



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DEL EFECTO DEL SOPORTE SOBRE LA
ACTIVIDAD INTRÍNSECA DE Mo EN CATALIZADORES

NiMo/Ti-SBA-15”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

OSCAR ESPINOSA JULIO



MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente: Prof: María Rafaela Gutierrez Lara
Vocal: Prof: Pedro Roquero Tejeda
Secretario: Prof: Tatiana E. Klimova Berestneva
1er. Suplente Prof: María Guadalupe Lemus Barajas
2do. Suplente Prof: Emma González Chimeo

Lugar donde se desarrollo la tesis:

Laboratorio 222, Conjunto "E"
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química, UNAM

Asesor de Tesis:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Supervisor tecnico

I.Q. Juan Carlos Amezcua Kosterlitz

Sustentante

Oscar Espinosa Julio

Agradecimientos

A la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva por haberme dado la oportunidad y confianza de trabajar en su laboratorio y por su apoyo en la elaboración de este trabajo.

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

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

Al proyecto CONACYT 46354-Y por el apoyo económico otorgado.

A Alberto de la Fuente por sus sugerencias y consejos con respecto a la redacción de esta tesis.



1. Introducción	1
2. Antecedentes	7
2.1 Hidrodesulfuración	7
2.2 Catalizador	12
2.2.1 Características de un catalizador	12
2.2.2 Materiales mesoporosos ordenados	22
2.2.3 Elección del catalizador de hidrodesulfuración	24
2.3 Caracterización	25
2.3.1 Fisisorción de Nitrógeno	25
2.3.2 Difracción de Rayos X	29
2.3.2.1 Ley de Bragg	29
2.3.2.2 Difracción de rayos X por el método de polvos	31
2.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	32
2.3.4 Temperatura programada	34
2.3.4.1 Reducción a temperatura programada (TPR)	34
2.3.4.2 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPDA)	35
2.3.5 Punto isoeléctrico (PIE)	36
2.3.6 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	37
3. OBJETIVOS	38
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
4.1 Preparación del soporte Si-SBA-15	41
4.2 Preparación de los catalizadores	42
4.3 Caracterización	43



4.3.1 Fisisorción de Nitrógeno	43
4.3.1.1 Área específica	44
4.3.1.2 Volumen total de poros	47
4.3.1.3 Distribución de volumen de poros	47
4.3.2 Difracción de rayos X por el método de polvos	49
4.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	49
4.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	50
4.3.5 Desorción de amoniaco a temperatura programada	51
(TPDA)	
4.3.6 Punto isoeléctrico (PIE)	53
4.3.7 Microscopia electrónica de transmisión de alta	54
resolución (HRTEM)	
4.4 Pruebas de actividad catalítica	55
4.4.1 Sulfuración del catalizador	55
4.4.2 Reacción de HDS del 4,6-DMDBT	56
5. Resultados	57
5.1 Soportes	57
5.1.1 Fisisorción de N ₂	57
5.1.2 Difracción de rayos X de polvos	64
5.1.3 Punto isoeléctrico (PIE)	65
5.1.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	67
5.1.5 Desorción de amoniaco a temperatura programada	69
(TPDA)	
5.2 Catalizadores de Mo	71
5.2.1 Fisisorción de N ₂	71



Índice

5.2.2 Difracción de rayos X de polvos	74
5.3 Catalizadores de Mo	77
5.3.1 Fisisorción de N ₂	77
5.3.2 Difracción de rayos X de polvos	80
5.3.3 Reducción a temperatura programada (TPR)	81
5.3.4 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	83
5.3.5 Pruebas de actividad catalítica	86
6. Discusión	91
7. Conclusiones	95
8. Bibliografía	97
9. Apéndices	100



1. Introducción

La contaminación es uno de los problemas más grandes que enfrentamos actualmente. La preservación del medio ambiente se ha incrementado en los últimos años, particularmente en los países industrialmente desarrollados. Es por ello que en estos países alrededor del mundo se están tomando medidas cada vez más severas para controlar la emisión de sustancias que pueden ser dañinas al ser humano y su entorno. Muchas de los problemas ambientales están directamente relacionadas con los combustibles derivados del petróleo, debido principalmente a las emisiones de los óxidos de azufre y de nitrógeno (SO_x y NO_x) que se originan en la combustión de éstos [1,2].

Como sabemos, el azufre es un componente natural del petróleo crudo y en consecuencia se encuentra tanto en la gasolina como en el diesel.

Tanto el hollín que producen los motores de diesel, como las partículas inorgánicas (SO_x , NO_x , etc.) que generan los combustibles con alto contenido de azufre y nitrógeno, son perjudiciales para la salud. A continuación se describen algunas de las principales características y efectos de estos contaminantes.

El SO_2 es higroscópico, es decir, cuando está en la atmósfera reacciona con la humedad y forma aerosoles de ácido sulfúrico y sulfuroso que luego forman parte de la llamada lluvia ácida. La intensidad de formación de aerosoles y el período de permanencia de



1. Introducción

ellos en la atmósfera depende de las condiciones meteorológicas reinantes y de la cantidad de impurezas catalíticas (sustancias que aceleran los procesos) presentes en el aire.

La presencia de óxidos de azufre en el aire pueden producir una serie de enfermedades tales como:

- Oscurecimiento de la córnea (queratitis).
- Dificultad para respirar.
- Inflamación de las vías respiratorias.
- Alteraciones psíquicas.

Por otro lado la mayoría de los óxidos de nitrógeno (NO_x) se producen por la oxidación de nitrógeno atmosférico presente en los procesos de combustión a altas temperaturas. El óxido de nitrógeno (NO) se oxida, formando dióxido de nitrógeno cuando entra en contacto con el aire (NO_2). Por ello, la intoxicación por gases nitrosos se debe, principalmente, al dióxido de nitrógeno y produce trastornos en la salud como los siguientes:

- Irritación de la piel y mucosas.
- Penetra los alvéolos.
- La formación de ácido nitroso/nítrico en el tejido pulmonar daña las paredes capilares, causando edema luego de un período de latencia de 2 a 24 horas. Los síntomas típicos de la intoxicación aguda son ardor y lagrimeo de los ojos, tos, disnea y finalmente, la muerte.



1. Introducción

- El dióxido de nitrógeno es un oxidante que unido a la hemoglobina produce meta hemoglobina y que en concentraciones altas causa bronquiolitis obliterante y enfisema.

Es imposible limpiar el aire, o en particular reducir la contaminación del aire generada por el sector transporte, sin eliminar el azufre de los combustibles. Derivado de lo anterior en 1998 la Unión Europea acordó especificaciones para la calidad del combustible diesel en las que se estableció que a partir del 2000 el contenido máximo de azufre permitido en el diesel sería de 350 ppm y de 50 ppm a partir del 2005. En los Estados Unidos de América la EPA (Environment Protection Agency) propuso recientemente reducir el contenido de azufre en el combustible diesel, ya que de esta manera en el futuro se podrán implementar sistemas de conversión de NO_x y filtros para las partículas contaminantes provenientes de los tubos de escape de los vehículos automotores. En Japón, la Agencia Japonesa del Ambiente estudia la posibilidad de disminuir la cantidad de azufre en su combustible diesel de 500 ppm que contiene actualmente a 50 ppm. En la India también se han implementado medidas para reducir el azufre en el combustible diesel a 350 ppm a partir del año 2005 [3].

En México, los requerimientos en la reducción de los contenidos de azufre en los combustibles, entre ellos el diesel actualmente limitan el contenido de S a 500 ppm, pero para el año 2008 el diesel debe tener un contenido máximo de azufre de 15 ppm como lo establece la norma NOM-086-SEMARNAT-2003. La importancia de eliminar los



1. Introducción

contaminantes está relacionada con muchos factores, algunos de ellos se mencionan a continuación:

- Mantener las cualidades del catalizador, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente.
- Reducir las emisiones de SO_2 en los automóviles, camiones y autobuses nuevos, lo cual se deben aplicar nuevas tecnologías para contar con “combustibles bajos en azufre”.
- Disminuir los problemas de corrosión en la industria de refinación.

Para cumplir con las nuevas restricciones ambientales, es necesario desarrollar nuevos catalizadores de hidrodesulfuración (*HDS*), más activos y selectivos que los catalizadores convencionales basados en NiMo o CoMo soportados en alúmina. Numerosos investigadores han enfocado sus estudios al mejoramiento del sistema catalítico tradicional mediante el uso de un segundo promotor (P, B, F, etc.) [4,5], el uso de nuevas fases activas (RuS_2), o mediante el reemplazo de la alúmina por otros soportes. Siguiendo este último camino, un gran número de resultados concernientes a nuevos soportes se ha acumulado en los últimos años, encontrándose que uno de los soportes más promisorios es la titania. Se ha encontrado que los catalizadores de Mo soportados en TiO_2 presentan una actividad intrínseca [6,7] varias veces mayor que la obtenida con los catalizadores convencionales de Mo soportados con alúmina. Esta



1. Introducción

actividad alta fue atribuida a la formación de especies de molibdeno bien dispersas debido a una alta densidad de los grupos OH^- reactivos en la superficie de la titania anatasa. Adicionalmente, se ha descubierto que la titania promueve la reducción y sulfuración de Mo^{6+} agilizando la formación de la fase activa de MoS_2 .

Se sabe que, la titania pura tiene un área específica muy baja, lo que limita su aplicación a nivel industrial. Debido a lo anterior, en los últimos años se han hecho varios intentos para obtener los soportes con propiedades texturales más atractivas.

Recientemente se han sintetizado materiales mesoporosos como las mallas moleculares tipo MCM-41, SBA-15, entre otros. Estos materiales están formados por el arreglo hexagonal de los poros cilíndricos de tamaño regular con un área específica y volumen de poro grande $700\text{-}1000\text{ m}^2/\text{g}$ y $0.7\text{-}1.0\text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente [8,9] que superan las características similares de las sílices tradicionales. La incorporación de titania en estos materiales se puede lograr utilizando métodos post-sintéticos (injertado químico o impregnación incipiente) [10]. Cabe mencionar, que el comportamiento de los sistemas $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ se determina por el contenido de la titania y sus características (formación de fases cristalinas, presencia de cristales de TiO_2 de diferentes tamaños, presencia de las especies de titania aisladas, etc.) las cuales dependen, a su vez, del método de preparación utilizado,



1. Introducción

así como de la carga de titania y las características particulares de la estructura del material de sílice pura.

El presente trabajo tiene la finalidad de estudiar el efecto del soporte, en este caso el SBA-15 modificado con TiO_2 , sobre la actividad intrínseca del Mo en catalizadores NiMo/Ti-SBA-15, para atacar el problema antes mencionado mediante el desarrollo de catalizadores más activos en HDS.



2.1 Hidrodesulfuración

El término *hidrodesulfuración (HDS)* se refiere al proceso de eliminación de compuestos de azufre de las fracciones del petróleo utilizando hidrógeno en presencia de un catalizador. La reacción principal de HDS es la eliminación del azufre en forma de sulfuro de hidrógeno, generalmente con un catalizador de cobalto-molibdeno soportado en γ -alúmina.

La mayoría de los compuestos refractarios de azufre son de peso molecular muy alto como los dibenzotiofenos que contienen cadenas laterales en posiciones cercanas a los átomos de azufre (figura 2.1). Los compuestos, 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) fueron identificados como los más difíciles de desulfurar, debido a la presencia de grupos metilo en posiciones 4 y 6 de la molécula y al impedimento estérico producido por estos grupos [3].



2. Antecedentes

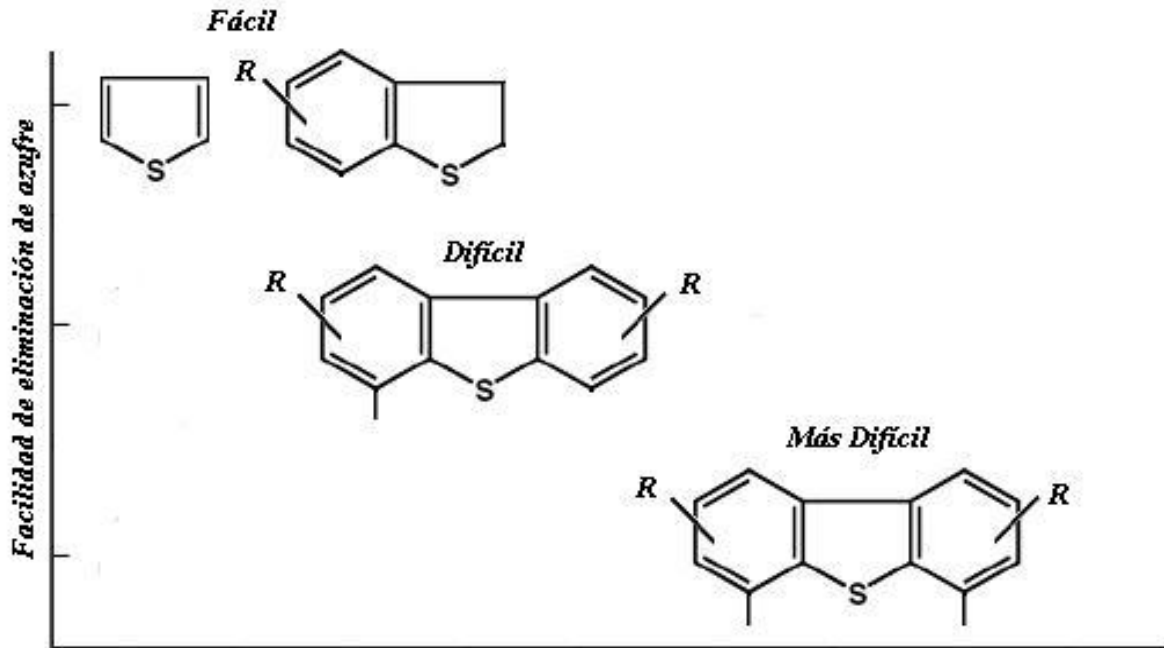


Figura 2.1. Reactividad relativa de diferentes moléculas azufradas.

En general, existen dos posibles caminos en la reacción de HDS para remover el átomo de azufre de dibenzotiofenos y dibenzotiofenos alquilados como se muestra en la figura 2.2 El primer camino es la desulfuración directa (DDS) que comprende la hidrogenólisis del enlace C-S que lleva a una eliminación directa del átomo de azufre de la molécula. El segundo camino es la pre-hidrogenación de un anillo aromático seguido por la extracción del átomo de azufre (HID).

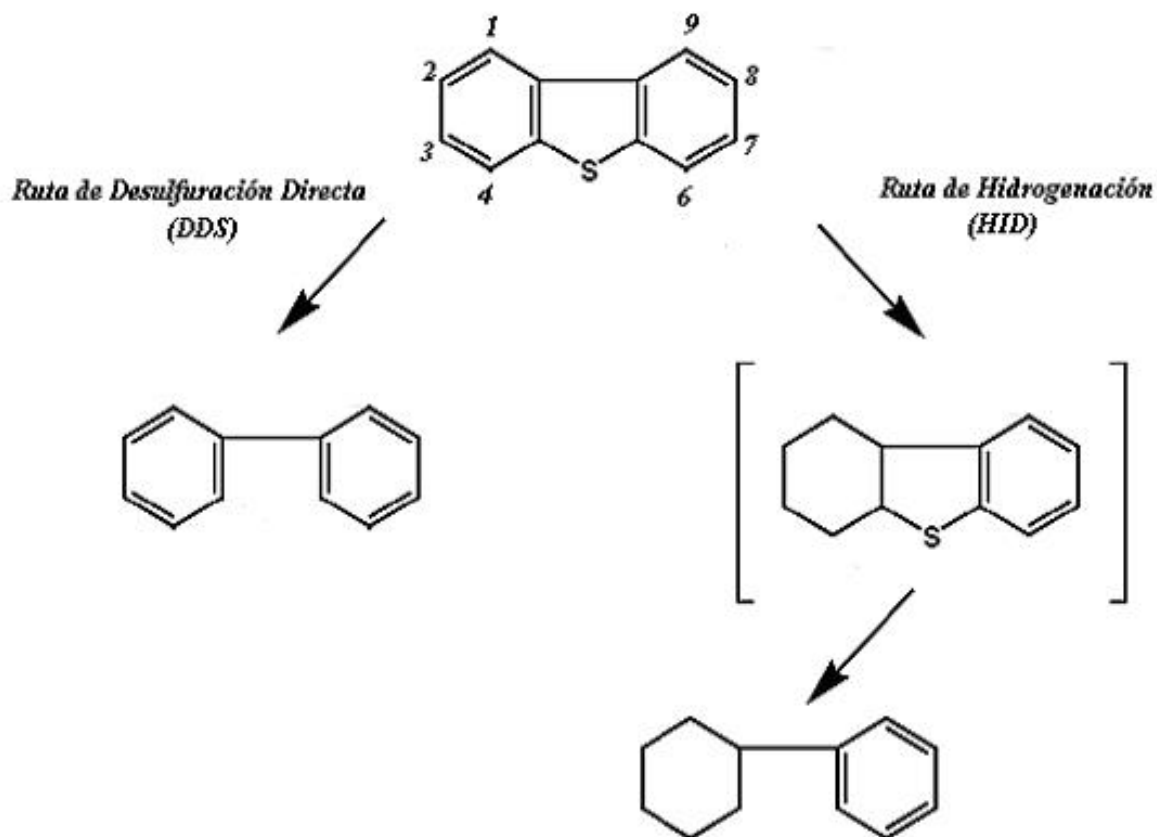


Figura 2.2. Rutas de la reacción de HDS de DBT.

Se ha observado que la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT) prefiere la ruta de desulfuración directa. Cuando los sustituyentes alquilo están unidos a átomos de carbono en posiciones 4 y 6 de la molécula, la proporción de la ruta de desulfuración directa es disminuida mientras que la de remoción de azufre vía pre-hidrogenación es la ruta preferencial [3].



2. Antecedentes

En la figura 2.3 se muestra el esquema de la reacción de HDS para el 4,6-DMDBT, donde la hidrogenación resulta ser la ruta más favorable debido a la forma de la molécula. Los sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y/o 6 actúan como escudo restringiendo el acceso al átomo de azufre a la vacancia en la superficie del catalizador, haciendo que la ruta de DDS no sea favorecida por el impedimento estérico que presentan [3]. Sin embargo, este impedimento estérico no afecta la ruta de HID debido a que en este caso la adsorción de la molécula de 4,6-DMDBT ocurre de otra manera (en forma plana). Para que la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se pueda llevar a cabo de una manera más favorable, se necesita tener más sitios activos que favorezcan la ruta de hidrogenación aunque se requiere de un alto consumo de hidrógeno.



2. Antecedentes

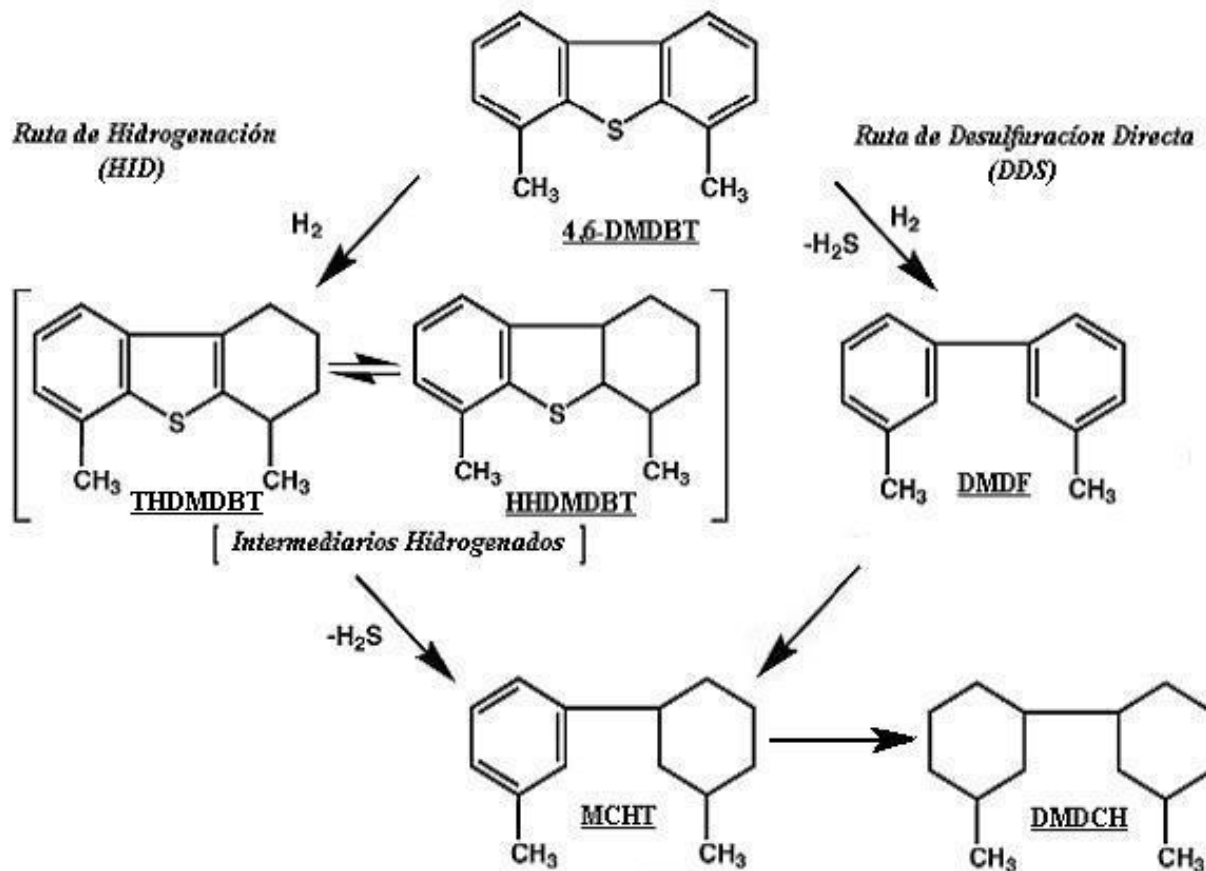


Figura 2.3. Esquema de reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Donde:

4,6-DMDBT \rightarrow 4,6-dimetildibenzotiofeno.

THDHBT \rightarrow 4,6-dimetil -1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno.

HHDMDBT \rightarrow 4,6-dimetil -1,2,3,4,4a,9b-hexahidrodibenzotiofeno.

MCHT \rightarrow 1-metil-3-(3-metilciclohexil)benceno.

DMDCH \rightarrow 3,3'-dimetil-1,1'-di(ciclohexilo).

DMDF \rightarrow 3,3'-dimetil-1,1'-difenilo.



2. Antecedentes

Para poder desarrollar nuevos catalizadores de HDS más activos y selectivos, es importante conocer las diferentes partes que los constituyen y relacionar la composición y estructura de éstos con la actividad catalítica que presentan. A continuación se presentan algunas definiciones que se consideran importantes en el desarrollo de este trabajo de investigación.

2.2 Catalizador

Se acostumbra definir el catalizador como una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción y permanece sin alterarse químicamente.

Originalmente, se pensaba que el catalizador no intervenía en la reacción. Sin embargo se ha comprobado que éste participa activamente en la transformación química.

2.2.1 Características de un catalizador

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, conversión, selectividad y estabilidad.

La *actividad* se define como la habilidad de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración,



2. Antecedentes

etc. En términos aplicados, un catalizador activo tiene la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de productos por unidad de peso de catalizador.

La *conversión* se define como la fracción del reactivo transformado a los productos y depende de las características termodinámicas de las especies reaccionantes, por medio de la constante de equilibrio de la reacción. El catalizador acelera la reacción, sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio.

La *selectividad* es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

La *estabilidad* es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede



2. Antecedentes

expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años, según el tipo de reacción).

En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes causas:

a) *Envejecimiento*. Es originado por la disminución de la porosidad y área específica a causa de la recristalización o fusión mutua (“sinterizado”). Esto ocurre principalmente por las altas temperaturas de funcionamiento.

b) *Ensuciamiento (“fouling”)*. Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos. El caso más frecuente y conocido es la contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones de “cracking” (craqueo) y “reforming” (reformación). El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza, por ejemplo, una oxidación en el caso del coque.

c) *Envenenamiento*. Consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios del sólido. Casos típicos de envenenamiento son los de adsorción de compuestos de azufre (SH_2), de nitrógeno (aminas) y otros, como monóxido de carbono, agua, etc. en reacciones de hidrogenación e hidrosulfuración para



2. Antecedentes

catalizadores de Co y NiMo . Generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse.

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro (la fase activa sola), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son: fase activa, promotor y soporte.

1. **La fase activa:** Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química [11].

En el caso de los catalizadores de HDS la fase activa es MoS_2 (o WS_2). El desempeño (actividad y selectividad) de estas fases activas depende de la estructura y la interacción de los cristales de MoS_2 con el soporte y el promotor.

Los cristales de MoS_2 se encuentran en la superficie del soporte, mientras que el promotor se encuentra en las orillas de estos cristales. Dependiendo de la naturaleza del soporte, los cristales de MoS_2 también pueden formar aglomerados de tamaños diversos [12].

Se han planteado varios modelos (Topsøe, Daage y Chianelli, Gedanken y col., Shimada) para poder explicar la naturaleza de la fase activa de los catalizadores bimetálicos. Un modelo muy aceptado fue propuesto por Topsøe a finales de 1980 [13]. Dicho modelo estructural



2. Antecedentes

establece que se forma la fase mixta NiMoS que presenta estructuras de tipo MoS₂, con el átomo del promotor (Ni) localizado en los bordes del cristal de MoS₂ (figura 2.4). También menciona que existen dos tipos de sitios activos, los cuales son nombrados sitio “borde” y sitio “esquina” y están relacionados con la posición que ocupa el sitio activo en el cristal de MoS₂. De esta manera, se estableció que la estructura NiMoS es responsable de la actividad catalítica del catalizador MoS₂ promovido por Ni, pero Topsøe no especifica si esta actividad viene del Mo promovido por el Ni o viceversa, es decir, del Ni promovido por el Mo.

En investigaciones posteriores, Topsøe [13] también clasificó a los diferentes tipos de sitios activos de NiMoS de acuerdo con la ruta de HDS que favorecen la DDS ó HID, los sitios activos tipo I y tipo II. Los sitios tipo I son monocapas de MoS₂ con Ni en el cuerpo y los de tipo II son multicapas con Ni excepto en la capa superior. Además se encontró que los sitios tipo II son sitios específicos debido a que estos al localizarse en las esquinas del cristal presentan más sitios activos accesibles para la molécula en la cual el impedimento estérico de esta disminuye, por lo tanto, los sitios tipo II son particularmente buenos para remover azufre de compuestos refractarios que poseen algún tipo de impedimento estérico.

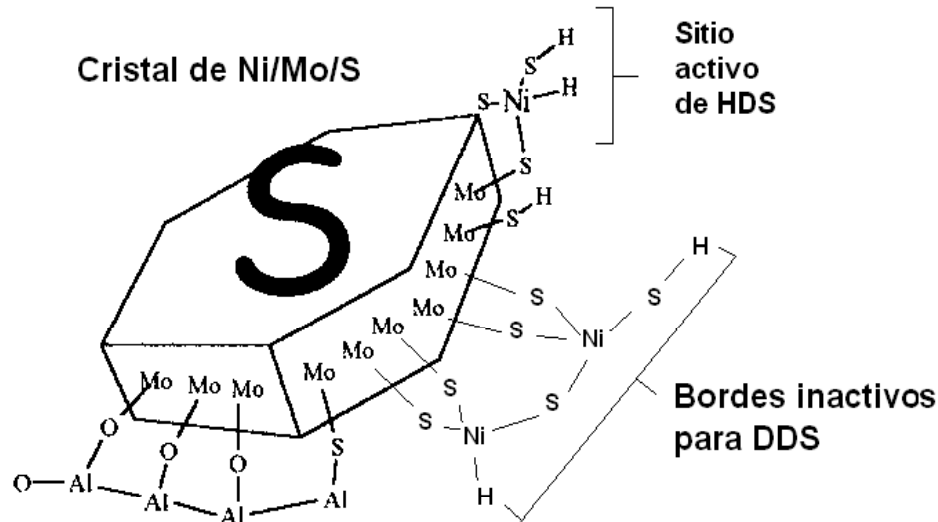


Figura 2.4. Modelo de los cristales NiMoS soportados en alúmina propuestos por Topsøe

Daage y Chianelli [14] también sugirieron la existencia de dos tipos de sitios activos en los cristales de MoS₂ no promovidos, y propusieron lo que hoy se conoce como el modelo "Rim-Edge" (figura 2.5). Las capas superiores e inferiores de los cristales, son asociadas con el sitio "rim" (borde), mientras que las capas internas se asocian con los sitios "Edge" (orilla). 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 (HID) se lleva a cabo sólo en los sitios borde. Estos resultados indican que la morfología de las partículas de MoS₂, en particular la relación grosor/dimensión lateral, afectan el desempeño catalítico, independientemente de la presencia de un promotor. Además, se deben considerar dos



2. Antecedentes

aspectos: las interacciones electrónicas entre el soporte y el MoS_2 y el impedimento estérico (figura 2.6) como causas de los efectos de la morfología del cristal en el desempeño catalítico [15].

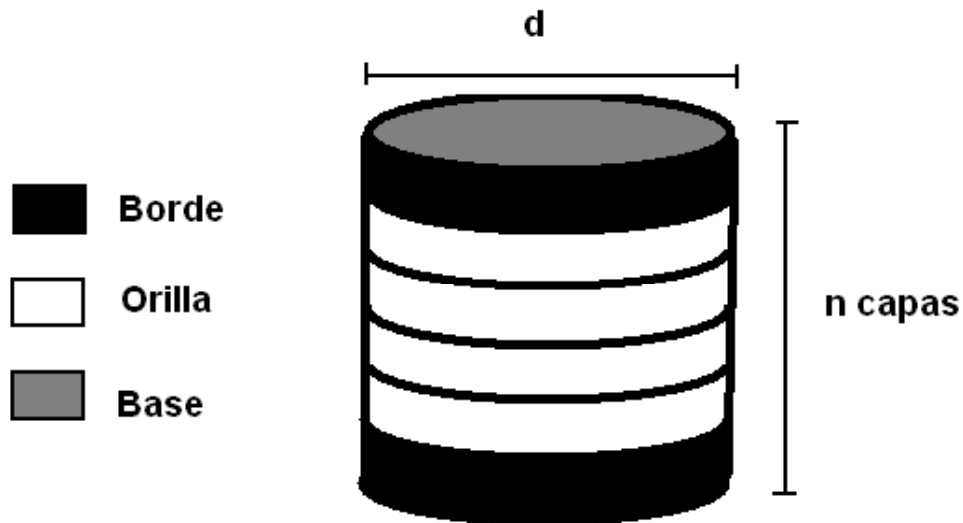


Figura 2.5. Modelo "Rim-Edge" de una partícula de MoS_2 propuesto por Daage y Chianelli.

Otro modelo de la fase activa es el de Shimada, el cual considera que la orientación de los cristales tiene también repercusiones en la actividad intrínseca de la fase sulfurada. Los cristales enlazados al soporte por los bordes tienen una actividad catalítica superior en las reacciones de HID que la de los enlazados por la base. A temperaturas altas de la sulfuración, cambia la orientación de los cristales unidos por los bordes a cristales enlazados por alguna base, como se puede apreciar en la figura 2.6 [16].



2. Antecedentes

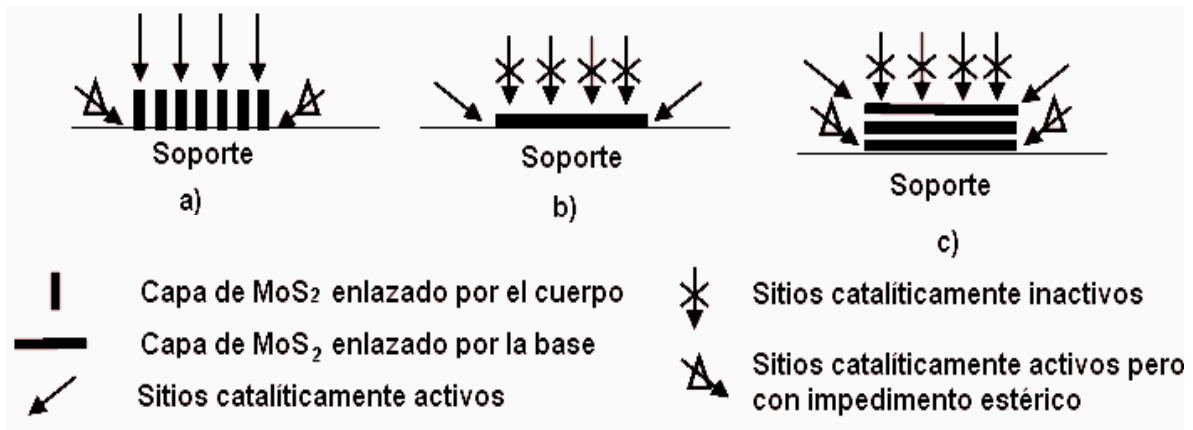


Figura 2.6. Morfología y orientación de los MoS₂ en los soportes de HDS.
a) Cristales enlazados por el cuerpo, b) cristales enlazados por la base y c) cristales en multicapas enlazados por la base.

Por otra parte, Gedanken y col. [17] recientemente también han observado que el grado de apilamiento de cristales de MoS₂, tienen una importancia fundamental en el comportamiento del catalizador sulfurado. Los experimentos realizados establecieron que la superficie de las bases del cristal no tiene una función catalítica en HDS (figura 2.5). Así, los sitios catalíticos más activos son las nuevas especies formadas al añadir Ni como promotor, el cual está enlazado a las esquinas de la superficie de pequeños cristales de MoS₂ a través de puentes de sulfuro.

2. **Promotores:** Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En



2. Antecedentes

general, se agregan en una proporción muy inferior a la del material activo.

En algunos casos se ha observado que la intervención del promotor es de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido; en otros casos, ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador.

3. **El soporte:** Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y alta porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo.

Los metales y la mayoría de los óxidos tienen poca superficie por unidad de masa, y como la actividad depende directamente de la magnitud de la superficie activa, es necesario aumentar esta propiedad. Esto puede lograrse, por ejemplo, reduciendo el tamaño de la partícula del material hasta algunos micrómetros, pero este procedimiento, además de ser costoso, dificulta el manejo del catalizador en el reactor. Las pérdidas de carga en presión y el arrastre del material en el fluido son considerables.

La solución más apropiada consiste en cubrir a un material de gran área específica llamado soporte con una pequeña cantidad de fase activa. Por ejemplo, un gramo de un metal, cuya superficie es de



2. Antecedentes

unos pocos centímetros cuadrados en estado puro, al extenderse sobre las caras de un material altamente poroso con un espesor de 10 nm, alcanza una superficie de 100 m^2 aproximadamente. En términos estrictos, el agente activo no forma una lámina continua sobre el soporte, sino que se distribuye en pequeños gránulos o cristalitos, exponiendo una superficie aún mayor.

Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras virtudes valiosas, entre las cuales cabe destacar las siguientes:

- Mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura.
- Facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.
- Mejora las características mecánicas. Los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las pastillas deben soportar gran peso y roce entre ellas. Un soporte apropiado aumenta la resistencia mecánica, evitando la disgregación de las partículas y asegurando una mayor vida útil.



2. Antecedentes

- Respecto a la acción catalítica del soporte, en la mayoría de los catalizadores ésta es mínima o inexistente, como se ha señalado anteriormente. Su participación se reduce a servir de base o matriz para la fase activa. Sin embargo, algunos soportes como la γ -alúmina clorada o los silico-aluminatos usados en catalizadores de reformado desarrollan una acción importante. Ambas sustancias manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional. [11]

2.2.2 Materiales mesoporos ordenados

En 1992 surgieron nuevas familias de materiales mesoporos cuya estructura porosa es definida por las micelas de las moléculas de un surfactante, las cuales sirven como plantillas para la formación de poros (figura 2.7).

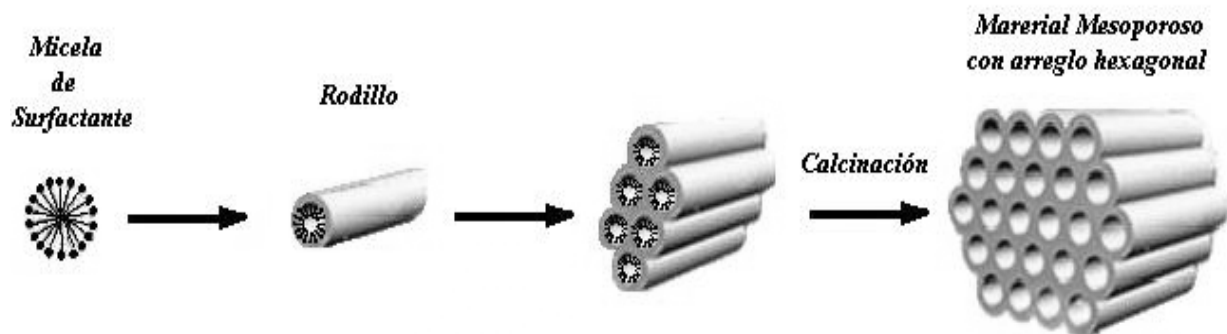


Figura 2.7. Mecanismo de formación de estructuras mesoporosas ordenadas con arreglo hexagonal.



2. Antecedentes

Dentro de estos materiales se encuentran los llamados MCM's los cuales pueden presentar arreglo hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) y laminar (MCM-51). Las dimensiones de sus diámetros están en el intervalo de 20 a 100 Å y sus valores de área específica van desde los 700 hasta los 1200 m²/g, dependiendo de las condiciones de síntesis utilizadas. Un problema que presentan los MCM's es que a medida que se obtienen poros más grandes, las paredes se vuelven más delgadas, trayendo como consecuencia una menor estabilidad, ya que la estructura se colapsará con relativa facilidad.

Por otro lado, también existen los materiales de la familia SBA, los cuales pueden presentar el arreglo hexagonal (SBA-15) y cúbico (SBA-16). Estos materiales también presentan un área específica grande (700-1000 m²/g) y pueden alcanzar tamaños de poro de hasta 300 Å con paredes más gruesas que los MCM's, por lo que se obtienen materiales con mayor estabilidad térmica [18].

Entre diferentes materiales del tipo SBA, el que parece ser más atractivo es el SBA-15. Este material mesoporoso presenta un arreglo hexagonal de poros cilíndricos altamente ordenados, con distancia interplanar, $d(100)$, de 104 - 320 Å. Este material ha sido sintetizado en presencia de copolímeros de tres bloques (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO)). El SBA-15 tiene un área de superficie de BET de 690-1040 m²/g, tamaño



2. Antecedentes

de poro de 46-300 Å, espesor de pared de 31-64 Å, volumen de poro tan grande como 2.5 cm³/g [18].

2.2.3 Elección del catalizador de desulfuración

En estudios recientes se han encontrado que los catalizadores de CoMo y NiMo son utilizados para hidrodeshulfuración con el fin de conocer, además de sus propiedades, cuál de los catalizadores es mejor para la HDS vía la ruta de hidrogenación y cuál vía la de desulfuración directa.

Las diferencias entre catalizadores de CoMo y NiMo con respecto a las diferentes rutas de desulfuración para la mayoría de compuestos refractarios tienen una gran influencia en la elección del mejor catalizador para una alimentación y condición dada.

A bajas temperaturas, el catalizador de CoMo es mejor que el catalizador de NiMo, en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Cuando la temperatura es alta, los dos catalizadores se invierten con respecto a la actividad de HDS.

El catalizador de CoMo tiene una mayor actividad hacia la ruta de desulfuración directa. El catalizador de NiMo tiene una mayor actividad hacia la ruta de hidrogenación.



2. Antecedentes

En comparación con el catalizador de CoMo, el catalizador NiMo es mejor para remover el azufre del 4,6-DMDBT, pero el catalizador de CoMo es mejor para remover el DBT y el 4-MDBT.

Por tanto el catalizador de CoMo desulfura principalmente vía desulfuración directa. El catalizador NiMo presenta una alta actividad de hidrogenación, tiene una selectividad relativamente alta para desulfuración vía hidrogenación [3].

En el presente trabajo se propone evaluar el desempeño de un catalizador con base en Ni (promotor) y Mo (fase activa) soportado en un material mesoporoso de sílice (SBA-15) modificado con distintas cantidades de titania (18, 30, 42 y 54% en peso) con la finalidad de mejorar la dispersión de la fase activa, en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Para llegar a lo anterior a continuación se describen las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales antes mencionados.

2.3 Caracterización

2.3.1 Fisisorción de Nitrógeno

Las moléculas o iones que se encuentran en la superficie de un sólido no tienen satisfechas todas las fuerzas de unión con otras



2. Antecedentes

partículas, por lo que tienden a atraer y retener en su superficie a diversas sustancias con las que se encuentran en contacto. Este fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o líquido se denomina adsorción. El sólido en cuya superficie se produce la adsorción se denomina adsorbente o sustrato, mientras que el gas adsorbido se denomina adsorbato. La adsorción se produce en la superficie de sólido o líquido y no debe confundirse con la absorción, en la que el gas penetra en el interior de la fase sólida [19].

La adsorción sobre los sólidos se clasifica en adsorción química (o quimisorción) y adsorción física (o fisisorción). En la quimisorción, se produce una reacción química en la superficie del sólido, y el gas se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos relativamente fuertes. En la adsorción física, las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de las fuerzas de Van der Waals, las cuales se consideran relativamente débiles. [20].

Otras características de la fisisorción son:

1. La energía de activación de adsorción es pequeña.
2. Se forman multicapas.
3. Al aumentar la temperatura, la cantidad adsorbida disminuye (el adsorbato se desorbe).
4. Si se reduce la presión del gas se provoca una desorción.
5. Normalmente, la adsorción física sólo se produce a temperaturas próximas o inferiores al punto de ebullición del gas.
6. La adsorción física no es específica.



2. Antecedentes

La fisisorción de Nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K) es uno de los métodos más empleados en la caracterización de los sólidos porosos debido a que nos proporciona datos de volumen de nitrógeno adsorbido (V_{ad}) en función de la presión relativa (P/P_0) con los que se pueden construir las isothermas de adsorción y desorción. Estas isothermas proporcionan información en cuanto a la forma y tamaño de los poros y de las propiedades texturales de los materiales porosos.

En 1943 Brunauer represento 5 tipos de isothermas mostrados en la figura 2.8.

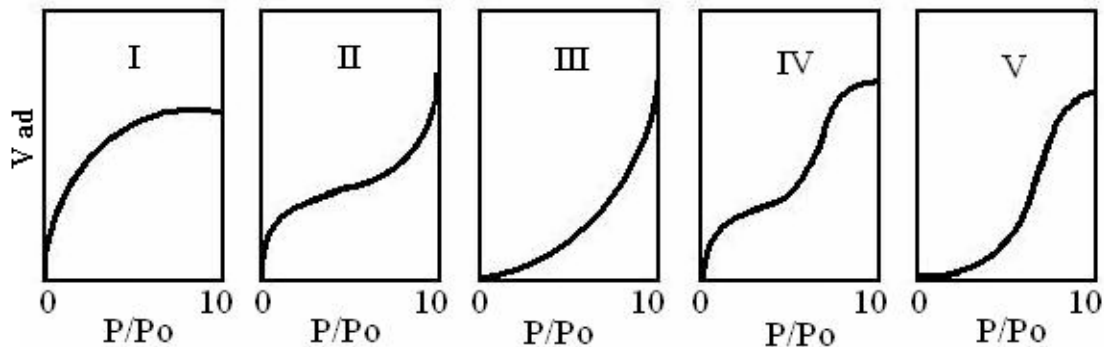


Figura 2.8. Tipos de isothermas de adsorción.

V_{ad} representa el volumen de gas adsorbido en la superficie cuando se ha alcanzado la presión P de equilibrio de adsorción. La presión P^0 es la presión de equilibrio de vapor con su líquido a temperatura de adsorción. La isoterma tipo I se caracteriza por la adsorción que se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos (expresa una adsorción química). La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no



2. Antecedentes

porosos, tales como negros de carbón y representa la formación de capas adsorbidas múltiples. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado de mesoporos debido a la condensación capilar del adsorbato. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

La desorción del adsorbato se realiza después de la saturación, es lo opuesto a la adsorción y usualmente tiene lugar a una presión más baja que la de la condensación capilar, ocasionando lo que se conoce como histéresis. Este fenómeno se debe a la forma irregular de la mayoría de los poros presentes en los sólidos. Los cuatro tipos de histéresis clasificados por la IUPAC se presentan en la figura 2.9.

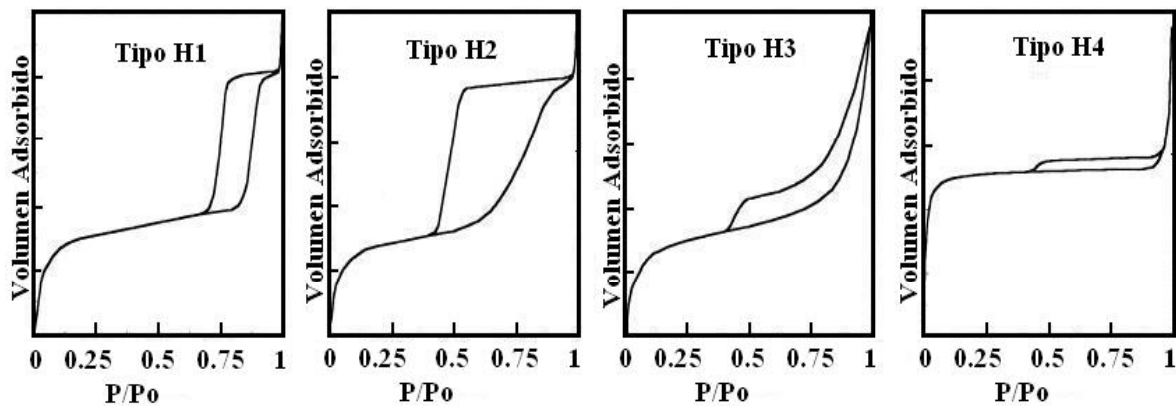


Figura 2.9. Tipos de histéresis clasificados por la IUPAC.



2. Antecedentes

La histéresis de tipos H1 y H2 son características de los sólidos que consisten de partículas atravesadas por canales cilíndricos cercanos o por agregados o aglomerados de partículas esferoidales. En ambos casos los poros pueden tener tamaño y forma uniforme (tipo H1) o bien, el tamaño o la forma pueden ser no uniformes (tipo H2). Por lo general, la existencia de histéresis se atribuye a una diferencia entre el tamaño de la boca y el cuerpo del poro o a un comportamiento diferente entre la adsorción y la desorción de los poros cercanos. La mayoría de los soportes y catalizadores presentan las histéresis de tipo H1 y H2. Las histéresis de tipos H3 y H4 son característicos de los sólidos constituidos de agregados o aglomerados de partículas que forman “rendijas”, las cuales pueden ser de forma o tamaño uniforme (H3) o no uniforme (H4) [21].

2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

2.3.2.1 Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ , una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de difracción. Los requisitos para una difracción son: el



2. Antecedentes

espaciamiento entre las capas de los átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación y los centros de dispersión deben estar distribuidos especialmente en una forma muy regular.

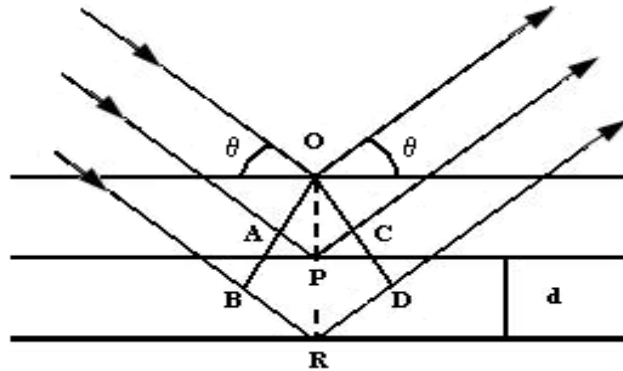


Figura 2.10. Difracción de rayos X por un cristal.

Un haz estrecho incide en la superficie del cristal en un ángulo θ y hay dispersión como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos situados en O, P y R. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda \quad (1)$$

Donde n es un entero, la radiación dispersada estará en la fase en OCD, y el cristal reflejará la radiación X. Pero se ve fácilmente que

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (2)$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Así, podemos escribir que las condiciones para la interferencia constructiva sobre el haz con ángulo θ son

$$n\lambda = 2 * d \sin \theta \quad (3)$$



2. Antecedentes

La ecuación anterior se llama ecuación de Bragg y es de importancia fundamental. Los rayos X son reflejados del cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición que:

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4)$$

En todos los demás ángulos hay interferencia destructiva.

La difracción de rayos X proporciona también un medio cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Se emplean a veces datos de difracción para la medición cuantitativa de un compuesto cristalino en una mezcla. El método puede proporcionar datos difíciles o imposibles de obtener por otros medios, como por ejemplo, el porcentaje de grafito en una mezcla de grafito y carbón vegetal [22].

2.3.2.2 Difracción de rayos X por el método de polvos

Cuando la muestra por la que se hace pasar un haz de rayos X es policristalina, sus cristales se encuentran orientados al azar y el difractograma no es un conjunto de puntos discretos (monocristal), sino que por cada uno de los puntos, en el caso del monocristal, se genera un círculo con un radio que corresponde a la distancia en el centro del difractograma y la posición del punto de refracción. Este último caso se conoce como difracción de rayos X de polvos [22].



2.3.3 Espectroscopia reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un sólido finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como existen muchas superficies de éstas y se encuentran orientadas al azar, la radiación se refleja en todas las direcciones (figura 2.11). Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión.

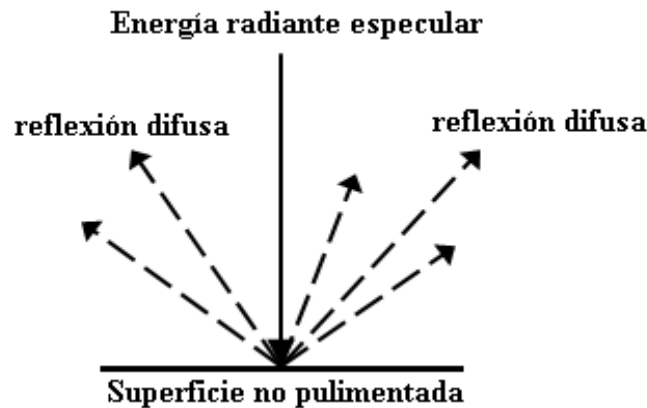


Figura 2.11. Esquema de los dos componentes de la radiación reflejada en DRS.

Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos. El más utilizado de estos modelos lo desarrollaron Kubelka y Munk. Fuller y Griffiths [23], en su discusión sobre este modelo, demostraron que la intensidad de la reflectancia relativa para una potencia de $f(R'_{\infty})$ esta dada por:



2. Antecedentes

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (5)$$

Donde:

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

k = coeficiente de absorción molar del analito.

s = coeficiente de dispersión.

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

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (6)$$

Donde:

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

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

λ = longitud de onda (m)



2.3.4 Temperatura programada

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

2.3.4.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

En la técnica de TPR se realiza la reducción de un sólido por medio de hidrógeno, al mismo tiempo que la temperatura varía de forma predeterminada a la vez que se monitorea la cantidad de gas consumido. A la temperatura de reducción del sólido se registra un marcado consumo de hidrógeno y se representa por medio de la señal, la temperatura del pico dependerá de la naturaleza del sólido analizado [24].



2.3.4.2 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPDA)

Esta técnica consiste en lograr, por aumento de la temperatura, la desorción de un gas adsorbido en un sólido. En principio, el aumento de la temperatura puede ser cualquier función del tiempo, pero comúnmente se recurre a una relación lineal: la temperatura aumenta en forma directamente proporcional al tiempo. La desorción, por aumento de la temperatura permite en muchos sistemas determinar la energía de activación de desorción y estimar la naturaleza y la variedad de sitios activos en el sólido.

Para determinar la cantidad del gas desorbido se sigue la variación de presión al producirse la desorción o se arrastra el gas desorbido con un gas inerte. Este último método es el más conocido y usado y consiste en hacer circular un flujo de gas transportador inerte por el portamuestra, donde se encuentra el sólido con el gas desorbido, mientras la temperatura aumenta. La desorción se realiza a cierta temperatura, el adsorbato pasa al gas transportador y se analiza en un detector apropiado como el de conductividad térmica. Se logra así un máximo en el registrador correspondiente a la cantidad desorbida [11].



2.3.5 Punto isoeléctrico (PIE)

Un compuesto anfótero es una especie que en disolución es capaz tanto de ceder como de aceptar un protón. Una partícula que presenta tanto carga positiva como negativa, se denomina ión dipolar. El ión dipolar no tiene tendencia en el seno de un campo eléctrico, mientras que las especies catiónicas y aniónicas monocargadas son atraídas por los electrodos de carga opuesta. No se produce migración neta de un ión dipolar en el seno de un campo eléctrico si el pH del disolvente es tal que las concentraciones de las formas aniónicas y catiónicas son idénticas. El pH al cual no se produce migración neta se denomina punto isoeléctrico. El punto isoeléctrico está relacionado con las constantes de ionización de las especies.

Cuando una mezcla de moléculas ionizadas y con una carga eléctrica neta son colocadas en un campo eléctrico, éstas experimentarán una fuerza de atracción hacia el polo que posea carga opuesta, como se muestra en la figura 2.12.

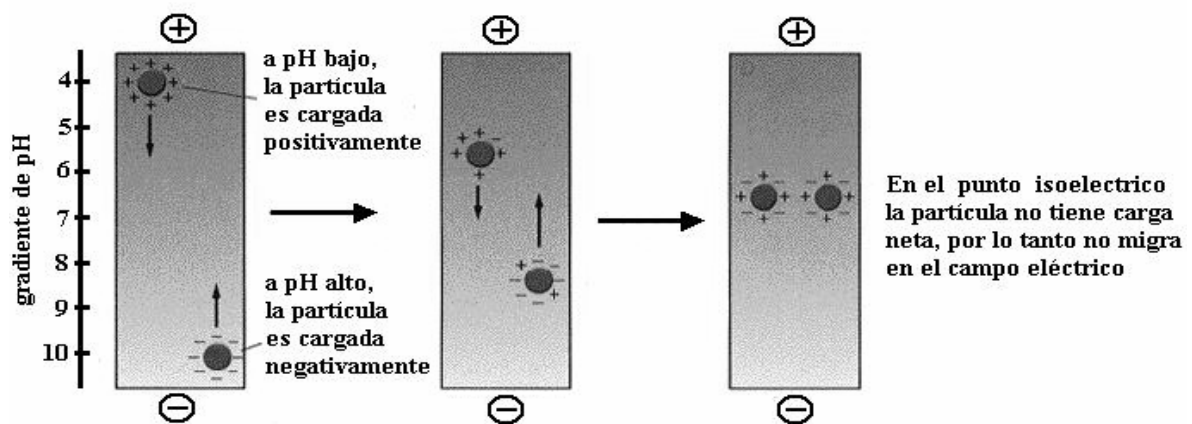


Figura 2.12. Representación esquemática del punto isoeléctrico.



2. Antecedentes

Así, si se deja transcurrir un cierto tiempo, las moléculas cargadas positivamente se desplazarán hacia el cátodo (polo negativo) y aquellas cargadas positivamente se desplazarán hacia el ánodo (polo positivo) [22].

2.3.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La HRTEM es una técnica que con la ayuda de un microscopio electrónico de transmisión nos da información acerca de la morfología y dispersión de los catalizadores en su estado sulfurado.

Para realizar las observaciones, el microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones de alta energía y realiza un barrido alrededor del objeto en estudio. Cuando dicho haz de electrones golpea la muestra, se producen una serie de interacciones las cuales dependen de la naturaleza de la muestra. Las señales generadas que son producidas por las interacciones entre los electrones del haz incidente y la muestra, son colectadas y analizadas en el microscopio electrónico para generar la imagen requerida. [25].



3. Objetivos

El presente trabajo tiene la finalidad de estudiar el efecto del soporte (Ti-SBA-15) sobre la actividad intrínseca de Mo en catalizadores NiMo/Ti-SBA-15, lo que permitirá entender mejor el comportamiento catalítico de estos sistemas en HDS profunda.

Para cumplir dicho objetivo se llevaron a cabo las siguientes actividades:

- Síntesis de soportes mesoporosos ordenados de tipo SBA-15 de sílice pura. Posteriormente se prepararon una serie de materiales SBA-15 modificados con diferentes cantidades de TiO_2 . En todos los casos la incorporación de titania se realizó por impregnación incipiente.
- Caracterización de los soportes mediante:
 - **Fisisorción de nitrógeno** (determinación de área específica, tamaño y forma de poro, y distribución del volumen de poro por tamaño).
 - **Difracción de rayos X de polvos** (identificación de distintas fases cristalinas).
 - **Punto isoeléctrico** (análisis de la carga eléctrica predominante en la superficie del soporte a diferentes valores de pH).



3. Objetivos

- **Desorción de amoníaco a temperatura programada** (determinación de la acidez de los soportes).
- **Espectroscopía de reflectancia difusa** (caracterización de la coordinación y aglomeración de las especies presentes en la superficie).
- Preparación y caracterización de los catalizadores de Mo y de NiMo.
- **Fisorción de nitrógeno** (determinación de área específica, tamaño y forma de poro, y distribución del volumen de poro por tamaño).
- **Difracción de rayos X de polvos** (identificación de distintas fases cristalinas).
- **Reducción a temperatura programada** (información acerca de la reducibilidad de las especies de Mo oxidadas).



3. Objetivos

- **Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución** (análisis de la morfología y dispersión de los cristales de la fase activa (MoS_2) presentes en los catalizadores activados).

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



4. Desarrollo experimental

4.1 Preparación del soporte Si-SBA-15

Para la obtención del soporte SBA-15 de sílice pura se realizó lo siguiente: se disolvieron 4 g de Pluronic P123 en 30 mL de agua con agitación constante durante 30 min adicionando lentamente 120 mL de una solución acuosa de HCl 2M a una temperatura de 35 °C. A la solución anterior se agregaron 8.5 g de TEOS (Tetraetil ortosilicato) dejándolo con agitación constante por 20 horas a 35 °C en el autoclave. Después de transcurrido el tiempo se cambió la temperatura a 80 °C por 48 horas. Posteriormente se dejó enfriar el producto a temperatura ambiente, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó al vacío. Por último se calcinó el producto elevando la temperatura con una velocidad de calentamiento de 0.8°C/min hasta una temperatura de 300 °C durante 30 min, seguida por una temperatura de 550 °C por 6 horas.

Una vez obtenido el soporte SBA-15 de sílice pura, se le incorporó la titania por el método de impregnación incipiente con un 18, 30, 42 y 54 % en peso de TiO₂ (Apéndice 1).

Tabla 4.1. Nomenclatura de los soportes con diferentes cantidades de TiO₂.

Precursor	% en peso de TiO ₂	Nombre del soporte obtenido
Si-SBA-15	0	SBA-15
Si-SBA-15	18	SBA-15 (18)
Si-SBA-15	30	SBA-15 (30)
Si-SBA-15	42	SBA-15 (42)
Si-SBA-15	54	SBA-15 (54)
TiO ₂ anatasa	100	TiO ₂



4. Desarrollo experimental

4.2 Preparación de los catalizadores

A los soportes sintetizados anteriormente se les impregnó trióxido de molibdeno (MoO_3) y óxido de níquel (NiO).

Tabla 4.2. Porcentaje de MoO_3 impregnado en soporte.

Catalizador	Cantidad de MoO_3 impregnado (%en peso)
Mo/SBA-15	16.14
Mo/SBA-15 (18)	11.95
Mo/SBA-15 (30)	11.77
Mo/SBA-15 (42)	9.36
Mo/SBA-15 (54)	7.31
Mo/ TiO_2	0.85

La cantidad de Mo depositada fue de 1 átomo de Mo por nm^2 para todos los soportes sintetizados.

La relación Mo/Ni en todos los casos se mantuvo constante e igual a 4:

Tabla 4.3. Porcentaje de NiO impregnado en catalizador.

Catalizador	Cantidad de NiO (% en peso)	Cantidad de MoO_3 (% en peso)
NiMo/SBA-15	4.03	15.49
NiMo/SBA-15 (18)	2.99	11.60
NiMo/SBA-15 (30)	2.94	11.42
NiMo/SBA-15 (42)	2.34	9.14
NiMo/SBA-15 (54)	1.83	7.18
NiMo/ TiO_2	0.21	0.85



4. Desarrollo experimental

Se prepararon soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA 99% de pureza, Merck) y de nitrato de níquel hexahidratado (NN, 99% de pureza, Aldrich). Primero se realizó la impregnación con HMA y después con NN. (Apéndice 2). Entre cada impregnación los catalizadores se calcinaron con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta una temperatura de 100 °C por 2 h, seguido de una temperatura de 500 °C por 2 h.

Tabla 4.4. Nomenclatura de los soportes y catalizadores.

Soporte	Nombre del Catalizador de Mo	Nombre del catalizador de NiMo
SBA-15	Mo/SBA-15	NiMo/SBA-15
SBA-15 (18)	Mo/SBA-15 (18)	NiMo/SBA-15 (18)
SBA-15 (30)	Mo/SBA-15 (30)	NiMo/SBA-15 (30)
SBA-15 (42)	Mo/SBA-15 (42)	NiMo/SBA-15 (42)
SBA-15 (54)	Mo/SBA-15 (54)	NiMo/SBA-15 (54)
TiO ₂	Mo/TiO ₂	NiMo/TiO ₂

4.3 Caracterización

4.3.1 Fisisorción de Nitrógeno

Para la obtención de las propiedades texturales (área específica, volumen total de poros y distribución del diámetro de poro) tanto de los soportes como de los catalizadores Mo y NiMo se empleó la técnica de fisisorción de nitrógeno.



4. Desarrollo experimental

El equipo que se utilizó para esta caracterización se utilizó un equipo ASAP 2000 de Micromeritics. La técnica utilizada consiste en el pretratamiento y la obtención de la isoterma de adsorción y desorción de N_2 . En el precalentamiento lo que se realizó fue la eliminación de todos los gases y el agua que pudiera estar adsorbido en la muestra a $270\text{ }^\circ\text{C}$ y presiones de vacío del orden de 10^{-4} Torr. Para la obtención de las isotermas se inyectó N_2 a 77 K a una presión determinada pero menor a la atmosférica, se espera a que se alcance el equilibrio y se determina la cantidad de N_2 adsorbido, obteniéndose así los puntos de la isoterma de adsorción al ir aumentando la presión en el sistema. Posteriormente se procede a la disminución gradual de la presión para obtener los diferentes puntos de la isoterma de desorción.

4.3.1.1 Área específica

Se entiende por área específica de un sólido el área total que expone por un gramo. Se determina en función del volumen de la monocapa V_m definida al describirse las isotermas de adsorción.

El área fue obtenida utilizando la ecuación de BET en su forma lineal.

$$\frac{P}{V_{ad}(P^o - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} \frac{P}{P^o} \quad (1)$$



4. Desarrollo experimental

Donde:

V_{ad} es el volumen de gas adsorbido (*STP*).

P presión de equilibrio de adsorción.

P° es la presión de equilibrio de vapor con su líquido a temperatura de adsorción.

V_m es el volumen de la monocapa en la superficie (*STP*).

C es una constante que depende de la temperatura. Esta constante se puede expresar de la siguiente manera:

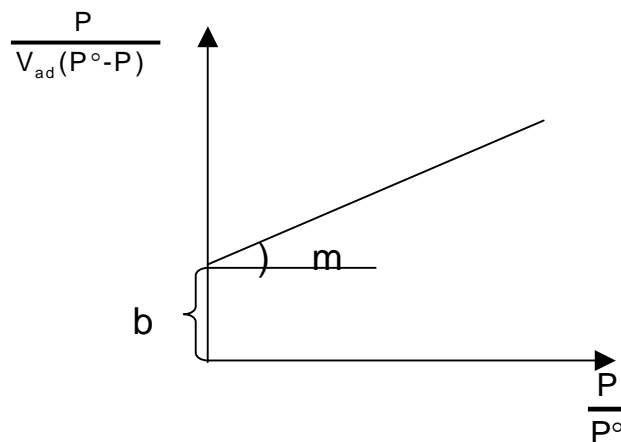
$$C = \frac{K_1}{K} \quad (2)$$

Donde:

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

K es la constante de licuefacción.

Si se grafica $P/V_{ad}(P^\circ - P)$ vs. P/P° se obtiene una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permite obtener V_m y C [26].





4. Desarrollo experimental

$$m = \frac{C-1}{V_m * C} \quad (3)$$

$$b = \frac{1}{V_m * C} \quad (4)$$

De donde se puede obtener el valor de V_m :

$$V_m = \frac{1}{b + m} \quad (5)$$

El volumen de la monocapa se usa para calcular el por área específica de un sólido que es el área total expuesta por cada gramo.

El área específica S_g se determina usando la ecuación:

$$S_g = \frac{V_m * N_A * \alpha}{V} \quad (6)$$

Donde:

S_g = Área específica (m^2/g).

α = Área ocupada por una molécula de nitrógeno en la superficie del sólido ($16.2 \times 10^{-20} m^2/molécula$).

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

V_m = Volumen de una monocapa superficial de N_2 (STP) (mL/g).

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



4.3.1.2 Volumen total de poros

El volumen de poros de los soportes y catalizadores se estima en base a la cantidad de N_2 adsorbido sobre el material a una presión cercana a la de saturación, cuando $P/P_0 = 0.998$. Esta determinación es importante ya que los procesos catalíticos dependen en gran medida de las propiedades porosas de los soportes.

4.3.1.3 Distribución de volumen de poros

La distribución del volumen de poros se determina utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [21,27], donde se supone que los poros son cilíndricos, con una misma longitud, y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas es retenida por el adsorbente mediante dos mecanismos: La adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros. El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio r_c de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el poro de radio r_c no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (δ), y el espacio libre que queda en el poro está dado por el radio libre (r), el cual es igual a:

$$r = r_c - \delta \quad (7)$$



4. Desarrollo experimental

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

$$r_c - \delta = \frac{2 * \tau * \omega * \cos \alpha}{R * T * \ln \left(\frac{P}{P_o} \right)} \quad (8)$$

Donde:

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

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

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

T = Temperatura (77.2 K).

R = Constante universal de los gases (8.314 * 10⁷ erg/(mol K)).

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

$$r_c - \delta = - \frac{9.52}{\ln \left(\frac{P}{P_o} \right)} \quad (9)$$

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



4. Desarrollo experimental

$$\delta = - \frac{3.54}{\left(\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}}} \quad (10)$$

4.3.2 Difracción de Rayos X (DRX) de polvos

La difracción de rayos X nos permite identificar las fases cristalinas de los soportes y de los óxidos de los metales.

Antes de realizar la prueba de DRX, la muestra fue pulverizada en un mortero ágata. La DRX de polvos se llevo en un equipo SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. La radiación empleada para el análisis es radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Se utilizaron una rejilla de divergencia y de convergencia de 1 mm, mientras que la rejilla del detector fue de 0.1 mm. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° .

4.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

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

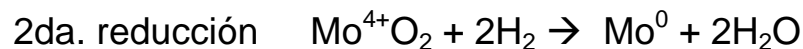
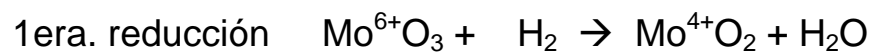


4. Desarrollo experimental

4.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de TPR proporciona información acerca de la facilidad de reducción de especies metálicas oxidadas, la cual depende en su tamaño del estado de coordinación del Mo y Ni, su aglomeración y la fuerza de interacción con el soporte.

Existen 2 etapas de reducción para catalizadores de Mo [28], las cuales son:



La primera etapa de reducción de Mo^{6+} tiene lugar a diferentes temperaturas dependiendo de las características de especies de Molibdeno.

de 400° a 500 °C → molibdeno octaédrico disperso

de 580° a 630 °C → molibdeno octaédrico cristalino (MoO_3 cristalino)

de 760° a 800 °C → molibdeno tetraédrico

La segunda etapa de reducción ocurre entre

600° y 700 °C → molibdeno octaédrico disperso

760° y 800 °C → molibdeno octaédrico cristalino (MoO_3 cristalino)



4. Desarrollo experimental

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

Después de realizar el tratamiento previo de los catalizadores, se hizo pasar una corriente de H₂ en argón (10% H₂, 25 mL/min) mientras que el reactor era calentado a razón de 10 °C/min hasta alcanzar 1000°C. El agua producida en la reducción se retuvo en una trampa de sílice. El procedimiento para conocer el consumo de hidrógeno incluye el cálculo del área bajo la curva de la señal de TPR en un intervalo de temperatura. El intervalo seleccionado fue de 400 a 600 °C para todos los catalizadores por considerarse más representativo de las condiciones a las que se lleva a cabo la activación (sulfuración) de los catalizadores antes de su evaluación en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

4.3.5 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA)

La técnica de TPDA es utilizada para determinar la acidez total del material, en este caso solo se utilizó para los soportes.

El procedimiento para esta técnica es el siguiente:



4. Desarrollo experimental

Peso de la muestra 0.2 g

Pretratamiento:

Las muestras se desgasifican en la misma celda de análisis a 700°C. Para la desgasificación se hace circular Helio a 1.5mL/min durante 120min.

Análisis:

Se enfría el horno circulando He hasta 40 °C, se introduce la mezcla de análisis a la celda durante 30 min.

Transcurrido este tiempo, se desorbe el amoniaco físicamente adsorbido durante 90 min a 40 °C con Helio.

Tratamiento de datos:

Con la relación de área por moles de amoniaco, se obtuvo la cantidad de gas adsorbido por gramo de sólido utilizando el área bajo la curva generada (señal/ g de catalizador vs temperatura).

Para esta caracterización se utilizó el equipo CHEMBET 3000 de Quantachrome.

Este aparato trabaja con un detector de conductividad térmica.

Para este análisis se utilizaron los siguientes gases:

- Helio: Marca Praxair, alta pureza
- Amoniaco al 4%, balance con helio, mezcla certificada.



4.3.6 Punto isoelectrico (PIE)

Con este análisis se determinó el porcentaje de cobertura del área de superficie y el área de TiO_2 depositada en el soporte (Apéndice 3).

El procedimiento del análisis fue el siguiente:

Se pesaron 0.05 g de muestra (en esta prueba solo se realizó para soportes), posteriormente la muestra se introdujo a un matraz aforado de 500 mL, se adicionaron 5 mL de solución de cloruro de Li y se aforo con H_2O destilada. En un vaso de precipitados se agregó 80 mL de la solución preparada y se dejó en un ultrasonido para dispersar las partículas durante 10min. Ya transcurrido ese tiempo, se midió el pH y posteriormente se midió el punto isoelectrico en un equipo Zeta-Meter 3.0+, con un ánodo de platino y un cátodo de molibdeno (figura 4.1). Después de realizado lo anterior, se prepararon más muestras a diferentes pH's utilizando HCl 0.02 M y LiOH 0.02M.

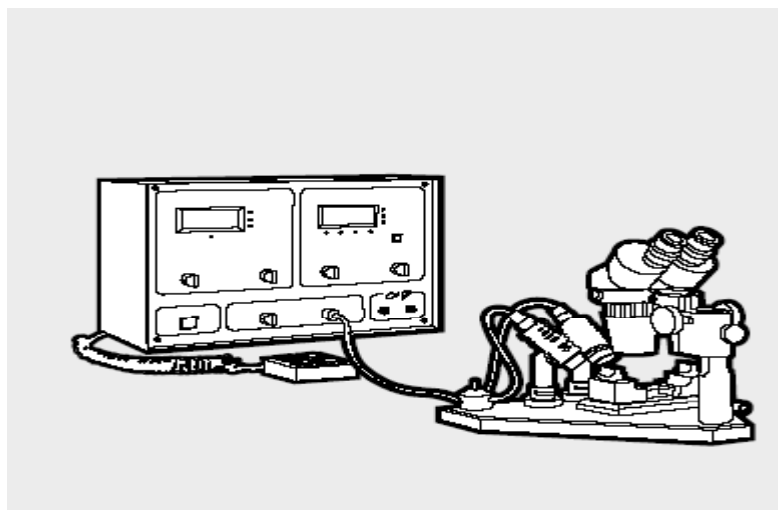


Figura 4.1. Esquema del Zeta-meter 3.0+ utilizado para la determinación del punto isoeléctrico



4.3.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Una parte importante en el estudio de los catalizadores de HDS es la caracterización de la fase activa (sulfurada) del catalizador, para analizar su morfología se utiliza la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

En esta técnica se tiene una muestra sólida (con un espesor menor a 200 nm) y es bombardeada en el vacío con un haz de electrones con la suficiente energía para propagarse a través de ella. Una serie de lentes electromagnéticas amplían la señal transmitida. Los electrones difractados son observados en forma de un patrón de difracción por debajo de la muestra. Esta información se utiliza para determinar la estructura atómica del material en la muestra. Los electrones transmitidos forman imágenes de pequeñas regiones de la muestra, debido a las interacciones de los átomos que la constituyen con los electrones.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo dispersando la muestra (catalizador sulfurado y molido) en heptano. Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón y posteriormente fue secada y analizada con el microscopio. Se utilizó un equipo JEOL-2010 con resolución de punto a punto de 1.9Å [24].



4. Desarrollo experimental

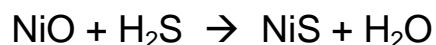
4.4 Pruebas de actividad catalítica

El procedimiento experimental comprende dos etapas:

- La activación de los catalizadores (sulfuración).
- La reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

4.4.1 Sulfuración del catalizador

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



Se pesó 0.15 g de catalizador y se colocó en un reactor tubular de vidrio en forma de “U” que tiene un plato poroso, el calentamiento se hizo en un horno de cerámica conectado a un control de temperatura lineal marca ICP West 4400, el cual tiene un termopar en el reactor para registrar la temperatura. Finalmente una trampa de sosa detuvo el desprendimiento de los gases despedidos durante la reacción.

Posteriormente se pasó una corriente de N_2 (20 mL/min) aumentando la temperatura desde la temperatura ambiente hasta llegar a 150 °C. A partir de esta temperatura se alimentó $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15



4. Desarrollo experimental

mL/min), incrementando la temperatura hasta 400 °C, y se dejó reaccionar durante 4 horas. Después se mantuvo el flujo de H₂S/H₂ hasta llegar a 150 °C, donde se sustituyó este por el flujo de N₂ (20 mL/min) hasta llegar a temperatura ambiente. Se aisló el contenido del reactor de la atmósfera para evitar que el catalizador se oxidara.

4.4.2 Reacción de HDS del 4,6-DMDBT

La reacción de HDS del 4,6-DMDBT se llevó a cabo en un reactor tipo Batch de alta presión marca Parr, modelo 4561, serie 8531 a 1000 psi y 300 °C durante 8 h.

Se colocaron en el reactor 40 ml de la solución de 4,6-DMDBT en hexadecano (1000 ppm de S) y se agregó el catalizador sulfurado en atmósfera de Argón para evitar la oxidación del catalizador. Una vez cerrado, el reactor se presurizó con H₂ a 300 psi para eliminar los restos de Ar y aire. Se presurizó nuevamente el reactor a 700 psi con H₂ y se instaló en la base donde se encuentra la mantilla de calentamiento, el motor del agitador y el termopar. Se calentó a 300 °C con agitación constante. La presión aumentó a 1000 psi, monitoreando la reacción durante 8 horas.

Las muestras tomadas cada hora se analizaron en el cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud.



5. Resultados

5.1 Soportes

5.1.1 Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales de los soportes obtenidas por el método de fisisorción de N₂ se presentan en la tabla 5.1:

Tabla 5.1. Propiedades texturales de los soportes.

Soportes	S_g (m²/g)	V_p (cm³/g)	D_p (Å)	S_μ (m²/g)	V_μ (cm³/g)
SBA-15	805	1.067	67	128	0.05
SBA-15 (18)	568	0.781	56	93	0.037
SBA-15 (30)	513	0.645	42	76	0.030
SBA-15 (42)	432	0.516	34	65	0.025
SBA-15 (54)	330	0.394	34	45	0.017
TiO ₂ anatasa	36	0.112	860	0	0

Los resultados de las pruebas de fisisorción de nitrógeno muestran que el precursor SBA-15 de sílice pura presenta la mayor área específica y volumen de poro seguido por el soporte con 18, 30, 42, 54% de titania y por último la titania anatasa la cual, como se menciono anteriormente, presenta un área específica muy baja.

Se puede observar que la incorporación de titania al SBA-15 produce una disminución significativa en la cantidad de N₂ adsorbido, debido a la disminución de área específica por la incorporación de titania.



5. Resultados

Para determinar si la disminución de área específica se debe únicamente al incremento de la densidad del material debido a la deposición de la titania o también tiene lugar el taponamiento de los poros se calculó el área teórica considerando la aportación de cada uno de los componentes (SBA-15 y TiO_2) en el área específica total:

$$S_{g\text{teo}} = \left[(X_{\text{SBA-15}})(S_{g\text{SBA-15}}) \right] + \left[(X_{\text{TiO}_2})(S_{g\text{TiO}_2}) \right]$$

Tabla 5.2. Comparación del área específica teórica con el área específica experimental.

Soportes	Área específica exp. (m^2/g)	Área teórica S_g (m^2/g)
SBA-15	805	805
SBA-15 (18)	568	667
SBA-15 (30)	513	574
SBA-15 (42)	432	482
SBA-15 (54)	330	390
TiO_2	36	36



5. Resultados

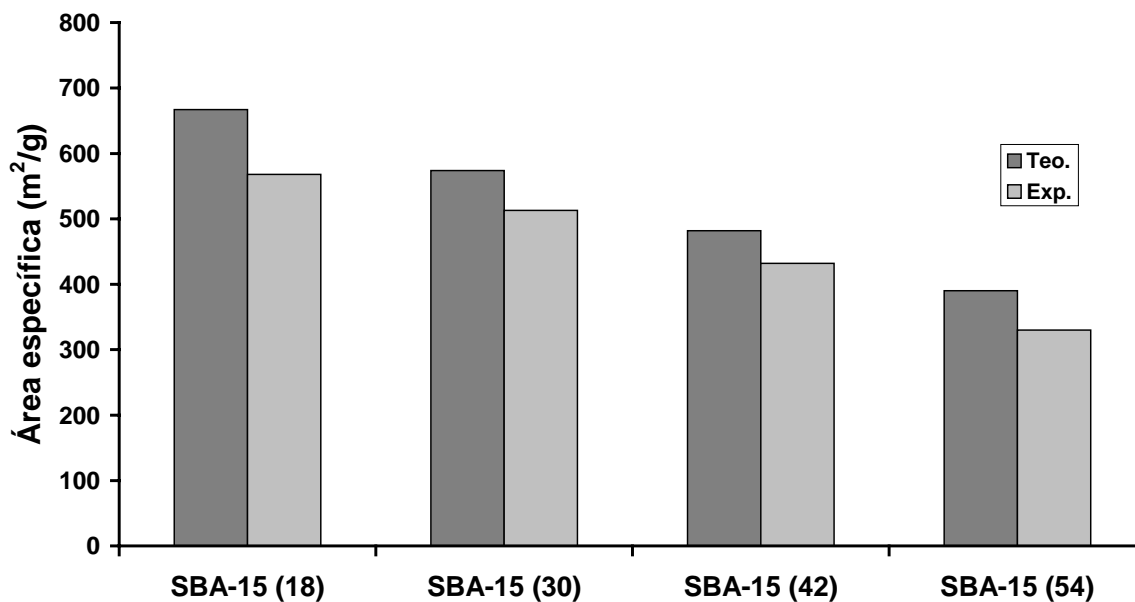


Figura 5.1. Comparación del área específica teórica con el área específica experimental.

Como podemos observar en la tabla 5.2 y figura 5.1 el área experimental es menor en un 10-15% a la teórica, y esta disminución adicional se puede deber a que las especies de titania tapan los poros de SBA-15.

Todos los materiales SBA-15 sintetizados tienen la combinación de micro y mesoporos, por lo que para saber en dónde se depositan las especies de titania y si hay taponamiento de poros de algún tipo en específico, se analizó la disminución del área de microporos con la observada para mesoporos en los distintos soportes después de la incorporación de titania.

$$S_g = S_{\text{meso}} + S_{\text{micro}}$$



5. Resultados

Los resultados son los siguientes:

Tabla 5.3. Resultados del área de microporo y de mesoporos.

Soportes	Área microporo (m²/g)	Área mesoporo (m²/g)
SBA-15	128	677
SBA-15 (18)	93	475
SBA-15 (30)	76	437
SBA-15 (42)	65	367
SBA-15 (54)	45	285
TiO ₂	0	36

Disminución en área de microporo (entre el SBA-15 y el SBA-15 (54)) → 64.8%

Disminución en área de mesoporo (entre el SBA-15 y el SBA-15 (54)) → 57.9%

Para el material SBA-15 puro, los microporos representan el 16% del área total. La estructura de micro y mesoporos se mantiene en los soportes modificados con titania pero, con una disminución de área de microporos mayor a la de mesoporos.

De lo anterior se puede observar que existe una ligera preferencia por parte de las especies de titania a tapar los microporos, y en menor proporción a los mesoporos.

Para el caso del volumen de poro, la comparación de los valores teóricos y experimentales muestra tendencia similar (tabla 5.4).



5. Resultados

Tabla 5.4. Comparación del volumen de poro teórico con el volumen de poro experimental.

Soportes	V exp(cm ³ /g)	V teo(cm ³ /g)	Disminución (%)
SBA-15 puro	1.067	1.067	0.0
SBA-15 (18)	0.781	0.895	12.8
SBA-15 (30)	0.645	0.781	17.4
SBA-15 (42)	0.516	0.666	22.5
SBA-15 (54)	0.394	0.551	28.5
TiO ₂	0.112	0.112	0.0

El volumen de poro disminuye en todos los casos debido a que la titania se deposita en el interior de los poros del SBA-15. Como es de esperarse, esta disminución es mayor en el soporte SBA-15 (54) debido a que a mayor carga de titania se favorece la formación de aglomerados.

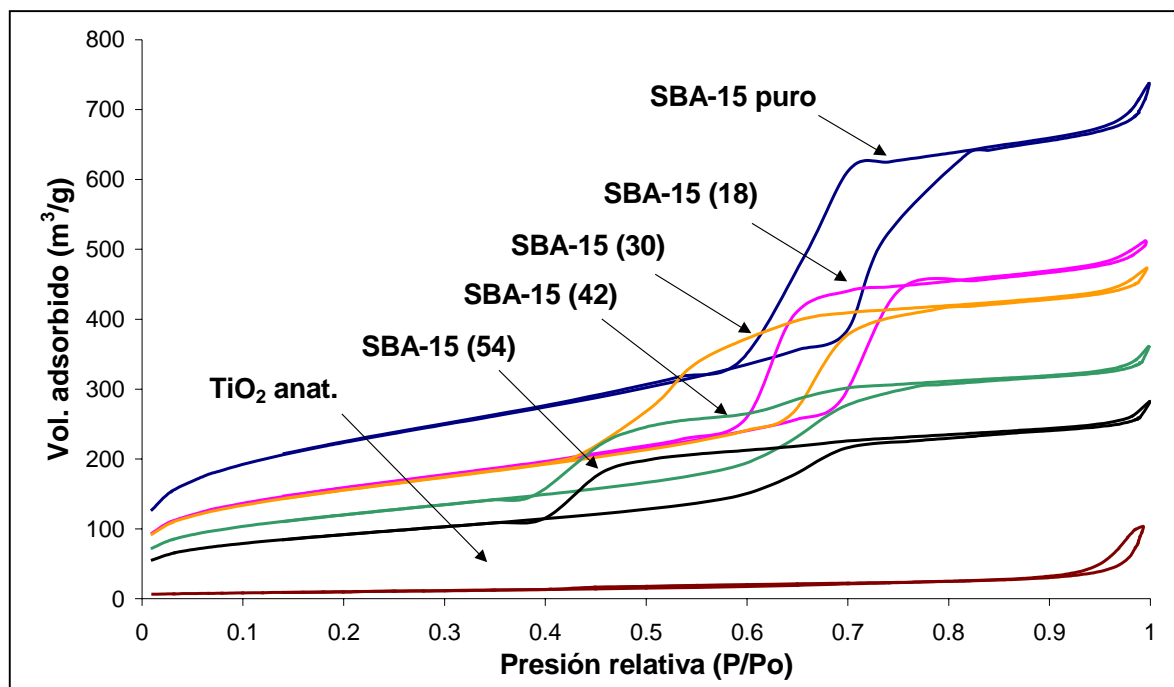


Figura 5.2. Isotermas de adsorción y desorción de N₂ de los soportes.



5. Resultados

En la figura 5.2 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de los soportes preparados con 18%, 30%, 42% y 54% de titanía, además del soporte de sílice pura (SBA-15) y la titanía anatasa. Las isotermas que presentan el SBA-15 y los soportes modificados con titanía corresponden a materiales mesoporosos del tipo IV, característica de materiales mesoporosos. En cuanto a la titanía, se observa una isoterma con un volumen de adsorción muy pequeño, lo que indica que tiene muy pocos poros.

Las isotermas de los materiales SBA-15 que contienen titanía guardan la forma característica de SBA-15 puro lo que indica que la incorporación de titanía no afecta la estructura original del material mesoporoso. Todas las isotermas (con la excepción de la isoterma de TiO_2 pura) presentan una histéresis tipo H1, la cual corresponde a los sólidos constituidos por partículas atravesadas por canales cilíndricos de forma y tamaño uniformes. La histéresis es usualmente atribuida a la diferencia en el tamaño de la boca de los poros y del cuerpo (este es el caso de un poro en forma de tintero) o a diferentes comportamientos en la adsorción y desorción cerca de los cilindros a través de los poros.



5. Resultados

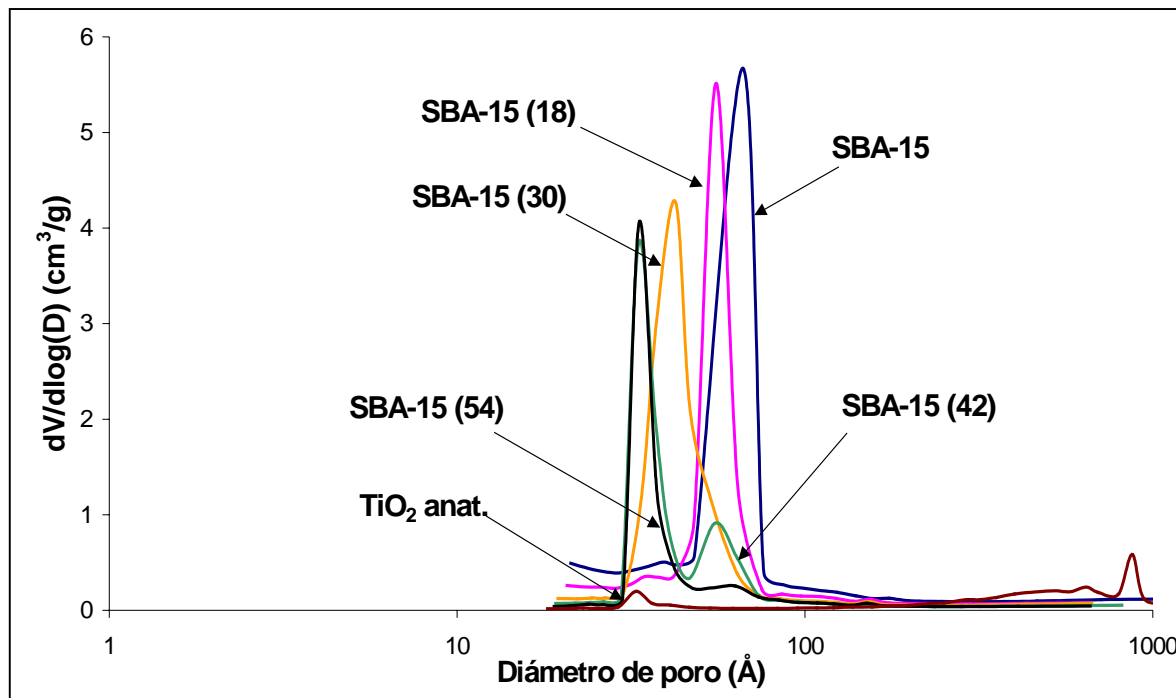


Figura 5.3. Distribución de los diámetros de poro en los soportes.

En la figura 5.3 se presenta la distribución del diámetro de poros en los soportes. Se observa que a mayor cantidad de titania el diámetro de poro va disminuyendo: el SBA-15 puro presenta un diámetro de poro de 67 Å, para el soporte SBA-15 (18) un diámetro de poro de 56 Å y así sucesivamente. Es evidente que al ir incorporando la titania, los poros de 67 Å que corresponden al SBA-15 puro disminuyen su tamaño hasta llegar a 34 Å que corresponde al soporte con 54% de titania. Lo anterior indica que las especies de titania se encuentran recubriendo las paredes de los poros. También se observa que los soportes presentan un solo máximo, indicando que aún al incorporar grandes cantidades de titania se obtienen poros de tamaño uniforme.



5. Resultados

Para el caso de la titania pura, al ser un material con un área muy baja presenta porosidad baja con una cantidad pequeña de los poros del diámetro alrededor de 34 y 860Å.

5.1.2 Difracción de rayos x de polvos

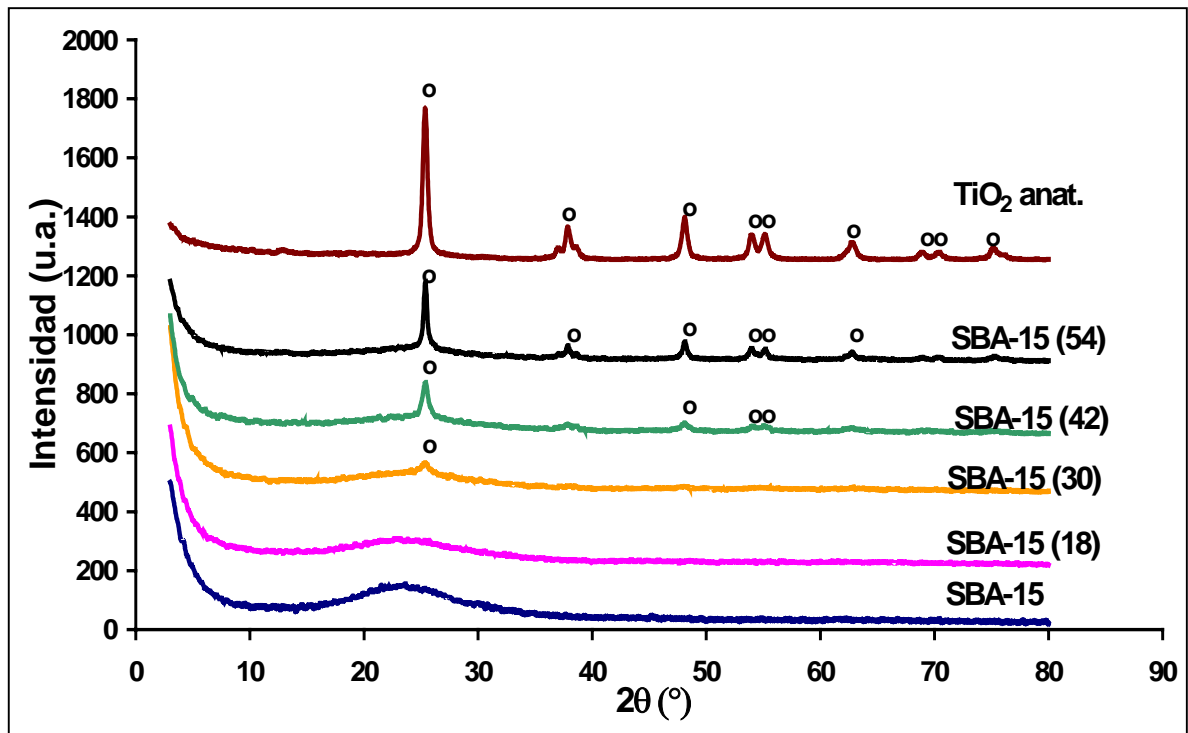


Figura 5.4. Difractogramas de DRX de polvos para los soportes (o - TiO₂ anatasa).

Los difractogramas de DRX de polvos de los soportes se muestran en la figura 5.4.

En este caso, al aumentar la cantidad de titania en el soporte observamos que a partir del soporte con 30% en peso de TiO₂ aparecen las señales características de la titania en su fase cristalina anatasa (o) y éstas aumentan en intensidad al aumentar la carga de



5. Resultados

TiO₂. Estas señales fueron identificadas mediante la tarjeta 21-1272 (TiO₂) del JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards, apéndice 6).

5.1.3 Punto isoelectrico (PIE)

Tabla 5.5. Punto isoelectrico de los soportes.

Soporte	Punto isoelectrico	% ASC	S _{BET} (m ² /g)	Área de sup. de TiO ₂ (m ² /g)
SBA-15	2.30	0	805	0
SBA-15 (18)	3.0	27.56	568	157
SBA-15 (30)	3.30	38.25	558	213
SBA-15 (42)	3.60	48.34	432	209
SBA-15 (54)	3.85	56.33	330	186
TiO ₂	5.45	100	36	36

%ASC=% de cobertura del área de superficie (Apéndice 3)

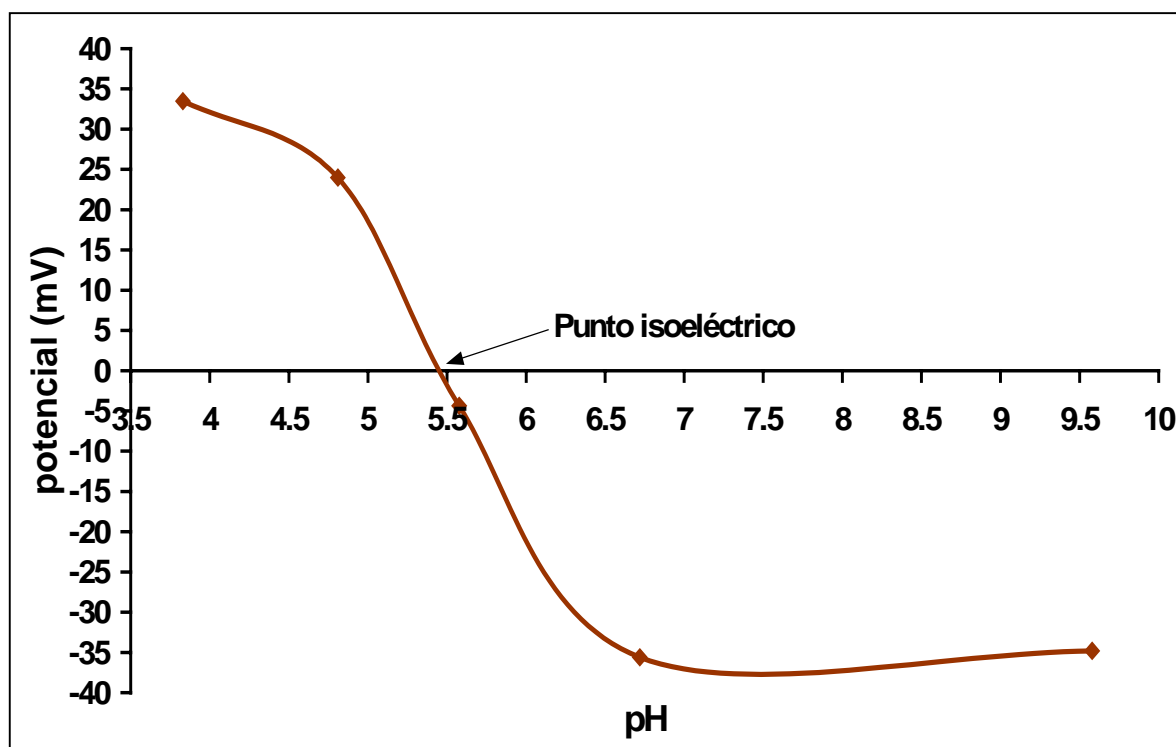


Figura 5.5. Variación del potencial de las partículas de TiO_2 en función de pH

En la tabla 5.5 se presentan los resultados de determinación del punto isoeléctrico de los soportes. Con los valores de PIE fue determinado el porcentaje de ASC (% de cobertura de área de superficie) y el área de TiO_2 que se depositó en el soporte. El comportamiento de área con respecto a la cantidad de titania depositada en la superficie de SBA-15 se observa en la figura 5.6. Se puede notar que el área de TiO_2 alcanza un máximo a 30% en peso de TiO_2 y posteriormente disminuye debido a aglomeramiento de las especies de titania y la formación de cristales de TiO_2 anatasa.



5. Resultados

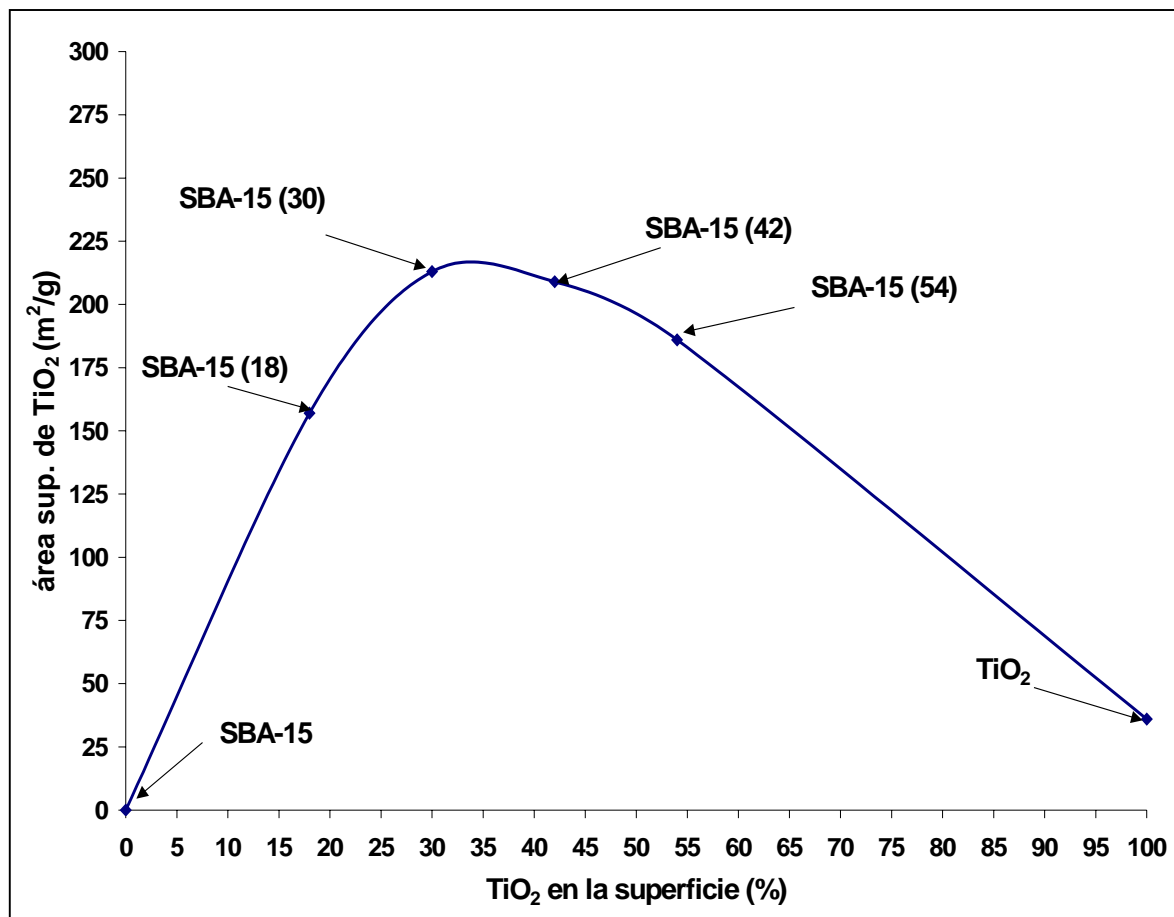


Figura 5.6. Área de TiO₂ en la superficie de los soportes.

5.1.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

Por medio de esta técnica se puede determinar el grado de dispersión que presentan las especies de TiO₂ en la superficie del SBA-15 al obtener la energía del borde de absorción (E_g), así como los diferentes estados de coordinación del Ti⁴⁺, por medio de la posición del máximo de absorción. En la figura 5.7 se muestran los espectros de reflectancia difusa de los soportes. En el espectro de la TiO₂ pura se pueden apreciar dos señales, en 220 y 350 nm, las cuales pueden



5. Resultados

atribuirse a las especies de Ti^{4+} octaédricas (de la fase anatasa). El SBA-15 de sílice pura no presenta bandas de absorción debido a que no se deposita titanio. En el espectro del material SBA-15 (18) se observa una señal con el máximo en 225-230 nm, que corresponde a la presencia de especies de Ti^{4+} en coordinación tetraédrica (especies aisladas) o a las especies de Ti^{4+} en coordinación octaédrica dispersas. Se puede observar que a medida que se aumenta la carga de titanio, el espectro se va desplazando hacia la derecha, indicando la presencia de especies de titanio anatasa más aglomeradas.

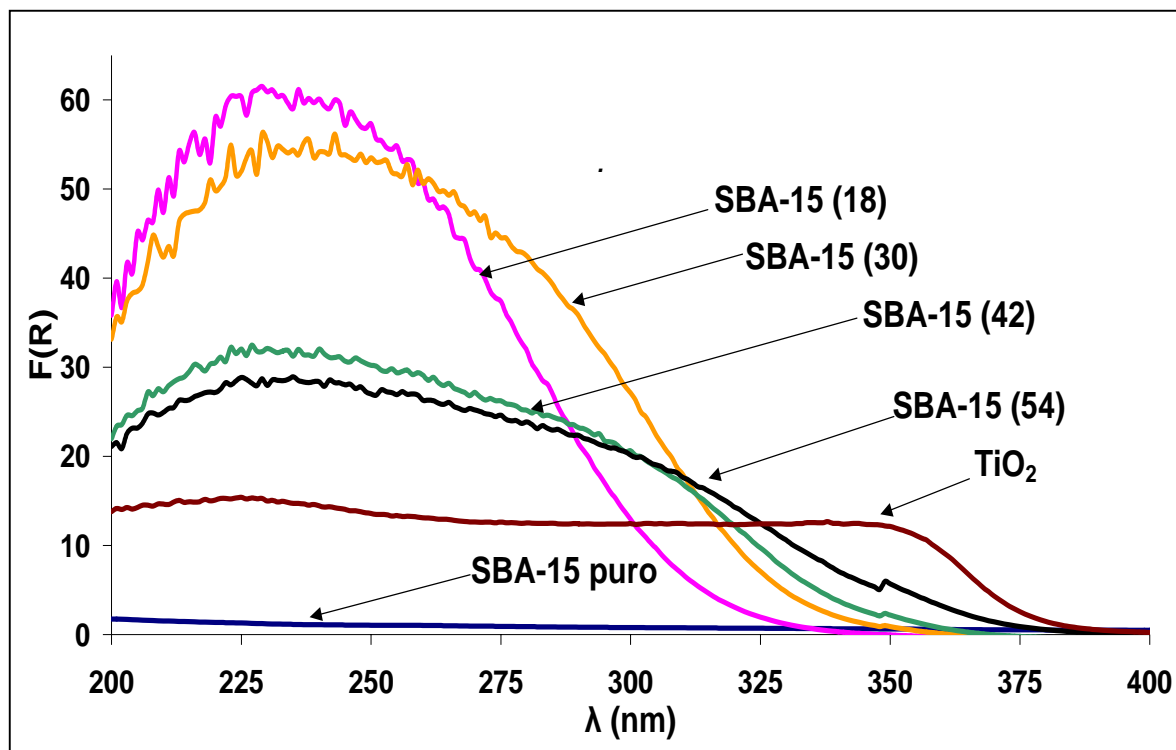


Figura 5.7. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los soportes



5. Resultados

Tabla 5.6. Energías de borde de absorción (E_g) de los soportes.

Soporte	E_g (eV)
SBA-15(18)	4.5
SBA-15(30)	4.2
SBA-15(42)	4.0
SBA-15(54)	3.9
TiO ₂	3.5

En la tabla 5.6 se muestran los valores de las energías de borde de los soportes modificados con titania (Apéndice 4). En esta tabla se observa que a medida que aumenta la carga de titania, disminuye la energía de borde, indicando que el tamaño relativo de las partículas de titania crece con la carga de TiO₂ en el soporte.

5.1.5 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA)

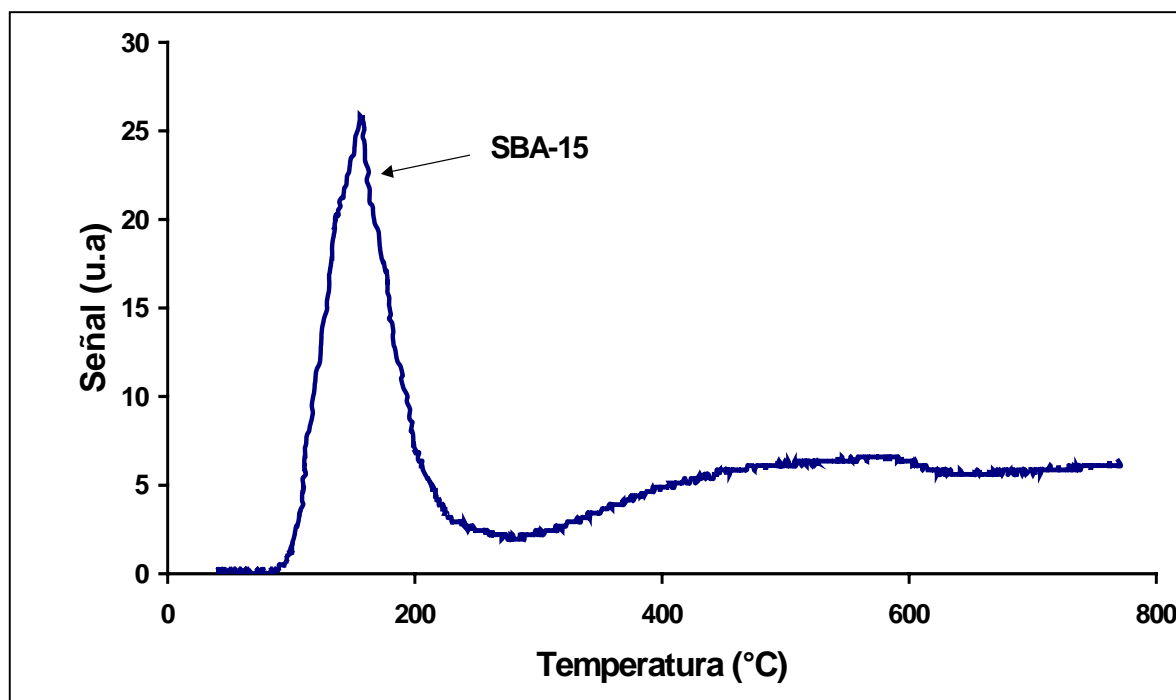


Figura 5.8. Termograma de TPDA del soporte SBA-15 de sílice pura.



5. Resultados

En la figura 5.8 se muestra el termograma de adsorción de amoníaco a temperatura programada del soporte SBA-15 puro, donde el área bajo la curva es proporcional a la acidez total del precursor. El máximo que se registra en la figura corresponde a la temperatura (~150°C) a la cual la mayor cantidad de amoníaco se desorbe del soporte. Esta temperatura de desorción indica que los sitios ácidos presentes en el precursor SBA-15 de sílice pura son débiles.

Tabla 5.7. Cantidad de amoníaco desorbido.

Soporte	mmol NH₃/g	μmol NH₃/m²
SBA-15	0.123	0.153
SBA-15 (18)	0.167	0.294
SBA-15 (30)	0.160	0.311
SBA-15 (42)	0.140	0.324
SBA-15 (54)	0.137	0.415
TiO ₂	0.050	1.390

Los resultados presentados en la tabla 5.7 muestran que la cantidad de amoníaco desorbido en μmolNH₃/m² se incrementa con el aumento de la carga de TiO₂, estableciendo que a mayor cantidad de titania depositada en los soportes, estos se vuelven más ácidos, como se ilustra en la figura 5.9.



5. Resultados

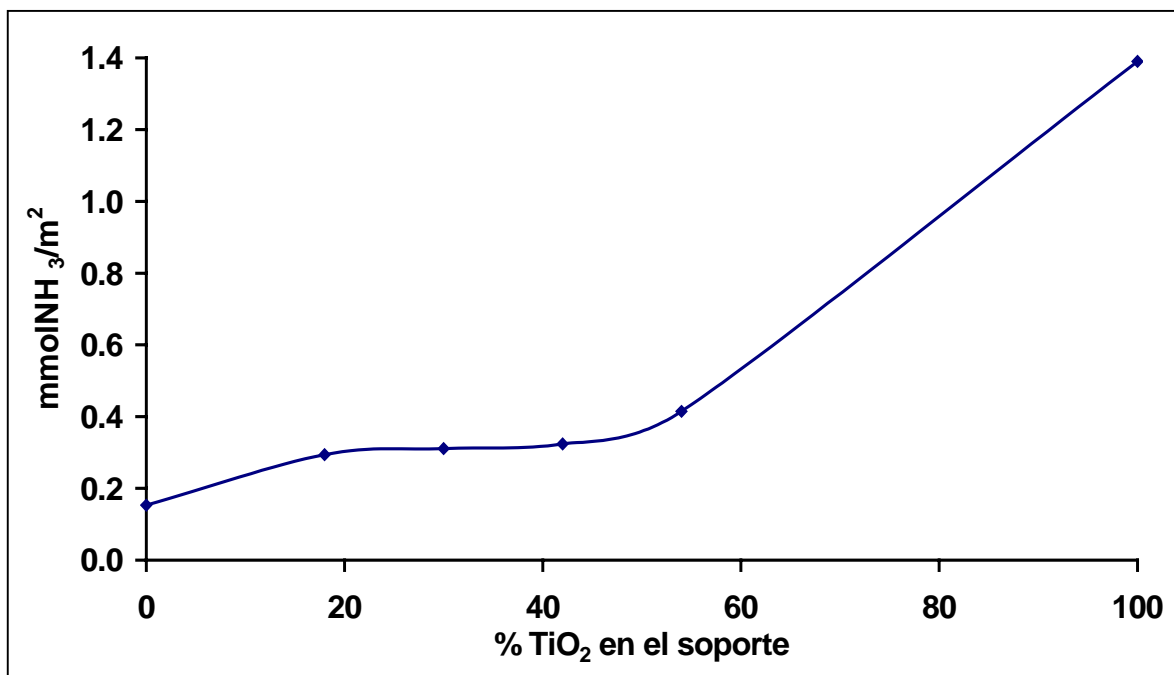


Figura 5.9. Cantidad de amoníaco desorbido con respecto a la cantidad de titanía en el soporte.

5.2 Catalizadores de Mo

5.2.1 Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales de los catalizadores de Mo se presentan en la tabla 5.8:



5. Resultados

Tabla 5.8. Propiedades texturales de los catalizadores de Mo.

Catalizadores	S_g (m²/g)	V_p (cm³/g)	D_p (Å)	S_μ (m²/g)	V_μ (cm³/g)
Mo/SBA-15	574	0.806	56	75	0.028
Mo/SBA-15 (18)	442	0.623	54	61	0.023
Mo/SBA-15 (30)	365	0.472	34	39	0.014
Mo/SBA-15 (42)	320	0.385	33	35	0.013
Mo/SBA-15 (54)	275	0.335	33	27	0.009
Mo/TiO ₂	32	0.113	600	0.41	0

Al incorporar las especies oxidadas de Mo en todos los soportes se aprecia una disminución significativa en el área específica y el volumen de poro. Esto puede deberse, en principio, a que aumentó la densidad del material por la incorporación del MoO₃. Sin embargo, esta disminución puede atribuirse también a que al depositar el Mo una parte se dispersa bien sobre el soporte y otra forma aglomerados tanto en la superficie como en el interior de los poros, ocupando espacios que antes se encontraban vacíos.



5. Resultados

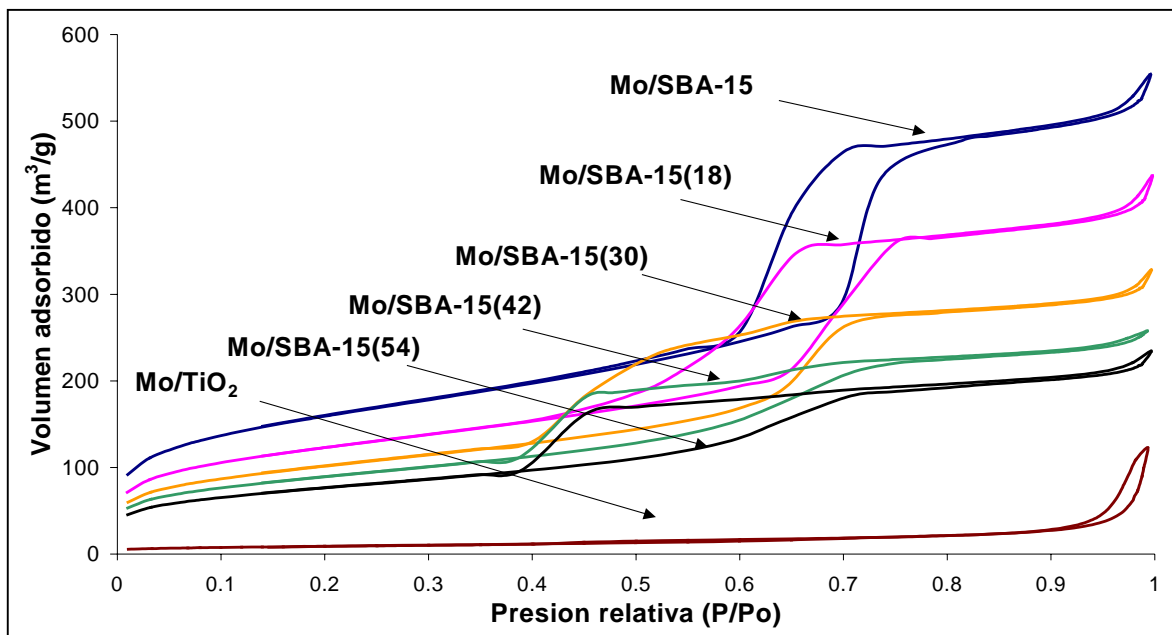


Figura 5.10. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 en los catalizadores de Mo.

Las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los catalizadores de Mo presentan la misma forma que las isotermas de los soportes, indicando que al incorporar el Mo no se modifica la estructura de los poros cilíndricos, presentando el mismo tipo de histéresis H1.



5. Resultados

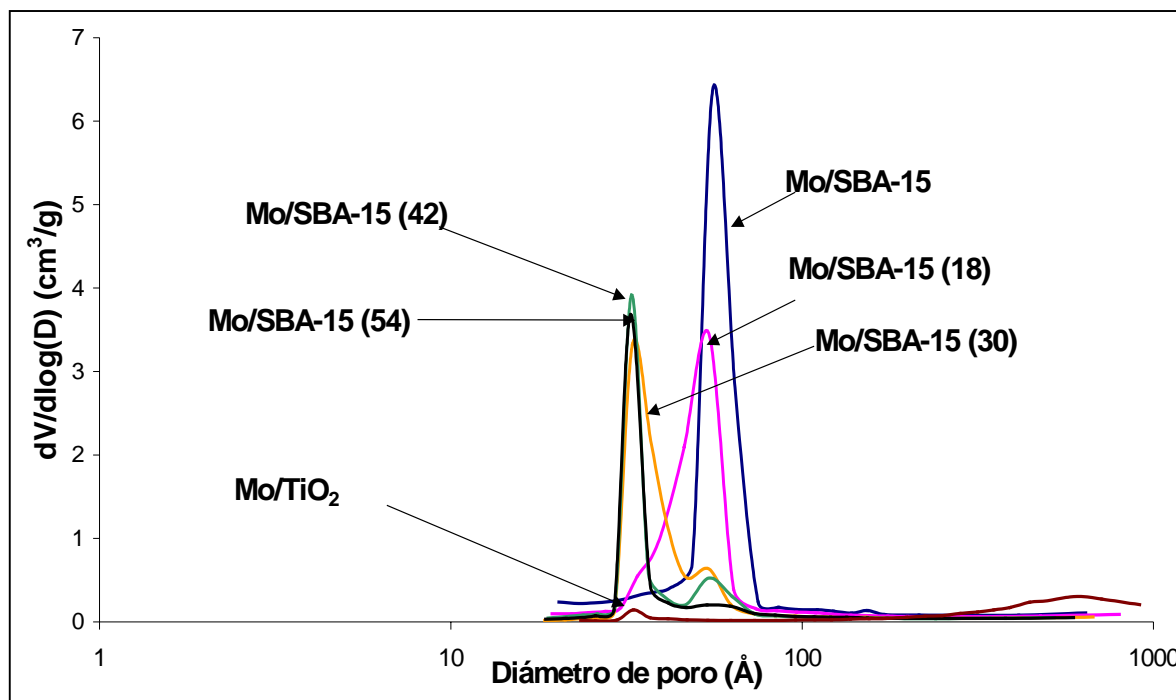


Figura 5.11. Distribución de poros en los catalizadores de Mo.

La distribución de poros para los catalizadores de Mo muestra que, a medida que se deposita el Mo, el diámetro de poro decrece, indicando que las especies de Mo se incorporan en el interior de los mesoporos.

5.2.2 Difracción de Rayos X de polvos

A continuación se presentan los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores de Mo.

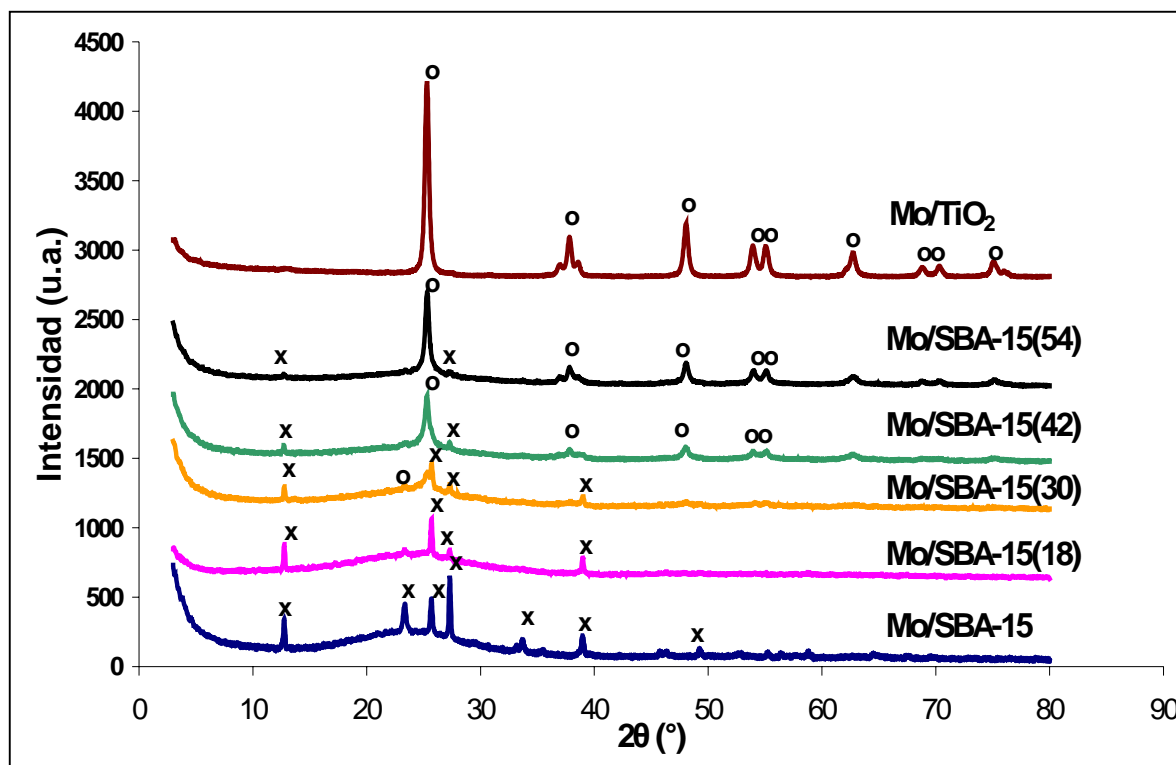


Figura 5.12. Difractogramas de DRX de polvos para los catalizadores de Mo (x- MoO_3 , o- TiO_2 anatasa).

Al incorporar el molibdeno (MoO_3) en los soportes modificados con titania, se forma la fase cristalina ortorrómbica del óxido de molibdeno. Esta fase cristalina fue identificada con la tarjeta 35-609 MoO_3 del JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards, apéndice 7). Para el soporte SBA-15 de sílice pura, se obtienen señales más intensas, pero a medida que se incrementa la carga de titania en los soportes, la intensidad de los picos de MoO_3 decrece, indicando que la dispersión de las especies oxidadas de Mo se mejora.



5. Resultados

Los resultados de la estimación del tamaño de cristal de MoO_3 en los catalizadores de Mo se cálculo utilizando la ecuación de Scherrer (apéndice 5) y se presenta en la tabla 5.9. También se calculó el porcentaje de MoO_3 fuera de los poros.

Tabla 5.9. Tamaño de cristal de MoO_3 en los catalizadores de Mo y el % de cristales fuera de los poros.

Catalizador	Tamaño de cristal (Å)	% MoO_3
Mo/SBA-15	1318	76.2
Mo/SBA-15 (18)	1318	80.2
Mo/SBA-15 (42)	931	49.2
Mo/SBA-15 (54)	519	34.8
Mo/ TiO_2	-	-

El tamaño de cristal de MoO_3 nos indica que este óxido se encuentra depositado en la superficie externa de partículas y no dentro de los mesoporos del soporte.

A medida que aumenta la carga de titania en los soportes, el tamaño de cristal de MoO_3 y el porcentaje de MoO_3 fuera de los poros disminuyen.



5. Resultados

5.3 Catalizadores NiMo

5.3.1 Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales de los catalizadores de NiMo obtenidas por fisisorción de N₂ se presentan en la tabla 5.10:

Tabla 5.10. Propiedades texturales de los catalizadores de NiMo.

Catalizadores	S _g (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)	S _μ (m ² /g)	V _μ (cm ³ /g)
NiMo/SBA-15	496	0.711	56	69	0.026
NiMo/SBA-15 (18)	424	0.600	48	54	0.020
NiMo/SBA-15 (30)	345	0.447	33	34	0.012
NiMo/SBA-15 (42)	295	0.400	32	18	0.005
NiMo/SBA-15 (54)	243	0.296	32	17	0.005
NiMo/TiO ₂	32	0.124	600	0.183	0

Las propiedades texturales de los catalizadores NiMo indican una ligera disminución en el área específica, y en el volumen de poros después de la incorporación de níquel.



5. Resultados

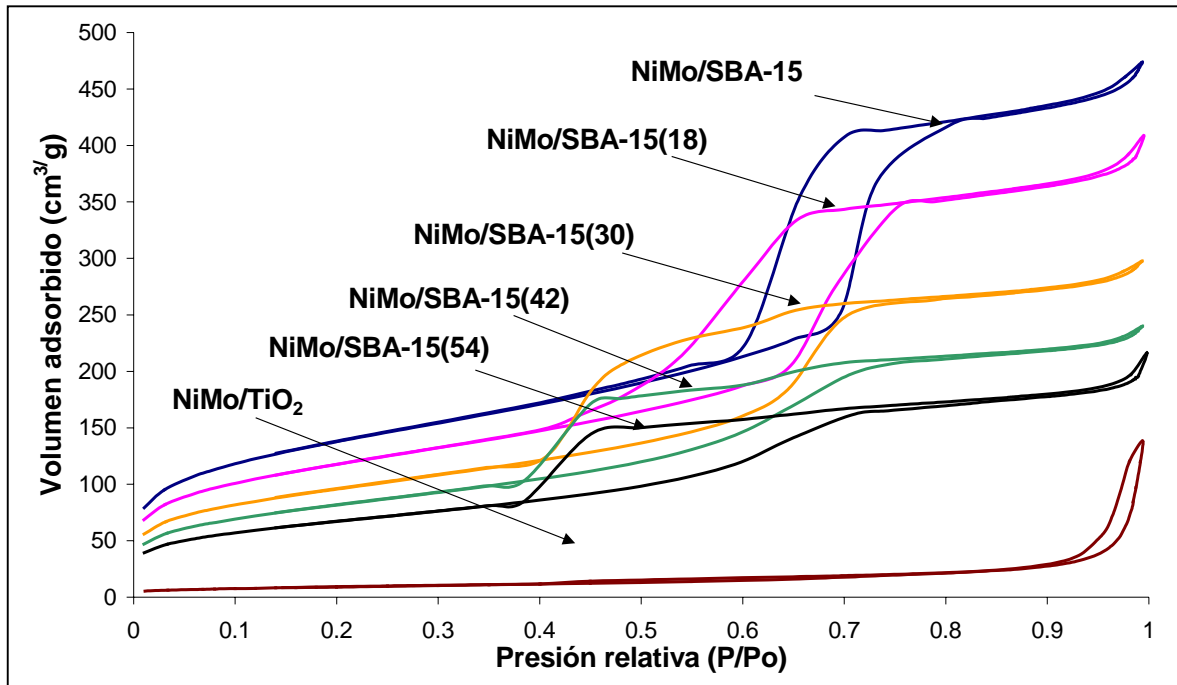


Figura 5.13. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 de los catalizadores de NiMo.

Las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno en los catalizadores de NiMo (figura 5.13) presentan la misma forma que las isotermas de los catalizadores de Mo, indicando que al incorporar el NiO no se modifica la estructura porosa. La cantidad de N_2 adsorbido disminuye después de la impregnación del promotor. Sin embargo, la histéresis mantiene la forma característica de los materiales SBA-15.



5. Resultados

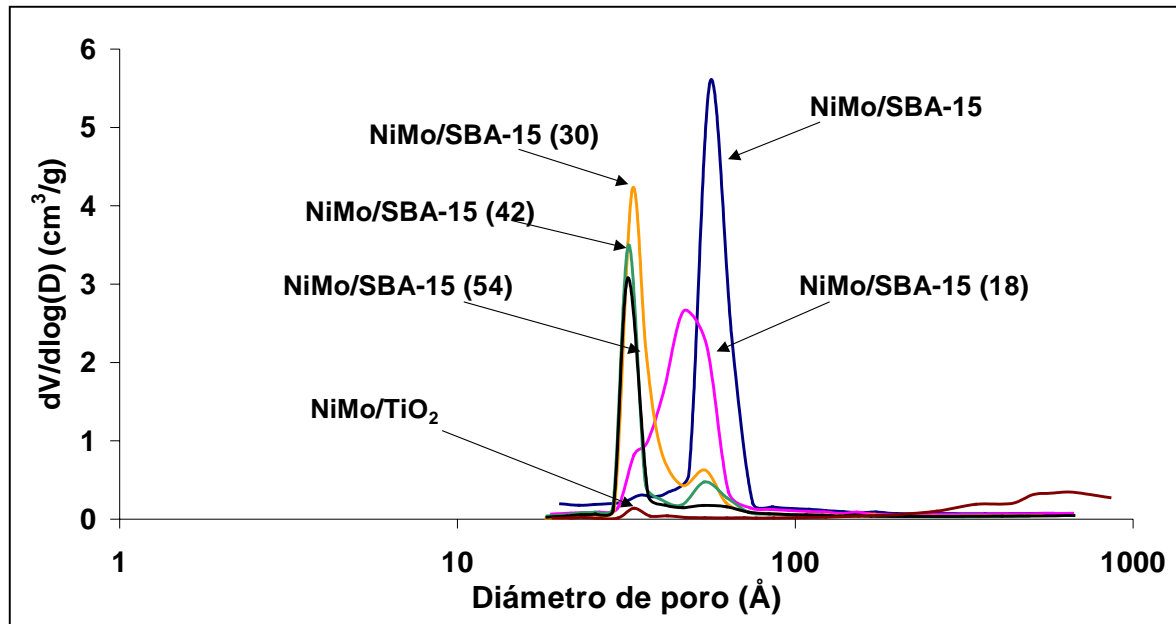


Figura 5.14. Distribución de poros en los catalizadores de NiMo.

Como se ha dicho anteriormente el diámetro de poro disminuye progresivamente al depositar en el soporte los metales tanto en Mo como el Ni (figura 5.14).

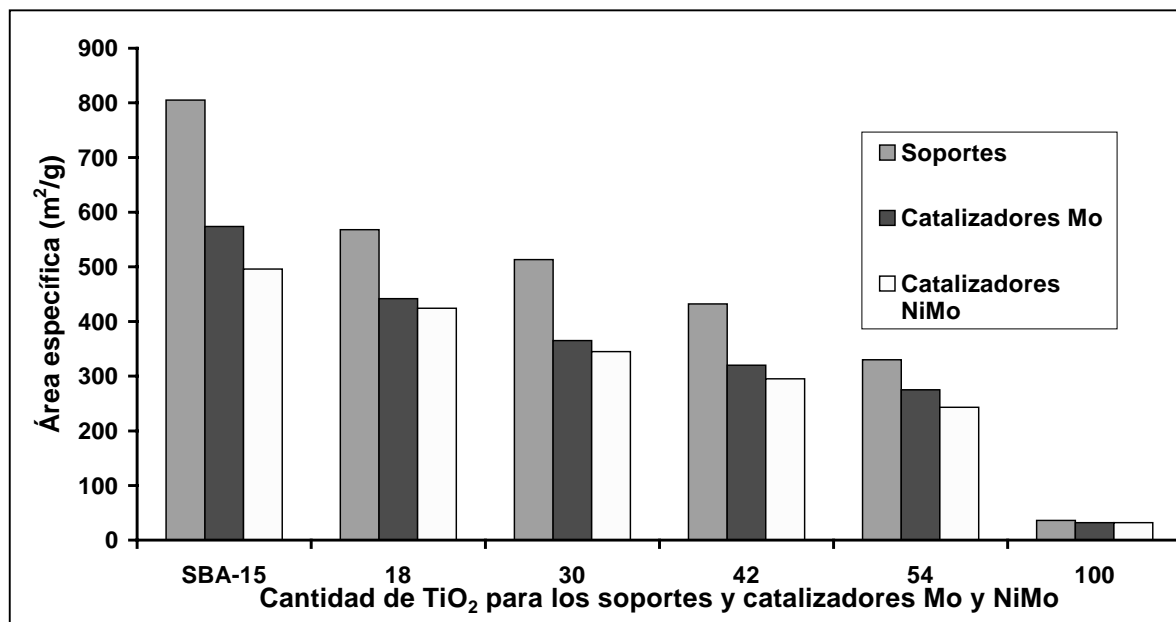


Figura 5.15. Comparación de área específica entre soportes y catalizadores de Mo y NiMo.



5. Resultados

En la figura 5.15 se presentan todas las áreas específicas, tanto de los soportes como de los catalizadores de Mo y NiMo, se observa la disminución progresiva de las áreas al ir impregnando los metales (Mo y Ni). Sin embargo, esta disminución se hace menor a medida que se incrementa la cantidad de TiO_2 en el soporte.

Observamos que la mayor disminución en el área específica se da al impregnar el Mo debido a que la cantidad de fase activa fue mayor que la cantidad de promotor (Ni) para la preparación de los catalizadores.

5.3.2 Difracción de Rayos X de polvos

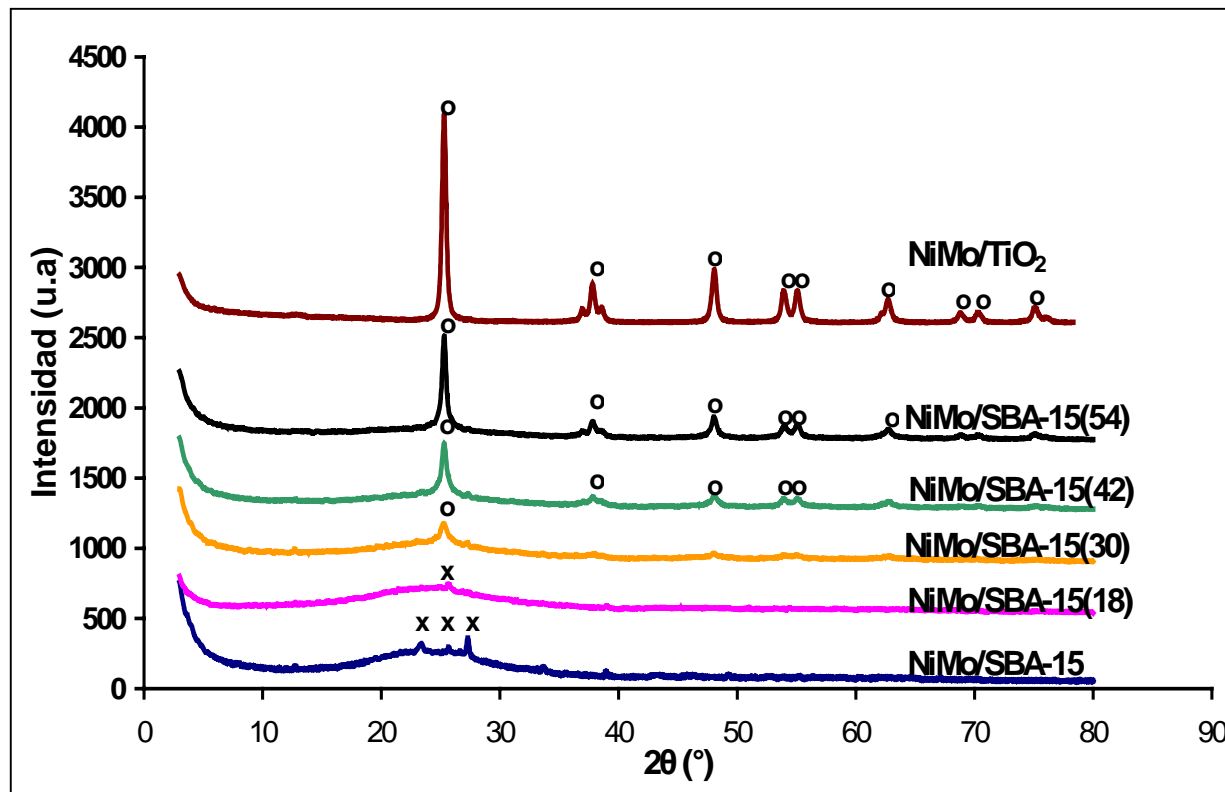


Figura 5.16. Difractogramas de DRX de polvos para los catalizadores de NiMo (x= MoO_3 , o= TiO_2).



5. Resultados

Podemos ver (figura 5.16) que para el caso de los catalizadores de NiMo las señales de MoO_3 se observan únicamente en el catalizador soportado en SBA-15 de sílice pura y su intensidad es mucho menor que en el catalizador correspondiente de Mo, lo cual demuestra que el Ni actúa como un agente dispersante del MoO_3 . El tamaño de cristales de MoO_3 en el catalizador NiMo/SBA-15 es de 618 Å aproximadamente, lo que es menor de los que fue reportado anteriormente para el catalizador no promovido (1318 Å).

5.3.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

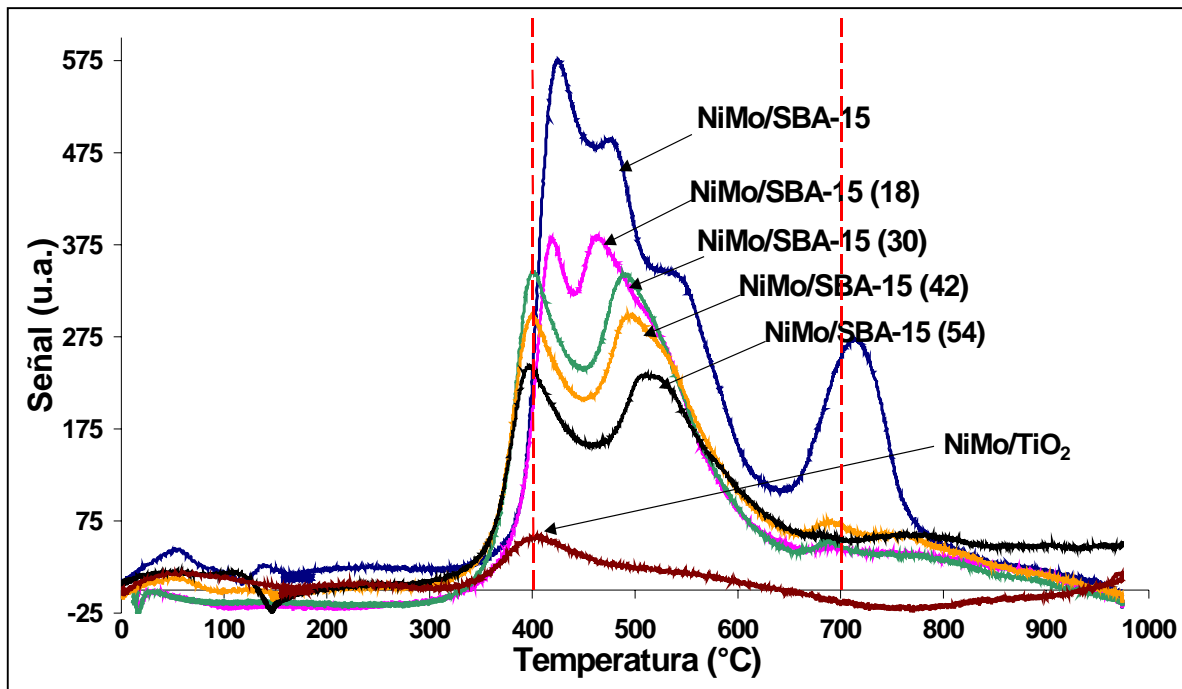
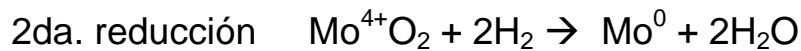
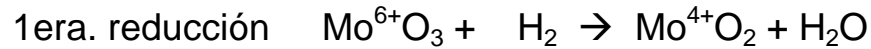


Figura 5.17. Termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo.



5. Resultados

Como se menciona en el capítulo anterior existen 2 etapas de reducción para catalizadores de Mo [28], las cuales son:



La primera etapa de reducción de Mo^{6+} tiene lugar a diferentes temperaturas dependiendo de las características de especies de Molibdeno.

de 400° a 500°C \rightarrow molibdeno octaédrico disperso

de 580° a 630°C \rightarrow molibdeno octaédrico cristalino (MoO_3 cristalino)

de 760° a 800°C \rightarrow molibdeno tetraédrico

La segunda etapa de reducción ocurre entre

600° y 700°C \rightarrow molibdeno octaédrico disperso

760° y 800°C \rightarrow molibdeno octaédrico cristalino (MoO_3 cristalino)

Por lo tanto para los catalizadores se obtuvo lo siguiente (figura 5.17):

- El catalizador de NiMo/TiO_2 presentó un máximo a la temperatura de 410°C la cual se atribuye a la 1^{era.} etapa de reducción de Mo octaédrico disperso.



5. Resultados

- El catalizador de NiMo/SBA-15 mostró 2 máximos en 422 y 480 °C los cuales corresponden a la 1^{era.} etapa de reducción de Mo octaédrico disperso y más aglomerado respectivamente. Además hay un pico en 540 °C que corresponde a la 1^{era.} etapa de reducción de Mo octaédrico ya se encuentra como aglomerado (MoO_3 cristalino) y por ultimo se encuentra la temperatura de 710°C la cual corresponde a la 2^{da.} etapa de reducción de Mo octaédrico disperso, pero también puede estar debido a la reducción de Mo^{6+} en forma tetraédrica.
- Para los catalizadores NiMo con 18, 30, 42 y 54% en peso de titania, se observan dos picos de reducción con máximos en 400 y 500 °C que corresponden a la 1^{era.} etapa de reducción de Mo^{6+} octaédrico disperso y más aglomerado.

5.3.4 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

El objetivo de esta técnica es el de conocer la morfología y dispersión de los sulfuros de Mo presentes en los catalizadores en estado activado. En las figuras 5.18, 5.19 y 5.20 se presentan las micrografías de los catalizadores sulfurados, NiMo/TiO₂, NiMo/SBA-15 (30) y NiMo/SBA-15 (54).

El tamaño de los sulfuros de molibdeno para el catalizador de NiMo/SBA-15 fue de 50 - 60 Å aproximadamente y el apilamiento de



5. Resultados

éstos fue de entre 4 y 5 pilas. También para el caso del catalizador de NiMo/TiO₂ el tamaño de sulfuros fue de 50 - 60 Å pero el apilamiento fue de 3 a 4 pilas. Por último para los catalizadores de NiMo/SBA-15 (30) y NiMo/SBA-15 (54) presentaron un tamaño de sulfuros de 30 - 50 Å y un apilamiento de entre 1 - 2 pilas.

Los resultados muestran que los catalizadores de NiMo/SBA-15 (30) y (54) tuvieron la menor longitud y el número de pilas que en los demás catalizadores sulfurados, esto indica que al ser los sulfuros más cortos estos presentan mayor número de sulfuros dispersos en la muestra sulfurada.

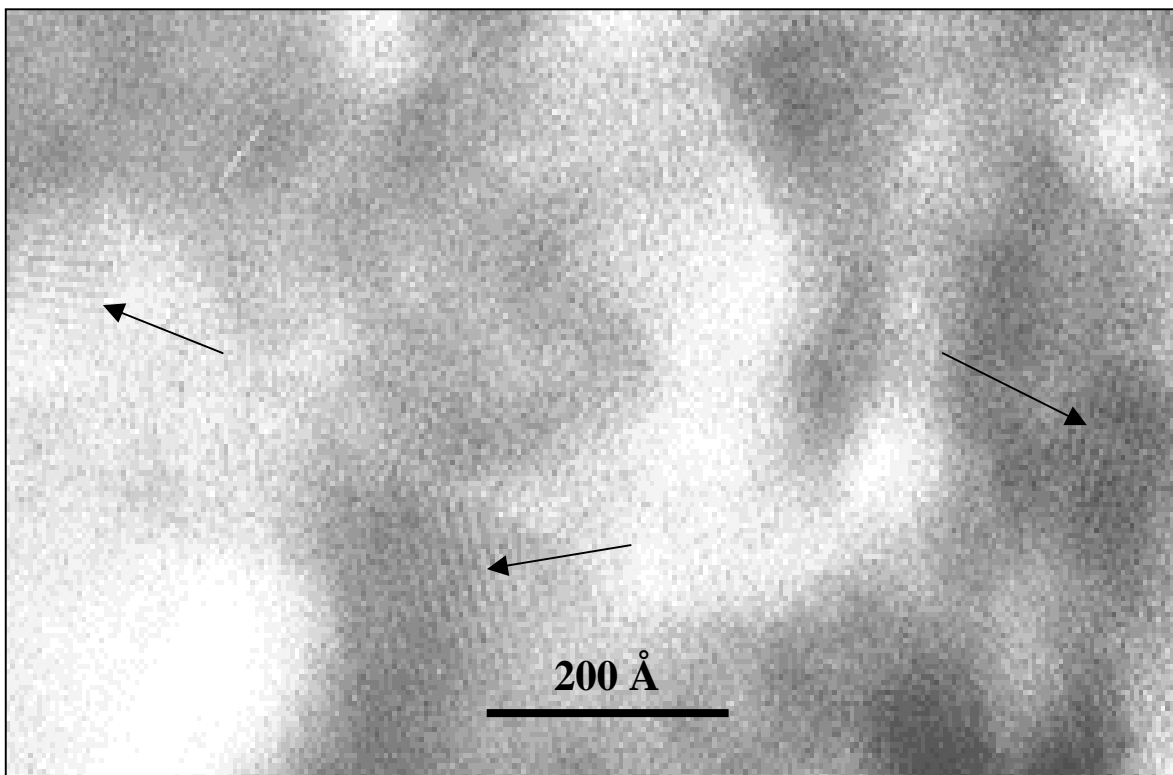


Figura 5.18. Micrografía del catalizador NiMo/TiO₂ sulfurado.

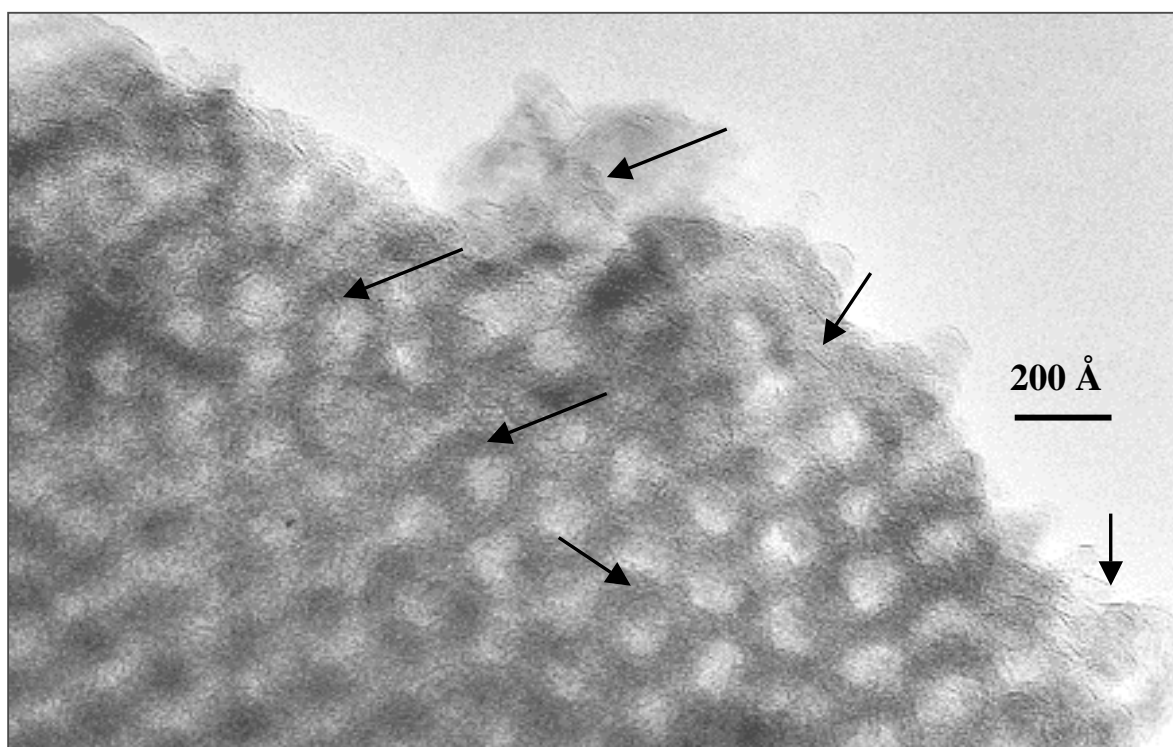


Figura 5.19. Micrografía del catalizador NiMo/SBA-15 (30) sulfurado.



5. Resultados

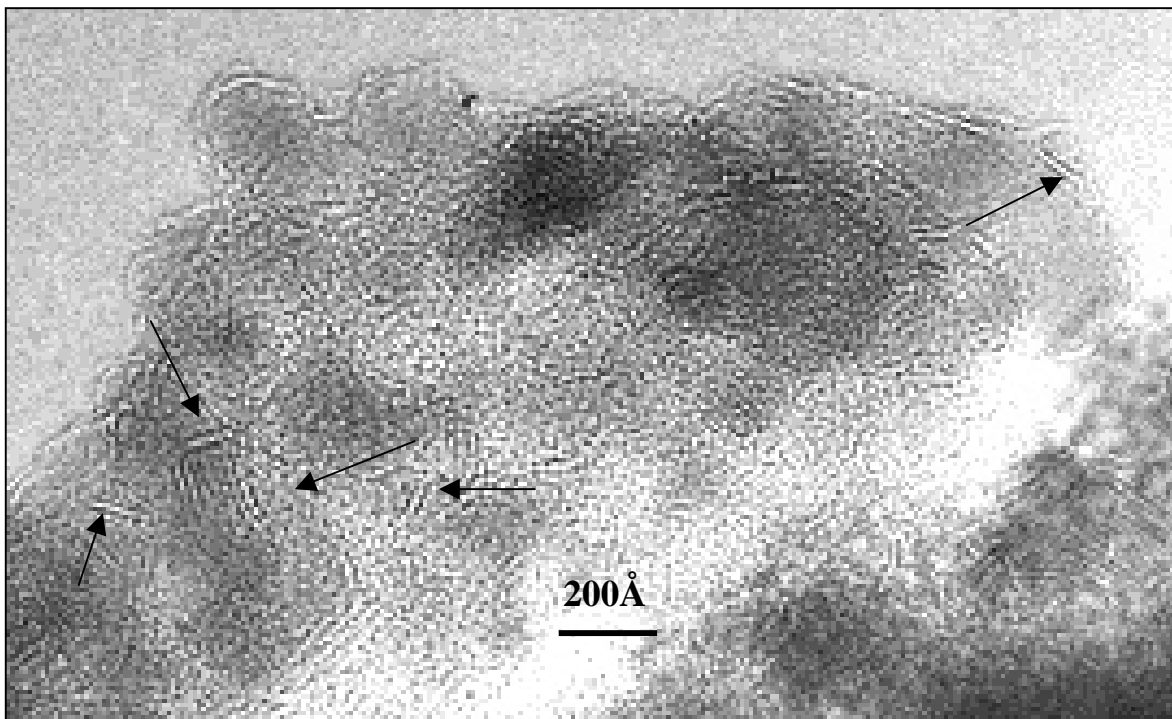


Figura 5.20. Micrografía del catalizador NiMo/SBA-15 (54) sulfurado.

5.3.5 Pruebas de actividad catalítica

A continuación se presentan los resultados de evaluación de la actividad catalítica obtenidos en el presente estudio, en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT durante 8 horas. Esta molécula es una de las más refractarias en los compuestos de azufre del combustible diesel. La conversión del 4,6-DMDBT se muestra en la tabla 5.11 y en la figura 5.21:



5. Resultados

Tabla 5.11. Conversiones de 4,6-DMDBT obtenidas con diferentes catalizadores.

Catalizador	NiMo/TiO ₂	NiMo/SBA-15	NiMo/SBA-15 (18)	NiMo/SBA-15 (30)	NiMo/SBA-15 (42)	NiMo/SBA-15 (54)
Tiempo (h)	Conversión (%)					
1	0.4	12	21.5	22	19.8	17
2	1	22.5	40	40	36	33
3	2.1	32.5	56	56	51.5	47.5
4	3.5	42	70	70	64	60
5	5.3	51	80	81	75	72
6	7.4	58	88.5	89	84	82
7	9.9	66	94	95	90	89.5
8	12.7	73	96.5	98	95	96.5

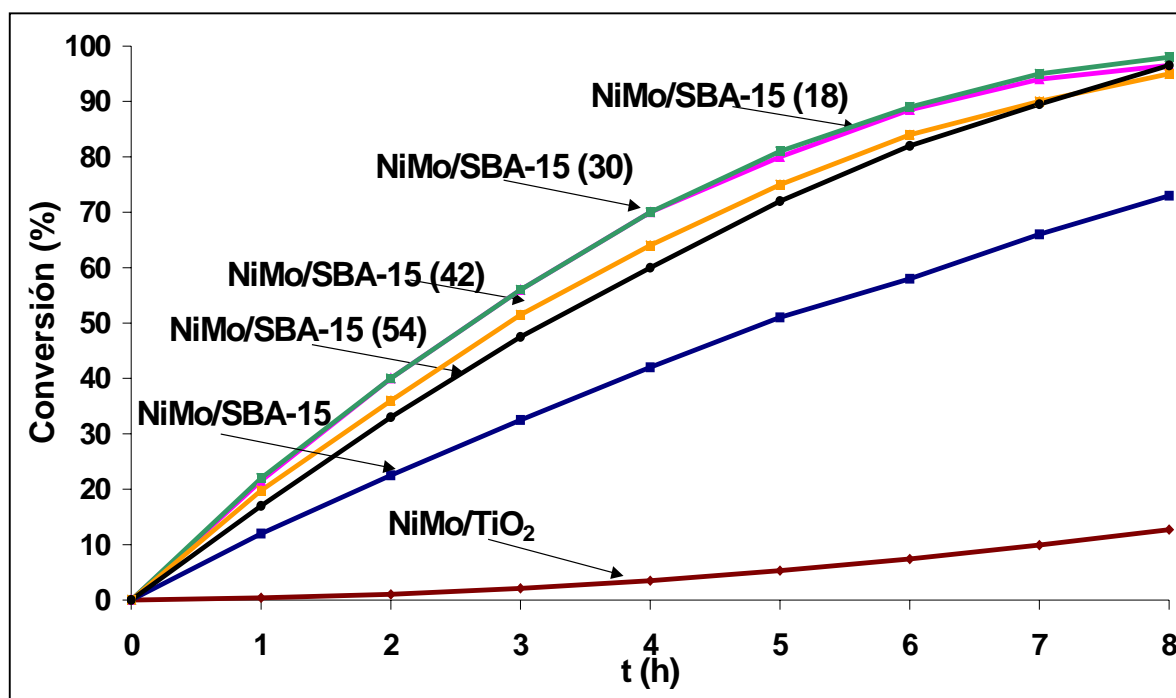


Figura 5.21. Conversión del 4,6-DMDBT en función del tiempo para los diferentes catalizadores.



5. Resultados

De la tabla 5.11 y la figura 5.21 se observa que la conversión más baja del 4,6-DMDBT fue observada con el catalizador NiMo/TiO₂. Este resultado se debe a que la titania tiene área específica baja y menor cantidad total de Mo depositado en comparación con los demás catalizadores. Por otro lado, los demás catalizadores de NiMo/SBA-15 modificados con titania presentaron altas conversiones.

El catalizador con mayor actividad catalítica en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT a lo largo de 8 horas corresponde al NiMo/SBA-15 (30), con el cual se obtiene una conversión del 98%. Esto se debe a que en este catalizador se logró una buena dispersión de la fase activa, por lo tanto se tienen mayor número de sitios activos accesibles para la reacción.

Tabla 5.12. Constantes de velocidad y velocidades de reacción iniciales obtenidas con los distintos catalizadores.

Catalizador	r₀ (mol/g* s)	k (L /g* s)
NiMo/SBA-15	2.13E-07	8.89E-06
NiMoSBA-15 (18)	3.91E-07	1.63E-05
NiMo/SBA-15 (30)	3.91E-07	1.63E-05
NiMo/SBA-15 (42)	3.56E-07	1.48E-05
NiMo/SBA-15 (54)	3.02E-07	1.26E-05
NiMo/TiO ₂	5.33E-08	2.22E-06

La velocidad de reacción (tabla 5.12), es la cantidad de sustancia que se transforma, en una reacción química, por unidad de tiempo y unidad de peso del catalizador.



5. Resultados

Tomando en cuenta que los catalizadores mostrados en la tabla 5.12 tienen diferentes cargas de la fase activa, se determinó la actividad intrínseca (por mol de Mo) que se presenta en la tabla 5.13. Se observó que el catalizador de NiMo/TiO₂ presenta la mayor velocidad intrínseca de reacción de HDS del 4,6-DMDBT (apéndice 8).

Tabla 5.13. Constante de velocidad y velocidad inicial intrínseca para los catalizadores NiMo.

Catalizador	% peso de MoO₃	moles de MoO₃	r₀ (mol/mol Mo s)	k (L/mol Mo* s)
NiMo/SBA-15	15.49	1.076E-03	2.974E-05	1.239E-03
NiMo/SBA-15 (18)	11.60	8.059E-04	7.280E-05	3.033E-03
NiMo/SBA-15 (30)	11.42	7.934E-04	7.394E-05	3.081E-03
NiMo/SBA-15 (42)	9.14	6.350E-04	8.399E-05	3.50E-03
NiMo/SBA15- (54)	7.18	4.988E-04	9.088E-05	3.787E-03
NiMo/TiO ₂	0.85	5.905E-05	1.355E-04	5.645E-03

El catalizador de NiMo/SBA-15, a pesar de tener mayor carga de MoO₃ depositado en la superficie del SBA-15, presentó una actividad intrínseca menor a los demás.

Por otro lado al aumentar la cantidad de titanía en el soporte aumenta la velocidad de reacción inicial (r₀). Este aumento es casi proporcional a la cantidad de titanía en el soporte, como se puede observar en la figura 5.22.

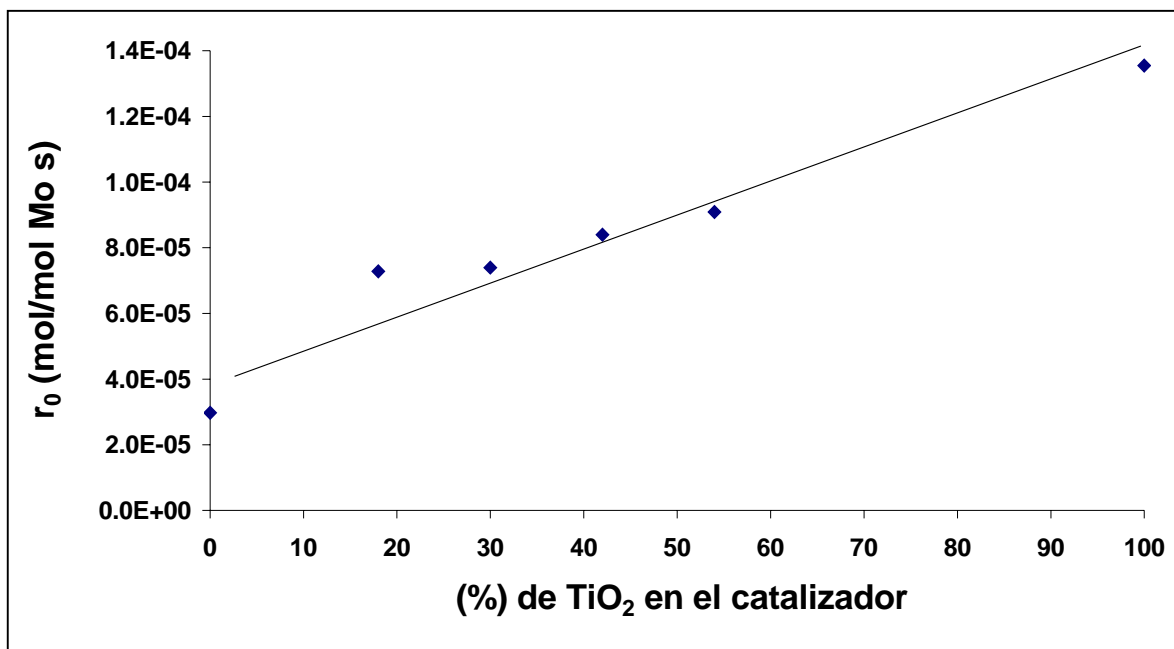


Figura 5.22. Actividad intrínseca de los catalizadores de NiMo en función del contenido de TiO_2 en los soportes.



Soportes

Para conocer las propiedades texturales de los materiales mesoporosos sintetizados se utilizó la técnica de fisisorción de N_2 . El soporte SBA-15 de sílice pura preparado con un surfactante (Pluronic P123) presentó un área específica de $805 \text{ m}^2/\text{g}$, además de un volumen de poros de $1.067 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro de poro de 75 \AA . Posteriormente en este soporte se depositó titania, la cual es un buen agente dispersante de las especies activas en HDS pero con un área específica muy baja. La cantidad de titania que se depositó fue: 18, 30, 42 y 54% en peso total del material modificado. Los soportes SBA-15 modificados con TiO_2 fueron caracterizados también por fisisorción de N_2 y se encontró que las propiedades texturales disminuyeron progresivamente. Esta disminución puede ser debido al aumento de la densidad de los materiales después de incorporar la titania. Sin embargo, también se puede suponer que existe un bloqueo parcial de poros de SBA-15 con las especies de titania aglomeradas.

Para obtener el área superficial de titania que fue depositada en el soporte, se determinó el punto isoeléctrico [29]. Lo anterior dio como resultado que el soporte que con una mayor extensión de superficie de TiO_2 depositada fue el de 30% de TiO_2 . Al aumentar más la cantidad de titania depositada comienza a disminuir el área de TiO_2 lo que se puede atribuir a la formación de especies aglomeradas.



6. Discusión

La formación de aglomerados de titania se comprobó mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos donde se detectó la formación de TiO_2 anatasa (tarjeta 21-1272 del JCPDS). Otra técnica utilizada para caracterizar las especies de TiO_2 depositadas fue la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), con la cual analizamos el grado de dispersión de titania al obtener la energía del borde de absorción (E_g), además de encontrar los estados de coordinación de la titania analizando la posición del máximo de absorción. Se observó que en el espectro de la TiO_2 pura se aprecian dos señales, en 220 y 350 nm, las cuales se atribuyen a las especies de titania octaédricas (de la fase anatasa). Las especies de titania depositadas sobre el SBA-15 son más dispersas que la titania anatasa pura. Sin embargo, a medida que se incrementa la carga de TiO_2 en los soportes el borde de absorción se desplaza a longitudes de onda mayores indicando el crecimiento de los aglomerados (cristales) de TiO_2 .

Catalizadores

Las propiedades texturales para los catalizadores tanto de Mo como de NiMo disminuyeron en gran medida con respecto a los soportes correspondientes debido a que la densidad de los materiales aumentó. La estructura mesoporosa del soporte original permaneció, lo que indica que al depositar los metales, éstos no destruyen el soporte.

Con el patrón de DRX de polvos en los catalizadores de Mo se registraron varias señales de la fase cristalina de MoO_3 . Se encontró



6. Discusión

que el soporte SBA-15 puro no sirve como dispersor debido a que las señales de MoO_3 en el difractograma fueron intensas, no así cuando se le agrego la titania al SBA-15 que dispersó al MoO_3 obteniendo señales menos intensas de MoO_3 cristalino en los difractogramas. En cuanto a los catalizadores de NiMo ocurrió lo mismo, las señales del Mo fueron gradualmente desapareciendo a medida que aumentaba la carga de titania. Las señales de especies de Ni no se observaron debido a que la cantidad de este metal fue muy poca.

Para caracterizar la reducibilidad de las fases oxidadas de Mo y Ni recurrimos a la técnica de reducción a temperatura programada (TPR). Encontramos que para todos los catalizadores existen especies de Mo que se reducen a la temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$, lo que corresponde a la 1^{era} etapa de reducción de especies de Mo dispersas en coordinación octaédrica. A esta temperatura (400°C) se realiza la sulfuración de los catalizadores para activarlos, por lo que la presencia de especies de Mo reducibles a esta temperatura favorece la activación de dichos catalizadores. Mediante la técnica de HRTEM, se puede caracterizar la morfología y dispersión de los sulfuros de Mo presentes en los catalizadores. Se encontró que el catalizador de NiMo/SBA-15 (30) es el que presenta los sulfuros de Mo^{4+} más dispersos.

En lo que se refiere a las reacciones de HDS éstas se llevan a cabo por 2 rutas paralelas: desulfuración directa (DDS) y desulfuración por hidrogenación (HID). En la primera, se elimina directamente el



6. Discusión

átomo de S rompiendo los enlaces C-S. En la segunda, comienza con una hidrogenación de un anillo aromático y posteriormente se elimina el azufre. En este trabajo de investigación se utilizó la molécula 4,6-DMDBT siendo la ruta de hidrogenación la principal para este tipo de moléculas. El catalizador NiMo/SBA-15 (30) con 11.77% en peso de MoO_3 y 2.94% en peso de NiO mostró la mayor actividad catalítica entre todos de los catalizadores.

Finalmente cabe mencionar que el objetivo general del presente estudio fue la determinación de la actividad intrínseca de los catalizadores de Mo promovidos por Ni y soportados en Ti-SBA-15 en función del contenido de TiO_2 en los soportes. Se observó que la actividad intrínseca más baja tiene el catalizador de NiMo soportado en SBA-15 de sílice pura y la actividad intrínseca más alta presenta el catalizador de NiMo soportado en TiO_2 anatasa pura. Los catalizadores NiMo/SBA-15 (x), donde x es el % en peso de TiO_2 en el soporte, muestran la actividad intrínseca intermedia entre la observada para los soportes puros (SBA-15 y TiO_2). Además se observa el aumento casi lineal de la actividad intrínseca con la carga de TiO_2 en el soporte. Este resultado indica que en los catalizadores NiMo/SBA-15 (x) deben existir especies de Mo soportados en ambas superficies (SBA-15 de sílice y TiO_2) o que las especies de Mo se depositan preferencialmente sobre la superficie de titania y la diferencia en la actividad intrínseca se debe al cambio en el efecto electrónico de este soporte relacionado con el tamaño de partícula de TiO_2 anatasa.



7. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Se llevó a cabo la preparación de los soportes SBA-15 modificados con TiO_2 y se encontró que las propiedades texturales de estos materiales mesoporosos resultan atractivas para ser utilizados como soportes para catalizadores de HDS profunda.
- En general se observó que la dispersión de las especies de TiO_2 varía dependiendo de la carga de titania incorporada, encontrando que la máxima extensión de la superficie de titania ($200 \text{ m}^2/\text{g}$) se obtiene en el soporte con 30% en peso de titania.
- Al incorporar las fases metálicas de Mo (catalizador) y de Ni (promotor) al soporte SBA-15 modificado con titania, se observa una disminución adicional en las propiedades texturales, específicamente en lo que se refiere a los microporos. Se encontró además que el contenido de titania tiene un efecto positivo en la dispersión y en la interacción de las especies oxidadas y sulfuradas de Mo y Ni con la superficie del soporte. Al aumentar el contenido de titania en el catalizador (hasta 30%) se mejora la dispersión de las especies oxidadas y sulfuradas del Mo y Ni.



7. Conclusiones

- Los catalizadores preparados presentaron conversiones altas de 4,6-DMDBT (a excepción del catalizador de NiMo/TiO₂) teniendo que los catalizadores con 18 y 30% de titania fueron los de mayor actividad por gramo de catalizador seguido por los catalizadores con 42 y 54% de titania.
- Se observó que la actividad intrínseca de los catalizadores NiMo soportados en materiales Ti-SBA-15 (x) es casi directamente proporcional a la cantidad de TiO₂ incorporada al soporte.
- Observando los resultados confirmamos que el soporte (SBA-15) modificado con titania es factible para la preparación de catalizadores de hidrosulfuración profunda.



8. Bibliografía

1. R. Shafi, G. J. Hutchings, *Catal. Today*, 59 (2000) 423.
2. M. Yumoto, K. Usui, K. Watanabe, K. Idei, H. Yamazaki, *Catal. Today*, 35 (1997) 45.
3. K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal.* 189 (1999) 205.
4. S. I. Klim, S. I. Woo, *J. Catal. Today*, 133 (1992) 124.
5. Y.W. Chen, M. Ch. Tsai, *Catal. Today*, 50 (1997) 57.
6. S. Yoshinaka K. Segawa, *Catal. Today*, 45 (1998) 293.
7. Z. B. Wei, W. Yan, H. Zhang, T. Ren, Q. Xin and Z. Li, *Appl. Catal. A: General*, 167 (1998) 39.
8. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J.C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
9. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
10. T. Klimova, E. Rodríguez, M. Martínez, J. Ramírez, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45 (2001) 357.
11. S. Droguett *Elementos de catálisis heterogénea*. Depto. Ingeniería Química. Santiago de Chile (1983). pp. 23, 35-38, 89.
12. J. Ramírez, L. Cedeño, G. Busca, *J. Catal.*, 184 (1999) 59.



8. Bibliografía

13. H. Topsøe, B. Clausen, F. Massoth. *Catálisis Science and Technology*. editado por J. R. Anderson, M. Boudart, Vol. 11, Springer, Alemania, 1996.
14. M. Daage, R. Chianelli, *J. Catal.*, 149 (1994) 414.
15. H. Shimada, *Catal. Today*, 86 (2003) 17.
16. Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.* 207 (2002) 361.
17. L. Vradman, M. Landau, M. Herskowitz, V. Ezersky, M. Talianker, S. Nikitenko, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Catal.*, 213 (2003) 163.
18. J. C. Amezcua Kosterlitz. *Desarrollo de nuevos catalizadores SBA modificados con titanio para catalizadores HDS*. Tesis de licenciatura, UNAM, México.2003. pp. 7-8, 33-36.
19. Ya. Guerasimov. *Curso de Química Física*. Editorial Mir. Moscú. 1971
20. Levine Ira N. *Fisicoquímica*. 3^{era}. edición. McGrawHill. España, 1991. 435-436.
21. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, 41 (1998) 207.
22. A. D. Skoog. *Análisis instrumental*. 2^{da}. edición. Nueva editorial Interamericana S.A. de C.V. México, 1987.



8. Bibliografía

23. Kubelka, F. Z. Munk, *Tech. Phys.*, 12 (1931) 593.
24. J. M. Herrera Alonso. *Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/MCM-41 modificados con fosforo*. Tesis de licenciatura. UNAM. 2002.
25. J. Meurig, O. Terasaki, P. Gai, W. Zhou, J. González-Calbet, *Acc. Chem. Res.*, 34 (2001) 583-594.
26. Brunauer S., Emmett, P.H. y Teller, E. *J. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309
27. J. M. Smith. *Chemical Engineering Kinetics*, 3^{ra}. Edición, McGraw-Hill, 1986.
28. P. Atanasova, R. López Cordero, L. Mintchev, T. Halachev, A. López Agudo, *Appl. Catal. A*, 159 (1997) 269.
29. F. J. Lliambas, L. Bouyssieres, A. López Agudo, *Appl. Catal*, 65(1990) 45-52.

9. APÉNDICES



Apéndice 1.

Método de impregnación incipiente.

El método de impregnación incipiente consta de seis pasos básicos: determinación del volumen de impregnación de la muestra sólida, previo tratamiento térmico del soporte (100 °C durante 24 horas para estos soportes), impregnación del sólido con una solución del precursor metálico, homogeneización de la mezcla sólido-líquido, eliminación del disolvente y formación de los óxidos metálicos.

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



9. Apéndices

Ejemplo de cálculo para la obtención de soportes con diferentes porcentajes en peso de titania por el método de impregnación incipiente.

Sustancia	PM (g/mol)	ρ (g/ml)	Pureza (%)
Etanol abs. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46.07	0.789	99.9
Isopropoxido de Titania $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	284.26	0.955	97
Oxido de Titania TiO_2	79.9		
Nitrato de Niquel * 6H ₂ O $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NN)	290.81	2.05	
Oxido de niquel NiO	74.7		
Heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HMA)	1235.86		99
Trioxido de Molibdeno MoO_3	143.94		

Cantidad de soporte y titania en 1.2g

Para el soporte de 18% de Titania

Cantidad de titania en g

$$1.2 \text{ g de soporte modificado} \cdot (0.18) = 0.216 \text{ g de titania}$$

Cantidad de SiO_2 en g

$$1.2 \text{ g de soporte modificado} - 0.216 \text{ g de titania} = 0.984 \text{ g de soporte}$$



9. Apéndices

Preparación de la solución para impregnar la titania en el soporte

$$0.216 \text{ g } TiO_2 * \left(\frac{1 \text{ mol } TiO_2}{79.9 \text{ g } TiO_2} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol } Ti[OCH(CH_3)_2]_4}{1 \text{ mol } TiO_2} \right) *$$

$$\left(\frac{284.26 \text{ g } Ti[OCH(CH_3)_2]_4}{1 \text{ mol } Ti[OCH(CH_3)_2]_4} \right) * (0.97) = 0.7922 \text{ g } Ti[OCH(CH_3)_2]_4$$

$$0.7922 \text{ g } Ti[OCH(CH_3)_2]_4 * \frac{\text{ml}}{0.955 \text{ g}} = 0.8296 \text{ ml } Ti[OCH(CH_3)_2]_4$$

Volumen de impregnación = 4.5 ml/g

$$4.5 \frac{\text{ml}}{\text{g}} * 0.984 \text{ g de soporte} = 4.428 \text{ ml}$$

$$4.428 \text{ ml} - 0.8296 \text{ ml } Ti[OCH(CH_3)_2]_4 = 3.5984 \text{ ml}$$

$$3.5984 \text{ ml} * \left(\frac{0.789 \text{ g}}{\text{ml}} \right) = 2.8392 \text{ g de etanol abs.}$$

Solución a preparar para impregnar titania al 18%

0.7922g de $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ en 2.8392g de etanol absoluto en 0.984g de soporte



Apéndice 2.

PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE Mo y NiMo

Para SBA-15

$$\frac{\text{Carga de 1 molécula de MoO}_3}{\text{nm}^2}$$

$$\frac{1 \text{ molécula MoO}_3}{\text{nm}^2} * \frac{(1\text{nm})^2}{(1 \times 10^{-9} \text{m})^2} = 1 \times 10^{18} \frac{\text{moléculas MoO}_3}{\text{m}^2}$$

$$1 \times 10^{18} \frac{\text{moléculas MoO}_3}{\text{m}^2} * 805 \frac{\text{m}^2}{\text{g de superficie}} = 8.05 \times 10^{20} \frac{\text{moléculas MoO}_3}{\text{g de superficie}}$$

$$8.05 \times 10^{20} \frac{\text{moléculas MoO}_3}{\text{g de superficie}} * \frac{1 \text{mol MoO}_3}{6.022 \times 10^{23} \text{moléculas}} = 1.336 \times 10^{-3} \frac{\text{mol MoO}_3}{\text{g de superficie}}$$

$$1.336 \times 10^{-3} \frac{\text{mol MoO}_3}{\text{g de superficie}} * \frac{143.94 \text{ g MoO}_3}{1 \text{mol MoO}_3} = 0.1924 \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g de superficie}}$$

Preparación del catalizador de Mo

$$1.336 \times 10^{-3} \frac{\text{mol MoO}_3}{\text{g de superficie}} * \frac{1 \text{mol HMA}}{7 \text{mol MoO}_3} = 1.91 \times 10^{-4} \frac{\text{mol HMA}}{\text{g de superficie}}$$



9. Apéndices

$$1.91 \times 10^{-4} \frac{\text{mol HMA}}{\text{g de superficie}} * \frac{1235.86 \text{g}}{1 \text{mol HMA}} = 0.236 \frac{\text{g HMA}}{\text{g de superficie}}$$

$$0.236 \frac{\text{g HMA}}{\text{g de superficie}} * \frac{100}{99} = 0.238 \frac{\text{g HMA}}{\text{g de superficie}}$$

$$0.1924 \text{g MoO}_3 + 1 \text{g de superficie} = 1.1924 \text{g de catalizador}$$

$$1.1924 \text{g de catalizador} \rightarrow 1 \text{g de soporte}$$

$$1 \text{g de catalizador} \rightarrow x \quad x = 0.8386 \text{g de soporte}$$

$$1 \text{g de catalizador} - 0.8386 \text{g de soporte} = 0.1613 \text{g de MoO}_3$$

$$0.1924 \text{g de MoO}_3 \rightarrow 0.238 \text{g de HMA}$$

$$0.1613 \text{g de MoO}_3 \rightarrow x$$

$$x = 0.1995 \text{g de MoO}_3$$

$$\text{Volumen de impregnación} = 3.5 \text{ml/g}$$

$$3.5 \frac{\text{ml}}{\text{g}} * 0.8386 \text{g de superficie} = 2.93 \text{ml de H}_2\text{O}$$

Preparación de la solución para el catalizador de Mo

$$0.1995 \text{g de HMA en } 2.93 \text{ ml de H}_2\text{O en } 0.8386 \text{ g de soporte}$$



9. Apéndices

Preparación de 0.6g de catalizador de NiMo

1g de catalizador Mo \rightarrow 0.8386g de soporte = 0.1614g de MoO₃

12% de MoO₃ \rightarrow 3% de NiO

16.14% de MoO₃ \rightarrow x

x = 4.035% de NiO

0.6g de catalizador de NiMo \rightarrow 100% catalizador de NiMo

x \leftarrow 4.035% NiO

x = 0.02421g de NiO

$$0.02421g \text{ NiO} * \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7g \text{ NiO}} = 3.24 \times 10^{-4} \text{ mol NiO}$$

$$3.24 \times 10^{-4} \text{ mol NiO} * \frac{1 \text{ mol NN}}{1 \text{ mol NiO}} = 3.24 \times 10^{-4} \text{ mol NN}$$

$$3.24 \times 10^{-4} \text{ mol NN} * \frac{290.81g \text{ NN}}{1 \text{ mol NN}} = 0.0942g \text{ NN}$$

0.6g de catalizador NiMo - 0.02421g de NiO = 0.57579g = 0.5758g de catalizador Mo



9. Apéndices

Volumen de impregnación= 1.4ml/g

$$1.4 \frac{\text{ml}}{\text{g}} * 0.5758 \text{g de catalizador Mo} = 0.8061 \text{ml H}_2\text{O}$$

Preparación de la solución para el catalizador de NiMo

0.0942g de NN en 0.8061ml de H₂O en 0.5758g de catalizador de Mo

Apéndice 3.

Calculo de % de cobertura del área de superficie [29]

$$\%ASC = \frac{\left(\frac{1}{M_S}\right)(IEP_S - ZPC)}{\left(\frac{1}{M_M} - \frac{1}{M_S}\right)(ZPC - IEP_S) + \frac{1}{M_M}(IEP_S - IEP_M)} * 100\%$$

M_s = Peso molecular del SiO₂ (60 g/mol)

M_M = Peso molecular del TiO₂ (80 g/mol)

IEP_S = Punto isoelectrico del SiO₂

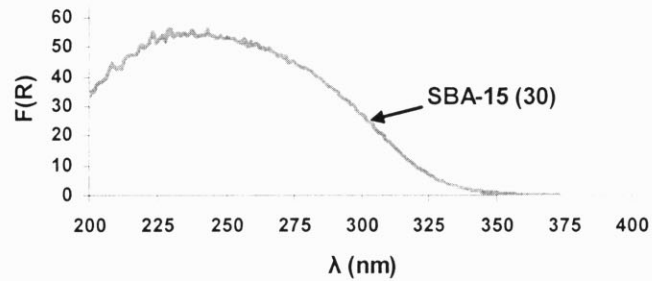
IEP_M = Punto isoelectrico del TiO₂

ZPC = Punto isoelectrico del soporte modificado



Apéndice 4.

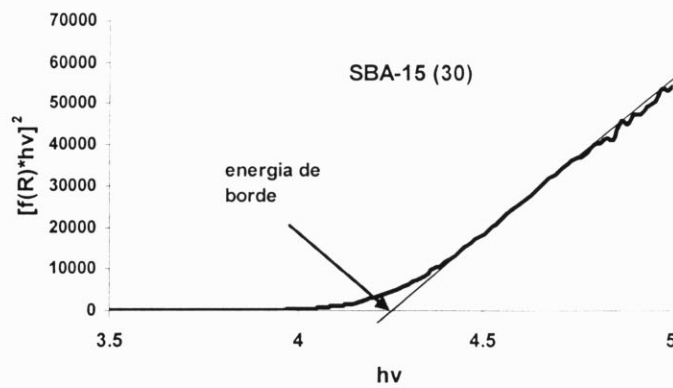
Cálculo de la energía de borde



Graficar $[f(R) * hv]^2$ vs hv

Donde:

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad c = 299792458 \frac{m}{s}$$
$$h = 4.14 \times 10^{-15} \text{ ev} * s$$



La energía de borde en este soporte es de 4.2 eV



Apéndice 5.

Cálculo del tamaño de cristal de MoO₃

Este parámetro fue calculado con la ecuación de Scherrer, la cual establece una relación entre el diámetro promedio de los cristales D, y la anchura de las líneas de difracción. La ecuación es la siguiente:

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

$$\beta = B - b$$

Donde:

$$K = 0.9$$

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

B = Ancho del pico a la mitad de la altura

$$b = 0.12$$

θ = Posición angular correspondiente al máximo de la señal de difracción

K y b son características de cada equipo

Ejemplo:



9. Apéndices

Cálculo del tamaño de cristal para el catalizador Mo/SBA-15 para la señal correspondiente a 12.76° en 2θ y con un ancho a la mitad de la altura del pico de 0.18

$$D = \frac{0.9 * 1.5406}{[(12.842 - 12.662) - 0.12] * \cos 6.38} * 57.3 \quad D = 1332.397 \text{ \AA}$$

Apéndice 6.

Tarjeta 21-1272 TiO₂ del JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards)

21-1272 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-3 Sets 1-44 database Quality: *

		d Å	Int.	h k l
TiO ₂				
Titanium Oxide				
		3.52	100	1 0 1
		2.431	10	1 0 3
		2.378	10	0 0 4
		2.332	10	1 1 2
		1.892	15	2 0 0

Rad:	Lambda:	Filter:	d-sp:	
Cutoff:	Int:	W/cur:		
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 35, (1969)				
		1.6199	20	1 0 5
		1.6165	20	2 1 1
		1.4531	4	2 1 3
		1.4409	14	2 0 4
		1.3641	6	1 1 6

Sys: Tetragonal	S.G.: I41/amd (141)			
a: 1.7632	b:	c: 9.5139	A:	C: 2.5134
A:	B:	C:	Z: 4	TP:
Ref: Jbid.				

Dx: 1.39	Dz:	ES/POW: F30-74 (012,35)		
		1.3372	6	2 1 0
		1.2795	<2	1 1 7
		1.2445	10	2 1 5
		1.2109	4	3 0 1
		1.1894	<2	0 0 8

ea:	awb:	ey:	Sign:	2V:
Ref:				
		1.1725	2	3 0 3
		1.1564	6	2 1 4
		1.1409	4	3 1 2
		1.0607	2	2 1 7
		1.0517	4	3 0 5

Color: Colorless				
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph brookite (orthorhombic) are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1959). Agrees well with experimental and calculated patterns, 0271 type. FSC: 0112. Validated by calculated pattern.				
Wt: 79.90. Volume[CD]: 116.31.				
		1.0436	4	3 2 1
		1.0182	2	1 0 9
		1.0070	2	2 0 8
		0.9967	2	3 1 3
		0.9555	4	3 1 6



9. Apéndices

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
0.9464	4	4 0 0	0.8890	2	2 2 8	0.8268	4	4 1 5
0.9246	<2	3 0 7	0.8819	<2	4 1 3	0.8102	2	3 0 6
0.9192	2	3 2 5	0.8793	2	4 0 4	0.7974	4	4 2 4
0.9138	2	4 1 1	0.8464	2	4 2 0	0.7928	2	0 0 12
0.8966	4	2 1 9	0.8308	<2	3 2 7			

Strong lines: 3.52/4 1.85/4 2.32/2 1.70/2 1.67/2 1.48/1 2.43/1 2.33/1

Apéndice 7.

Tarjeta 35-609 MoO₃ del JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards)

35-609 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-3 Sets 1-44 database Quality: C

	d Å	Int.	h k l
MoO ₃	6.921	36	0 2 0
Molybdenum Oxide	3.908	77	1 1 0
Molybdate, syn	2.464	38	2 4 0
	1.449	31	2 0 0
	1.259	100	0 2 1
Rad: CuKα1 Lambda: 1.540598 Filter: d-sp: Calculated			
Cutoff: 22.1 Int: Calculated I/1000:	1.008	7	1 3 0
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 25-118 (1964)	1.103	15	1 0 1
	1.353	26	1 1 1
	2.408	3	1 4 0
	2.527	7	0 4 1
Sys: Orthorhombic S.G.: Pnm (62)			
a: 3.9632 b: 13.856 c: 3.6946	A: 0.1860 C: 0.2667		
A: B: C: Z: 4 mp:	2.1329	8	1 3 1
Ref: Ibid.	2.1088	11	0 3 0
	2.2707	13	1 5 0
Dx: 4.71 Dv: GS/PCN: F10-128 (1007,14)	2.1311	7	1 4 1
	1.2952	2	1 6 0
aa: nwb: ay: Sign: ZV:	1.5812	6	2 0 0
Ref:	1.2585	12	2 0 1
	1.7349	1	2 5 1
	1.9051	1	2 2 0
	1.8483	15	2 0 2
Peak height intensities. This pattern is calculated from published crystal structure data of Kihlberg, L., Ark. Kem., 21 357 (1953). CAS no.:			
1113-27-5. The peak intensities differ from those on 5-508, especially at			
hkl's 041, and 060. Experimental intensity measurements for a spray-dried			
sample support the intensity values in this calculated pattern. The original			
published values (a=3.9626, 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 [CuKalpha]=1.540598. I/Icorundum (calculated) =			
4.80, for the scale refraction K1 = 0.01. MoO3 type. PSC: 016. Wwt:			
145.94. Volume[CD]: 202.99.			



9. Apéndices

d A	Int.	h x l	d A	Int.	h x l	d A	Int.	h x l
1.7203	10	2	1.4014	4	2	1.2131	0	2
1.6933	5	2	1.3911	1	1	1.2074	0	2
1.6626	10	2	1.3808	10	0	1.2017	0	2
1.6301	5	2	1.3538	5	2	1.2011	0	2
1.6285	5	2	1.3538	5	2			
1.5969	10	2	1.3435	10	0			
1.5869	5	2	1.3435	5	2			
1.5745	10	2	1.3332	10	0			
1.5682	5	2	1.3229	5	2			
1.5079	10	2	1.2938	10	0			
1.5079	5	2	1.2938	5	2			
1.4776	10	2	1.2731	10	0			
1.4585	5	2	1.2440	5	2			
1.4472	10	2	1.2337	10	0			
1.4317	5	2	1.2186	5	2			

Strong lines: 3.26/4 3.81/8 3.46/4 6.82/4 3.44/3 2.65/3 2.31/2 2.70/2

Apéndice 8.

Ejemplo de cálculo de la velocidad inicial de reacción del 4,6-DMDBT, constante de velocidad, y de la velocidad de reacción por mol de Mo (actividad intrínseca).

Para NiMo/SBA-15 (18)

$$C_{4,6\text{-DMDBT}} = 0.024 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$V = 0.04 \text{ L}$$

En cada reacción se pone al principio

$$0.024 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 0.04 \text{ L} = 9.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$$



9. Apéndices

Velocidad de reacción inicial

$$r_0 = \frac{\text{moles al inicio} \cdot \text{conversión (1/h)}}{\text{Peso del catal. (g)} \cdot \text{factor} \left(3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \right)}$$

Peso del catal. = 0.15g

$$r_0 = \frac{9.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot 0.22 (1/h)}{0.15 \text{ g} \cdot \left(3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \right)}$$

$$r_0 = 3.91 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{g cat.} \cdot \text{s}}$$

Para calcular k

$$r_0 = k(C_{4,6\text{-DMDBT}})$$

$$k = \frac{r_0}{C_{4,6\text{-DMDBT}}}$$

$$k = \frac{3.91 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{g cat.} \cdot \text{s}}}{0.024 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

$$k = 1.63 \times 10^{-5} \frac{\text{L}}{\text{g cat.} \cdot \text{s}}$$