma y la histéresis se conservan, indicando que no se modifica la estructura porosa original del soporte. Una vez incorporado el NiO, se puede observar que no hay un cambio considerable en el comportamiento de las isotermas. Sin embargo, si se compara la isoterma del catalizador NiPW40 con la del soporte SBA-15, se puede observar un cambio más significativo en la forma de la isoterma lo cual posiblemente se deba a que, por la gran carga metálica presente en este catalizador, puede existir una destrucción parcial del arreglo de los poros o algunas especies metálicas se depositan en el interior de los poros modificando su forma.

Las propiedades texturales de los catalizadores de W se resumen en la tabla 6.1.

*Tabla 6.1. Características texturales del soporte y los catalizadores de W.*

Muestra	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>μ</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>μ</sub> <sup>d</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> <sup>e</sup> (Å)	h <sub>w</sub> <sup>f</sup> (Å)	NS <sub>BET</sub> <sup>g</sup>
SBA-15	837	131	1.093	0.051	81	25	1.00
HPW12	720	104	0.973	0.040	75	31	0.98
HPW20	639	96	0.869	0.037	73	33	0.97
HPW30	535	96	0.724	0.039	73	33	0.93
HPW40	401	91	0.530	0.039	73	33	0.82
NiPW12	663	108	0.916	0.043	73	33	0.93
NiPW20	556	111	0.731	0.046	74	32	0.89
NiPW30	462	105	0.579	0.045	75	31	0.89
NiPW40	357	114	0.406	0.050	75	31	0.86

<sup>a</sup>Área específica, <sup>b</sup>Área de microporos, <sup>c</sup>Volumen de poros, <sup>d</sup>Volumen de microporos, <sup>e</sup>Diámetro de poro (a partir de la isoterma de adsorción), <sup>f</sup>Esesor de pared <sup>g</sup>Área específica normalizada calculada como  $NS_{BET} = S_{BET, catalizador}/S_{BET, SBA-15}(1-y)$ , donde "y" es la fracción en peso de los óxidos incorporados (MO<sub>3</sub>, NiO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

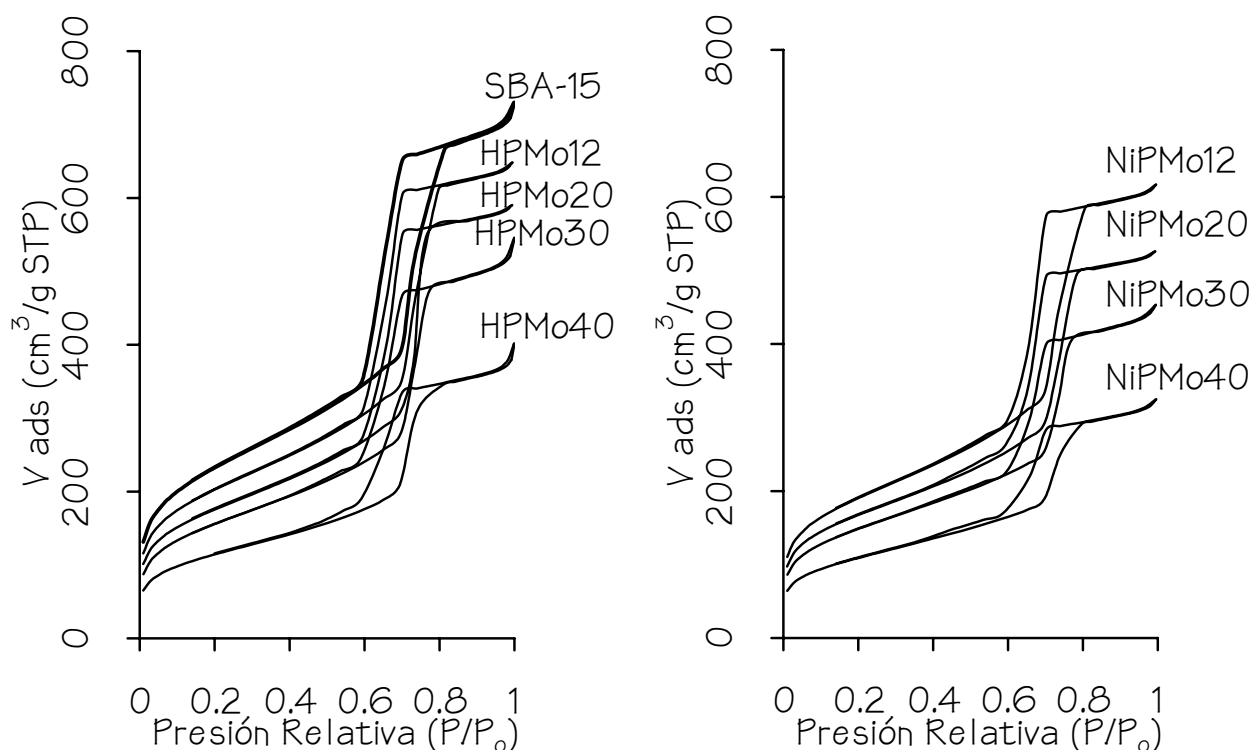
Se puede observar que al incorporar las especies de  $W^{6+}$  al soporte, se obtiene una disminución del área específica, la cual sigue una tendencia que es aparentemente proporcional a la carga metálica incorporada. Para saber si además existe una disminución de área específica por taponamiento de los poros, se realiza la comparación entre los valores de área específica normalizada. Mediante este parámetro se puede observar que para el catalizador HPW30 y, en mayor medida para el catalizador HPW40, existe taponamiento causado por la aglomeración de las especies de  $W^{6+}$  en el interior de los poros. El volumen de poros muestra una tendencia similar en cuanto a su disminución, lo cual indica que las especies se depositan en el interior de los poros. En cuanto al efecto que tiene la incorporación de las fases de  $W^{6+}$  al soporte sobre las propiedades de microporos, se aprecia que la disminución de área de microporos no es proporcional a la disminución observada para mesoporos. Mientras que el área específica se reduce de forma proporcional a la carga metálica incorporada, el área de microporos de los catalizadores HPWX muestra una reducción casi constante en aproximadamente 26 % con respecto al área de microporos del soporte, es decir, la contribución del área de microporos al área específica va aumentando, de un 15 % para el soporte hasta un 23 % para el catalizador HPW40. Este comportamiento puede deberse a que la mayoría de las especies de W presentes en los catalizadores son de mayor tamaño que los microporos, por lo tanto sólo pueden acomodarse en los mesoporos.

Una vez llevada a cabo la incorporación del NiO, se observa que la disminución de área específica y volumen de poros sigue la misma tendencia que los respectivos catalizadores sin promotor. En cuanto al área de microporos, se observa que en todos los casos hay un ligero aumento en comparación con el área de microporos de los HPWX. Este resultado podría, en un principio, estar relacionado con la formación de especies de tipo  $Ni_{1.5}PW_{12}O_{40}$ , en las cuales el  $Ni^{2+}$  sustituye a los protones y puede dar lugar a diferentes estructuras secundarias y terciarias de los HPA's, y generar algunos microporos, cuya contribución al área sería poco significativa, debido a que el  $Ni^{2+}$  es un catión relativamente pequeño ( $r \approx 0.69 \text{ \AA}$  [86]) [87, 88, 89].

El diámetro de poro, en ambas series (HPWX y NiPWX), muestra una disminución de alrededor del 8 % en todos los casos, indicando que las especies metálicas se encuentran depositadas dentro de los poros, recubriendo las paredes.

### 6.1.2 Catalizadores de Mo

La figura 6.2 muestra las isothermas de adsorción y desorción del soporte y los catalizadores de las series HPMoX y NiPMoX.



*Figura 6.2. Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  para el soporte y los catalizadores de Mo.*

Al igual que para los catalizadores anteriores, en todos los casos se muestra una isoterma de tipo IV e histéresis de tipo H1. Al conservarse la forma de la isoterma después de la incorporación de las fases metálicas, se puede decir que la estructura porosa original del soporte se mantiene sin modificaciones importantes. En todos los casos el volumen de  $N_2$  adsorbido disminuye al incorporar las fases de  $Mo^{6+}$  y  $Ni^{2+}$ , pero esta disminución es



más pronunciada para el catalizador HPMo40, lo cual debe verse reflejado en una disminución de área específica mayor a la esperada.

Las propiedades texturales de los catalizadores de Mo se presentan en la tabla 6.2.

*Tabla 6.2. Características texturales del soporte y los catalizadores de Mo.*

Muestra	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\mu}^{\text{b}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{p}}^{\text{c}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\mu}^{\text{d}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{p}}^{\text{e}}$ ( $\text{\AA}$ )	$h_{\text{w}}^{\text{f}}$ ( $\text{\AA}$ )	$NS_{\text{BET}}^{\text{g}}$
SBA-15	837	131	1.093	0.051	81	25	1
HPMo12	729	117	0.993	0.045	75	31	1.00
HPMo20	631	99	0.905	0.039	75	31	0.96
HPMo30	564	71	0.801	0.026	77	29	0.99
HPMo40	412	58	0.579	0.022	75	31	0.85
NiPMo12	684	106	0.944	0.042	74	32	0.97
NiPMo20	601	102	0.806	0.041	77	29	0.96
NiPMo30	535	77	0.688	0.029	76	30	1.00
NiPMo40	391	54	0.492	0.021	75	31	0.95

<sup>a</sup>Área específica, <sup>b</sup>Área de microporos, <sup>c</sup>Volumen de poros, <sup>d</sup>Volumen de microporos, <sup>e</sup>Diámetro de poro (a partir de la isoterma de adsorción), <sup>f</sup>Espesor de pared <sup>g</sup>Área específica normalizada calculada como  $NS_{\text{BET}} = S_{\text{BET, catalizador}}/S_{\text{BET, SBA-15}}(1-y)$ , donde “y” es la fracción en peso de los óxidos incorporados ( $\text{MO}_3$ , NiO,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Al incorporar el Mo al soporte, se produce una disminución de área específica que va de acuerdo con la carga metálica incorporada, y sólo en el caso del catalizador HPMo40 se puede hablar de un taponamiento de poros, ya que su área específica normalizada es 15 % menor a la esperada. El área de microporos también disminuye pero de forma proporcional, es decir, su contribución al área total permanece constante en todos los HPMoX ( $\approx 15\%$ ).

Una vez llevada a cabo la incorporación de Ni a los catalizadores, se puede observar una ligera disminución de área específica, volumen de poros y de microporos, la cual corresponde con la carga de especies metálicas

incorporadas. Se aprecia una modificación importante por la presencia de Ni para el catalizador NiPMo40, en el que se observa un aumento de área específica normalizada con respecto al HPMo40, indicando que posiblemente el Ni ayuda a dispersar las especies de Mo que se encontraban tapando los poros.

En todos los casos se obtiene un aumento en el espesor de pared de los poros y una disminución en su diámetro, producidos por la incorporación del Mo y Ni al soporte, indicando que existe un recubrimiento de las paredes por parte de las especies metálicas.

## 6.2 Difracción de rayos x de ángulos bajos

### 6.2.1 Catalizadores de W

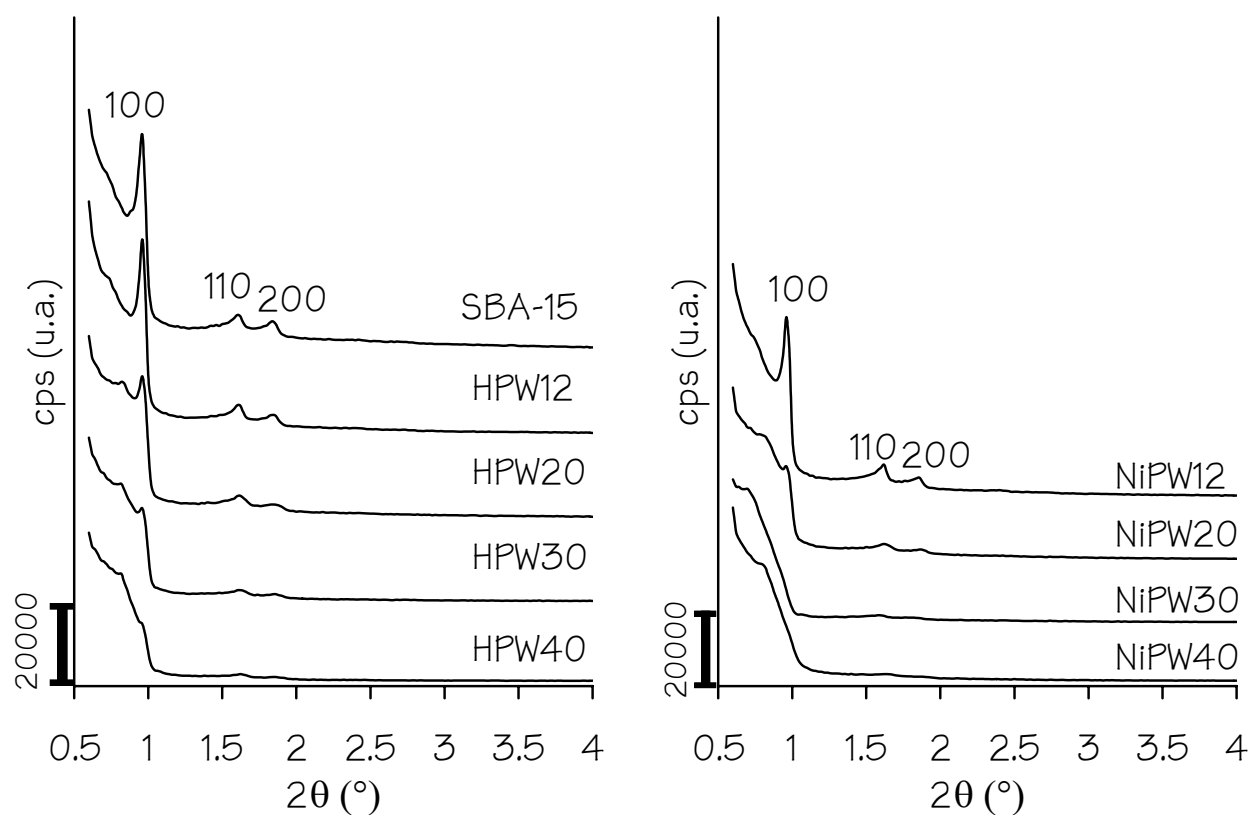
En la figura 6.3 se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de DRX de a.b. para el soporte y los catalizadores de W.

El soporte SBA-15 muestra las señales características de un material con arreglo regular de poros cilíndricos [72], las cuales corresponden a los planos (100), (110) y (200) asociados con una simetría hexagonal  $p6mm$  [50, 51]. La señal principal se localiza en  $0.96^\circ$  de  $2\theta$  y corresponde a una distancia interplanar  $d_{100}$  de  $92 \text{ \AA}$ , y a un parámetro de celda,  $a_0$  de  $106 \text{ \AA}$ .

Se puede observar que al adicionar las fases de W al soporte, se obtienen señales definidas para los catalizadores HPW12 y HPW20, indicando que no se pierde el arreglo de largo alcance presente en el soporte original.

Por otro lado, para los catalizadores de mayor carga (HPW30 y HPW40) se pierde la definición de las señales, hecho que puede deberse a que la concentración de SBA-15 disminuye [90], pero también puede indicar una pérdida de periodicidad en el soporte provocada por la gran cantidad de fases incorporadas.

Después de la adición de NiO a los catalizadores se observa que la señal de NiPW12 sigue siendo definida, sin embargo para los catalizadores NiPW20, NiPW30 y NiPW40 se observan señales aún menos definidas, indicando la pérdida parcial del arreglo a medida que la carga aumenta.

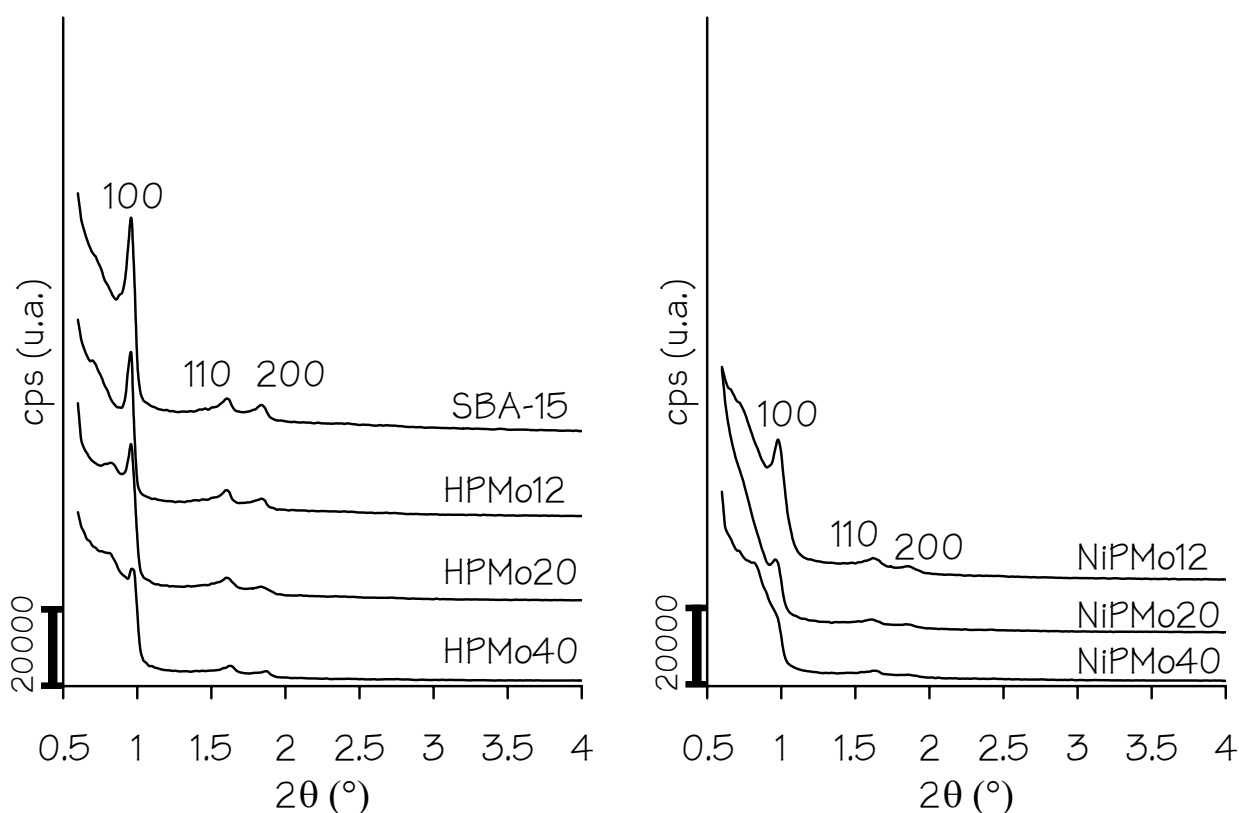


*Figura 6.3. Difractogramas de rayos X de a.b. del soporte y los catalizadores de W.*

### 6.2.2 Catalizadores de Mo

Los difractogramas de rayos X de a.b. del soporte y de los catalizadores de Mo se presentan en la figura 6.4.

Se puede observar que para los catalizadores de Mo se obtiene un comportamiento similar al de los catalizadores de W, es decir, a medida que se incorpora mayor cantidad de carga metálica las señales van perdiendo su intensidad. En este caso, el arreglo de larga distancia todavía se puede apreciar en el catalizador NiPMo20.



*Figura 6.4. Difractogramas de rayos X de a.b. del soporte y los catalizadores de Mo.*

### 6.3 Difracción de rayos X de polvos

#### 6.3.1 Catalizadores de W

A continuación se presentan los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de polvos de los catalizadores con base en W. Adicionalmente se muestra el difractograma de rayos X del  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  puro a modo de referencia.

Se puede observar que para el ácido puro ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) se obtienen las señales características ( $\blackstar$ ) de la fase cúbica del ácido (JCPDS tarjeta 50-0304, apéndice 3). Al incorporar el ácido al soporte, se observa que las señales de esta fase cristalina aparecen a partir del catalizador HPW20 haciéndose más intensas conforme aumenta el contenido de este ácido en el soporte. Este resultado indica que el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  no se descompone y además forma agregados cristalinos en la superficie del soporte. Sin embargo, el tamaño de los agregados de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  en la superficie del SBA-15 es

significativamente menor que el ácido puro, lo cual es evidente al observar el ancho de las señales de difracción.

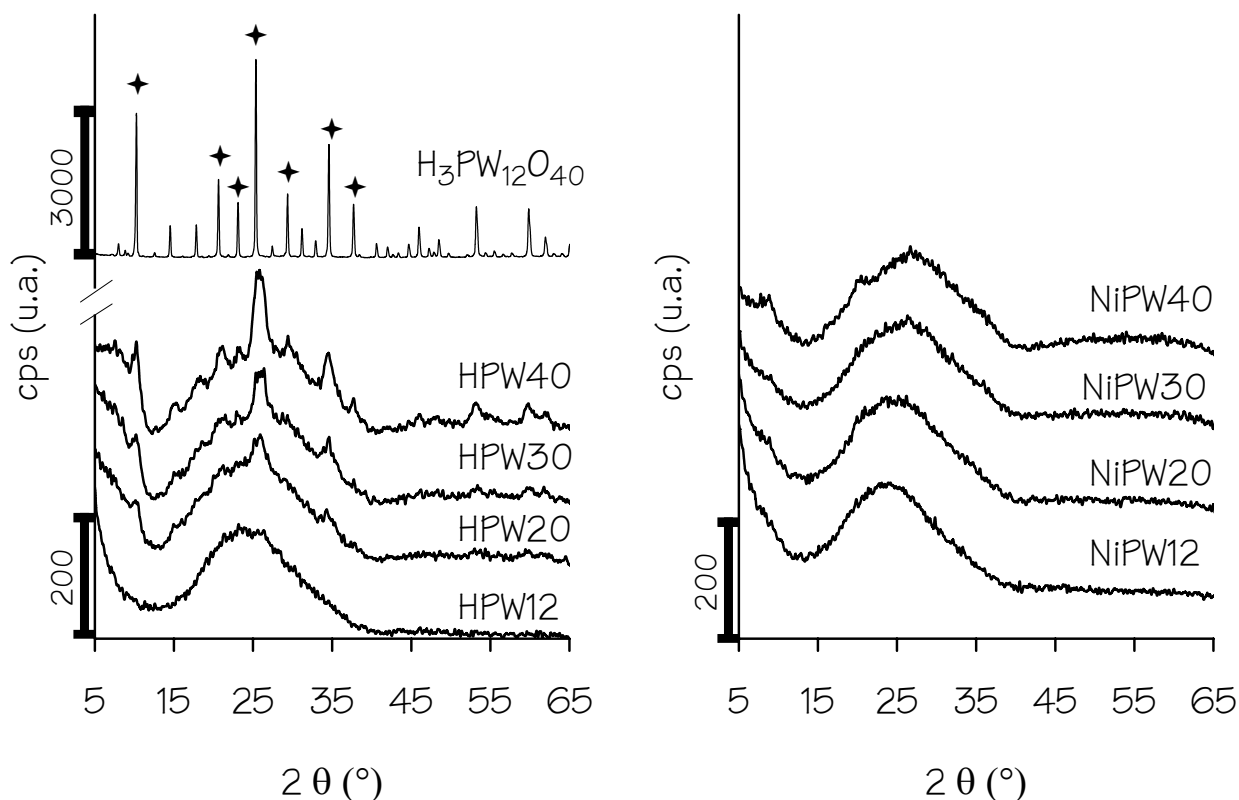


Figura 6.5. Difractogramas de rayos X de polvos para los catalizadores de W.

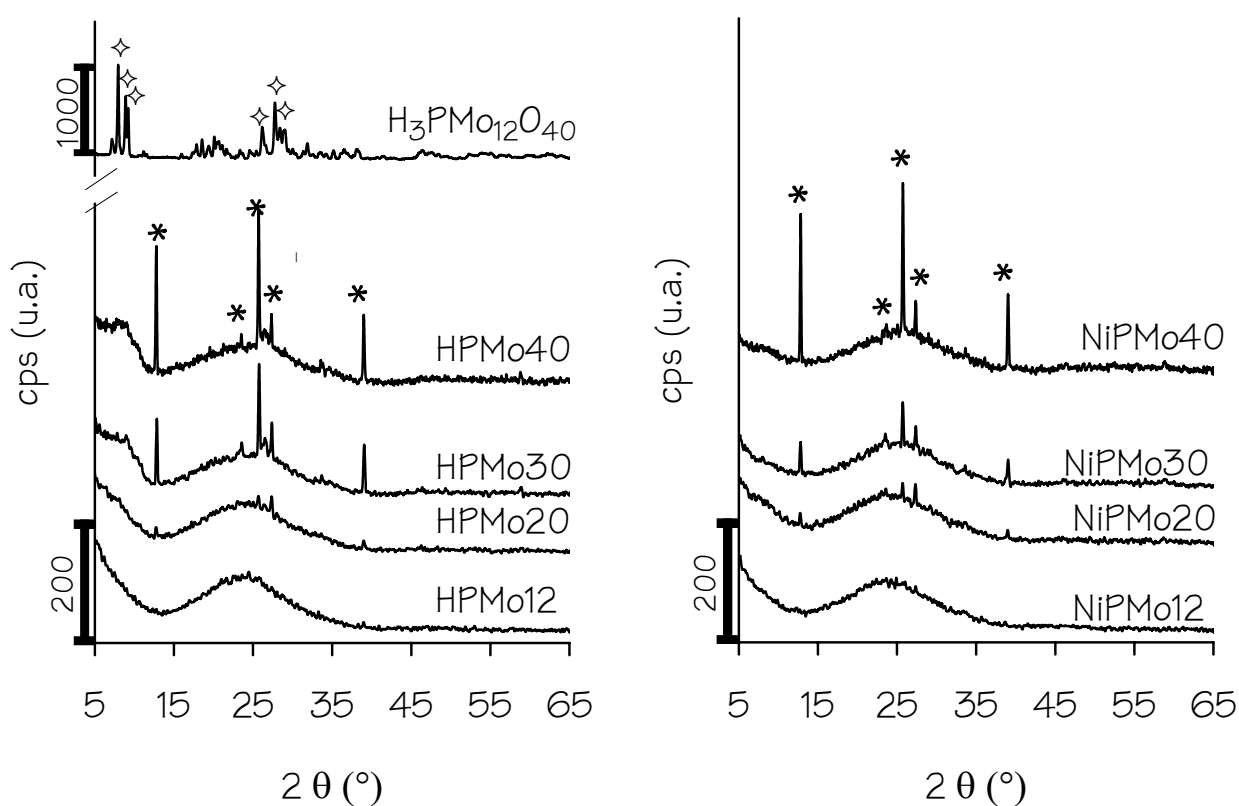
Una vez incorporado el Ni al catalizador, se puede observar que las señales de la fase cristalina del ácido fosfotúngstico desaparecen, indicando que el Ni tiene un efecto directo sobre la morfología de los cristales de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  y de alguna forma reduce el tamaño de los aglomerados cristalinos.

### 6.3.2 Catalizadores de Mo

En la figura 6.6 se muestran los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores de Mo y de la mezcla mecánica de soporte con 12 % en peso de ácido fosfomolibdico utilizada como referencia.

En la muestra de referencia se pueden apreciar las señales características ( $\diamond$ ) de la fase cristalina triclinica de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (JCPDS tarjeta 43-317, apéndice 3). Sin embargo, en el catalizador HPMo20 se comienzan a observar las señales características (\*) de la fase ortorrómbica

del  $\alpha\text{-MoO}_3$  (JCPDS tarjeta 35-609, apéndice 3), las cuales aumentan en intensidad al aumentar la carga e indican que hay una descomposición parcial del ácido fosfomolibdico. La degradación parcial de este ácido de Keggin puede deberse a que, a pesar de que la temperatura de descomposición del  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  no soportado se reporta en  $375\text{ }^\circ\text{C}$  [36] y la calcinación de los catalizadores se llevó a cabo a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , la interacción con el soporte hace que la estabilidad térmica de los HPA's disminuya [90]. En los difractogramas de los catalizadores con 30 y 40 % de carga de ácido también se observan señales que indican la formación de aglomerados de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\diamond$ ).



*Figura 6.6. Difractogramas de rayos X para los catalizadores de Mo.*

Cuando se agrega el Ni al catalizador, se observa una ligera reducción en la intensidad de las señales del  $\text{MoO}_3$ , y además desaparecen por completo las señales de la fase cristalina triclinica de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\diamond$ ), lo cual puede indicar que el Ni tiene un efecto de dispersar las fases de Mo, es decir, reducir el tamaño de los aglomerados cristalinos.

## 6.4 Espectroscopia de infrarrojo

### 6.4.1 Catalizadores de W

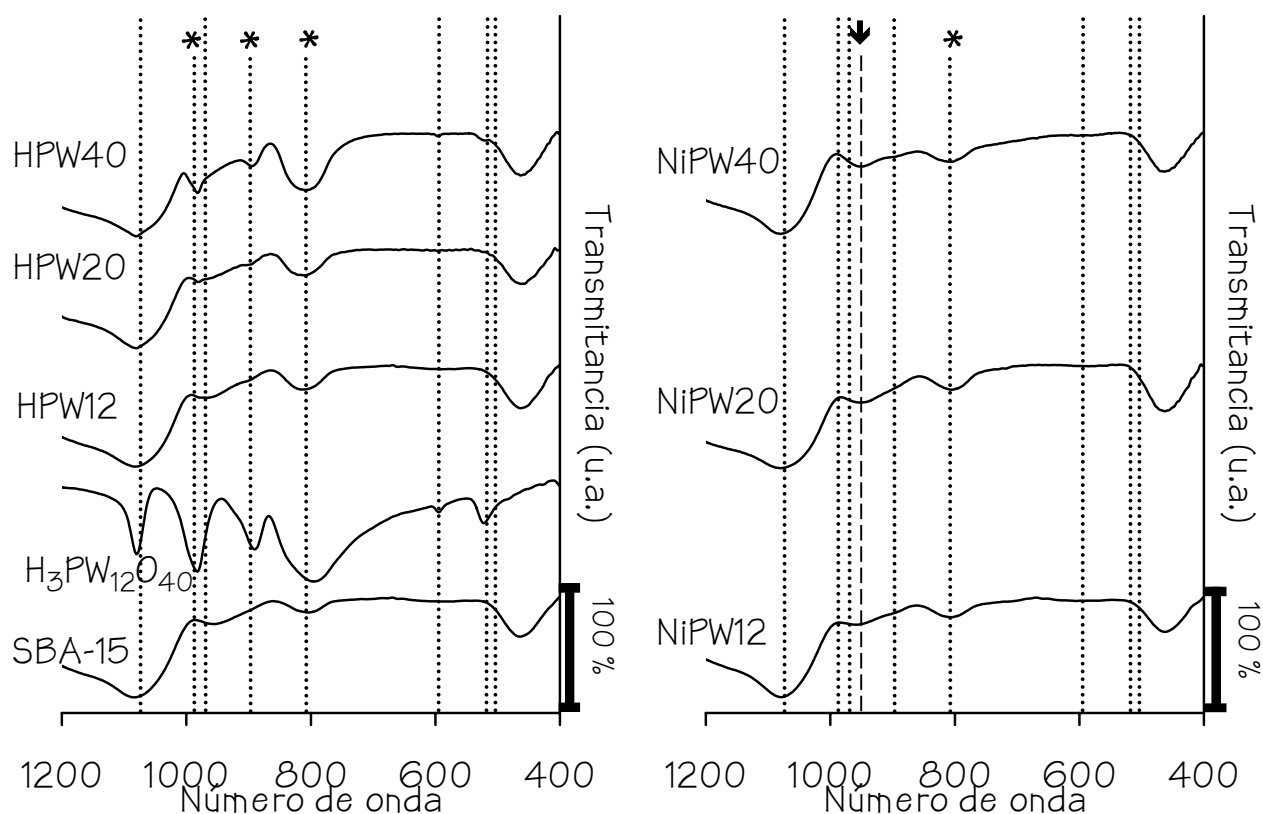
A continuación se presentan los valores espectrales de IR para el anión fosfotungstato que se reportan en la literatura [37, 38, 40, 92].

**Tabla 6.3.** Frecuencias vibracionales en el IR medio (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  y sus asignaciones [40].

	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de vibración
	1080 (s)	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_a)$ , $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_d)$ , $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$
	987 (sh)	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_d)$
	976 (s)	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_a)$ , $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_d)$
	895 (s)	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ , $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$
	810 (vs)	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$
	596 (m)	$\delta(\text{O}_a-\text{P}-\text{O}_a)$
	522 (m)	$\delta(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ , $\delta(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$
	511 (m)	$\delta(\text{O}_a-\text{P}-\text{O}_a)$ , $\delta(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ , $\delta(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$

En la figura 6.7 se muestran los espectros de IR para los catalizadores con base en W. Adicionalmente, se incluyen los espectros del soporte y del ácido fosfotúngstico como referencias.

El  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  puro presenta las bandas características asociadas a este anión de Keggin (\*). El espectro IR del SBA-15 muestra una señal ancha en  $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ , la cual se asigna a las vibraciones de estiramiento asimétrico de Si-O-Si [90, 91]. Con respecto a los catalizadores HPWX, se puede observar que las señales del HPA se encuentran presentes después de su incorporación al soporte, aumentando su intensidad conforme lo hace también la carga del ácido depositado. Este resultado indica que la estructura del HPA se ha conservado aun después de haber sido impregnado en el soporte y calcinado.



*Figura 6.7. Espectros de IR del soporte (SBA-15), el precursor catalítico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) y los catalizadores con base en W.*

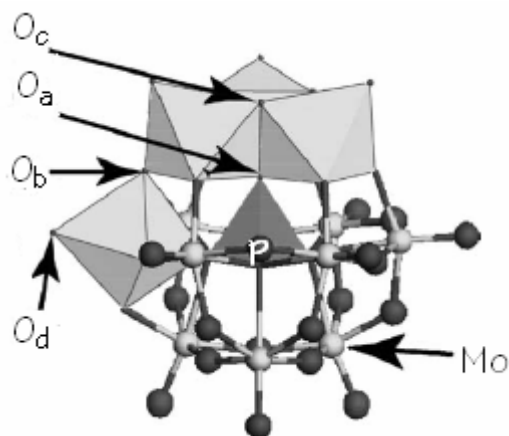
Una vez que el Ni se incorpora en el catalizador se puede observar que algunas señales permanecen, sin embargo existe un desplazamiento de la señal de  $987\text{ cm}^{-1}$  a  $950\text{ cm}^{-1}$  (↓). Este cambio de posición de la señal puede estar relacionado con la formación de alguna fase de tipo  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$  [93]. No obstante, debido a que las otras bandas no presentan desplazamientos, se puede decir que el cambio se debe a que el Ni puede estar interactuando con algunos oxígenos ( $O_d$ ) pero la estructura de Keggin se mantiene.

#### 6.4.2 Catalizadores de Mo

A continuación se presentan los valores espectrales de IR para el anión fosfomolibdato que se reportan en la literatura [38, 40, 92].



**Tabla 6.4.** Frecuencias vibracionales en el IR medio (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  y sus asignaciones [40].

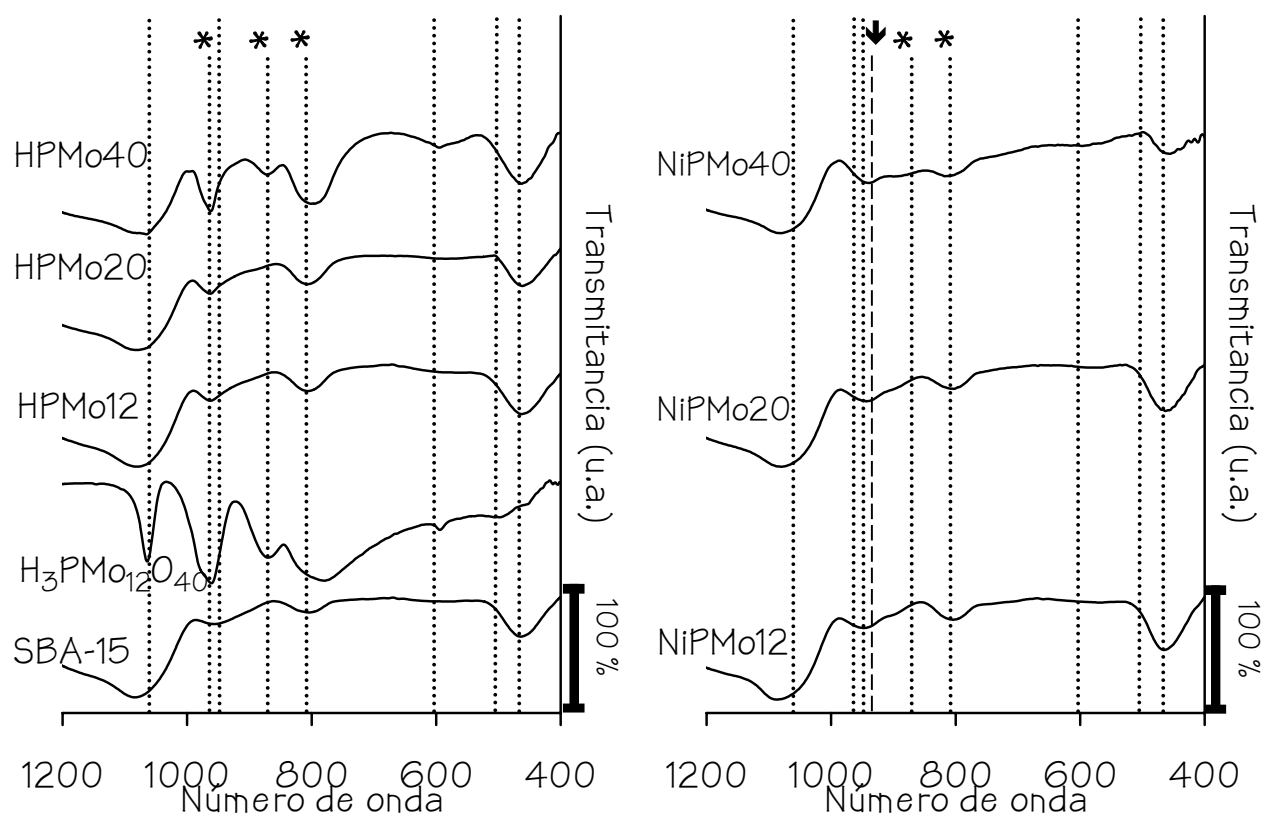


Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de vibración
1063 (m)	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_a)$ , $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_d)$
965 (sh)	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_d)$
955 (vs)	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_a)$ , $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_d)$
880 (s)	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$
805 (vs)	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$
612 (w)	$\delta(\text{O}_a-\text{P}-\text{O}_a)$
505 (m)	$\delta(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$
464 (w)	$\delta(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$

En la figura 6.8 se presentan los espectros de IR de los catalizadores de Mo, así como del soporte y el precursor catalítico correspondiente.

En el espectro del  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  puro, se pueden apreciar las bandas características de la estructura de Keggin. Al incorporar el HPA al SBA-15 se observa que las “huellas digitales (\*)” del ácido de Keggin (en 965, 880 y 805  $\text{cm}^{-1}$ ) se siguen observando y su intensidad aumenta conforme lo hace la carga de HPA incorporado al soporte. Este resultado indica que la estructura original del ácido se conserva después de ser soportado en el SBA-15.

Al incorporar el Ni al catalizador, aún se observan las señales características del ácido, aunque éstas son menos intensas que las que presentan los catalizadores de cargas análogas sin Ni, indicando que puede haber algún cambio en la estructura del anión por la presencia del  $\text{Ni}^{2+}$ . En este caso, la señal en 965  $\text{cm}^{-1}$  también presenta un desplazamiento hacia  $\approx 945 \text{ cm}^{-1}$  ( $\downarrow$ ), indicando que el Ni puede ocasionar alguna distorsión en la estructura del HPA pero la estructura de Keggin se mantiene.



*Figura 6.8. Espectros de IR del soporte (SBA-15), el precursor catalítico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) y los catalizadores con base en Mo.*

## 6.5 Resonancia magnética nuclear de fósforo

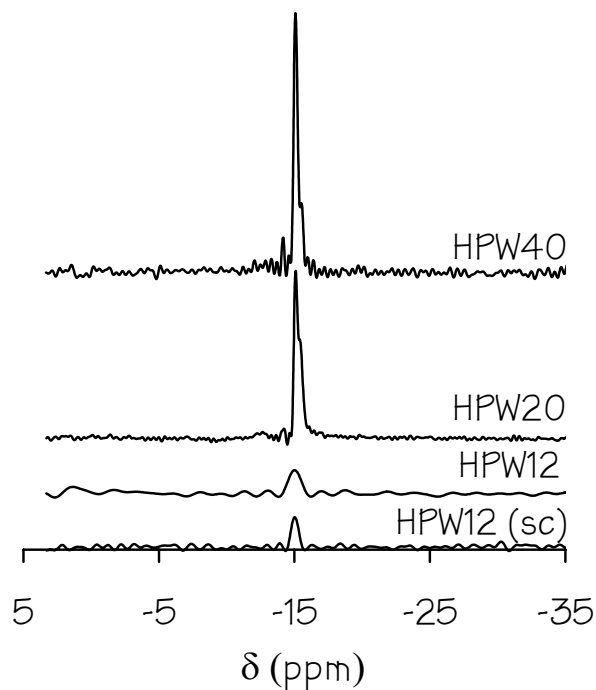
### 6.5.1 Catalizadores de W

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de RMN  $^{31}P$  realizadas en los catalizadores de la serie HPWX. Para observar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la estructura del HPA, se presenta el espectro de la muestra HPW12 (sc), la cual corresponde al ácido fosfotúngstico impregnado en el SBA-15, en la misma cantidad e iguales condiciones que el HPW12 pero sin calcinar.

En la literatura se reporta que el  $^{31}P$  en la molécula  $H_3PW_{12}O_{40}$  presenta un desplazamiento químico ( $\delta$ ) de -14.9 ppm con respecto al  $H_3PO_4$  [94, 95, 96].

En la figura 6.9 se muestran los espectros de los catalizadores HPWX. Se puede observar que, en todos los casos, se obtiene una señal en  $\approx -15$

ppm, la cual aumenta en intensidad al aumentar la carga del ácido depositado.



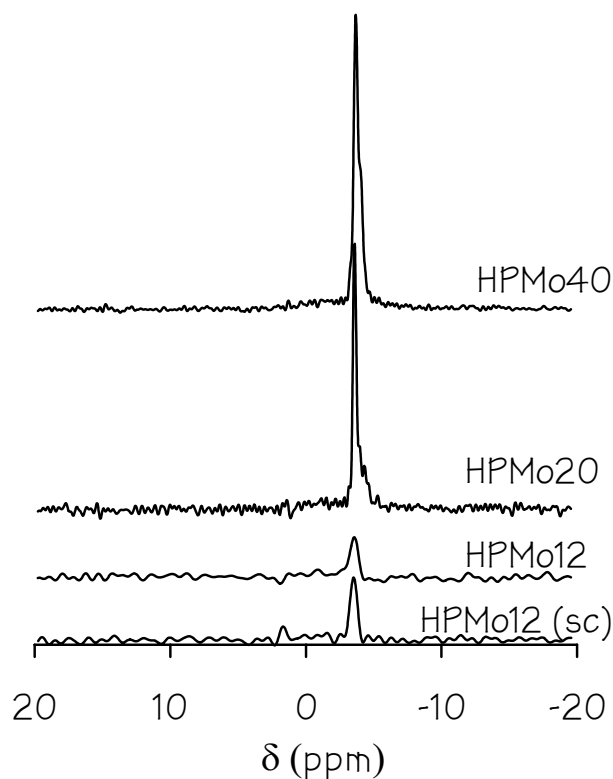
*Figura 6.9. Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  para los catalizadores de la serie HPWX.*

Este resultado indica que el ambiente electrónico alrededor del P se mantiene sin modificar aun después de la calcinación de los catalizadores a 350 °C, es decir, la estructura del ácido de Keggin se ha conservado. En el catalizador HPW40 se puede observar una pequeña señal a campo más alto, cerca del pico principal ( $\approx -14$  ppm), la cual puede indicar que también existe, aunque en baja proporción, alguna fase anhidra del ácido de Keggin, misma que conserva la estructura característica pero pierde las moléculas de agua de hidratación [96].

### 6.5.2 Catalizadores de Mo

Los resultados de las pruebas de RMN  $^{31}\text{P}$  de los catalizadores de la serie HPMoX, así como de la referencia HPMo (sc), se presentan en la figura

6.10. La señal del  $^{31}\text{P}$  cuando éste forma parte del  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  se reporta con un desplazamiento químico de  $-3.9$  ppm con respecto al  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [94, 96].



*Figura 6.10. Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  para los catalizadores de la serie HPMoX.*

Podemos observar que en todos los casos, la posición de la señal se mantiene en  $\approx -3.7$  ppm, aumentando su intensidad al aumentar la carga del HPA, indicando que la estructura del ácido se mantiene incluso después de su incorporación al soporte y su calcinación. Las señales que se obtienen para los catalizadores con menor carga de ácido (HPMo12 y HPMo12 (sc)) presentan picos poco intensos debido a la baja concentración de  $^{31}\text{P}$  que hay en la muestra. Sin embargo, los espectros de los catalizadores HPMo20 y HPMo40 no presentan señales secundarias ni ensanchamiento del pico principal, indicando que las especies soportadas mantienen un estado de hidratación equivalente [96].

## 6.6 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.

El espectro electrónico en la región UV-Vis exhibido por los HPA's de Keggin se atribuye a la transferencia de carga del ligante al metal ( $O^{2-} \rightarrow M^{6+}$ ). Las transiciones responsables de estos espectros ocurren entre el HOMO del compuesto (conformado predominantemente por orbitales  $2p$  del O) y los orbitales  $d$  desocupados del metal (Mo o W). También, se sabe que la entidad  $PO_4$  de los HPA's no participa en las transiciones [38].

El cálculo de la energía del borde de absorción se realizó mediante el procedimiento descrito en el apéndice 2.

### 6.6.1 Catalizadores de W

En la figura 6.11 se muestran los espectros de reflectancia difusa del ácido fosfotúngstico puro,  $H_3PW_{12}O_{40}$ , el ácido impregnado en el soporte (sin calcinar), HPW12 (sc), y el catalizador HPW12. Adicionalmente, se presentan las energías del borde de absorción ( $E_g$ ) obtenidas en cada caso.

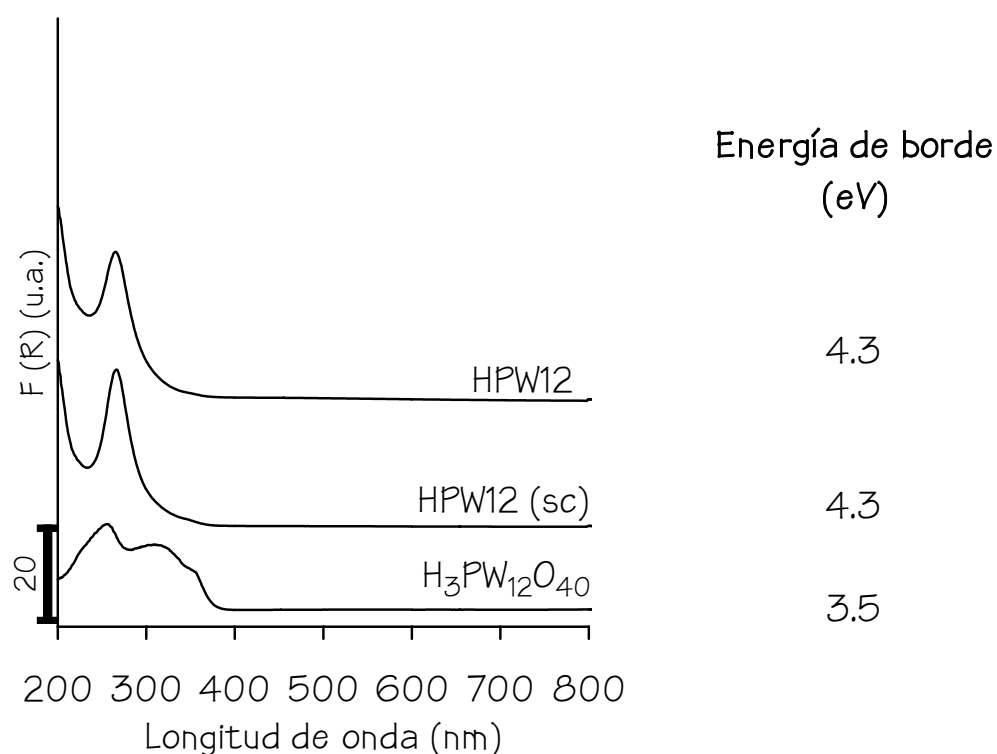
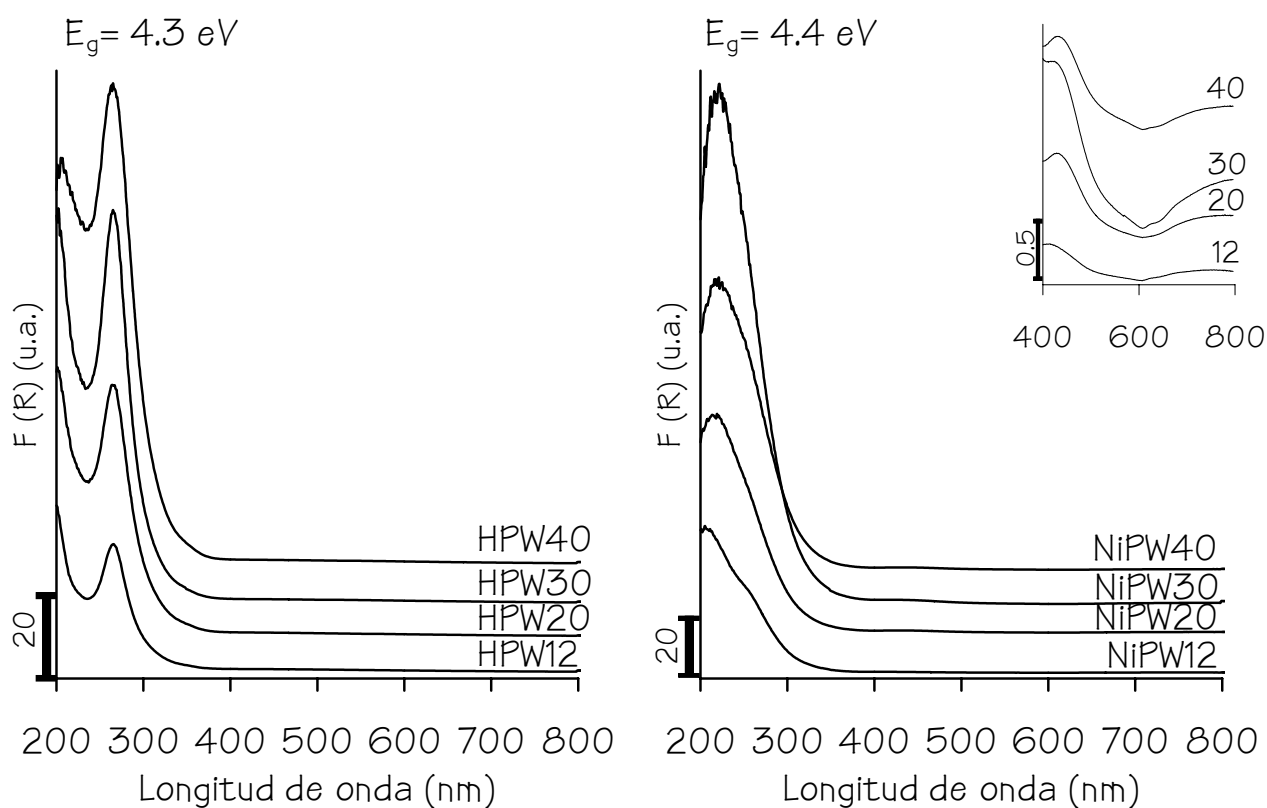


Figura 6.11. Espectros de reflectancia difusa del  $H_3PW_{12}O_{40}$  puro y soportado.

El espectro del ácido fosfotúngstico puro está constituido por un conjunto de señales en la región de 250-330 nm, mismas que son características de los HPA's [38, 97, 98]. Una vez que se incorpora el ácido al soporte, se observa que las señales se definen un poco más y se obtiene un máximo en  $\approx 260$  nm, lo cual se puede atribuir a que el HPA se ha dispersado en el soporte. Para el catalizador HPW12 se observa que la señal se mantiene sin modificar con respecto a la muestra no calcinada, indicando que la calcinación a  $350$  °C no produce un cambio importante en la morfología de las partículas soportadas del  $H_3PW_{12}O_{40}$ . En ambos casos del catalizador incorporado al soporte, calcinado y sin calcinar, se observa que la energía del borde de absorción es mayor con respecto a la del ácido puro, indicando que se tienen partículas de menor tamaño, es decir, se encuentran dispersas en el soporte.

A continuación se presentan los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores de las series HPWX y NiPWX.



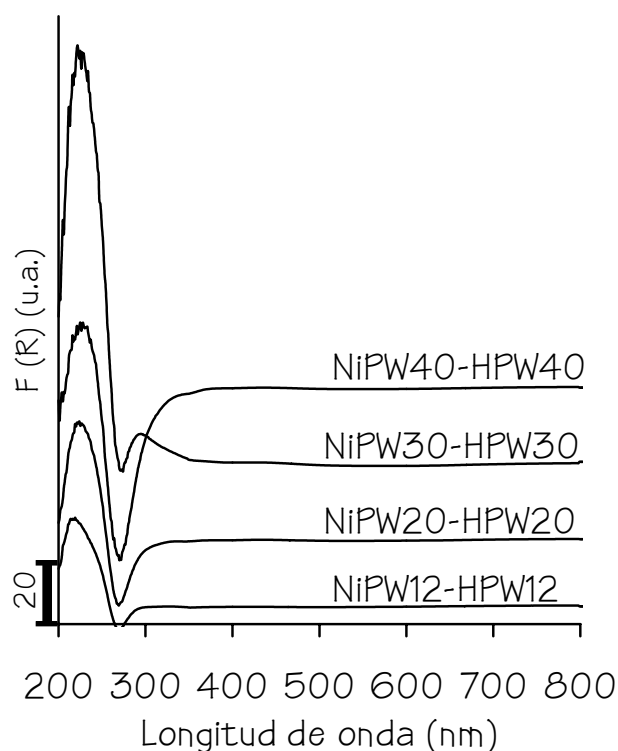
*Figura 6.12. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores de W.*

Para todos los catalizadores de la serie HPWX se muestran espectros similares, donde el máximo se localiza alrededor de 260 nm y la intensidad de esta señal aumenta conforme aumenta la cantidad del ácido incorporado. En todos los casos se obtiene una energía de borde de 4.3 eV, indicando que el tamaño de las partículas es similar en todos los casos.

Una vez incorporado el Ni a los catalizadores, se observa que la señal aparece a menor longitud de onda que en los catalizadores HPWX. Estos cambios observados pueden indicar que el Ni se encuentra en la proximidad del W, ya que si cada uno estuviera en una fase separada, no se presentarían estas modificaciones en el espectro [99]. Este efecto también puede apreciarse por medio de la energía de borde, la cual aumenta ligeramente cuando se incorpora el Ni a los catalizadores, indicando que el tamaño de partícula es menor para los catalizadores NiPWX.

Por otro lado, en los espectros de los catalizadores de la serie NiPWX pueden aparecer señales de  $\text{Ni}^{2+}$ . En este caso, las señales se producen por dos fenómenos electrónicos; la transferencia de carga ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ ), la cual da lugar a un máximo en  $\approx 250$  nm, y las transiciones d-d, las cuales, cuando el Ni se encuentra en un ambiente octaédrico, dan lugar a señales en 400, 650 y 750 nm [86, 100]. La señal a menor longitud de onda está asociada con especies de NiO aisladas, mientras que las otras señales a mayor longitud de onda indican la presencia de iones  $\text{Ni}^{2+}$  en un ambiente octaédrico [99, 100, 101]. Debido a que el contenido de Ni en los catalizadores es muy bajo, y las transiciones d-d son mucho menos intensas que las de transferencia de carga, es necesario realizar un acercamiento del espectro en la región donde pueden aparecer las señales para poder observarlas más claramente. En el recuadro de la figura 6.12 se muestra la zona ampliada del espectro (de 400 a 800 nm) en la cual se pueden apreciar dos grupos de señales, uno alrededor de 400 nm y otro alrededor de 700 nm, lo que indica la presencia del  $\text{Ni}^{2+}$  en coordinación octaédrica.

Otra manera de apreciar la contribución del Ni al espectro de los catalizadores NiPWX es obtener los espectros diferenciales, es decir, los que resultan de restar los espectros de la serie HPWX a los de NiPWX, como se muestra en la figura 6.13.



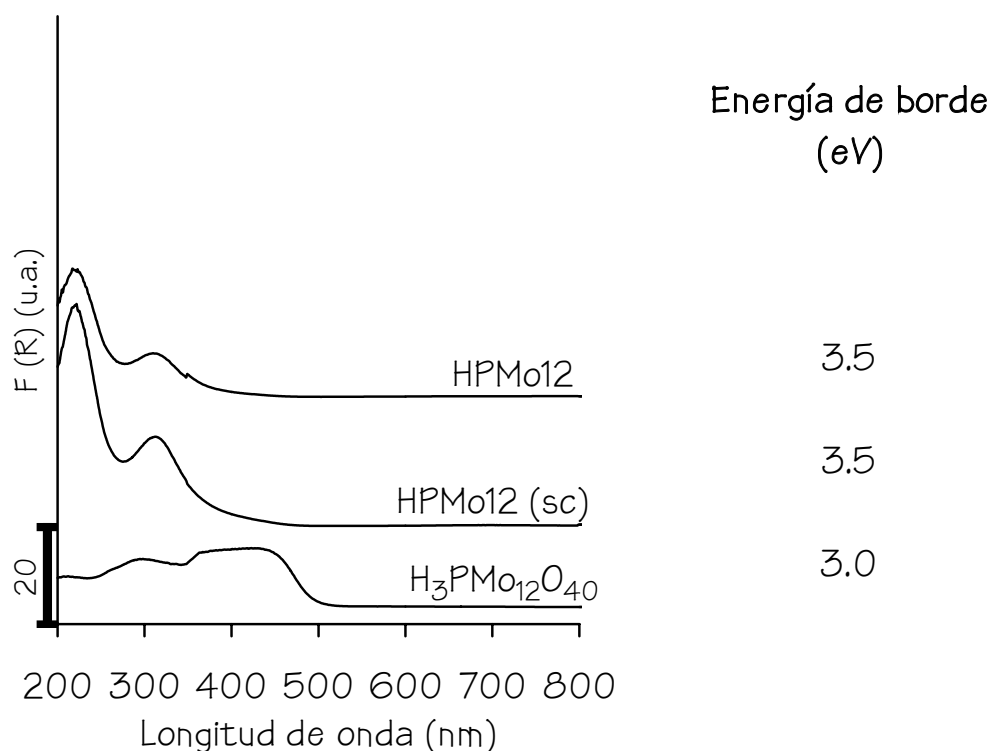
*Figura 6.13. Espectros diferenciales de reflectancia difusa para los catalizadores de W.*

Para todos los catalizadores se puede observar que predomina una señal alrededor de 250 nm, la cual puede ser causada por la transferencia de carga en el NiO o en alguna fase mixta de Ni y W como el NiWO<sub>4</sub>, ya que es evidente que la suma directa de los espectros como fases aisladas no constituye al espectro total, sino que existen interacciones entre los distintos óxidos [101].

### 6.6.2 Catalizadores de Mo

En la figura 6.14 se presentan los espectros de reflectancia difusa del ácido fosfomolibdico puro, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, el ácido impregnado en el soporte (sin calcinar), HPMo12 (sc), y el catalizador HPMo12, así como las energías del borde de absorción (E<sub>g</sub>) obtenidas en cada caso.

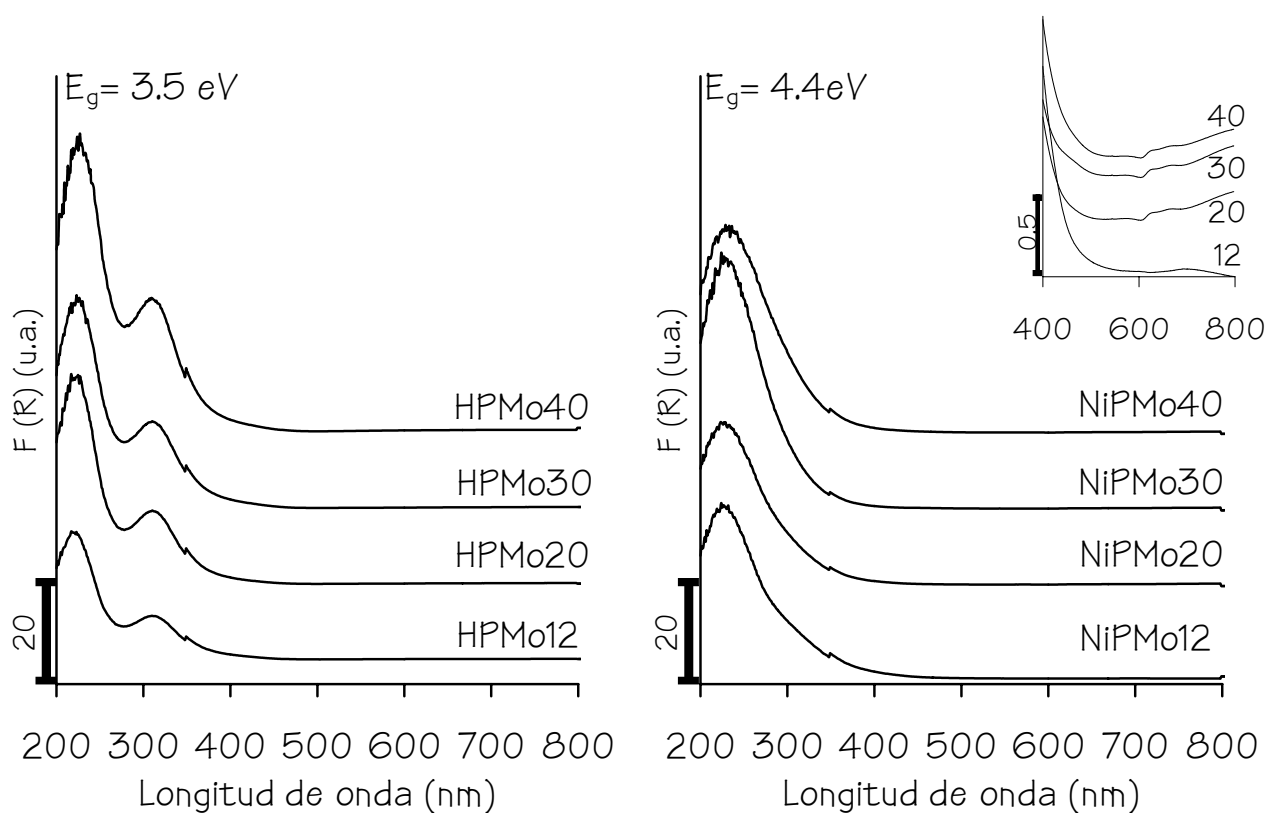




*Figura 6.14. Espectros de reflectancia difusa del  $H_3PMo_{12}O_{40}$  puro y soportado.*

El espectro del  $H_3PMo_{12}O_{40}$  presenta el conjunto de señales características para los ácidos de Keggin en la región de 250-450 nm [38, 97, 98]. Al incorporar el ácido al soporte se puede observar que se obtienen dos señales de transferencia de carga, con máximos alrededor de 220 y 320 nm. Una vez calcinado el catalizador, se observa que las posiciones de los picos se conservan pero sus intensidades no guardan la misma relación que en el catalizador sin calcinar. Esto puede indicar que la calcinación produce un cambio en la morfología de las fases oxidadas o incluso en su naturaleza. También se puede observar que la energía del borde de absorción es mayor para ambos catalizadores soportados que para el ácido puro, lo cual indica que las partículas se encuentran dispersas en el soporte.

A continuación se presentan los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores de las series  $HPMoX$  y  $NiPMoX$ .



*Figura 6.15. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores de Mo.*

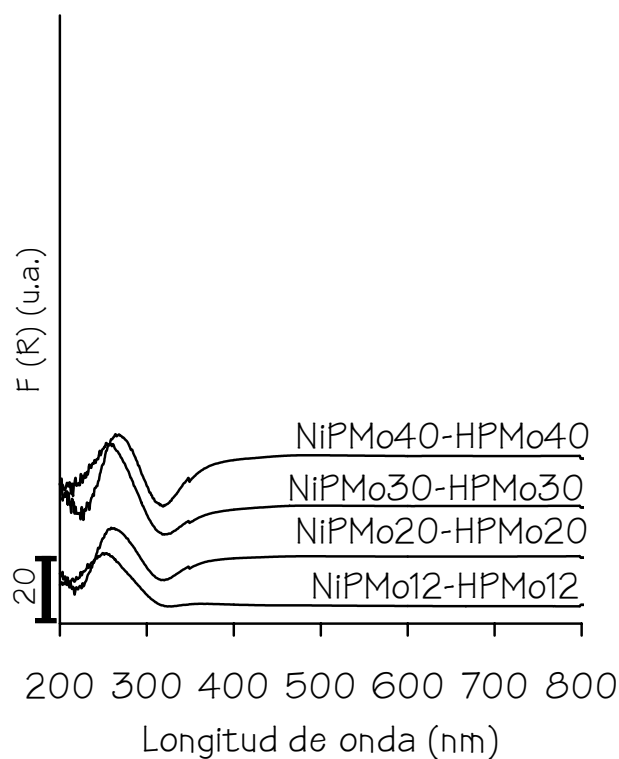
Los catalizadores de la serie HPMoX muestran un comportamiento similar entre sí, observando dos máximos de absorción, en 220 y 320 nm, cuya intensidad aumenta conforme a la carga de ácido depositado. Para todos los catalizadores de esta serie se obtiene una  $E_g = 3.5$  eV, indicando que el tamaño de partícula resultante no varía en forma significativa con la carga de ácido soportado en el SBA-15.

Al incorporar el Ni aparece una sola señal con el máximo en  $\approx 225$  nm y la energía del borde de absorción se desplaza hasta 4.4 eV, indicando que el tamaño de las partículas es sustancialmente menor, es decir, el Ni mejora la dispersión de las especies de Mo.

Al realizar el acercamiento de la zona en donde aparecen las señales del  $\text{Ni}^{2+}$  (figura 6.15, recuadro), se puede apreciar una señal alrededor de 400 nm y otra en 700 nm, las cuales corresponden a las transiciones d-d del  $\text{Ni}^{2+}$  en un ambiente octaédrico [99, 100, 101].

Al obtener los espectros diferenciales que resultan de restar los espectros de la serie HPMoX a los de NiPMoX, se puede observar que la

presencia de Ni en los catalizadores produce una señal en  $\approx 250$  nm, la cual puede deberse al NiO o a la formación de alguna fase mixta como NiMoO<sub>4</sub>. Ésta presenta bandas de transferencia de carga ( $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ ) en 230 y 280 nm características del Mo en un ambiente tetraédrico [101].



*Figura 6.16. Espectros diferenciales de reflectancia difusa para los catalizadores de Mo.*

## 6.7 Reducción a temperatura programada

### 6.7.1 Catalizadores de W

En la figura 6.17 se presentan los termogramas de reducción de los catalizadores con base en W y de la mezcla mecánica de soporte H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (12 % en peso).

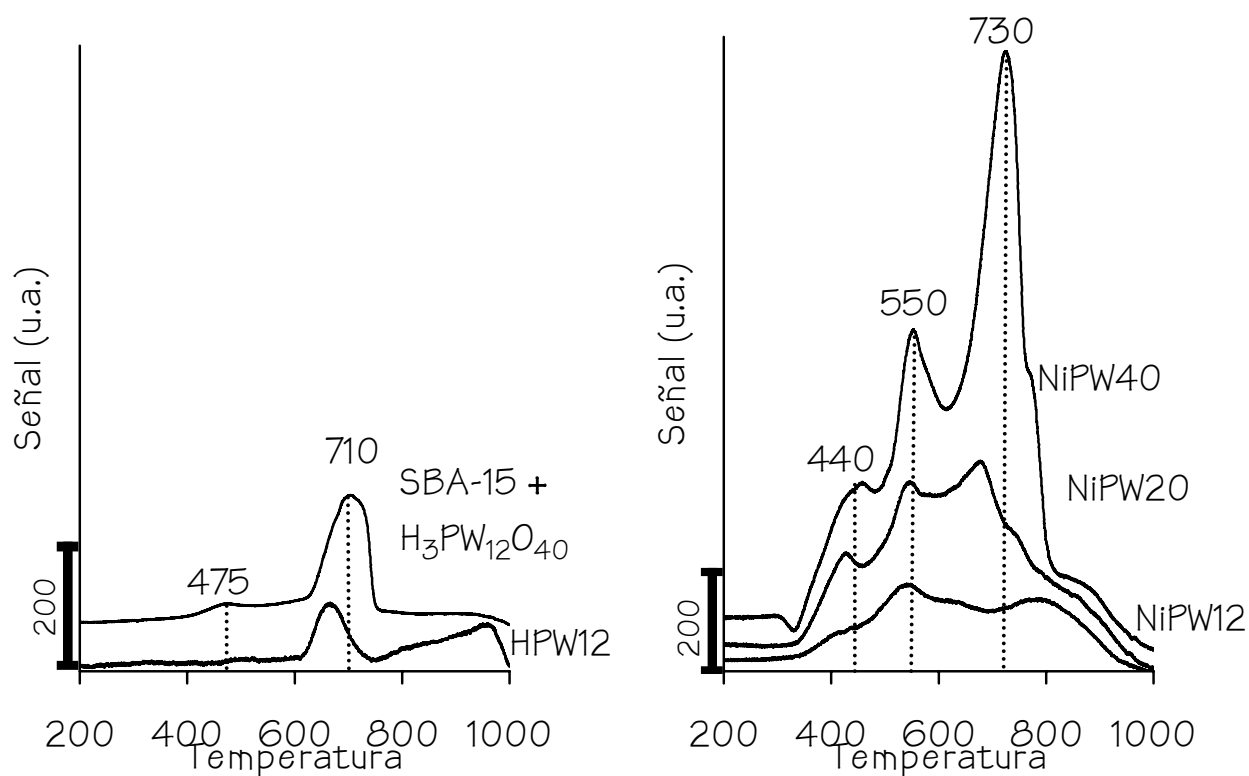


Figura 6.17. Perfiles de TPR de los catalizadores de W.

Debido a que el ácido fosfotúngstico se descompone a una temperatura de  $\approx 465$  °C, las señales que se observan en el perfil de TPR se pueden atribuir a la reducción de las distintas especies del  $WO_3$ , producto de la descomposición del HPA. El óxido de tungsteno puro presenta un esquema de reducción en cuatro etapas;  $WO_3 \rightarrow WO_{3-x}, (0 < x < 3) \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ , donde el  $WO_{3-x}$  puede corresponder, en función de las condiciones de reducción, a una variedad de subóxidos ( $W_{20}O_{58}$ ,  $W_{18}O_{49}$ ,  $W_{24}O_{68}$ , entre otros) [102]. De acuerdo con la literatura, la primera reducción se caracteriza por dar una señal de baja intensidad en 540 °C, la segunda etapa de reducción presenta un marcado consumo de  $H_2$  en 775 °C y la formación de  $W^0$  se lleva a cabo a temperaturas mayores a 800 °C [103].

Se puede observar que para la mezcla mecánica del ácido fosfotúngstico con el soporte se obtiene una señal en 475 °C y otra alrededor de 700 °C. Ambas señales presentan un corrimiento hacia temperaturas más bajas (alrededor de 70 °C) con respecto al  $WO_3$  puro,

indicando que las especies de  $WO_3$  presentes en la mezcla no se encuentran aglomeradas.

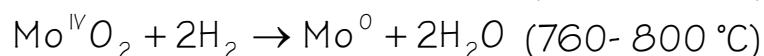
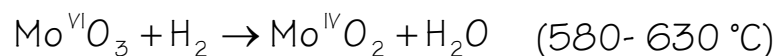
Una vez soportado el ácido en el SBA-15, la señal a baja temperatura desaparece y sólo se observa un máximo en  $\approx 680$  °C, lo cual puede deberse a que las especies de W se encuentran dispersas en el soporte.

Al incorporar el Ni al catalizador se observa una serie de señales que se van resolviendo en tres principales, con máximos en 440, 550 y 730 °C, conforme aumenta la carga metálica en los catalizadores. La primera señal puede atribuirse a la presencia de especies octaédricas de tipo  $[WO_6]$ , mientras que las señales a mayor temperatura se pueden deber a la primera y segunda etapa de reducción del  $WO_3$  cristalino. Se observa que la presencia del Ni hace que se obtengan especies que se reducen a temperaturas más bajas y, por lo tanto, se espera que los catalizadores de la serie de NiPW se activen de manera más favorable que el catalizador no promovido.

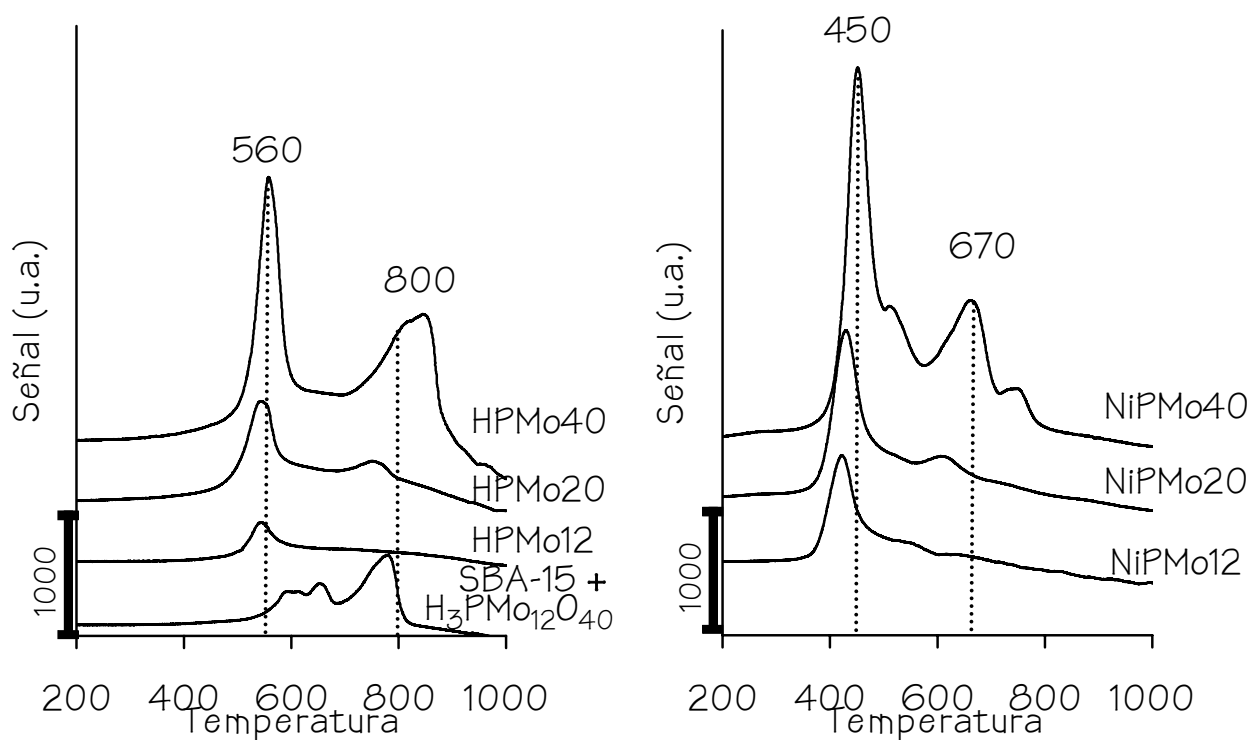
### 6.7.2 Catalizadores de Mo

En la figura 6.18 se muestran los termogramas de reducción de los catalizadores de Mo y de la mezcla de soporte con ácido fosfomolibdico.

Debido a que el ácido fosfomolibdico puro comienza su descomposición a 375 °C y a que las señales de reducción, en todos los casos se presentan a temperaturas mayores, se puede decir que estas señales se deben a la reducción de los óxidos de molibdeno, producto de la descomposición del HPA. La reducción del  $MoO_3$  puro se realiza en dos etapas principales [104]:



En el caso de la mezcla (SBA-15+ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ), se obtiene un conjunto de señales, en donde se pueden distinguir 3 máximos en 600, 660 y 790 °C. Este comportamiento puede deberse a que las especies de  $MoO_3$  se encuentran distribuidas en cristales pequeños.



*Figura 6.18. Perfiles de TPR de los catalizadores de Mo.*

Una vez que el HPA es incorporado en el soporte se observa que, cuando la carga es baja, se obtiene una señal en  $\approx 560$  °C, la cual corresponde a la primera etapa de reducción de especies de  $\text{MoO}_3$  cristalino con átomos de Mo en coordinación octaédrica. Al aumentar la carga, se observa una nueva señal en  $\approx 800$  °C, misma que puede atribuirse a la segunda etapa de reducción del  $\text{MoO}_3$  cristalino y a la primera etapa de reducción del Mo en geometría tetraédrica.

En el caso de los catalizadores promovidos, se observa un comportamiento similar a los catalizadores de la serie HPMoX en cuanto a la aparición de dos señales conforme aumenta la carga, pero la posición de las mismas se encuentra desplazada hacia temperaturas menores. La señal a menor temperatura ( $\approx 450$  °C), se atribuye a la primera etapa de reducción de especies de Mo octaédricas. En el catalizador NiPMo40 se observa una pequeña señal en  $\approx 515$  °C, la cual es característica de la primera etapa de reducción del  $\text{MoO}_3$  cristalino, que fue detectado en esta muestra por DRX de polvos (fig. 6.6), así como la señal en 670 °C que puede atribuirse a la 2ª

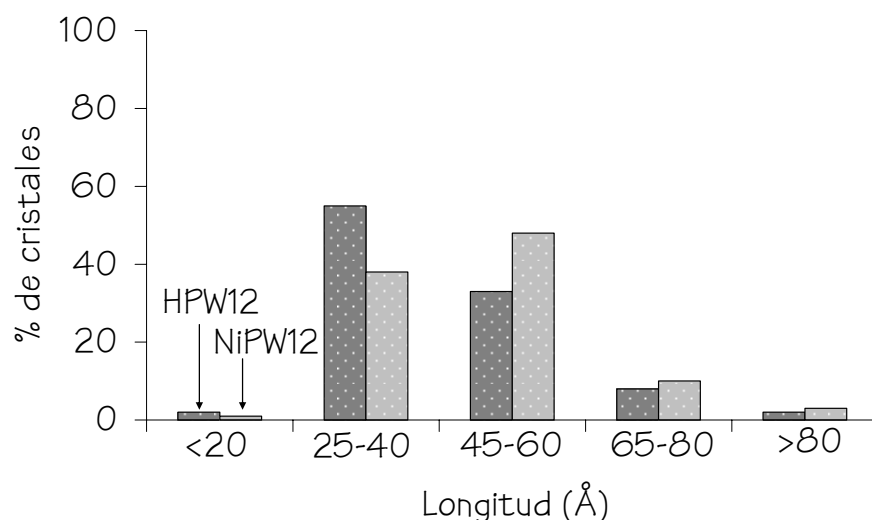
etapa de reducción de las especies de Mo octaédricas y el  $\text{MoO}_3$  cristalino y a la primera etapa de reducción del Mo en un ambiente tetraédrico.

Es evidente que el Ni favorece la presencia de especies de Mo ( $\text{O}_h$ ), las cuales son más fáciles de reducir, por lo tanto se espera que su activación sea favorecida. Sin embargo, a medida que aumenta la carga, se observa la presencia de especies de  $\text{MoO}_3$  aglomeradas, las cuales se activan a temperaturas más altas.

## 6.8 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

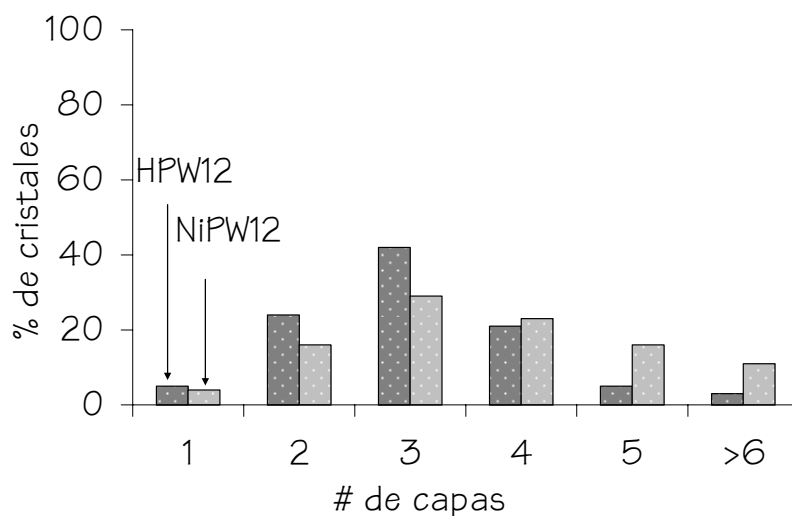
### 6.8.1 Catalizadores de W

A continuación se muestra la distribución de los cristales de  $\text{WS}_2$  según su tamaño (Fig. 6.19) y grado de apilamiento (Fig. 6.20) para los catalizadores con base en W.



*6.19. Distribución de los cristales de  $\text{WS}_2$  según su longitud.*

Se puede observar que los cristales de  $\text{WS}_2$  presentan una distribución de tamaños similar para los catalizadores HPW12 y NiPW12, siendo la longitud promedio de 42 y 46 Å respectivamente.



**6.20. Distribución de los cristales de  $WS_2$  según su grado de apilamiento.**

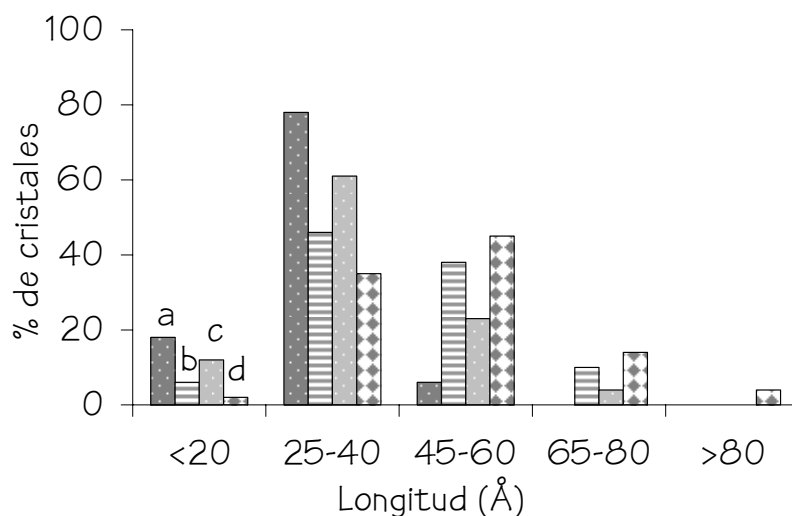
En cuanto al grado de apilamiento, se puede observar que se obtiene un promedio de cristales con menos capas (3.1) en el catalizador HPW12, que en el catalizador NiPW12, donde el apilamiento promedio es de 3.8 capas.

**6.8.2 Catalizadores de Mo**

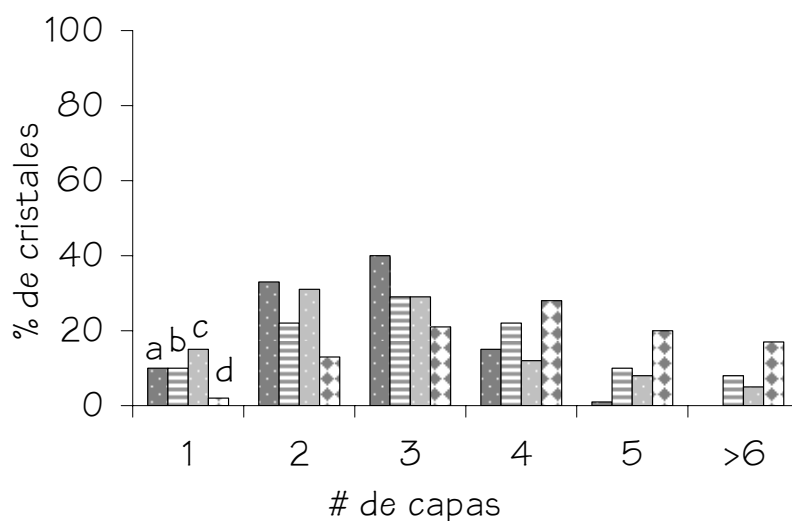
En la figura 6.21 se muestra la distribución de los cristales de  $MoS_2$  de acuerdo con su longitud y en la figura 6.22 se presenta la distribución según el número de capas de cada cristal para los catalizadores con base en Mo.

Se observa que los cristales más pequeños se obtienen en el catalizador no promovido ( $\approx 30 \text{ \AA}$ ). También se puede apreciar que, en general, el tamaño promedio de los cristales aumenta conforme se incrementa la carga de las fases metálicas en los catalizadores promovidos: desde  $\approx 40 \text{ \AA}$  para el catalizador NiPMo12 hasta  $50 \text{ \AA}$  para el catalizador NiPMo40.





**6.21.** Distribución de los cristales de  $\text{MoS}_2$  según su longitud para los catalizadores HPMo (a), NiPMo12 (b), NiPMo20 (c) y NiPMo40 (d).



**6.20.** Distribución de los cristales de  $\text{MoS}_2$  según su grado de apilamiento para los catalizadores HPMo (a), NiPMo12 (b), NiPMo20 (c) y NiPMo40 (d).

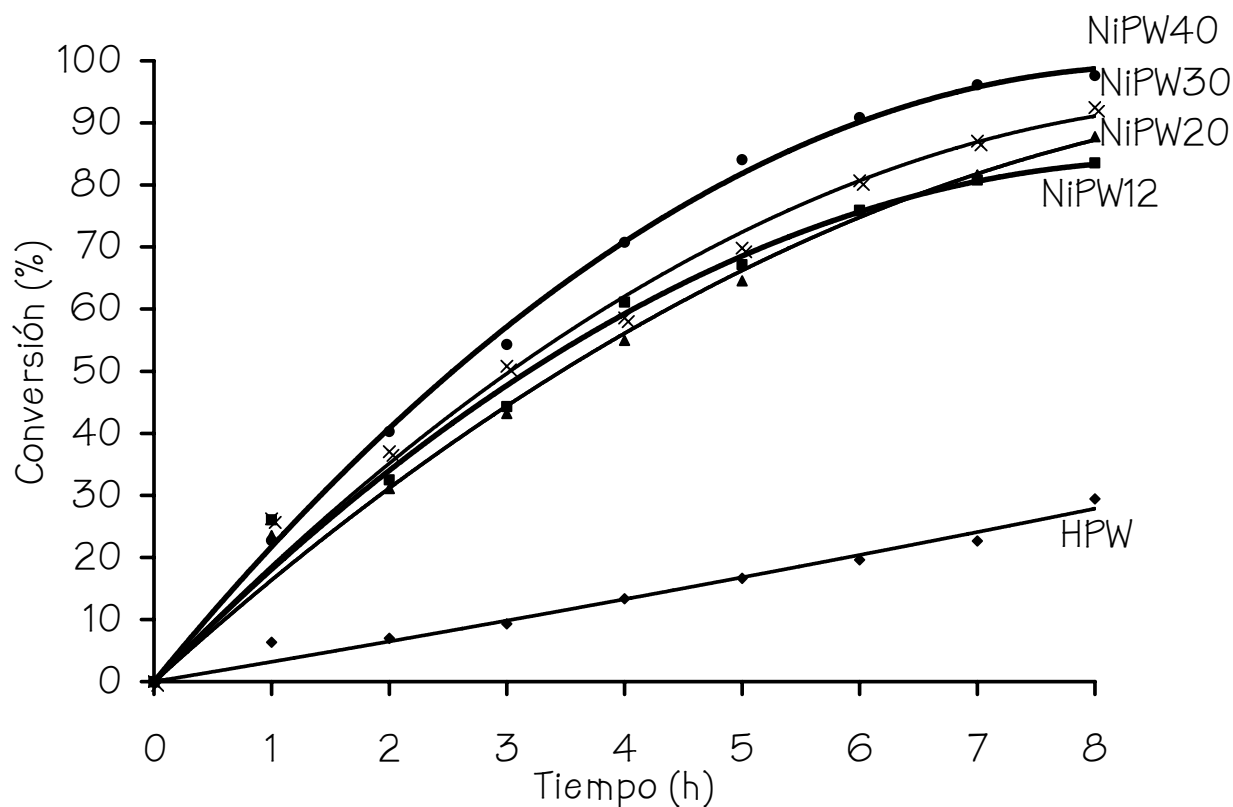
La gráfica anterior muestra que el grado de apilamiento sigue una tendencia similar a la observada con la longitud de los cristales, es decir, se obtienen los cristales menos apilados (2.6 capas) en el catalizador no promovido, mientras que en los catalizadores de la serie NiPMoX el grado de apilamiento aumenta conforme aumenta la carga metálica en el soporte.

## 6.9 Evaluación de la actividad catalítica

### 6.9.1 Catalizadores de W

En la figura 6.21 se muestra el curso de la reacción a lo largo de 8 horas de acuerdo con el porcentaje de conversión de 4,6-DMDBT obtenido cada hora.

Se observa que el catalizador menos activo es el HPW12, llegando a una conversión del 30 % al término de las 8 horas. Al incorporar el Ni a los catalizadores, se obtiene una mejora sustancial en la actividad catalítica, presentando conversiones superiores al 85 % en todos los catalizadores promovidos.



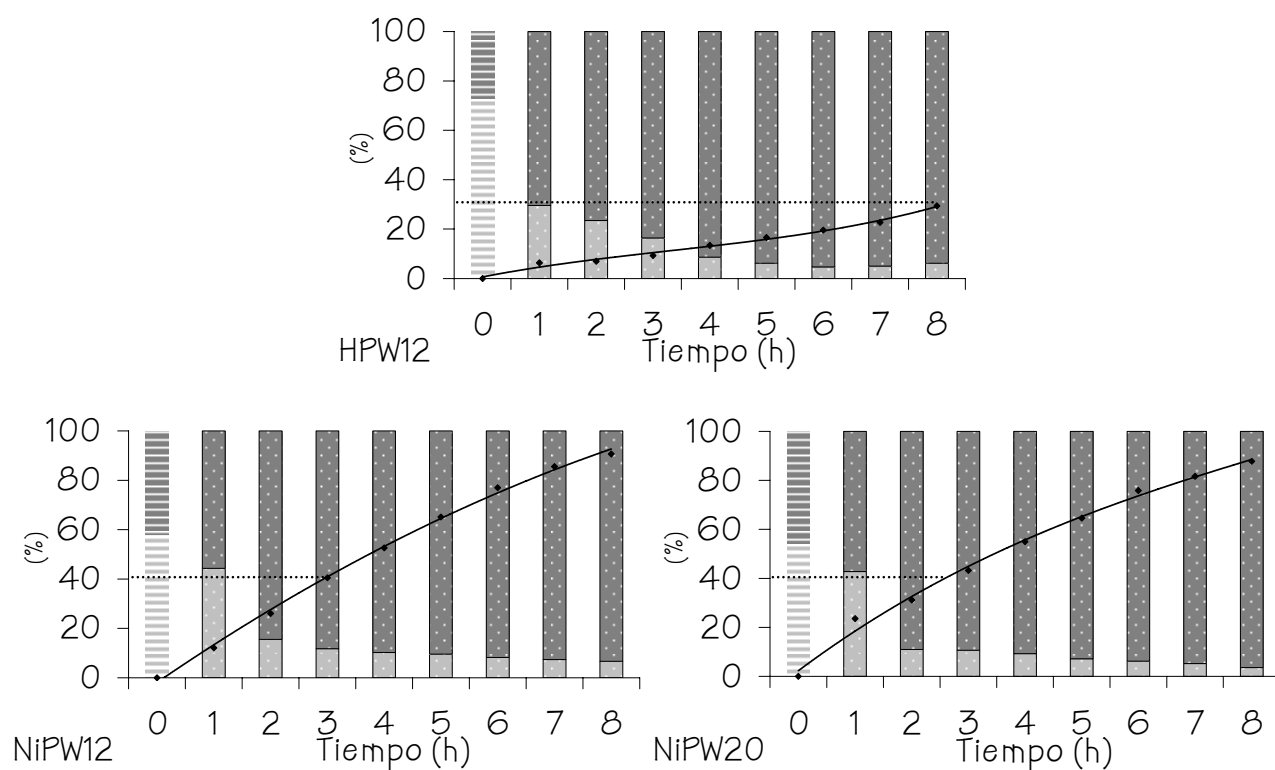
*Figura 6.21. Porcentaje de conversión de 4,6-DMDBT en función del tiempo para los distintos catalizadores con base en W.*

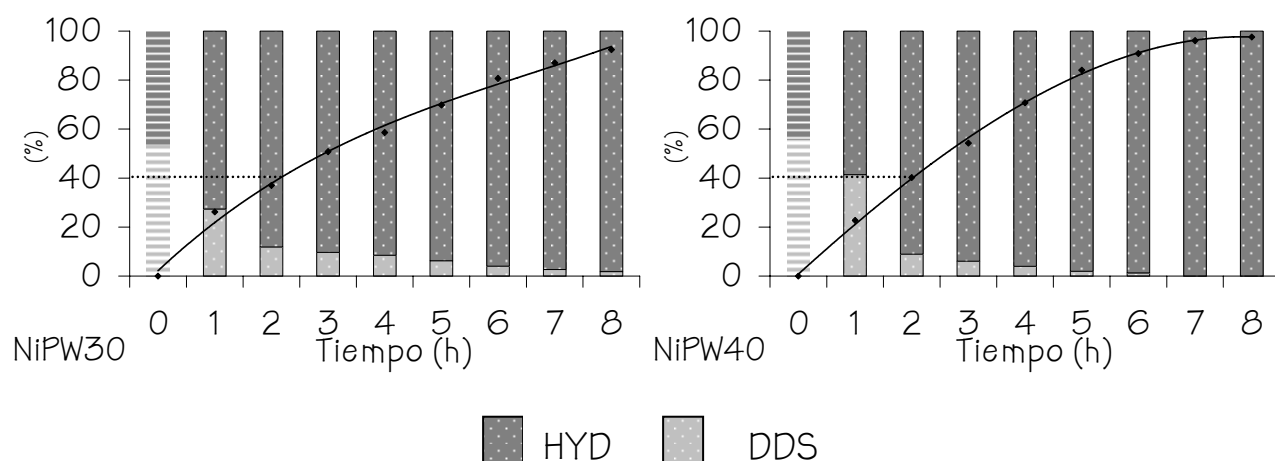
El porcentaje de conversión obtenido para los catalizadores promovidos aumenta conforme aumenta la carga metálica: desde un 91 % para el catalizador NiPW12 hasta 98 % para NiPW40. Sin embargo, la

actividad catalítica aumenta en una proporción mucho menor con respecto al incremento en la carga de fase activa.

Para analizar la relación de rutas por las que se lleva a cabo la reacción con los diferentes catalizadores, se realiza la comparación de los perfiles de concentración de los distintos productos con respecto al tiempo, agrupándolos según la ruta de reacción correspondiente, tomando para HYD el THDMDBT, HHDMDDBT, MCHT y DMDCCH, mientras que para DDS se toma el DMDF. La columna correspondiente al  $t = 0$  está relacionada con la actividad inicial, para lo cual se toma la pendiente inicial en las curvas de distribución de los primeros productos obtenidos en cada ruta: THDMDBT para HYD y DMDF para DDS.

En la figura 6.22 se muestra la relación de rutas obtenidas para cada catalizador. Estas gráficas muestran que, en general, la ruta predominante para la HDS de 4,6-DMDBT es la HYD.

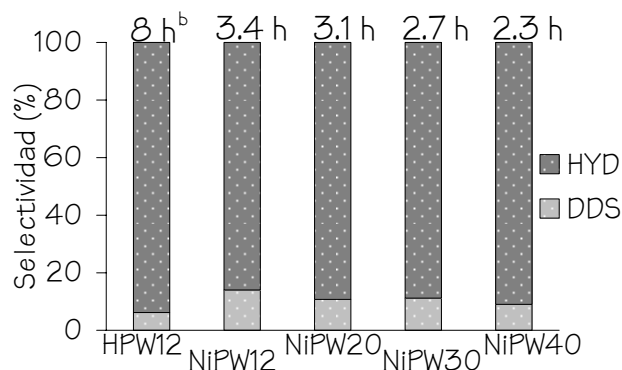




*Figura 6.22. Conversión y distribución de los productos correspondientes a cada ruta a lo largo de las 8 h de reacción para los catalizadores de W.*

Se puede observar que en todos los casos la ruta de DDS predomina al inicio de la reacción, pero ésta disminuye drásticamente y finalmente prevalece la ruta de HYD.

En la figura 6.23 se muestra la distribución de productos a la misma conversión (40 %) para poder evaluar el desempeño de los catalizadores en condiciones equivalentes.



*Figura 6.23. Relación de rutas para los catalizadores con base en W al 40 % de conversión.*

Se puede apreciar que, cuando los catalizadores promovidos llegan al 40 % de conversión, la ruta predominante es la HYD en una proporción de

<sup>b</sup> Debido a que la conversión final obtenida con el catalizador HPW fue del 30 %, éste fue el punto que se tomó para realizar la comparación de la relación de rutas.

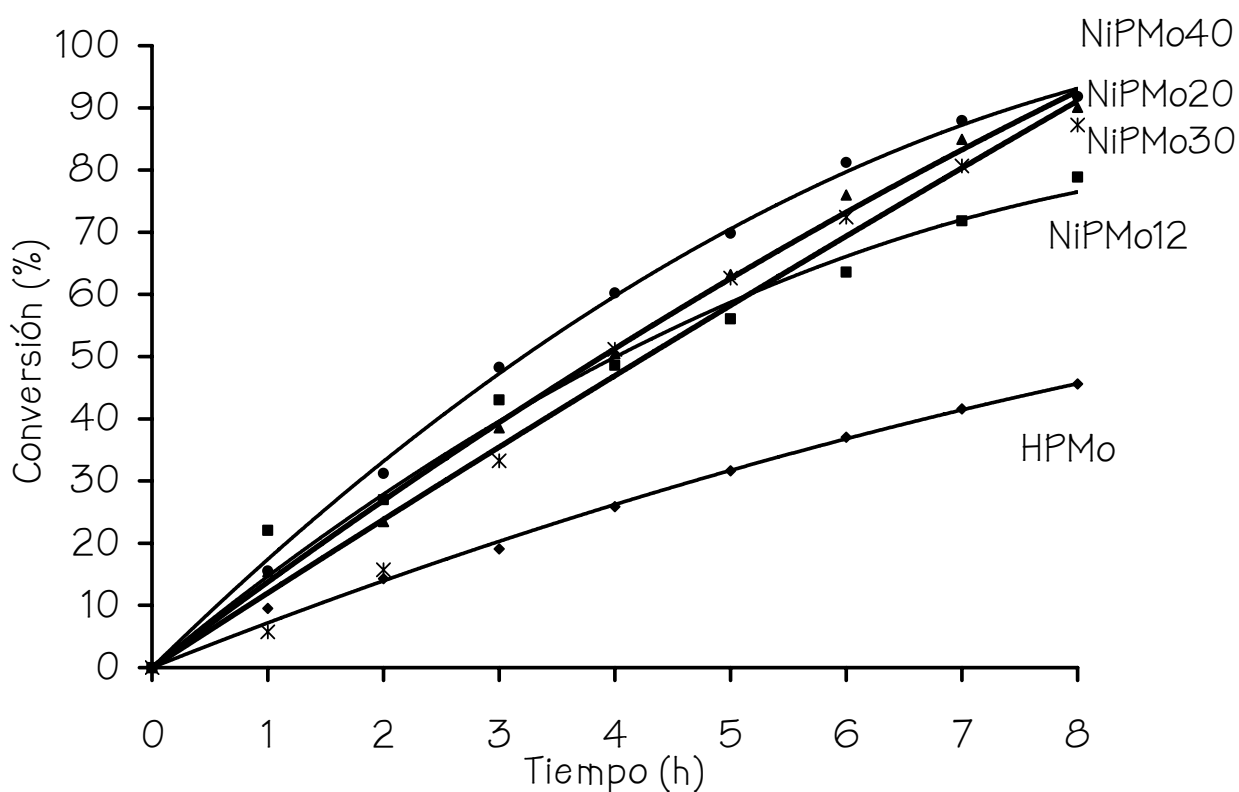
$\text{HYD}/\text{DDS} \approx 8$ , mientras que en el catalizador sin promover, la relación anterior es de 15. Se observa que el catalizador con el que se logra la mayor conversión a las 4 horas de reacción, NiPW40, (tabla 6.5) es también el más activo desde el inicio, alcanzando la conversión del 40 % en un tiempo menor que los otros catalizadores de W con cargas más bajas.

*Tabla 6.5. Porcentajes de conversión de 4,6-DMDBT a las 4 horas de reacción con los catalizadores de W.*

Catalizador	NiPW12	NiPW20	NiPW30	NiPW40
% conversión	52	56	62	71

### 6.9.2 Catalizadores de Mo

A continuación se presenta el curso de la reacción de HDS representado por la gráfica de porcentaje de conversión de 4,6-DMDBT vs. tiempo a lo largo de 8 h.



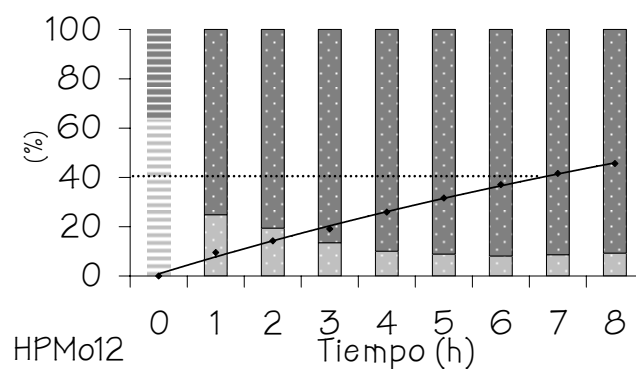
*Figura 6.24. Porcentaje de conversión de 4,6-DMDBT como función del tiempo para los distintos catalizadores con base en Mo.*

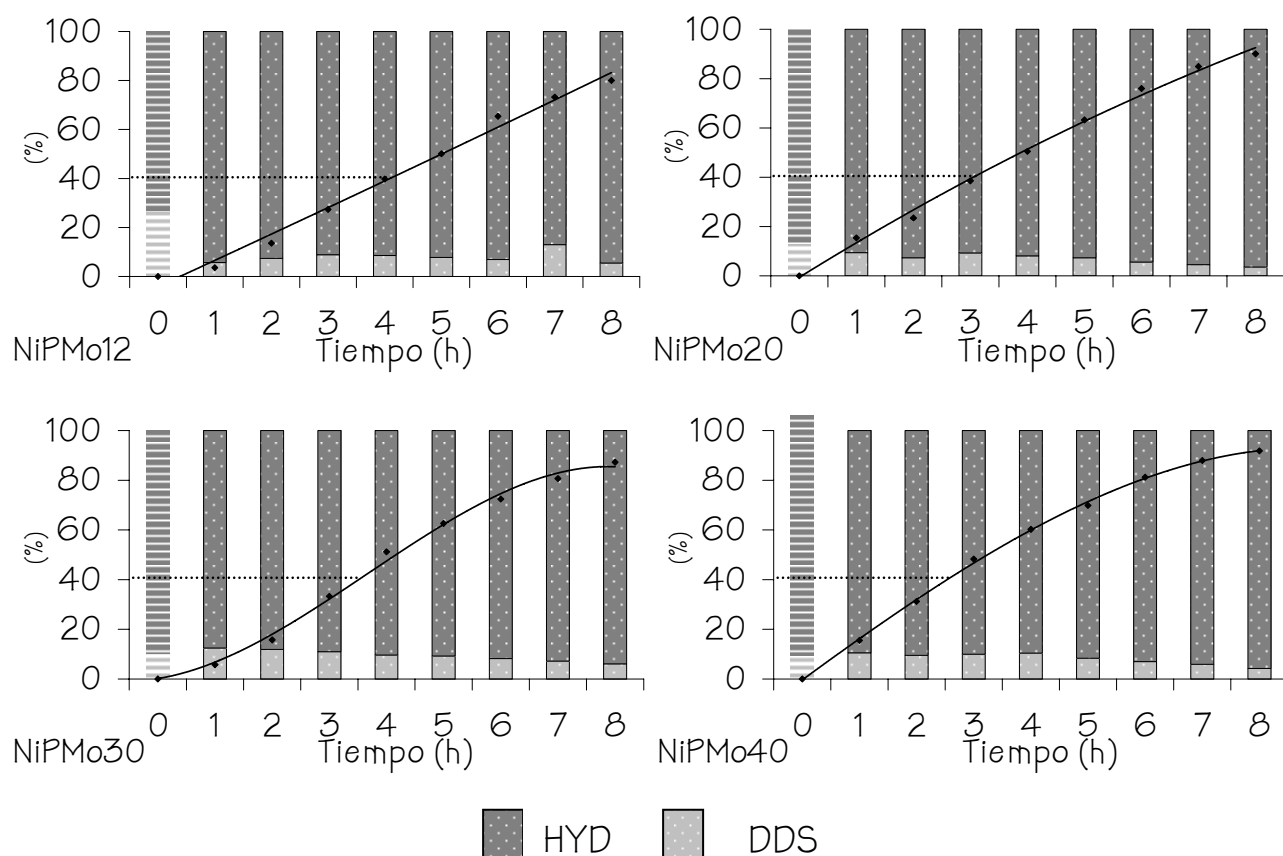
Se observa que el catalizador con el que se alcanza la menor conversión (46 %) es el HPMo12. Una vez que se incorpora Ni a los catalizadores, es evidente que la actividad catalítica mejora y se obtienen conversiones desde 80 % para el catalizador NiPMo12 hasta 92 % para NiPMo40. Una vez más se aprecia que la actividad catalítica no mejora de manera proporcional con la carga de fase activa contenida en cada catalizador, lo cual es evidente durante todo el curso de la reacción, sobre todo para las cargas  $\geq 20$  %, como se observa en la tabla 6.6 donde se comparan las conversiones a las 4 horas de reacción.

Catalizador	NiPMo12	NiPMo20	NiPMo30	NiPMo40
% conversión	40	52	55	60

*Tabla 6.6. Porcentajes de conversión de 4,6-DMDBT alcanzados a las 4 horas de reacción con los catalizadores de Mo.*

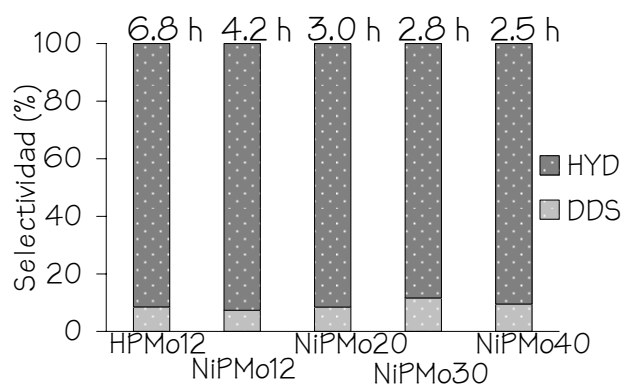
En la figura 6.25 se muestra el análisis de la relación de rutas por las que se lleva a cabo la reacción con los diferentes catalizadores de Mo a lo largo de las 8 horas de reacción. Se observa que la ruta predominante para la HDS de 4,6-DMDBT es la HYD.





*Figura 6.25. Distribución de los productos correspondientes a cada ruta a lo largo de las 8 h de reacción para los catalizadores de Mo.*

Se puede apreciar que únicamente para el catalizador HPMo la ruta predominante al inicio de la reacción es la DDS, en contraste con lo que ocurre en los catalizadores promovidos, donde la relación  $\text{HYD}/\text{DDS}$  se mantiene casi constante a lo largo de toda la reacción, siendo la HYD la ruta principal.



*Figura 6.26. Relación de rutas para los catalizadores con base en Mo al 40 % de conversión.*

Al realizar el estudio de la relación de rutas a una misma conversión, se observa (Fig. 6.26) que la relación  $\frac{HYD}{DDS}$  es prácticamente igual para todos los catalizadores ( $\approx 10$ ). También se observa que la actividad de los catalizadores promovidos es mucho mayor que la del catalizador HPMo12 desde el inicio de la reacción.



# 7. DISCUSIÓN

---

El presente trabajo se enfoca en el desarrollo de nuevos catalizadores que sean capaces de eliminar el azufre de las moléculas más refractarias, como el 4,6-DMDBT. La propuesta consiste en la sustitución del soporte tradicional con base en alúmina por un soporte de sílice mesoporosa ordenada, SBA-15, en combinación con el uso de heteropoliácidos de Keggin como precursores catalíticos. Este estudio, a su vez, comprende el análisis del efecto de la variación de carga metálica y naturaleza química de los catalizadores en su actividad y selectividad frente a la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

A continuación se presenta un análisis de los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización.

## 7.1 Efecto de la incorporación de las fases metálicas en las propiedades texturales y estructurales del soporte

Mediante la interpretación de los resultados obtenidos por difracción de rayos X de ángulos bajos y fisisorción de N<sub>2</sub>, es posible estudiar los cambios morfológicos que pueden ocurrir en el soporte a lo largo de la secuencia de incorporación de las distintas fases metálicas.

En los patrones de difracción de rayos X de a.b., las tres señales correspondientes a los planos (100), (110) y (200) asociados con una simetría  $p6mm$  del soporte SBA-15 se encuentran presentes y continúan apareciendo claramente en los catalizadores HPMX<sup>a</sup> para  $X \leq 30$ . Una vez incorporado el promotor, se observa que las señales se vuelven aún menos intensas. Este efecto puede deberse a la pérdida de cierta periodicidad de largo alcance en la estructura del soporte, pero principalmente se debe a que al aumentar la carga de las fases metálicas, la concentración del soporte en la muestra analizada disminuye [90] hasta en un 50% para los catalizadores NiPM40. Sin embargo, si se comparan los difractogramas de los catalizadores de W con los de Mo a la misma carga metálica, se puede observar que las señales del SBA-15 están mejor definidas para los catalizadores de Mo, indicando que la pérdida relativa de orden de largo alcance es mayor con la incorporación del H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> al soporte en comparación con su análogo de Mo.

---

<sup>a</sup> La "M" representa Mo o W.

En las pruebas de fisiorción de  $N_2$ , al observar la forma de las isotermas de adsorción y desorción, se puede comprobar que para todos los catalizadores se conserva la forma característica para materiales mesoporosos y la histéresis que indica que los canales cilíndricos uniformes se mantienen sin modificaciones significativas una vez incorporadas las distintas fases metálicas. Al analizar el comportamiento de las propiedades texturales de los catalizadores, se observa que hay una disminución de área específica y volumen de poro en cada etapa de incorporación de las fases metálicas. Al determinar el área específica normalizada se obtiene que gran parte de esta disminución se debe al aumento en la densidad del material por la incorporación de los óxidos al soporte. Sin embargo, se observa que para los catalizadores no promovidos, HPM40, hay una disminución adicional de alrededor del 14 % que puede ser provocada por el taponamiento de los poros debido a la gran cantidad de HPA incorporado. Una vez agregado el NiO, el área específica normalizada se mantiene sin variación para los catalizadores de W, pero se aprecia una mejora en un 10 % en el catalizador NiPMo40, indicando que el Ni puede mejorar la dispersión de las especies de Mo que se encontraban tapando los poros en el catalizador no promovido.

A pesar de que el comportamiento de los catalizadores de Mo y W resulta similar en cuanto a la disminución del área específica, la contribución de los microporos al área específica sigue diferentes tendencias. En el soporte, el área de microporos constituye alrededor del 15 % de la superficie total y esta relación se mantiene constante para los catalizadores HPMoX y NiPMoX, lo cual indica que algunas especies de Mo se encuentran dentro de los mesoporos pero existen otras especies que presentan el tamaño adecuado para introducirse a los microporos. Sin embargo, en los catalizadores de HPWX se observa que hay un ligero aumento en la contribución de los microporos al área total conforme aumenta la carga metálica, hecho indicativo de que las especies metálicas se colocan preferentemente en el interior de los mesoporos. Esta diferencia en el comportamiento de los catalizadores de Mo y de W puede deberse a que en el caso de los catalizadores de Mo, se tienen especies de tipo  $MoO_3$  debido a la descomposición parcial del ácido por la temperatura de calcinación, y éstas pueden presentar el tamaño adecuado para introducirse en los

.....

microporos. En el caso de los catalizadores de W se proponen dos posibles causas para el aumento en la proporción de los microporos: la preferencia de las especies de W por depositarse en los mesoporos y la creación de nuevos microporos. Al no observar descomposición térmica del ácido fosfotúngstico, las especies de W soportadas presentan tamaños iguales o mayores a una unidad de Keggin ( $\sim 12 \text{ \AA}$ ), lo cual no favorece que estas entidades se sitúen en el interior de microporos (con  $D_p \leq 20 \text{ \AA}$ ). Una vez incorporado el Ni, se vuelve a observar que a medida que aumenta la carga de las fases metálicas, la aportación de los microporos al área total aumenta, desde un 16 % para NiPW12 hasta un 32 % para NiPW40 y el área de microporos es hasta un 25 % mayor para los catalizadores NiPWX que para sus análogos no promovidos. Este aumento puede relacionarse con la creación de nuevos arreglos estructurales por la presencia de Ni, los cuales pueden conformarse de modo que se formen intersticios y de esta manera se generen nuevos microporos y/o ultramicroporos [87]. Este comportamiento ha sido observado al incorporar diversos cationes voluminosos, como  $\text{Cs}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ , a la estructura de los HPA's, en donde se forman entidades con áreas específicas  $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ; sin embargo, para cationes pequeños, como el  $\text{Ni}^{2+}$ , este efecto tiende a ser mucho menor [36, 87].

## 7.2 Efectos en las propiedades de los HPA's al ser incorporados al soporte

Como se mencionó anteriormente, la aplicación más importante de los HPA's en catálisis se presenta cuando éstos se encuentran soportados, ya que el área específica de dichos compuestos es muy baja ( $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [36, 41, 90]. Los resultados reportados en la literatura [36, 90, 96, 98, 105] indican que la interacción del HPA con el soporte depende principalmente de dos factores: la concentración del ácido y la naturaleza del soporte. Se ha observado que en soportes como  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde la interacción con el HPA es muy fuerte, existe una degradación del ácido [36, 98, 106].

En este trabajo se propuso la utilización del soporte mesoporoso SBA-15, el cual presenta la ventaja de ser relativamente inerte frente a los HPA's en comparación con el soporte de alúmina. Pese a la baja reactividad de los materiales de sílice pura, éstos presentan algunos OH de los grupos

.....  
silanol en la superficie, donde puede reaccionar un protón del HPA, formando las especies ( $\text{SiOH}_2^+$ ) y ( $\text{H}_2\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^-$ ) que pueden interactuar entre sí [36, 90].

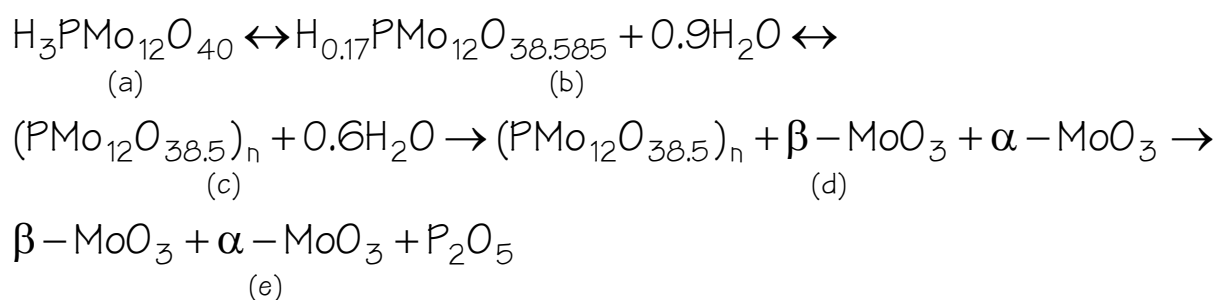
Otro factor que debe considerarse es que la estabilidad térmica de los HPA's se modifica al estar soportados. Se ha encontrado que los HPA's soportados en titania se descomponen a temperaturas mayores que los no soportados y este aumento en estabilidad se atribuye a la interacción del anión con la especie  $\text{TiOH}_2^+$  [107, 108]. Por otro lado, se ha reportado que cuando el soporte es de  $\text{SiO}_2$ , la estabilidad térmica del ácido soportado disminuye en aproximadamente 100 K comparada con el ácido puro [36, 90].

Por difracción de rayos X de polvos, se puede observar que en los catalizadores HPWX se presentan las mismas señales de la fase cúbica de los cristales de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  encontradas en la referencia de ácido puro, indicando que tanto la estructura primaria de la unidad de Keggin como la estructura secundaria, es decir, el arreglo cristalino, se ha conservado después de su incorporación al soporte. Estas señales aumentan en intensidad conforme crece la carga del ácido en el soporte. Tomando en cuenta que estos cristales presentan un parámetro de celda ( $a$ ) de 12.15 Å y debido a que la celda unitaria debe repetirse varias veces para constituir un cristal detectable por DRX, los aglomerados cristalinos deben encontrarse preferentemente en el exterior de los poros del SBA-15, ya que éstos presentan un diámetro ( $D_p$ ) de ~ 75 Å.

Para corroborar que la estructura primaria de los ácidos en los catalizadores HPWX se conserva, se utilizan la espectroscopia de infrarrojo y la resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$ . Se encuentra que los espectros de IR de estos catalizadores presentan las mismas señales características del ácido puro, las cuales tienen una intensidad proporcional a la cantidad de ácido incorporado. Debido a que ni la posición ni la forma de las señales sufren modificaciones, se puede sugerir que la estructura de la unidad de Keggin se conserva y que la interacción con el soporte no causa una pérdida de simetría en el HPA [108]. Al realizar el estudio del núcleo de  $^{31}\text{P}$  por resonancia magnética se obtiene, de igual manera, que el ambiente químico alrededor del fósforo se conserva aun después de la calcinación, es decir, el HPA mantiene su estructura.

En los espectros de reflectancia difusa se analiza la morfología de las partículas del HPA, es decir, el grado de aglomeración y estado de coordinación de las especies de W (o Mo) en las distintas etapas de incorporación: al ser impregnado en el soporte y al ser calcinado. Se observa que cuando el ácido es impregnado en el soporte, éste forma agregados de menor tamaño, es decir, se dispersa en la superficie del SBA-15, por lo cual presenta una energía del borde de absorción mayor a la del HPA puro. Para ninguno de los catalizadores de la serie HPWX se obtienen diferencias en las posiciones de las señales ni en la energía de borde con respecto a la muestra sin calcinar, señal de que no hay un cambio en la morfología de las partículas por la temperatura de calcinación.

Para los catalizadores de la serie HPMoX se observa por DRX que se presenta una degradación del ácido fosfomolibdico al ser incorporado al soporte y calcinado, ya que se obtienen las señales características del  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, el cual es producto de la descomposición térmica del HPA, según el esquema que se presenta a continuación [109].



En la literatura [109] se reporta que la fase anhidra del ácido fosfomolibdico puro (a) se observa a partir de 380 °C y al elevarse más la temperatura, el ácido continúa perdiendo moléculas de agua constitucional. Las especies formadas a temperaturas inferiores a los 400 °C (b y c) pueden rehidratarse y volver a constituir el HPA, mientras que la fase (d), formada a partir de los 440 °C, sólo puede rehidratarse parcialmente para constituir el ácido y la fase (e), formada a los 460 °C, no se puede rehidratar.

En el caso de los HPA's soportados en SBA-15, se observa que la temperatura de descomposición es menor que para los ácidos puros. A una

temperatura de calcinación de 350 °C se registran señales que indican la presencia de agregados cristalinos de un producto de descomposición ( $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ) que, para el ácido no soportado, se comienza a obtener a  $\approx 440$  °C. Sin embargo, la degradación del ácido es sólo parcial, ya que se siguen registrando señales características de la fase cristalina triclinica del ácido fosfomolibdico. Adicionalmente, se realiza la determinación del tamaño promedio del cristal, utilizando la ecuación de Scherrer (apéndice 4) y de la cantidad de  $\text{MoO}_3$  que se encuentra fuera de los poros por el método descrito por Gedanken y col. [110] (Tabla 7.1), con lo cual se comprueba que esta especie se encuentra en una pequeña proporción con respecto al ácido.

*Tabla 7.1. Tamaño promedio de los cristales de  $\text{MoO}_3$  y porcentaje de especies de  $\text{MoO}_3$  en el exterior de los poros del SBA-15.*

Catalizador	Tamaño promedio del cristal (Å)	% $\text{MoO}_3$ fuera de los poros
HPMo20	744	2.9
HPMo30	1002	7
HPMo40	1831	11
NiPMo20	575	2.8
NiPMo30	898	4.5
NiPMo40	1295	11.4

Para confirmar que la estructura primaria del ácido fosfomolibdico se conserva, se analizan los resultados de espectroscopia de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$ . Los espectros IR de los catalizadores de la serie HPMoX muestran las señales características de las vibraciones del ácido fosfomolibdico puro, las cuales aumentan en intensidad al aumentar la carga de ácido en el soporte. Por resonancia magnética se puede observar que el ambiente alrededor del núcleo de fósforo no sufre modificaciones con la calcinación, ya que las señales presentan el desplazamiento químico característico del  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  y sus intensidades se relacionan con la cantidad de fósforo en la muestra.

Por medio de la comparación de la energía de borde calculada con los datos de reflectancia difusa se observa que el ácido se encuentra disperso en el soporte, ya que el borde de absorción se encuentra a mayor energía que para el ácido puro.

### 7.3 Efectos de la incorporación de níquel en las propiedades de los catalizadores en estado oxidado

Por medio del análisis conjunto de los resultados obtenidos en las distintas pruebas de caracterización, es posible establecer la relación que guardan los cambios observados en los distintos parámetros monitoreados con su origen a partir de la adición de Ni a los catalizadores.

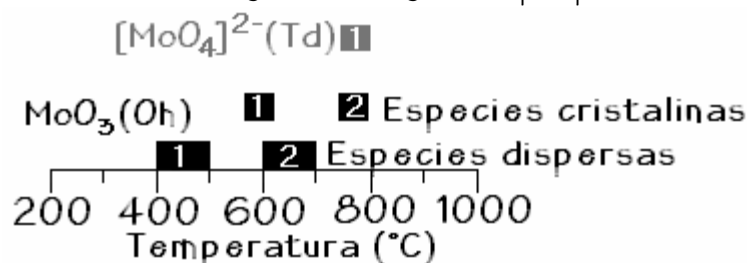
Al comparar los espectros de IR de los catalizadores de la serie HPMX con los NiPMX, se observa que no existe un cambio significativo en las señales características de la estructura de Keggin, por lo cual se puede constatar que la estructura primaria de estos compuestos se conserva aun después de la adición del promotor al catalizador. Sin embargo, se observa una ligera modificación en la forma y la posición de las señales que aparecen alrededor de  $970\text{ cm}^{-1}$ , las cuales están relacionadas con vibraciones que involucran a los oxígenos terminales ( $O_d$ ) del HPA. Este resultado puede sugerir que el Ni se encuentra interactuando con el HPA a través de estos átomos de oxígeno, ocasionando una leve distorsión de la estructura.

Los resultados de DRX de polvos muestran que cuando se adiciona Ni al catalizador, éste propicia la dispersión de los ácidos en el soporte. En el caso de los catalizadores de W las señales que indican la presencia de la fase cristalina del ácido desaparecen cuando se agrega el promotor, indicando que se forman partículas de menor tamaño o alguna fase amorfa del ácido. En los catalizadores con base en Mo, una vez incorporado el Ni, se observa el mismo efecto con las fases cristalinas del ácido fosfomolibdico, cuyas señales desaparecen en los catalizadores de la serie NiPMoX, sin embargo, para la fase cristalina del  $\text{MoO}_3$  sólo se observa que el tamaño promedio de cristales disminuye en un 8 % para los catalizadores promovidos (Tabla 7.1).

Mediante las pruebas de DRS se observa que la adición de Ni disminuye el tamaño de las partículas presentes en el soporte, ya que en

ambos casos la energía del borde de absorción ( $E_g$ ) es mayor en los catalizadores promovidos. Este efecto es más evidente para los catalizadores de Mo, en donde se observa un aumento del 25 % en el valor de  $E_g$ . También se puede observar que existe una interacción de las especies de  $Ni^{2+}$  con las fases de Mo y W, y posiblemente se forme alguna fase mixta de tipo  $NiMO_4$ , en donde M presenta coordinación tetraédrica.

Al observar los perfiles de TPR de los catalizadores de Mo, se puede observar que éstos consisten de dos señales principales, las cuales corresponden a la primera ( $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$ ) y segunda ( $Mo^{4+} \rightarrow Mo^0$ ) etapas de reducción de distintas especies de Mo en coordinación octaédrica con diversos grados de aglomeración, y posiblemente algunas especies de  $Mo^{6+}$  en coordinación tetraédrica según el diagrama propuesto a continuación:



*Figura 7.1. Intervalos de temperaturas de reducción de las distintas especies de  $MoO_x$  [104, 111, 112].*

Se observa que los termogramas de reducción de los catalizadores sin y con Ni muestran un perfil similar, sin embargo, las señales presentan un corrimiento de alrededor de 100 °C hacia temperaturas más bajas para los catalizadores promovidos. Este comportamiento puede deberse a que el Ni ayuda a disminuir el grado de aglomeración de los óxidos de Mo. Para el catalizador  $NiPMo40$  se distinguen claramente 4 señales, las cuales pueden atribuirse a la 1ª y 2ª etapas de reducción del Mo ( $O_h$ ) disperso y cristalino. Sin embargo, debido a que aparece una señal en  $\sim 760$  °C no se puede descartar la presencia de especies de Mo ( $Td$ ) en el catalizador.

Para los catalizadores de W, es mucho más evidente que el Ni interactúa directamente con las fases de los óxidos de W, favoreciendo la formación de especies de W ( $O_h$ ) bien dispersas que se reducen a temperaturas más bajas. El catalizador  $HPW12$  presenta una sola señal en  $\approx$



680 °C, mientras que los catalizadores de la serie NiPWX presentan 3 señales principales (en  $\approx 440$ , 550 y 730 °C), las cuales aumentan en intensidad al aumentar la carga metálica en el soporte. Adicionalmente, se observa que la señal a mayor temperatura aumenta en una mayor proporción al aumentar la carga metálica en comparación con las otras dos señales. Este comportamiento puede deberse a que al aumentar la cantidad de Ni y W en el soporte, se favorece la formación de especies de W ( $Td$ ) como  $NiWO_4$ , en donde el  $W^{6+}$  presenta su primera etapa de reducción en  $\approx 750$  °C [113].

#### 7.4 Relaciones estructura-actividad catalítica

A pesar de los grandes avances en la materia, existen fuertes dificultades para establecer correlaciones estructura-actividad definitivas, hecho relacionado con problemas asociados con la caracterización de los catalizadores de HDS en su estado activado.

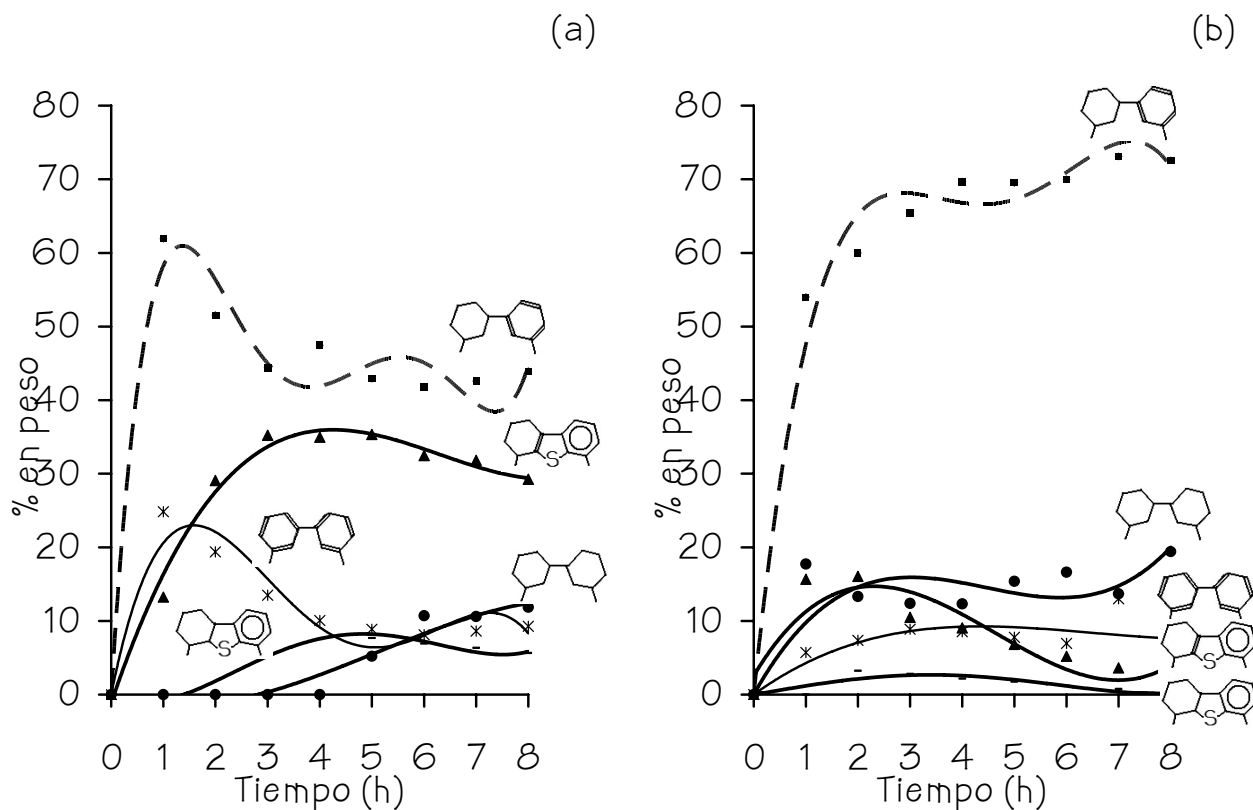
En este caso, la información que se tiene acerca de la fase activa se basa en la caracterización de la morfología de los cristales de  $MS_2$  a partir de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

Tanto en los catalizadores de W como los de Mo, se observa que se obtienen cristales de  $MS_2$  bien dispersos, con longitudes promedio de  $\sim 40$  Å y alrededor de 3 capas. Se puede apreciar para los catalizadores de Mo que los cristales tienden a aglomerarse conforme aumenta la carga de las fases metálicas. Sin embargo, por este método no se observa claramente el efecto del promotor, ya que la dispersión de los sulfuros es muy similar para catalizadores HPMX y NiPMX.

A pesar de las similitudes en la morfología de la fase activa caracterizada por HRTEM, los resultados del desempeño de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT muestran importantes diferencias. En ambos casos, los catalizadores no promovidos presentan la actividad catalítica más baja, lo cual puede estar relacionado con que las especies de Mo o W que predominan en el estado oxidado presentan una temperatura de reducción mucho mayor a la utilizada en la etapa de sulfuración de los catalizadores, por lo que, la activación de éstos es parcial y se tienen pocos sitios activos para que se lleve a cabo la reacción.

En todos los casos la ruta predominante a lo largo de la reacción es la desulfuración vía hidrogenación (HYD). Tanto en los catalizadores no promovidos como en los catalizadores de la serie NiPWX, se observa que al inicio de la reacción, se obtienen productos de DDS en mayor proporción sin embargo, a partir de la tercer hora de reacción, la relación  $HYD/DDS$  se mantiene prácticamente constante ( $\sim 10$ ).

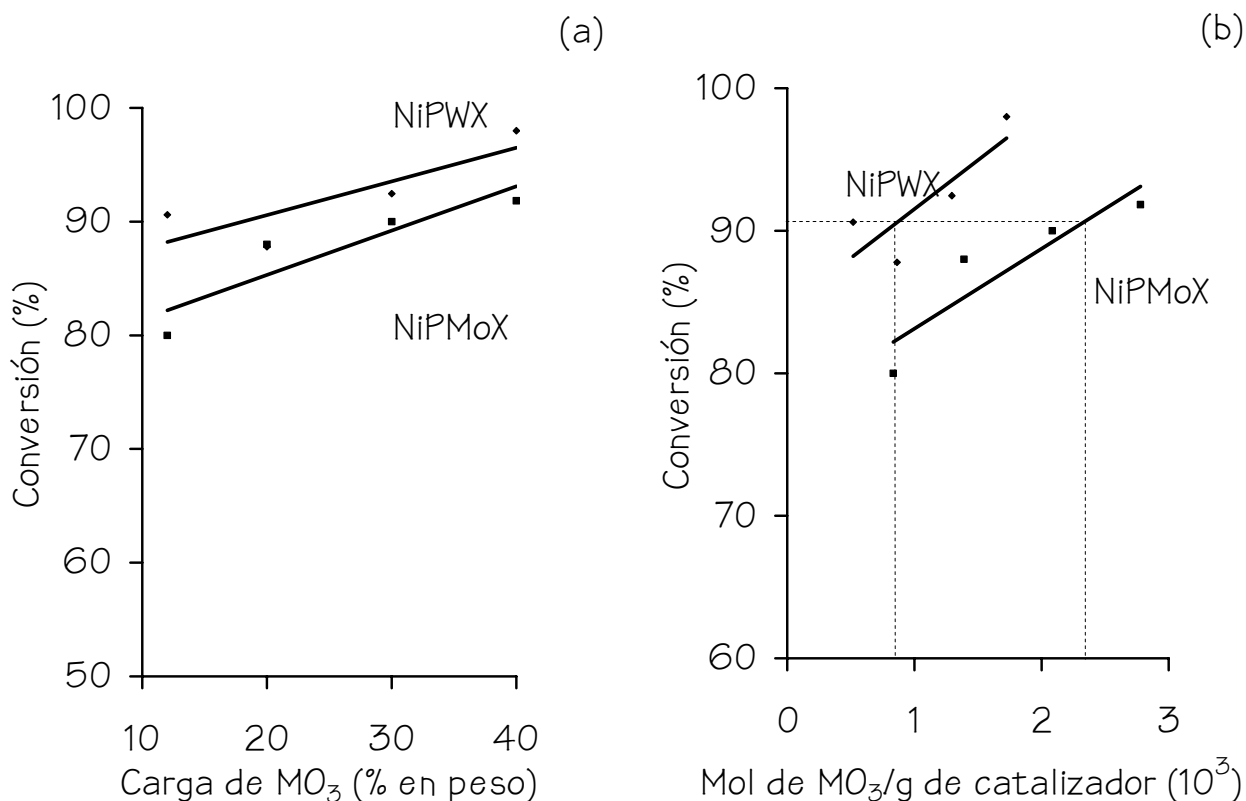
A pesar de que la relación de rutas de reacción es similar en todos los casos, al analizar la distribución de productos se observa que los catalizadores HPMX no promueven la hidrogenólisis, es decir, se obtienen productos azufrados como el TH y HHDMDBT en mayor proporción que con los catalizadores NiPMX (fig. 7.2), obteniendo una quimioselectividad muy elevada.



*Figura 7.2. Distribución de los distintos productos a lo largo de las 8 horas de reacción para los catalizadores HPMo12 (a) y NiPMo12 (b).*

Las conversiones a lo largo de 8 horas obtenidas con los catalizadores NiPMX, en relación con el contenido de  $MO_3$  (X%) en el catalizador, se muestran en la figura 7.3 (a). Se observa que se obtienen conversiones

mayores al 80 % y éstas son superiores para los catalizadores NiPWX en  $\approx 6\%$  al comparar con los catalizadores de Mo para los distintos valores de X. Se observa que la conversión es mayor al aumentar la carga de  $\text{MO}_3$ ; sin embargo, para un incremento de más del 200 % en el contenido de  $\text{MO}_3$ , se obtiene un aumento en la conversión en un  $\sim 16\%$ .



*Figura 7.3. Relación entre la conversión de 4,6-DMDBT a 8h y la carga de  $\text{MO}_3$  en el catalizador.*

La actividad catalítica más alta se obtiene con el catalizador NiPW40, con el cual se logra reducir el contenido de azufre de la solución de 4,6-DMDBT de 500 ppm a 12 ppm.

Finalmente, si se realiza el análisis de la conversión alcanzada con respecto a las moles de  $\text{MO}_3$  por gramo de catalizador (Fig. 7.3 b), se puede observar claramente que se obtiene la misma conversión con menos de la mitad de moles de  $\text{WO}_3$  en comparación con el  $\text{MoO}_3$ , lo cual es una ventaja más en términos equiparables a la “economía atómica” de la reacción.

## 8. CONCLUSIONES

---

El presente trabajo consiste en un estudio sistemático de distintos sistemas catalíticos con base en W o Mo obtenidos a partir de heteropoliácidos soportados en SBA-15 y promovidos por Ni, con el objetivo de estudiar el efecto de la naturaleza del precursor de la fase activa y la carga metálica incorporada en su desempeño catalítico en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Con base en la integración y análisis de los resultados experimentales obtenidos, se generaron las conclusiones que se presentan a continuación.

Los catalizadores obtenidos a partir de ácidos de Keggin presentan una mayor actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT que sus análogos obtenidos a partir de sales tradicionales.

El SBA-15 es un material que presenta las propiedades texturales adecuadas para ser utilizado como soporte para catalizadores de HDS obtenidos a partir de diferentes precursores, ya sean sales tradicionales o heteropoliácidos. La estructura porosa ordenada de este soporte se conserva aun después de haber incorporado una carga elevada de las fases metálicas (~ 50 %) a partir de los HPA's de Mo y W y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Los catalizadores con base en Mo presentan mejores propiedades texturales que sus análogos de W. Los catalizadores de la serie NiPWX presentan una gran proporción de microporos, lo cual es un efecto no deseado debido a que estos poros no tienen el tamaño adecuado para que se lleve a cabo la reacción en su interior.

La incorporación del ácido fosfomolibdico al soporte disminuye la estabilidad térmica del HPA, reduciendo su temperatura de descomposición en  $\approx 100$  °C con respecto al ácido puro, sin embargo, el producto de descomposición ( $\text{MoO}_3$ ) se encuentra sólo en una pequeña proporción con respecto a la cantidad total de ácido. Para el ácido fosfotúngstico, el efecto de disminución de estabilidad térmica del ácido soportado no se alcanza a observar debido a que su temperatura de descomposición (a partir de  $\approx 465$  °C) es mucho mayor a la temperatura de calcinación (350 °C).

La interacción de los HPA's con el SBA-15 permite que la estructura primaria de la unidad de Keggin se conserve aun después de su incorporación al soporte, sin embargo es lo suficientemente fuerte para promover una buena dispersión de estas especies en la superficie. La estructura

.....  
secundaria del ácido, es decir, el arreglo cristalino, se manifiesta para cargas mayores a 12 % en peso de  $\text{MO}_3$ .

El  $\text{Ni}^{2+}$  presenta una interacción con los ácidos de Keggin, posiblemente a través de los oxígenos  $\text{O}_d$ , la cual hace que la molécula sufra una ligera distorsión.

La incorporación de níquel a la formulación catalítica ayuda a la dispersión de los ácidos en la superficie del soporte y favorece la formación de especies de Mo y W que se reducen a temperaturas más bajas que los catalizadores no promovidos, propiciando una buena activación de los catalizadores, además de promover la hidrogenólisis del enlace C-S.

Los catalizadores no promovidos presentan una actividad catalítica muy baja debido a que las especies predominantes en estas formulaciones se reducen a temperaturas altas, por lo tanto su activación es parcial.

Las conversiones obtenidas con todos los catalizadores (NiPMX) en 8 horas de reacción resultan superiores (desde un 30 % hasta un 60 %) con respecto al catalizador tradicional de  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. La actividad catalítica de estos catalizadores aumenta en función de la carga metálica incorporada, sin embargo, la ganancia en actividad no es proporcional al incremento en carga, debido a que comienza a presentarse aglomeración de las especies.

Los catalizadores NiPWX presentan una conversión/mol de  $\text{MO}_3$  notablemente superior a sus análogos de Mo, siendo el catalizador NiPW40 el de mejor desempeño, logrando obtener una conversión de 4,6-DMDBT del 97 %.

Finalmente podemos afirmar que el uso de SBA-15 como soporte catalítico y HPA's de Keggin como precursores de la fase activa resultan una alternativa promisorio en el desarrollo de catalizadores de HDS profunda.

# 10. APÉNDICES

## CÁLCULOS REALIZADOS PARA LA INCOPORACIÓN DE LAS FASES METÁLICAS AL SOPORTE

La preparación de estos catalizadores se lleva a cabo mediante la impregnación incipiente de soluciones de las sales precursoras. A continuación se muestran, a modo de ejemplo, los cálculos utilizados para la preparación de 1 g del catalizador NiPW12, donde el porcentaje en peso de  $WO_3$  es de 12 %, el de NiO es de 3 % y de  $P_2O_5$  es de 0.3 %. Partiendo de 0.85 g de SBA-15:

$$0.12 \text{ g } WO_3 \times \left( \frac{1 \text{ mol } WO_3}{231.85 \text{ g } WO_3} \right) \times \left( \frac{1 \text{ mol } H_3PW_{12}O_{40}}{12 \text{ mol } WO_3} \right) \times \left( \frac{2880.2 \text{ g } H_3PW_{12}O_{40}}{1 \text{ mol } H_3PW_{12}O_{40}} \right) = 0.1242 \text{ g } H_3PW_{12}O_{40}$$

Considerando que la pureza del ácido es del 90.05 %, se necesitan 0.137 g de  $H_3PW_{12}O_{40}$  por cada 0.85 g de SBA. Para impregnar el soporte, se preparan 10 mL de solución de ácido fosfotúngstico en metanol, tomando en cuenta el volumen de impregnación del SBA-15. Para impregnar 0.85 g de soporte ( $V_{imp}=6 \text{ mL/g}$ ):

$$10 \text{ mL} \times \frac{0.137 \text{ g } H_3PW_{12}O_{40}}{5.1 \text{ mL}} = 0.269 \text{ g } H_3PW_{12}O_{40}$$

Una vez impregnado y calcinado el catalizador de W a 350 °C, se incorpora el Ni siguiendo el mismo procedimiento anterior.

$$0.03 \text{ g } NiO \times \left( \frac{1 \text{ mol } NiO}{74.7 \text{ g } NiO} \right) \times \left( \frac{1 \text{ mol } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } NiO} \right) = 4.02 \times 10^{-4} \text{ mol } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

$$4.02 \times 10^{-4} \text{ mol } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \times \left( \frac{290.81 \text{ g } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right) = 0.117 \text{ g } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Se necesitan 0.117 g de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  por cada 0.97 g de HPW12, y se preparan 5 mL de una solución de nitrato de níquel en metanol, considerando el volumen de impregnación del catalizador ( $V_{imp}=3.6 \text{ mL/g}$ ).

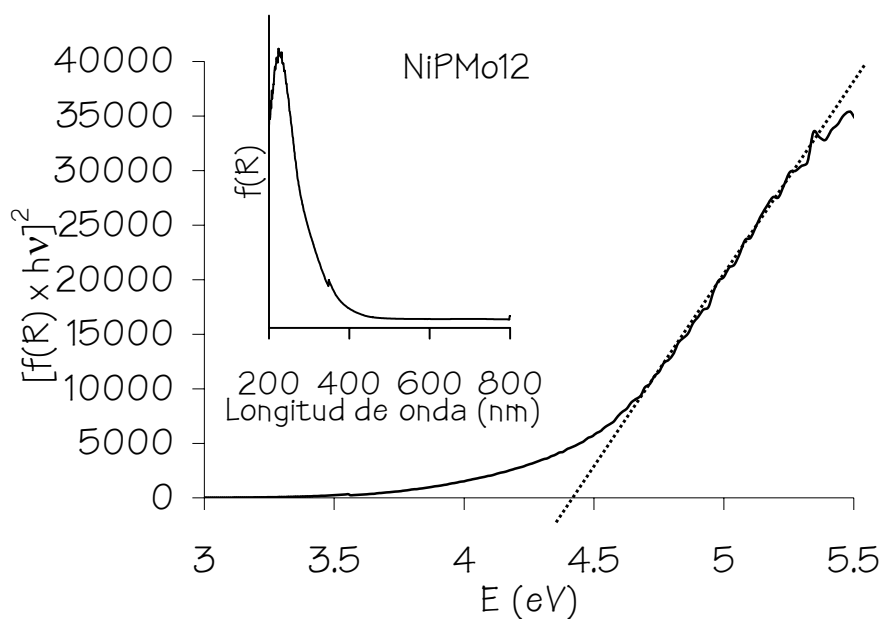
$$5 \text{ mL} \times \frac{0.117 \text{ g } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{3.5 \text{ mL}} = 0.167 \text{ g } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Finalmente, se impregna el catalizador y se calcina a 350 °C.

## CÁLCULO DE LA ENERGÍA DEL BORDE DE ABSORCIÓN ( $E_g$ )

Por medio del método de DRS se obtiene una gráfica de la función de SKM,  $f(R)$ , vs. longitud de onda, en donde la posición del máximo nos da información acerca de las distintas transiciones electrónicas que se llevan a cabo dependiendo de la naturaleza de los óxidos metálicos. Para obtener información acerca del grado de aglomeración de estas especies, se utiliza el modelo descrito por Weber [75], en el cual se extrapola el valor de energía que corresponde a la línea recta que se ajusta en la gráfica de  $[f(R) \times hv]^2$  vs.  $hv$  a energías bajas.

A continuación se muestra la gráfica obtenida para el catalizador NiPMo12 a modo de ejemplo.



En este caso la energía de borde es  $E_g = 4.4$  eV.

TARJETAS DEL JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION STUDIES (JCPDS) UTILIZADAS EN ESTE TRABAJO

Tarjeta 43-317

43-317		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database		Quality: i
		d Å	Int.	h k l
H PMo O 14H O 3 12 40 2		12.3	30	0 0 1
Molybdenum Hydrogen Oxide Phosphate Hydrate		11.1	100	1 1 0
		9.9	90	[ 0 -1 1]
		9.6	60	[ -1 0 1]
		7.9	8	1 0 1
Rad:	Lambda:	Filter:	d-sp:	
Cutoff:	Int:	I/Icor:		
Ref: Shimizu, S. et al., 4,565,801, U.S. Patent, (1986)		7.6	5	0 1 1
		5.5	8	2 2 0
		5.1	10	1 0 2
		5.0	25	1 2 1
		4.8	40	-2 0 2
Sys: Triclinic	S.G.: P-1 (2)			
a: 14.10	b: 14.13	c: 13.55	A: 0.9979	C: 0.9590
A: 112.1	B: 109.8	C: 60.7	Z: 2	mp:
Ref: Ibid.		3.4	60	-1 -4 1
Dx: 3.223	Dm:	3.21	95	3 -1 1
	SS/FOM: F14=3(.029,150)	3.16	50	3 1 2
		3.10	85	-3 1 2
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:
Ref:				
Synthetic, "commercially available". Also called: 12-molybdophosphoric acid. PSC: aP196. Mwt: 2077.47. Volume[CD]: 2140.96.				

Strong lines: 11.1/X 3.21/X 9.90/9 3.10/9 9.60/6 3.40/6 3.16/5 4.80/4



Tarjeta 50-0304

50-0304					Wavelength= 1.54056									
H3PW12O40·6H2O					d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Hydrogen Tungsten Phosphate Hydrate					8.5952	82	1	1	0	1.8541	4	5	5	2
					7.0171	3	1	1	1	1.6243	2	6	4	2
					6.0787	17	2	0	0	1.6101	<1	5	4	4
					4.9616	15	2	1	1	1.5961	2	7	3	0
					4.2974	38	2	2	0	1.5437	26	6	5	1
Rad.: CuKα1: 1.54056 Filter: Mono d-sp: Diff.					3.8443	26	3	1	0	1.4963	11	5	5	4
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/cor.: 4.1					3.6647	2	3	1	1	1.4741	2	6	4	4
Ref: Zubkov, V., Inst. of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russia, ICDD Grant-in-Aid, (1998)					3.5086	100	2	2	2	1.4633	<1	7	4	2
					3.2481	6	3	2	1	1.4529	2	6	5	3
					3.0384	32	4	0	0	1.4325	8	6	6	0
					2.8648	15	3	3	0	1.4227	2	6	6	1
Sys.: Cubic S.G.: Pn $\bar{3}$ m (224)					2.7181	9	4	2	0	1.4131	3	7	4	3
a: 12.1556(1) b: c: A: C:					2.5913	56	3	3	2	1.3763	3	7	5	2
α: β: γ: Z: 2 mp:					2.3837	27	4	3	1	1.3590	1	8	4	0
Ref: Brown, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 33, 1038 (1977)					2.3392	2	3	3	3	1.3506	1	6	6	3
					2.2193	8	5	2	1	1.3424	5	8	3	3
					2.1486	6	4	4	0	1.3107	2	6	5	5
					2.1160	2	4	4	1	1.2884	1	7	6	2
					2.0847	3	4	3	3	1.2813	3	7	5	4
Dx: 5.525 Dm: 5.530 SS/FOM: F <sub>30</sub> = 357(.0020, 42)					2.0259	7	4	4	2	1.2743	<1	9	3	1
					1.9717	16	5	3	2	1.2536	2	7	6	3
Color: White					1.9219	6	6	2	0	1.2278	3	7	7	0
Peak height intensity. The sample was prepared by Maksimova, L., Inst. of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russia, by recrystallization of H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ·12H <sub>2</sub> O and drying over H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Chemical analysis (wt.%): H 0.1, P 1.04, W 73.8, O 21.41, H <sub>2</sub> O 3.65. Silicon used as an external stand. PSC: cP148. See ICSD 904 (PDF 70-351).					1.8983	3	4	4	3	1.2156	3	8	6	0
Unit cell reference: Brown, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 33, 1038 (1977) Mwt: 2988.26. Volume[CD]: 1796.09.					1.8755	10	5	4	1	1.2035	6	7	7	2
					1.8324	3	6	2	2	1.1919	1	8	8	2
					1.7545	1	4	4	4	1.1808	4	9	4	3
					1.7365	<1	6	3	2	1.1698	1	6	6	6
					1.7189	28	5	4	3	1.1590	3	7	6	5
					1.6855	3	6	4	0	1.1286	3	8	6	4

d(A)	Int	h	k	l
1.1237	<1	8	7	2
1.1190	1	9	6	1
1.1096	<1	10	4	2
1.1050	<1	7	6	6
1.1005	5	8	7	3



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.2

Tarjeta 35-609

35-609 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database Quality: C

		d Å	Int.	h k l		
MoO <sub>3</sub>						
Molybdenum Oxide						
Molybdate, syn						
Rad: CuKα1	Lambda: 1.540598	Filter:	d-sp: Calculated			
Cutoff: 22.1	Int: Calculated	I/Icor:				
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20 118 (1984)						
Sys: Orthorhombic S.G.: Pbnm (62)						
a: 3.9630	b: 13.856	c: 3.6966	A: 0.2860	C: 0.2668		
A:	B:	C:	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 4.71	Dn:	SS/FOM: F30=128(.007,34)				
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:						
Peak height intensities. This pattern is calculated from published crystal structure data of Kihlberg, L., Ark. Kemt., 21 357 (1963). CAS no.: 1313-27-5. The peak intensities differ from those on 5-508, especially at hkl's 040, and 060. Experimental intensity measurements for a spray-dried sample support the intensity values in this calculated pattern. The original published values (a=3.9628, b=13.855, c=3.6964) that were used by Kihlberg (op. cit.) in his structure determination were altered to make them consistent with the revised value of lambda (CuKα1)=1.540598. I/Icorundum (calculated) = 4.80, for the scale reflection hkl = 021. MoO <sub>3</sub> type. PSC: oP16. Mwt: 143.94. Volume[CD]: 202.99.						

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.7203	2	2 4 0	1.4004	4	2 7 0	1.2131	4	0 2 3
1.6932	5	2 2 1	1.3931	1	2 6 1	1.2041	2	1 8 2
1.6626	10	1 1 2	1.3854	3	0 10 0	1.2011	2	3 3 1
1.6301	9	0 4 2	1.3558	1	1 6 2			
1.6285	9	1 2 2	1.3518	3	2 0 2			
1.5969	12	1 7 1	1.3453	3	2 1 2			
1.5869	3	1 8 0	1.3380	1	1 9 1			
1.5745	2	1 3 2	1.3096	1	2 7 1			
1.5682	11	0 8 1	1.2975	8	2 3 2			
1.5079	1	1 4 2	1.2788	1	1 7 2			
1.5039	3	2 6 0	1.2591	1	2 4 2			
1.4776	10	2 5 1	1.2440	4	3 0 1			
1.4585	1	1 8 1	1.2331	2	1 10 1			
1.4432	7	0 6 2	1.2299	3	2 8 1			
1.4337	8	1 5 2	1.2156	1	2 9 0			

Strong lines: 3.26/X 3.81/8 3.46/4 6.92/4 3.44/3 2.65/3 2.31/2 2.70/2

Tarjeta 37-1492

37-1492		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994		PDF-2 Sets 1-44 database		Quality: *								
		d Å	Int.	h k l										
beta-MoS <sub>2</sub>														
Molybdenum Sulfide		6.155	100	0	0	2								
Molybdenite-2H, syn		3.074	2	0	0	4								
		2.738	22	1	0	0								
		2.672	12	1	0	1								
		2.501	10	1	0	2								
Rad: CuKα1    lambda: 1.540598    Filter: Mono.    d-sp: Diff.														
Cutoff: 13.7    Int: Diffractometer    I/color: [4]		2.277	58	1	0	3								
Ref: McMurdie, H. et al., Powder Diffraction, 1 249 (1986)		2.0436	11	0	0	6								
		1.8299	29	1	0	5								
		1.6414	4	1	0	6								
		1.5805	14	1	1	0								
Sys: Hexagonal    S.G.: P63/mmc (194)														
a: 3.16116(12)    b:    c: 12.2385(5)    A:    B:    C: 3.8905		1.5372	12	0	0	8								
Ref: Ibid.		1.4782	2	1	0	7								
		1.4055	<1	1	1	4								
Dx: 4.99    Dv:    SS/PCM: F10=70(.011,39)		1.3631	3	2	0	0								
		1.3601	2	2	0	1								
aa:    dwB:    ey:    Sign: 27:														
Ref:		1.3406	5	1	0	8								
		1.2982	7	2	0	3								
		1.2514	7	1	1	6								
		1.2297	2	0	0	10								
		1.2225	2	1	0	9								
Color: Dark gray														
Peak height intensities. The wear temperature of data collection was 25.8 deg. The sample was obtained from Aesar, a branch of Johnson Matthey Inc., Seabrook, New Hampshire, USA. It was labelled 98% MoS <sub>2</sub> . CAS no.: 1317-35-5. References to other early patterns will be found in Swanson et al., [3].		1.1961	4	2	0	5								
sigma(lobes)=-1/4. A rhombohedral form of molybdenite, with 'c' multiplied by 1.5, was found as a natural mineral (Trill, 2). The structure was determined by Dickinson and Pauling (1). MoS <sub>2</sub> type. Molybdenite group, hexagonal subgroup. Ag used as internal standard. PSC: hP6. To replace 6-97, Swanson et al. [3]. Structure reference: 1. Dickinson, R., Pauling, L., J. Am. Chem. Soc., 45 1466 (1923). Polymorphism reference: 2. Trill, R., Can. Mineral., 7 524 (1963). Additional powder pattern reference: 3. Swanson, H., Gilfrich, E., Ugrinic, G., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 519, p 47 (1955). Wwt: 160.06. Volume[CM]: 166.43.		1.1384	1	2	0	6								
		1.1220	<1	1	0	10								
		1.1118	10	1	1	8								
		1.0799	<1	2	0	7								
d Å	Int.	h k l		d Å	Int.	h k l		d Å	Int.	h k l				
1.8350	9	1	0	11	0.9537	5	2	1	5	0.8785	1	0	0	14
1.6232	3	2	0	8	0.9125	3	3	0	0	0.8658	4	2	0	11
1.6032	6	2	1	3	0.9026	1	3	0	2	0.8584	2	2	1	8
0.3707	2	1	1	10	0.8941	5	1	0	13	0.8365	1	1	0	14
0.9670	1	2	0	9	0.8308	1	3	0	3	0.8337	1	3	0	6
Strong lines: 6.16/X 2.36/6 1.81/3 2.74/2 1.58/1 2.67/1 1.54/1 2.05/1														

Tarjeta 8-237

8- 237		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database		Quality: i	
		d Å	Int.	h k l	
MS					
2					
Tungsten Sulfide					
		6.18	100	0	0 2
		3.089	14	0	0 4
		2.731	25	1	0 0
Tungstenite-2H, syn					
		2.667	25	1	0 1
		2.498	8	1	0 2
Rad: CuKα1	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:		
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:			
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 8 65 (1959)					
		2.2772	35	1	0 3
		2.0606	12	0	0 6
		1.8335	18	1	0 5
		1.6455	2	1	0 6
		1.5783	16	1	1 0
Sys: Hexagonal	S.G.: P63/mmc (194)				
a: 3.154	b:	c: 12.362	A:	C: 3.9195	
A:	B:	C:	Z: 2	mp:	
Ref: Ibid.					
		1.5458	8	0	0 8
		1.5288	14	1	1 2
		1.4832	4	1	0 7
		1.4052	6	1	1 4
		1.3658	4	2	0 0
Dx: 7.73	Dm:	SS/FOM: F30=19(.034,45)			
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:	
Ref:					
		1.3575	4	2	0 1
		1.3449	4	1	0 8
		1.2524	8	1	1 6
		1.2362	2	0	0 10
		1.2274	2	1	0 9
Color: Black					
Pattern taken at 25 C. Sample made at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by combination of the elements in a sealed fused silica tube at 900 C.					
Spectroscopic analysis showed <0.1% Mg, Si, <0.01% Cr, Cu, Mn, Pb. Color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 331. MoS <sub>2</sub> type.					
Molybdenite group, hexagonal subgroup. PSC: hP6. Mwt: 247.97. Volume[CD]: 106.50.					
		1.1954	4	2	0 5
		1.1271	<1	1	0 10
		1.1037	8	1	1 8
		1.0392	2	1	0 11
		1.0300	4	0	0 12

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.0012	4	2 1 3	0.8981	4	1 0 13			
0.9726	4	1 1 10	0.8830	<1	0 0 14			
0.9524	4	2 1 5	0.8680	2	2 0 11			
0.9117	2	3 0 0	0.8626	2	1 1 12			
0.9021	2	3 0 2						

Strong lines: 6.18/X 2.28/4 2.73/3 2.67/3 1.83/2 1.58/2 3.09/1 1.53/1

---

**CÁLCULO DEL TAMAÑO PROMEDIO DE LOS CRISTALES DE MoO<sub>3</sub>**

La ecuación de Scherrer establece una relación entre el diámetro promedio de los cristales ( $D$ ) y el ancho de las líneas de difracción:

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \times 57.3$$

$$\beta = B - b$$

Donde:

$$K = 0.9$$

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

$B$  = ancho de la señal a la mitad de la altura

$$b = 0.12$$

$\theta$  = Ángulo donde aparece el máximo de la señal

$K$  y  $b$  son características de cada equipo.

Ejemplo:

Para el catalizador HPMo20, se registra la señal correspondiente a  $12.749^\circ$  en  $2\theta$  y con un ancho del pico a la mitad de la altura de  $0.2273^\circ$ .

$$D = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{(0.2273 - 0.12) \times \cos 6.3745} \times 57.3 \approx 744 \text{ \AA}$$

# 9. BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] G. McKinley, M. Zuk, M. Höjer, M. Avalos, I. González, I. Laguna, M. Martínez, P. Osnaya, L. Reynales, R. Valdes, J. Martínez, *Environ. Sci. Technol.*, **39** (2005) 1954.
- [2] “Air pollutants” U.S. Environmental Protection Agency, 2005.
- [3] Instituto Mexicano del Petróleo, [www.imp.mx](http://www.imp.mx).
- [4] S. K. Bej, S. K. Maity, U. T. Turaga, *Energy Fuels*, **18** (2004) 345.
- [5] *Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994*, “Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles”.
- [6] A. Ishihara, F. Dumeignil, J. Lee, K. Mitsuhashi, E. W. Qian, T. Kabe, *Appl. Catal. A*, **289** (2005) 163.
- [7] B. C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron*, **16** (1997) 3213.
- [8] A. N. Startsev, I. I. Zakharov *Russ. Chem. Rev.*, **72** (2003) 517.
- [9] C. Kwak, M. Y. Kim, K. Choi, S. H. Moon, *Appl. Catal. A*, **185** (1999) 19.
- [10] T. Klimova, L. Lizama, J. Amezcua, P. Roquero, E. Terrés, J. Navarrete, J. M. Domínguez, *Catal. Today*, **98** (2004) 141.
- [11] J. C. Amezcua, L. Lizama, C. Salcedo, I. Puente, J. M. Domínguez, T. Klimova, *Catal. Today*, **107-108** (2005) 578.
- [12] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, *Appl. Catal. A*, **240** (2003) 29.
- [13] C. Song, *Catal. Today*, **86** (2003) 211.
- [14] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massot, “Hydrotreating catalysis. Science and Technology” 1ª edición. Springer-Verlag, 1996.
- [15] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A*, **189** (1999) 205.
- [16] J. H. Kim, X. Ma, C. Song, Y. K. Lee, T. Oyama, *Energy Fuels*, **19** (2005) 353.
- [17] H. Kwart, G. C. A. Schuit, B. C. Gates *J. Catal.*, **61** (1980) 128.
- [18] G. H. Singhal, R. L. Espino, J. E. Sobel, *J. Catal.*, **67** (1981) 446.
- [19] F. Bataille, J. L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.*, **191** (2000) 409.
- [20] M. Sun, J. Adjaye, A. E. Nelson, *Appl. Catal. A*, **263** (2004) 131.
- [21] M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.*, **149** (1994) 414.
- [22] H. Shimada, *Catal. Today*, **86** (2003) 17.

- [23] J. M. J. G. Lipsch, G. C. A. Shuit, *J. Catal.*, **15** (1969) 163.
- [24] R. J. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuver, *J. Catal.*, **23** (1971) 228.
- [25] R.R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat, *Appl. Catal. A*, **227** (2002) 83.
- [26] B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88**, (1979) 979.
- [27] P. Ratnasamy, S. Sivasanker, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **22** (1980) 401.
- [28] N. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **84** (1983) 386.
- [29] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, H. Topsøe, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 2245.
- [30] P. Baeza, M.S. Ureta-Zañartu, N. Escalona, J. Ojeda, F.J. Gil-Llambías, B. Delmon, *Appl. Catal. A*, **274** (2004) 303.
- [31] S. Eijsbouts, *Appl. Catal. A*, **158** (1997) 53.
- [32] S. K. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis, F. Alonso, *Appl. Catal. A*, **253** (2003) 125.
- [33] C. Kwak, M. Y. Kim, K. Choi, S. H. Moon, *Appl. Catal. A*, **185** (1999) 19.
- [34] S. K. Maity, J. Ancheyta, M. S. Rana, P. Rayo, *Catal. Today*, **109** (2005) 42.
- [35] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, J. R. Bernard, *Appl. Catal. A*, **217** (2001) 173.
- [36] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **98** (1998) 171.
- [37] M. J. Janik, K. A. Campbell, B. B. Bardin, R. J. Davis, M. Neurock, *Appl. Catal. A*, **256** (2003) 51.
- [38] Y. R. Guo, Q. J. Pan, Y. D. Wei, Z. H. Li, X. Li, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **676** (2004) 55.
- [39] S. H. Wang, S. A. Jansen, D. J. Singh, *J. Catal.*, **154** (1995) 137.
- [40] A. J. Bridgeman, G. Cavigliasso, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 6613.
- [41] L. Yang, Y. Qi, X. Yuan, J. Shen, J. Kim, *J. Mol. Catal. A*, **229** (2005) 199.
- [42] L. Coulier, G. Kishan, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 5897.
- [43] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal Today*, **86** (2003) 5.

- [44] J. Roquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, D. F. Ramsay, W. Sing, K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.*, **66** (1994) 1739.
- [45] J. Haber, *Pure & Appl. Chem.*, **63** (1991) 1227.
- [46] T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E. F. Vansant, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **103** (2003) 121.
- [47] A. Corma, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 2373.
- [48] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **77** (2005) 1.
- [49] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710.
- [50] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **279** (1998) 548.
- [51] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 6024.
- [52] A. Sayari, B. H. Han, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 14348.
- [53] A. Galarneau, H. Cambon, F. DiRenzo, F. Fajula, *Langmuir*, **17** (2001) 8328.
- [54] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko., R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 1961.
- [55] M. A. Springuel-Huet, J. L. Bonardet, A. Gédéon, Y. Yue, V. N. Romannikov, J. Fraissard, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45** (2001) 775.
- [56] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 6817.
- [57] C. M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüt, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 3739.
- [58] A. Galarneau, H. Cambon, F. DiRenzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.*, **27** (2003) 73.
- [59] P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. Flodström, *Langmuir*, **17** (2001) 5398.
- [60] G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Opinion Colloid Interf. Sci.*, **8** (2003) 109.
- [61] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüt, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 1176.



- [62] G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sánchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, **102** (2002) 4093.
- [63] J. M. Smith, *"Ingeniería de la cinética química"*, 1ª edición. Mc Graw Hill, 1986.
- [64] J. J. Carberry *"Chemical and catalytic reaction engineering"*, 1ª edición. Mc Graw Hill, 1976.
- [65] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309.
- [66] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, **41** (1998) 207.
- [67] B. C. Lippens, J. H. De Boer, *J. Cata.*, **4** (1965) 319.
- [68] W. D. Harkins, G. Jura, *J. Chem. Phys.*, **11** (1943) 431.
- [69] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 373.
- [70] D.A. Skoog, F.J.Holler, T.A. Nieman, *"Principios de análisis instrumental"*, 5ª edición. Mc Graw Hill, 2001.
- [71] *"Basics of X ray diffraction"* Thermo Applied Research Laboratory Publication, 1999.
- [72] V. B. Fenelonov, V. N. Romannikov, A. Y. Derevyankin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28** (1999) 57.
- [73] N.B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley *"Introduction to infrared and Raman spectroscopy"* 3ª edición. Academic Press, 1990.
- [74] P. Crews, J. Rodríguez, M. Jaspars *"Organic structure analysis"*, 1ª edición. Oxford University Press, 1998.
- [75] R. S. Weber, *J. Catal.*, **151** (1995) 470.
- [76] H. G. Karge, J. Weitkamp (Eds.) *"Molecular sieves. 4. Science and technology. Characterization I"* 1ª edición. Springer-Verlag, 2004.
- [77] *"In-situ resonance Raman studies of molybdenum-based selective oxidation catalysts"*, Tesis, Martin Dieterle, Universidad Técnica de Berlín, 2001.
- [78] L. Yang, B. Kruse, *J. Opt. Soc. Am., A* **21** (2004) 1933.
- [79] W. E. Vargas, G. A. Niklasson, *Appl. Opt.* **36** (1997) 5580.

- [80] F. Delannay (Ed.) *“Characterization of heterogeneous catalysts”*, 1ª edición. Marcel Dekker Inc., 1984.
- [81] *“Electron microscopy”* FEI Tools for nanotech publication, 2004.
- [82] H. M. McNair, E. J. Bonelli, *“Basic gas chromatography”*, 5ª edición. Varian Aerograph, 1969.
- [83] J. M. Esparza, M. L. Ojeda, A. Campero, A. Domínguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A. M. Vidales, R. H. López, G. Zgrablich, *Colloids Surf. A*, **241** (2004) 35.
- [84] M. D. Donohue, G. L. Aranovich, *J. Colloid Interf. Sci.*, **205** (1998) 121.
- [85] M. Vrinat, R. Bacaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez, *Catal. Today*, **107-108** (2005) 570.
- [86] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *“Advanced inorganic chemistry”*, 5ª edición. John Wiley & Sons, 1988.
- [87] M. Misono, *Chem. Commun.*, (2001) 1141.
- [88] B. Demire, S. Fang, E. N. Givens, *Appl. Catal. A*, **201** (2000) 177.
- [89] A. Corma, A. Martínez, C. Martínez, *J. Catal.*, **164** (1996) 422.
- [90] Q. Y. Liu, W. L. Wu, J. Wang, X. Q. Ren, Y. R. Wang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **76** (2004) 51.
- [91] Z. Luan, J. A. Fournier, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **79** (2005) 235.
- [92] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 207.
- [93] E. Caliman, J. A. Dias, S. C. L. Dias, A. G. S. Prado, *Catal. Today*, **107-108** (2005) 816.
- [94] R. Massart, R. Contant J. M. Fruchart, J. P. Ciabrini, M. Fournier, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2916.
- [95] T. Ueda, T. Toya, M. Hojo, *Inorg. Chim. Acta*, **357** (2004) 59.
- [96] B. Pawelec, S. Damyanova, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz, L. Petrov, *J. Catal.* **223** (2004) 86.
- [97] A. A. Spojakina, K. Jiratova, N. G. Kostova, J. Kocianova, M. Stamenova, *Kin. Katal.* **44** (2003) 1.
- [98] D. P. Sawant, A. Vinu, N. E. Jacob, F. Lefebvre, S. B. Halligudi, *J. Catal.* **235** (2005) 341.
- [99] B. Scheffer, J. J. Heijeinga, J. A. Moujlin, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 4752.

- [100] R. B. Akhverdiev, Kh. I. Abad-zade, M. I. Rustamov, O. V. Krylov, *Kin. Katal.* **26** (1985) 381.
- [101] Z. Liu, Y. Chen, *J. Catal.*, **177** (1998) 314.
- [102] V. Logie, G. Maire, D. Michel, J. L. Vignes, *J. Catal.*, **188** (1999) 90.
- [103] X. R. Chen, C. L. Chen, N. P. Xu, C. Y. Mou, *Catal. Today*, **93–95** (2004) 29.
- [104] R. López Cordero, F. J. Gil Llambias, A. López Agudo, *Appl. Catal.*, **74** (1991) 125.
- [105] I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R. J. J. Jansen, K. Pamin, H. van Bekkum, *Catal. Lett.* **30** (1995) 241.
- [106] A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, J. R. Bernard, *J. Catal.*, **188** (1999) 102.
- [107] L. M. Gómez Sainero, S. Damyanova, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **208** (2001) 63.
- [108] S. Damyanova, J. L. G. Fierro, *Chem. Mater.* **10** (1998) 871.
- [109] L. Marosi, E. Escalona, J. Cifreb, C. Otero, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 1949.
- [110] M. V. Landau, L. Vradman, M. Herskowitz, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *J. Catal.*, **201** (2001) 22.
- [111] P. Atanasova, R. López Cordero, L. Mintchev, T. Halachev, A. López Agudo, *Appl. Catal. A*, **159** (1997) 269.
- [112] J. L. Brito, J. Laine, *J. Catal.*, **139** (1993) 540.
- [113] C. Martín, G. Solana, P. Malet, V. Rives, *Catal. Today*, **78** (2003) 365.