

63



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"HIDRODESULFURACION DE DBT EN PRESENCIA DE CATALIZADORES DE NiMo SOPORTADOS EN MCM-41 RECUBIERTA CON TITANIA"

24/03/07

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JOSE ARMANDO ESQUIVEL GARRIDO



MEXICO, D.F.

2001





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. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal	Prof. María Cristina Torres Lomeli
Secretario	Prof. Tatiana Eugeniévna Klímova Berestneva
1er suplente	Prof. Pedro Roquero Tejeda
2do suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa

**Sitio donde se desarrollo el tema:**

Unidad de investigación en Catálisis (UNICAT)  
Edificio E, Facultad de Química  
Circuito de la Investigación Científica  
Ciudad Universitaria

**Asesor del Tema:**

Dra. Tatiana Eugeniévna Klímova Berestneva



**Sustentante:**

José Armando Esquivel Garrido

ESQUIVEL GARRIDO JOSÉ ARMANDO

**A mis padres:**

Por todo el apoyo, confianza y amistad que me han brindado a lo largo de mi vida.

**A mis hermanos:**

Por todo lo que hemos convivido juntos.

**A la Universidad Nacional Autónoma de México:**

Por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios y superarme.

**A México:**

Por ser la patria en que nací y por permitirme conocer a tanta gente.

**A mis profesores:**

Por haber sido parte fundamental de mi formación al abrirme las puertas del conocimiento.

**A mis amigos:**

Por todo lo que hemos convivido juntos, por su apoyo en los momentos difíciles y su amistad incondicional.

### Agradecimientos:

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de obtener mi formación profesional.

A la Unidad de Investigación en Catálisis por darme la oportunidad de realizar mi tesis y de convivir con todos los que la integran.

A la Dra. Tatiana Klimova por su amistad, orientación y apoyo para la elaboración de este trabajo.

A la Q. I. María Cecilia Salcedo Luna por la colaboración en la técnica de Difracción de Rayos X.

Al proyecto CONACyT No. 31215-U por el apoyo económico otorgado.

# ÍNDICE

<b>I. Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>II. Antecedentes .....</b>	<b>4</b>
II.1 Hidrotratamiento .....	4
II.2 Catalizadores de hidrotratamiento .....	6
II.3 Materiales mesoporosos .....	8
<b>III. Objetivo .....</b>	<b>13</b>
<b>IV. Parte Experimental .....</b>	<b>14</b>
IV.1 Procedimiento para la preparación de los catalizadores .....	14
IV.1.1 Soportes .....	14
IV.1.2 Catalizadores .....	14
IV.2 Tecnicas de caracterización de catalizadores .....	16
IV.2.1 Determinación del área específica, volumen y distribución de diámetro de poros por fisisorción de N <sub>2</sub> .....	16
IV.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	19
IV.2.3 Reducción a Temperatura programada .....	21
IV.3 Procedimiento para llevar a cabo la reacción .....	22
IV.3.1 Preparación de la solución de Dibenzotiofeno (DBT) en Hexadecano.....	22
IV.3.2 Sulfuración del catalizador para la reacción de DBT .....	23
IV.3.3 Reacción .....	23
IV.3.4 Inyección de muestras en el cromatógrafo .....	24
<b>V. Resultados y Discusión.....</b>	<b>25</b>
V.1 Fisisorción de nitrógeno.....	25
V.1.1 Soportes.....	25
V.1.2 Catalizadores.....	26
V.2 Análisis de rayos X de polvos.....	35

V.3 Análisis de la reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores.....	40
V.4 Resultados de actividad en la reacción de HDS de DBT.....	50
<b>VI. Conclusiones.....</b>	<b>56</b>
<b>VII. Apéndices.....</b>	<b>58</b>
A. Preparación de los catalizadores.....	58
B. Tarjetas del Joint Committee of Power Diffraction Standadr.....	59
<b>Bibliografía.....</b>	<b>62</b>

Actualmente es muy importante la calidad de los combustibles provenientes del petróleo. Si estos combustibles poseen en su composición compuestos de azufre, al ser quemados estos desprenden grandes cantidades de  $\text{SO}_x$ , que al ser emitidos a la atmósfera provocan problemas de contaminación ambiental. Por lo tanto es necesario mejorar sustancialmente la calidad de los combustibles.

Como respuesta a esta demanda ambiental, la industria de la refinación esta bajo presión constante debido a los estándares más rigurosos con respecto a las especificaciones de los productos. Para proteger el ambiente mundial, muchos países industrializados han bajado el límite del contenido de azufre en el gasóleo a 0.05 % en peso a mediados de los años 90's y han de bajar el límite a 0.005 % (50 ppm) en un futuro próximo. Para el propósito de esta asignación, el desarrollo de un catalizador apropiado para la HDS profunda es un asunto muy importante<sup>1</sup>.

Por otro lado el crudo promedio utilizado ha cambiado a uno de menor calidad con respecto al contenido de azufre. Por ejemplo, los crudos más dulces de los Estados Unidos (promedio de azufre = 0.87 % en peso) han sido en su mayor parte remplazados por crudos amargos de Sudamérica (promedio de azufre = 2.2 % en peso). En Europa la calidad de los crudos ha permanecido bastante constante en los últimos diez años (promedio de azufre = 1.02 % en peso). Sin embargo, puede ser anticipado que la misma tendencia hacia un aumento de los crudos con mayor contenido de azufre ocurrirá debido al decremento de la disponibilidad de los crudos del mar del norte (promedio de azufre = 0.23 % en peso). En México también se observa la tendencia del incremento de la proporción de crudo Maya (promedio de azufre = 3.6 % en peso) en el petróleo a tratar. El crudo Maya se caracteriza por altos niveles de S, N y metales. Por lo tanto, en nuestro país el incremento de crudos con mayor contenido de azufre es también un problema actual.

Ya que el contenido de azufre en los crudos incrementará, puede ser claramente deducido que las tecnologías de la refinación del petróleo, en particular la desulfuración, tendrán que reaccionar a estos cambios. Hay por lo tanto, un interés considerable en investigar los procesos de hidrodesulfuración (HDS) ya bien documentados, particularmente, de moléculas menos reactivas que contienen azufre<sup>2</sup>.



El desarrollo de procesos catalíticos – incluyendo el sistema catalítico, el diseño del reactor y las soluciones tecnológicas (a partir de la selección de la alimentación apropiada hasta el modo de separación de los productos finales) – debe ser basado en el conocimiento de las transformaciones químicas requeridas en las moléculas de arranque. En los procesos de hidrotratamiento, la alimentación real cuentan con cientos de compuestos diferentes de azufre, nitrógeno y oxígeno y la situación es muy complicada. Por lo tanto, los procesos clásicos de hidrotratamiento fueron diseñados con base en una aproximación promedio de la transformación química. Información empírica acerca de los efectos de variables de proceso y propiedades catalíticas en las velocidades de remoción de azufre, nitrógeno y oxígeno constituyen la base para el diseño de procesos<sup>3</sup>.

El diseño y síntesis de catalizadores que contienen óxidos de metales de transición soportados demandan un adecuado control de la dispersión del óxido metálico, estado de oxidación, características de fase y estabilidad durante el tratamiento o utilización<sup>4</sup>. Los catalizadores más importantes para la HDS empleados en la industria son catalizadores de molibdeno promovido con cobalto o níquel soportados en alúmina. Uno de los métodos para mejorar estos catalizadores es encontrar un soporte el cual realce las propiedades de la fase activa del catalizador. Es bien sabido que una modificación del soporte puede cambiar la interacción con la fase activa y consecuentemente la actividad catalítica<sup>5</sup>.

En los intentos por mejorar los procesos de HDS, el  $\text{TiO}_2$  ha atraído la atención debido a la alta actividad intrínseca de catalizadores de Mo soportados sobre este óxido en HDS<sup>5</sup>. Adicionalmente, la titania aumenta la reducción y sulfuración de especies de óxido de  $\text{Mo}^{6+}$  favoreciendo la formación de  $\text{MoS}_2$  catalíticamente activo. Sin embargo, los soportes de titania presentan una importante desventaja que es su baja área superficial.

Por otro lado, existen materiales con áreas superficiales muy grandes. Por ejemplo, materiales mesoporosos tipo MCM-41 los cuales tienen: (1) estructura de poro bien definida con aperturas en el intervalo de 15-100 Å que puede ser controlada por la selección cuidadosa de los surfactantes, químicos auxiliares y parámetros de reacción, (2) alta estabilidad térmica, (3) acidez ligera, (4) grandes áreas superficiales y volumen de poro. Sin embargo la base química de estos materiales es  $\text{SiO}_2$ , el cual al ser utilizado como soporte para catalizadores de Mo no permite una buena dispersión de especies de Mo y por lo tanto se obtienen catalizadores con actividad baja.

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo caracterizar el comportamiento catalítico de catalizadores de Mo promovidos con Ni soportados en materiales mesoporosos MCM-41 modificados con  $\text{TiO}_2$  vía post-sintético (impregnación incipiente o injertado químico). Se puede esperar que estos soportes tengan (combinen) las propiedades texturales atractivas de la MCM-41 con la química de superficie de titanía, es decir, las ventajas de estos dos soportes. Estos sistemas se comparan con los catalizadores de NiMo soportados en alúmina (soporte convencional) y en MCM-41 de sílice pura (soporte no modificado con  $\text{TiO}_2$ ).

La caracterización de los catalizadores se realizará mediante: el método de Fisisorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X (DRX) y Reducción a Temperatura Programada. Además se realizará la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT) para evaluar la actividad catalítica.

### **II.1 Hidrotratamiento**

Los crudos de petróleo poseen azufre en su composición y al ser quemados desprenden grandes cantidades de  $SO_x$ , que al ser emitidos a la atmósfera provocan problemas de contaminación ambiental. Las legislaciones ambientales más rigurosas con respecto a las emisiones dañinas han propiciado un aumento del interés en investigaciones básicas y aplicadas sobre los catalizadores de hidrotratamiento. Por esta razón se requiere de una reducción del contenido de azufre en los productos del petróleo. Para lograr mejorar la calidad de productos recursos significativos deberán de ser dedicados para desarrollar e introducir catalizadores nuevos y más activos a los procesos industriales de hidrotratamiento<sup>7</sup>.

El hidrotratamiento se refiere a una variedad de procesos de hidrogenación catalítica que saturan hidrocarburos no saturados y remueven S, N, O y metales de diferentes corrientes de petróleo en una refinería. Hoy en día el hidrotratamiento es usado extensivamente para la conversión de corrientes pesadas y para alcanzar la calidad requerida de los productos finales. El hidrotratamiento juega también un papel esencial en el pretratamiento de corrientes para otros procesos de la refinería tales como reformado catalítico y desintegración catalítica fluidizada (FCC).

Por mucho tiempo, la reacción más importante de hidrotratamiento ha sido la remoción de azufre a partir de fracciones de combustibles. Consecuentemente los catalizadores de hidrotratamiento están también referidos como catalizadores de hidrodesulfuración (HDS).

Los crudos de petróleo consisten predominantemente de hidrocarburos pero pueden, dependiendo de su origen, contener relativamente grandes concentraciones de heteroátomos. El azufre es invariablemente la impureza más abundante de los heteroátomos en los crudos de petróleo. El contenido de azufre en los crudos varía significativamente con su origen y puede ser tan bajo como 0.1 % en peso pero puede incrementarse hasta 2-5 % en peso<sup>8</sup>.

Para lograr niveles más bajos de azufre en los productos del petróleo es necesario remover el azufre de los compuestos más difíciles de desulfurar. Diferentes compuestos de azufre presentan una reactividad diferente hacia la desulfuración dependiendo de la estructura de la molécula. La reactividad depende del ambiente local del átomo de azufre

en la molécula, y de la forma completa de la molécula. Los compuestos de azufre están presentes en el petróleo principalmente en la forma de tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos<sup>2</sup>. Los compuestos más refractarios a la eliminación de azufre son los dibenzotiofenos de más alto peso molecular que contienen cadenas laterales en posición cercana al átomo de azufre.

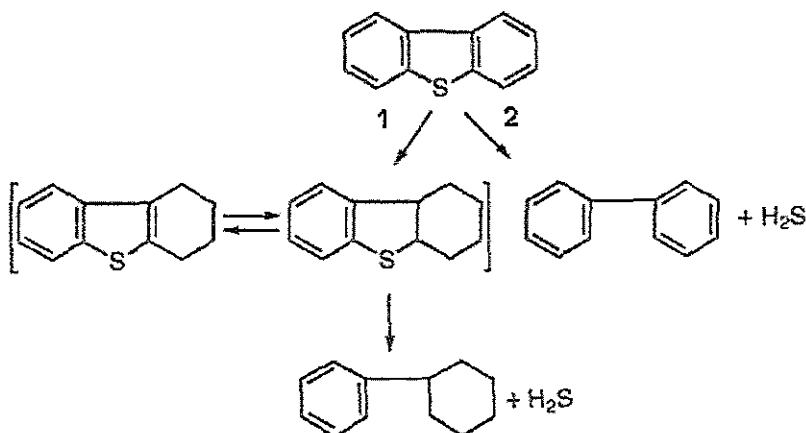
La reacción de HDS es usualmente operada a temperatura y presión altas (300-350 °C y 50-100 atmósferas). La velocidad de reacción de HDS varía para los diferentes compuestos que contienen azufre, como se ha demostrado por Nag y colaboradores<sup>9</sup> que han encontrado que el orden de la reactividad disminuye como sigue:

tiofeno > benzotiofeno > benzonaftotiofeno > tetrahidrobenzonaftotiofeno > tetrahidrobenzonaftotiofeno > dibenzotiofeno

La reactividad es significativamente afectada por el grado de sustitución del anillo tiofenico. Para el keroseno y gasóleo fracciones de destilado medio, los compuestos tiofenicos contienen estructuras de benzo- y dibenzotiofeno. Para optimizar los catalizadores y los procesos es suficiente que se enfoque en las moléculas más reactivas (benzotiofeno y dibenzotiofeno no impedidos estéricamente).

Houalla y colaboradores<sup>10</sup> propusieron una cadena de reacción detallada para la HDS de DBT (Figura II.1).

**Figura II.1 Mecanismo de reacción de HDS de DBT<sup>11</sup>**



Ellos concluyeron que la HDS de DBT ocurre a través de dos caminos paralelos, el primer camino (número 2 en la figura II.1) es la extracción directa de azufre (hidrogenólisis del átomo de azufre a partir de la molécula) conduciendo a difenilo como mayor producto y el segundo camino (número 1 en la figura II.1) es por la hidrogenación de un anillo aromático a hexahidrodibenzotiofeno, seguida por la HDS a ciclohexilbenceno como menor producto. Las pruebas han mostrado que la reacción de hidrodesulfuración para dibenzotiofeno procede preferentemente por la vía de extracción directa de azufre. Los catalizadores Co-Mo desulfuran primeramente vía la ruta de hidrodesulfuración directa. Los catalizadores Ni-Mo, los cuales exhiben una mayor actividad de hidrogenación, tienen una selectividad relativamente mayor para la desulfuración vía la ruta de hidrogenación.

## ***II.2 Catalizadores de hidrotratamiento***

La fase activa es la directamente responsable de la actividad catalítica, puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, se caracteriza por que ella sola puede llevar a cabo la reacción. Para mejorar las características de la fase activa se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa, en general es un material poroso y por lo tanto presenta un área superficial elevada. Pecoraro y Chianelli<sup>12</sup> han demostrado que la mejor actividad de HDS se consigue cuando la unión metal azufre tiene una fuerza intermedia, lo que permite que en el medio de reacción se formen y regeneren centros activos asociados a vacancias de azufre. En los catalizadores soportados sobre alúmina la interacción con el soporte es el factor que más afecta a la actividad de HDS, mientras en los soportes sobre sílice la actividad está afectada principalmente por la dispersión de la fase activa. Así los cristales de MoO<sub>3</sub> que pudieran formarse no contribuyen de forma significativa a la actividad, ya que durante la sulfuración dan lugar a especies poco dispersas<sup>13</sup>.

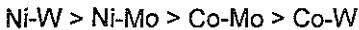
El promotor será la substancia incorporada al soporte o a la fase activa en pequeñas proporciones, que permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. El efecto del promotor depende de la cantidad en que se encuentren los metales, siendo el óptimo el que

corresponde a una relación comprendida entre 0.2 y 0.6 átomos de promotor por átomo de componente activo<sup>14</sup>.

Un estudio de la actividad de hidrogenación de tolueno como un compuesto modelo en presencia de sulfuro de hidrógeno, usando como catalizadores los metales no nobles de los grupos VI y VIII, demostró que la relación atómica óptima en este caso R es alrededor de 0.25

$$R = M (\text{gr. VIII}) / (M (\text{gr. VIII}) + M (\text{gr. VI})) = 0.25$$

Donde M (grupo VIII) = Co, Ni y M (grupo VI) = Mo, W, la actividad de hidrogenación de varias parejas de M (grupo VI) + M (grupo VIII) decrece en el siguiente orden:



Además para el mismo tipo de metal y relación de metales constante, la función de hidrogenación es fuertemente afectada por la cantidad de metal usado. La literatura sugiere que el contenido de metales no nobles en los catalizadores de HDT estará entre 3-8 % en peso de óxidos de Co o Ni y de 10-30 % en peso de óxidos de Mo o W<sup>15</sup>.

En las reacciones de hidrodesulfuración, la presencia de azufre y con ella, la mayor extensión del grado de sulfuración del catalizador, incrementa el efecto favorable de los promotores metálicos. Así, con catalizadores presulfurados, este es mucho más apreciable que cuando los catalizadores toman azufre sólo durante la reacción.

El efecto del promotor en las reacciones de HDS se ha relacionado con la capacidad del cobalto y del níquel para donar electrones (reducir) al molibdeno. El efecto de otros metales de transición es poco significativo en concordancia con su baja influencia en las reacciones de eliminación de azufre<sup>16</sup>. El efecto del promotor es debido a la formación de centros activos diferentes a aquellos responsables de actividad de los catalizadores de Mo.

Massoth y colaboradores<sup>17</sup> determinaron que la dispersión del molibdeno es prácticamente la misma en el estado oxidado que tras el proceso de sulfuración, y proponen que los centros activos se encuentran en las esquinas de las laminas de MoS<sub>2</sub>, mientras que los centros de hidrogenación se localizan en los bordes de las mismas, tanto si el soporte usado es alúmina como sílice.

Actualmente los catalizadores de HDS empleados en la industria son catalizadores de molibdeno promovidos con cobalto o níquel soportados en alúmina. Un método para

mejorar estos catalizadores es encontrar un soporte que realce las propiedades catalíticas del catalizador ya que una modificación en el soporte puede cambiar la interacción con la fase activa y consecuentemente la actividad catalítica<sup>2</sup>.

### ***II.3 Materiales Mesoporosos***

De acuerdo a la definición de la IUPAC, los materiales mesoporosos son aquellos que tienen diámetros de poro entre 20 y 500 Å.

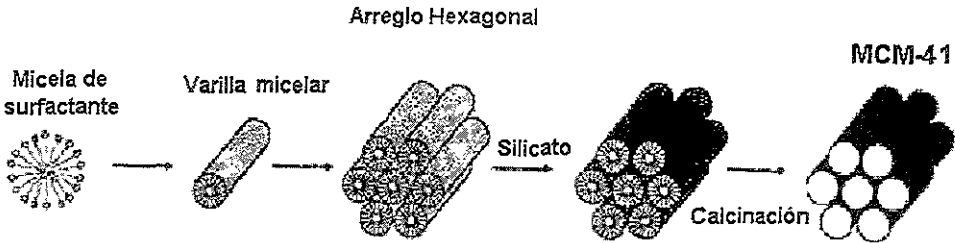
En los años 90's, los investigadores en mallas moleculares han hecho un avance importante al desarrollar materiales inorgánicos novedosos, que resultaron en el descubrimiento de la nueva familia de las mallas moleculares mesoporosas M41S (Beck y col.<sup>18</sup>, 1992; Kresge y col.<sup>19</sup>, 1992). En 1992, investigadores de Mobil Corporation descubrieron la familia M41S de mallas moleculares mesoporosas de sílice/aluminosilicato con poros uniformes, excepcionalmente largos, que han resultado en un resurgimiento mundial en esta área, debido a toda la gama de posibilidades que ofrece el diseño de dichos materiales al variar sus propiedades químicas dependiendo de su composición y sus propiedades texturales al modificar su estructura, volumen de poro, área específica y diámetro de poro, aunado a esto las ventajas de tener un material con arreglo uniforme de poros.

En 1992 fue reportada la síntesis de mallas moleculares mesoporosas usando un mecanismo de plantilla de cristal líquido (LCT). En este mecanismo, la estructura de los poros se determina por la organización de moléculas del surfactante en micelas las cuales sirven como plantilla para la formación de poros (Figura II.2). Estas mallas de silicatos y aluminosilicatos, designadas como MCM-41, han sido sintetizadas con arreglo regular hexagonal de canales uniformes con tamaños de poro variables desde 2 nm a cerca de 10 nm. Lo que es también atractivo es la posibilidad de modificar su composición química para obtener nuevos catalizadores y soportes.

Recientes resultados en la investigación de silicatos MCM-41 han revelado que la fase líquida cristalina no está presente en la mezcla de síntesis durante la formación de MCM-41<sup>20,21</sup>. Mas casualmente orientadas a propósito como cilindros las micelas interactúan con las especies de silicatos para producir dos o tres monocapas de sílice encapsulando la

superficie externa de las micelas. Subsecuentemente, esas especies de compuestos espontáneamente arman la estructura ordenada característica de la MCM-41.

**Figura II.2 Mecanismo de formación de MCM-41**



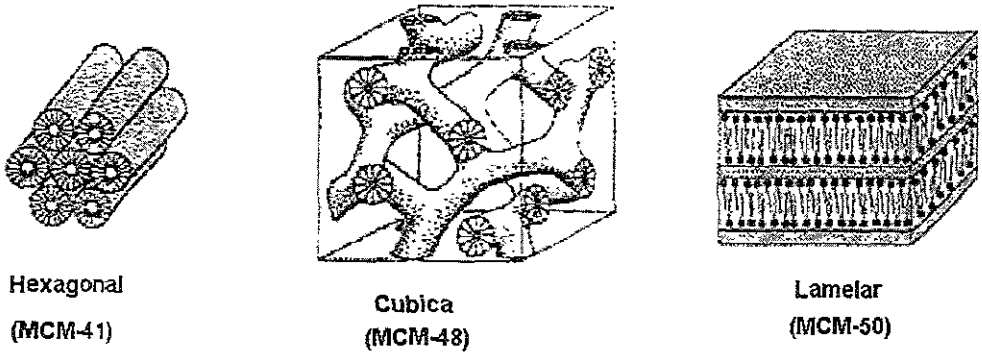
Todos los factores que influyen sobre el mecanismo LCT no han sido explicados completamente aún. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía, la naturaleza del surfactante, su concentración y condiciones de reacción, así como el modo de mezclado de los componentes individuales (especialmente el modo de adición del orgánico auxiliar) son de importancia<sup>22</sup>.

Según la concentración del surfactante utilizado durante la síntesis hidrotérmica se pueden obtener tres diferentes fases de esta familia, es decir, lamelar, hexagonal y cubica (Figura II.3). La MCM-41, un miembro de la familia de la M41S, posee un arreglo regular hexagonal de poros uniformes abiertos con un espectro ancho de diámetros de poro entre 15 y 100 Å (Beck y col., 1992; Kresge y col., 1992). La MCM-41 ha sido investigada extensivamente, debido a que los otros miembros de esta familia son ambos térmicamente inestables o difíciles de obtener.

El amplio potencial de aplicaciones de los materiales mesoporosos tipo MCM-41 se debe a la flexibilidad para variar sus propiedades texturales y su composición. Algunas de las aplicaciones de los materiales mesoporosos, así como algunas perspectivas de estos son mencionadas a continuación.



**Figura II.3 Estructuras de materiales de la familia M41S**



Los materiales MCM-41 fueron usados como soportes catalíticos. Por ejemplo, el efecto del soporte (MCM-41, alúmina-sílica y USY) en la actividad catalítica de hidrodesulfuración, hidrogenitrogenación e hidrorrompimiento suave fue investigado por Corma y colaboradores (1995). Una actividad muy alta fue observada en catalizadores NiMo/MCM-41 que fue atribuida a una combinación de alta área superficial y gran tamaño de poros que favorece una alta dispersión de las especies activas acopladas y con fácil accesibilidad de las grandes moléculas de la alimentación.

Materiales Ti(V, Cr)-MCM-41 exhiben excelente funcionamiento en la oxidación catalítica en presencia de peróxido de hidrógeno, como se reportó por Tanev y col. y Corma y col. Un ejemplo típico de Tanev es que Ti-MCM-41 es un catalizador efectivo para la hidroxilación de benceno. Las mallas moleculares mesoporosas han atraído el interés en catálisis ambiental en los años pasados, en particular en la descomposición de óxidos de nitrógeno. La actividad de reducción catalítica selectiva de NO sobre Ti,V/MCM-41 ha sido comparada con la obtenida para Ti,V/SiO<sub>2</sub> y un catalizador comercial V,W/TiO<sub>2</sub>. El catalizador Ti,V/MCM-41 exhibe una mayor conversión de NO<sub>x</sub> que los catalizadores basados en sílica pero es menos activo que el comercial. Esto fue explicado en términos del hecho que aunque la MCM-41 es capaz de soportar más componentes activos que la sílice debido a su alta área superficial, esta tiene un funcionamiento menos reductor. En un estudio reciente demostraron que la MCM-41 puede ser un soporte potencial en

catalizadores de descomposición de NO con actividad considerablemente mayor que las ZSM-5.

Los materiales mesoporosos han sido aplicados en la polimerización de forma selectiva. Así los silicatos de materiales mesoporosos pueden ser utilizados para controlar la polimerización de estireno, metilmetacrilato y acetato de vinilo al utilizar sus largos poros como confinadores. Las propiedades del polímero varían de acuerdo con el grado de confinamiento, así un incremento en el grado de confinamiento de las moléculas del polímero conduce a la formación de cadenas más largas<sup>23</sup>.

Las marcadas características de la MCM-41 son: (1) estructura de poro bien definida con aperturas en el intervalo de 15-100 Å que puede ser controlada por la selección cuidadosa de los surfactantes, químicos auxiliares y parámetros de reacción, (2) alta estabilidad térmica, (3) acidez ligera, (4) grandes áreas superficiales y volumen de poro, y (5) propiedades hidrofóbicas/hidrofílicas que pueden ser cambiadas variando la relación Si/Al. Además los materiales MCM-41 tienen un potencial prometedor en catálisis, adsorción y en el área de materiales.

Las MCM-41 pueden encontrar amplias aplicaciones en procesos ambientalmente seguros, es decir, reemplazando catalizadores ambientalmente peligrosos en los procesos existentes. MCM-41 conteniendo complejos de titanio, Ru(II), Co(II), y Ni(II) y ligandos Mo(CO)<sub>6</sub> encapsulados dentro de la superficie interna de la MCM-41, son catalizadores heterogéneos muy prometedores para reemplazar los catalizadores homogéneos tradicionales debido a su regenerabilidad, forma selectiva, y su fácil separación y recuperación.

Los materiales mesoporosos MCM-41 tienen como base la sílice y estos pueden ser modificados por la incorporación de otros elementos en su estructura tales como Al, B, Ti, Zr, etcétera. La incorporación de estos elementos puede llevarse a cabo durante la síntesis o por métodos post-sintéticos (injertado químico e impregnación incipiente). Los métodos que han dado los mejores resultados en la incorporación de otros elementos en la estructura de la MCM-41 son los post-sintéticos. A continuación se describe el procedimiento utilizado por los autores para llevar a cabo la preparación de soportes de MCM-41 modificados con TiO<sub>2</sub>.

W. S. Ahn y col.<sup>24</sup> encontraron que derivados de MCM-41 substituidos con titanio pueden ser preparados por métodos post-sintéticos usando butóxido de titanio, sin destruir la estructura mesoporosa. La incorporación de titanio por tratamientos post-sintéticos probablemente promueve el adicional eslabonado transversal de las paredes de los poros y a su vez resulta en el realce del espesor de la pared. El procedimiento post-sintético propuesto por ellos para la preparación de materiales mesoporosos de sílice pura modificados con  $\text{TiO}_2$  puede ser clasificado como una técnica de injertado químico (Grafting). En ésta el material mesoporoso es lavado a  $40^\circ\text{C}$  por dos horas con una solución de etanol seco, subsecuentemente es suspendida por una hora con agitación en una solución de etanol seco conteniendo la cantidad de butóxido de titanio calculada. Para eliminar el exceso de butóxido de titanio el material filtrado se lava tres veces con una solución de etanol seco, se centrifuga, se seca y se calcina en aire por 4 horas.

El objetivo planteado para este trabajo fue el siguiente:

Evaluar la viabilidad del uso de nuevos materiales mesoporosos MCM-41, modificados con titanía para catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT) con base en Mo promovido con Ni.

Para cumplir con este objetivo se planea:

- ❖ Preparar catalizadores NiMo soportados en materiales mesoporosos tipo MCM-41, modificados con  $\text{TiO}_2$  vía post-sintética (impregnación incipiente e injertado químico) y en MCM-41 de sílice pura.
- ❖ Caracterizar los cambios en las propiedades fisicoquímicas de las fases metálicas (Mo; Ni) en función de la composición química y el método de preparación del soporte.
- ❖ Estudiar el efecto de la carga metálica sobre la dispersión de las fases activas en su estado oxidado para soportes MCM-41 con y sin  $\text{TiO}_2$ .
- ❖ Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores NiMo preparados usando materiales mesoporosos MCM-41 con y sin  $\text{TiO}_2$  en la reacción de HDS de DBT.
- ❖ Realizar la comparación de la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores en la HDS de DBT con los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -alúmina (catalizador convencional).

## IV.1 Procedimiento para la preparación de los catalizadores

### IV.1.1 Soportes

Se tomo la MCM-41 de sílice pura (calcinada a 600 °C por 22 hrs con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.), a partir de la cual se prepararon dos soportes; uno por el método de injertado químico y otro por el método de impregnación incipiente. Como el precursor de titanía se utilizó el butóxido de titanio (IV) (Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub> 97 %, PM=340.36 g/mol, b.p.=206 °C/10mm, nD<sup>20</sup>=1.49). En ambos métodos utilizados la cantidad de TiO<sub>2</sub> fue de 12 % en peso.

Además se utilizaron como soportes la MCM-41 de sílice pura y  $\gamma$ -Alúmina, esta última como referencia ya que es utilizada en la preparación de catalizadores industriales.

En la tabla IV.1 se resumen las características de preparación de los soportes utilizados para la elaboración de los catalizadores:

**Tabla IV.1 Características de los soportes**

Soporte	Composición	Método
$\gamma$ -Alúmina	$\gamma$ -Alúmina	Calcinación de Catapal B
Si-MCM-41	Sílica	Síntesis hidrotérmica
Ti/MCM-CG	Sílica con 12 % de Ti	Injertado químico (CG)
Ti/MCM-Imp.	Sílica con 12 % de Ti	Impregnación directa

### IV.1.2 Catalizadores

Se prepararon, a partir de cada uno de los soportes, tres catalizadores con una composición de 1.5, 3 y 6 % en peso de NiO y 6, 12 y 24 % en peso de MoO<sub>3</sub> respectivamente.

Los catalizadores fueron preparados por impregnación simultánea. Así para el catalizador con 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO<sub>3</sub>, se peso un gramo de soporte de Ti/MCM-CG, se midió el volumen de agua requerido para la impregnación, el cual fue de 1.9 ml y se procedió a la preparación de la solución. Los cálculos fueron hechos para 5 ml de solución de impregnación (ver Apéndice A), para lo que se pesaron: 0.4550 g de *Heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA)* (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>\*4H<sub>2</sub>O (MERCK-Mex.; 99 % de pureza; PM=1235.86 g/mol) y 0.3616 g de *Nitrato de níquel (II) hexahidratado (NN)* Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O (Aldrich Chemical Company, inc.; no. de catálogo

24,407-4;  $PM=290.81$  g/mol), enseguida el HMA fue disuelto en 5 ml de agua con un agitador magnético, al estar disuelto completamente se procedió a agregar la cantidad de NN calculada, al observarse completamente solubilizadas las sales se midieron los 1.9 ml de solución requeridos para la impregnación y se adicionaron gota a gota al soporte, finalmente se homogeneizo bien con la espátula el catalizador preparado.

El soporte ya impregnado se dejó secando a temperatura ambiente por un periodo de 12 horas, posteriormente se secó en la estufa a 100 °C (6 horas) y finalmente se calcinó a una temperatura de 500 °C, por 4 horas, con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

Para cada catalizador se siguió el mismo procedimiento variando solamente la cantidad de las sustancias requeridas de acuerdo a la carga metálica y al volumen de impregnación.

En la tabla IV.2 aparecen la composición y nomenclatura de los catalizadores preparados, y en la tabla IV.3 las cantidades de HMA y NN depositados sobre los soportes:

**Tabla IV.2 Composición y nomenclatura de los catalizadores**

Catalizador	% de NiO	% de MoO <sub>3</sub>	Nombre utilizado
NiMo(1.5,6)/ $\gamma$ -Alúmina	1.5	6	NiMo(1.5,6)/ $\gamma$ -Alúmina
NiMo(3,12)/ $\gamma$ -Alúmina	3	12	NiMo(3,12)/ $\gamma$ -Alúmina
NiMo(6,24)/ $\gamma$ -Alúmina	6	24	NiMo(6,24)/ $\gamma$ -Alúmina
NiMo(1.5,6)/Si-MCM-41	1.5	6	NiMo(1.5,6)/Si-MCM-41
NiMo(3,12)/Si-MCM-41	3	12	NiMo(3,12)/Si-MCM-41
NiMo(6,24)/Si-MCM-41	6	24	NiMo(6,24)/Si-MCM-41
NiMo(1.5,6)Ti/MCM-41-CG	1.5	6	NiMo(1.5,6)/Ti/MCM-CG
NiMo(3,12)Ti/MCM-41-CG	3	12	NiMo(3,12)/Ti/MCM-CG
NiMo(6,24)Ti/MCM-41-CG	6	24	NiMo(6,24)/Ti/MCM-CG
NiMo(1.5,6)Ti/MCM-41-Imp.	1.5	6	NiMo(1.5,6)/Ti/MCM-Imp.
NiMo(3,12)Ti/MCM-41-Imp.	3	12	NiMo(3,12)/Ti/MCM-Imp.
NiMo(6,24)Ti/MCM-41-Imp.	6	24	NiMo(6,24)/Ti/MCM-Imp.

**Tabla IV.3 Cantidades de HMA y NN depositados sobre los soportes (por gramo de soporte)**

Catalizador	Volumen de impregnación (ml/g de soporte)	Peso requerido para el volumen de impregnación	
		HMA*	NN <sup>#</sup>
NiMo(1.5,6)/ $\gamma$ -Alúmina	0.9	0.0796	0.0631
NiMo(3,12)/ $\gamma$ -Alúmina	0.9	0.1729	0.1374
NiMo(6,24)/ $\gamma$ -Alúmina	0.9	0.4207	0.3335
NiMo(1.5,6)/Si-MCM-41	2.4	0.0796	0.0632
NiMo(3,12)/Si-MCM-41	2.4	0.1729	0.1374
NiMo(6,24)/Si-MCM-41	2.4	0.4207	0.3335
NiMo(1.5,6)/Ti/MCM-CG	1.9	0.0795	0.0630
NiMo(3,12)/Ti/MCM-CG	1.9	0.1729	0.1374
NiMo(6,24)/Ti/MCM-CG	1.9	0.4207	0.3335
NiMo(1.5,6)/Ti/MCM-Imp.	1.9	0.0796	0.0632
NiMo(3,12)/Ti/MCM-Imp.	1.9	0.1731	0.1374
NiMo(6,24)/Ti/MCM-Imp.	1.9	0.4206	0.3337

\* HMA: Representa el Heptamolibdato de amonio

<sup>#</sup>NN: Representa el Nitrato de níquel

## IV.2 Técnicas de caracterización de catalizadores

### IV.2.1 Determinación del área específica, volumen y distribución de diámetro de poros por fisisorción de N<sub>2</sub>

Para determinar el área específica, el volumen de poro y el diámetro de poro de los catalizadores y soportes se utilizó el equipo ASAP-2000 Micromeritics, con el cual se determina la cantidad de nitrógeno adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal de N<sub>2</sub> (-195.8 °C) y presiones inferiores a una atmósfera.

La técnica utilizada consiste de dos etapas que son: la etapa de pretratamiento que consiste en la desgasificación de la muestra, en la cual se eliminan gas y agua que pueden estar adsorbidos en la muestra por medio de una desgasificación a 270 °C y una

disminución de la presión de vacío; la segunda etapa consiste en la medición, para lo cual se realiza el proceso de inyección de  $N_2$  a una presión determinada, se espera a que se alcance el equilibrio y se determina la cantidad de  $N_2$  adsorbida obteniéndose el primer punto de la isoterma de adsorción. Se prosigue en forma similar hasta completar la isoterma de adsorción y finalmente se procede a una disminución de presión para determinar la isoterma de desorción.

El análisis de la información se realiza por medio del método de BET (Brunauer, Emmett y Teller <sup>25</sup>). En el método BET se supone que la adsorción es física de muchas capas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores. Basándose en estas consideraciones se obtiene la ecuación para la isoterma de BET:

$$\frac{P/P_s}{V_a(1-P/P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_s} \quad (1)$$

En donde:

$V_a$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$  en condiciones STP;

$V_m$  es el volumen de gas que se necesita para cubrir la superficie con una monocapa completa (a condiciones STP);

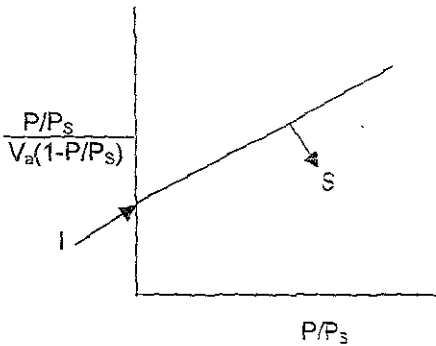
$P_s$  es la presión de saturación del adsorbato y

$C$  es una constante que depende de la temperatura ( $C=K_1/K$ ; donde  $K_1$  es la constante de equilibrio de adsorción de la primera capa, y  $K$  es la constante de equilibrio de licuefacción).

En la ecuación (1) hay tres constantes:  $P_s$  es característica del adsorbato;  $C$  y  $V_m$  se calculan a través de los datos experimentales trazando  $(P/P_s)/V_a(1-P/P_s)$  ante  $(P/P_s)$ , a la recta resultante se le calcula la pendiente y la ordenada al origen dando (Figura IV.1):



Figura IV.1



$$S = \text{Pendiente} = \frac{C - 1}{V_m C} \quad (2)$$

y

$$I = \text{Ordenada} = \frac{1}{V_{\pi} C} \quad (3)$$

El valor obtenido de  $V_m$  puede ser utilizado para calcular el área específica de un sólido. Si se conoce el área transversal de una molécula adsorbida en la superficie de la muestra, el área específica del adsorbente se puede calcular de acuerdo a la ecuación:

$$A = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (4)$$

Donde:

$A$  = Área específica en  $m^2/g$ .

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

$N_a$  = Número de Avogadro  $6.023 \times 10^{23}$  moléculas por mol.

$V_m$  = Volumen de una monocapa completa de  $N_2$  en  $ml/g$ .

$V$  = Volumen del gas adsorbido a STP.

Que al sustituir los valores conocidos en la ecuación (4) quedara como:

$$A = \frac{4.35}{S + I} \quad (5)$$

#### Distribución del diámetro de poro

El área específica de un adsorbente esta formada por el área de las regiones planas que presenta el sólido catalítico, y por el área de las paredes de los poros. El área específica de los poros de un adsorbente es muy importante en muchos casos, ya que ahí es donde se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico. Por lo anterior es necesario conocer si los poros tienen el tamaño adecuado que pueda permitir a los

reactantes viajar a su interior. Esta información se obtiene al calcular la distribución del diámetro de poros.

La distribución de diámetro de poros se calcula con la parte de desorción de la isoterma. Los poros se toman como si fueran pequeños cilindros<sup>26</sup>. Si un poro de radio  $r_c$  no está lleno completamente, entonces sus paredes están cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor  $t$ , y de aquí el espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre, el cual será:

$$r = r_c - t \quad (6)$$

El radio libre está relacionado con la presión relativa del gas a través de la ecuación de Kelvin:

$$r_c - t = - \frac{2 \tau \omega \cos \alpha}{RT \rho \ln (P/P_s)} \quad (7)$$

Donde:

$\tau$  representa la tensión superficial del adsorbato

$\omega$  es el peso molecular del adsorbato

$\rho$  es la densidad del adsorbato

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

Cuando el adsorbato es nitrógeno la ecuación (7) se reduce a:

$$r_c - t = - \frac{9.53}{\ln (P/P_s)} \quad (8)$$

Para calcular  $t$  se puede usar la siguiente relación empírica entre el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa:

$$t = 3.54 \{-5/ \ln(P/P_s)\}^{1/3} \quad (9)$$

#### IV.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

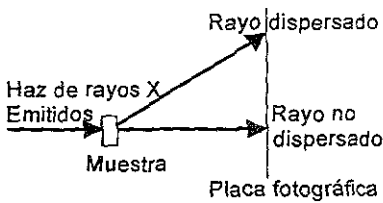
Para obtener los difractogramas se utilizó un difractómetro de polvos SIEMENS D 5000, con radiación de Cu  $K\alpha$ , 35kV, 20mA, usando rejilla de divergencia de 1mm, de convergencia de 1mm y del detector de 0.1 mm con un monocromador secundario de grafito, el barrido se realizó en un intervalo de 3 ° a 80 ° en la escala 2 $\theta$ .

De acuerdo con la longitud de onda, los Rayos X se encuentran en el intervalo de aproximadamente 0.1 a 100 Å. Al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial de algunas decenas de kV, sobre un trozo de metal, este emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. El espectro de Rayos X emitido por el metal anódico, depende de la naturaleza del metal. La radiación característica se debe a un rearrreglo de los electrones orbitales del elemento de anticátodo; reordenamiento necesario después de la expulsión de uno o más electrones en el proceso de excitación<sup>27</sup>.

*Ley de Bragg*

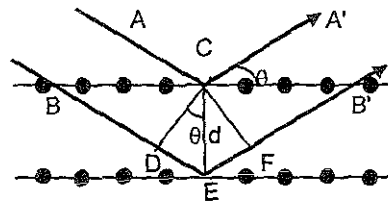
Supongamos que cada uno de los átomos actúa como un espejo casi transparente que solo refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen rayos difractados mas que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos, interfieren de manera aditiva (ver figura IV.2).

**Figura IV.2 Demostración de la Ley de Bragg. Dispersión de los rayos X por los átomos en los planos paralelos**



(a)

La distribución experimental con un haz de rayos X dispersados en el ángulo  $2\theta$  del rango que no ha sido dispersado.



(b)

Vista a nivel atómico, del átomo y las ondas. Los rayos X que tienen una longitud de onda  $\lambda$  están difractados por los átomos, los cuales están representados por puntos.

Considerando que:

- La dispersión es elástica (la longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión)
- Los planos paralelos son equidistantes

- La distancia interplanar es  $d$ .

Los rayos X emitidos están en fase en las ondas AB. La onda ACA' esta dispersa o reflejada por un átomo en la primera capa del sólido, mientras que la onda BEB' está reflejada por un átomo en la segunda capa. Si estas dos ondas se encuentran en fase en A'B' la distancia extra cubierta por BEB' debe ser un número entero múltiplo de longitud de onda  $\lambda$ . El triángulo CDE es un triángulo rectángulo. Utilizando trigonometría, se puede demostrar que la distancia DE es  $d \sin\theta$ , en donde  $d$  es la distancia entre los planos y  $\theta$  es el ángulo entre las ondas que han sido reflejadas y el plano. Debido a que la distancia DEF es el doble de DE, tenemos:

$$DEF = 2\lambda = 2d \sin\theta \quad (10)$$

Puede demostrarse que la ecuación general para la interferencia constructiva es:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (11)$$

Donde  $n = 1, 2, 3, 4...$

Esta relación se conoce como la Ley de Bragg y es el fundamento de la radiocristalografía, que permite determinar el espacio que existe entre los planos cristalinos haciendo medidas de difracción, siempre y cuando se conozcan la longitud de onda de la radiación utilizada.

La aplicación más importante en la actualidad es en el análisis cualitativo pues el difractograma es una especie de huella dactilar permitiendo la identificación de fases cristalinas así como una caracterización de la cristalinidad, periodicidad y simetría.

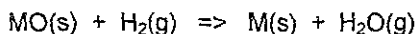
#### ***IV.2.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR)***

La reducción a temperatura programada (comúnmente abreviada como TPR)<sup>28</sup> es una técnica usada para la caracterización química de sólidos. La esencia de la técnica es la reducción de un sólido por un gas al mismo tiempo que la temperatura del sistema es cambiada en una dirección predeterminada. La información es obtenida a partir del registro del análisis del flujo gaseoso saliente del reactor.

En los aparatos mas comúnmente encontrados, el sólido es reducido por un flujo de hidrógeno, la concentración es monitoreada después del reactor. Un perfil típico de reducción, consiste de una serie de picos, donde cada pico representa un proceso de reducción distinto involucrando un componente químico particular del sólido. La posición

de un pico en el perfil es determinada por la naturaleza química de la especie que se reduce, y el área del pico refleja el consumo de hidrógeno de cada componente presente en el sólido. Esta técnica es altamente sensible y depende solo de la reducibilidad del o de los componentes de la muestra.

La reacción entre un óxido metálico (MO) e hidrógeno para formar metal (M) y vapor de agua puede ser representado por la ecuación general:



En el método experimental del TPR el vapor de agua formado es constantemente evacuado de la zona de reacción por medio de zeolita.

La reducción a temperatura programada se efectuó en el equipo ISRI RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica. Antes de la reducción a temperatura programada la muestra se pretrató desde temperatura ambiente hasta 500 °C en flujo de aire y se mantuvo por dos horas más a 500 °C con la finalidad de eliminar todas las impurezas adsorbidas, posteriormente se enfrió con argón hasta temperatura ambiente. Como parte del pretratamiento se calcinó la zeolita designada para la eliminación de vapor de agua que se produce durante la reacción.

Finalmente se hace pasar una corriente de hidrógeno en argón (flujo de 25 ml/min.) con una composición de 70/30 vol/vol, se calienta con una velocidad de 10 °C/min. hasta 1000 °C, al llegar a esta temperatura se mantiene así por una hora más. El consumo de hidrógeno se evaluó cuantitativamente por integración de la señal correspondiente a la termoreducción.

### **IV.3 Procedimiento para llevar a cabo la reacción**

#### ***IV.3.1 Preparación de la solución de Dibenzotiofeno (DBT) en Hexadecano***

La solución de DBT se preparó disolviendo perfectamente 5.8995 g de DBT (*Fluka, Chemika, 42990; pureza>98%; PM=184.26 g/mol*) en 500 ml de Hexadecano (*Aldrich; 99% de pureza; PM=226.45*) con un agitador magnético. La solución preparada tiene 0.26 % en peso de azufre.

### **IV.3.2 Sulfuración del catalizador para la reacción de DBT**

•El catalizador previamente preparado fue molido para obtener solamente partículas con tamaños entre 100 y 150 micrones, se pesó la cantidad de 0.15 g del catalizador y se introdujo en el reactor tubular.

•Se colocó el reactor tubular en la línea, se procedió a poner el horno de calentamiento y el sistema de control de temperatura.

•Se puso la temperatura del set point en 100 °C. Se hizo pasar un flujo de nitrógeno de 20 ml/min., al llegar a los 100 °C se incremento la temperatura hasta 150 °C y al llegar a esta se cambio de nitrógeno a la mezcla H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15 % H<sub>2</sub>S) con el mismo flujo, la temperatura se continuo incrementando (50 °C cada vez) hasta llegar a los 400 °C que es la temperatura de sulfuración empleada, en ese punto se mantuvo por un periodo de 4 h.

•Al terminarse la sulfuración se procedió a enfriar el reactor tubular, colocando el set point en la temperatura ambiente y pasando nuevamente un flujo de nitrógeno de 20 ml/min.

### **IV.3.3 Reacción**

Se midieron 40 ml de la solución previamente preparada de DBT en hexadecano, se agregaron al reactor PARR, adicionando enseguida el catalizador previamente sulfurado. El reactor se cerró y se presurizó con hidrógeno comprimido de alta pureza hasta una presión de 700 lb/cm<sup>2</sup>.

Enseguida de probar que no existieran fugas se instalo en el soporte y se le colocaron los aditamentos tales como: sistema de control de temperatura, motor del agitador, y sistema de enfriamiento del agitador. Se prendió el equipo de control y se coloco el set point en la temperatura de 300 °C.

Se espero a que el equipo llegara a la temperatura de 300 °C, a esta temperatura el reactor alcanza una presión de 1100 lb/cm<sup>2</sup>, y entonces se procedió a la toma de muestras (1 muestra cada hora). La reacción se llevó a cabo para todos los catalizadores por un periodo de tiempo de 8 hrs. a partir de la toma de la primer muestra (muestra cero).

#### IV.3.4 Inyección de muestras en el cromatógrafo

Para analizar los productos de la reacción de DBT se inyectaron las muestras tomadas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard Serie II 5890, con una columna capilar ultra HP-1 de 50 m de longitud de goma de metilsilicona, equipado con un detector de ionización de flama.

Las condiciones de operación del cromatógrafo para el análisis fueron las siguientes:

- Temperatura del horno inicial            90 °C
- Temperatura del horno final            200 °C
- Temperatura del inyector            180 °C
- Temperatura del detector            225 °C
- Flujo de aire            400 ml/min
- Flujo de H<sub>2</sub>            40 ml/min.
- Flujo de N<sub>2</sub>            14 ml/min
- Flujo de He            1ml/min
- Presión de la columna            150 kPa

Los resultados obtenidos con el cromatógrafo de gases, fueron analizados utilizando curvas de calibración para los principales productos así como para el DBT. Por medio de estas curvas se determinó la concentración para cada compuesto en  $\mu$ moles a partir de las áreas. Después de obtener la composición se obtuvo la conversión de DBT con la ecuación siguiente:

$$\% \text{ de conversión} = \frac{DBT_{in} - DBT_x}{DBT_{in}} (100) \quad (12)$$

Donde:

$DBT_{in}$  es la concentración inicial de DBT en la solución

$DBT_x$  es la concentración de DBT en la solución en una hora determinada.

**V.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>**

**V.1.1 Soportes**

Los resultados obtenidos a partir de la Fisisorción de N<sub>2</sub> para los cuatro soportes utilizados se muestran a en la tabla V.1. 1.

**Tabla V.1.1 Resultados de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro de los soportes**

Soporte	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro* (Å)
γ-Alúmina	211	0.50	84
Si-MCM-41	1103	0.98	28
Ti/MCM-Imp.	869	0.54	<20
Ti/MCM-CG	629	0.55	27

\* Corresponde al máximo en la curva de distribución de volumen de poro.

En esta tabla se puede ver que los soportes mesoporosos, MCM-41 de sílice pura y modificados con TiO<sub>2</sub> tienen áreas más grandes que el soporte de γ-Alúmina. Esto hace atractivo los soportes de tipo Si-MCM-41.

En la tabla se observa también que la presencia de TiO<sub>2</sub> en la Si-MCM-41 da una disminución del área, que puede ser atribuida al aumento de la densidad del material como resultado de la depositación de TiO<sub>2</sub> en el interior de los poros de la Si-MCM-41.

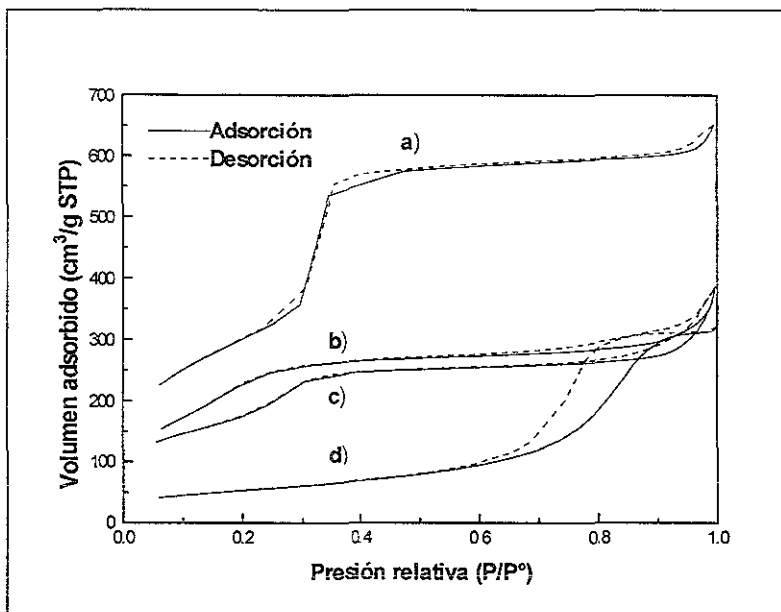
También se ve que el volumen de poro para el caso de los soportes de Ti/MCM-Imp. y Ti/MCM-CG es menor que para el material inicial Si-MCM-41. La disminución de volumen es cerca de un cuarenta por ciento con respecto al volumen inicial mostrado por la Si-MCM-41.

El diámetro de poro presentado por la Si-MCM-41 es de 28 Å, al incorporarse la titanía en la Si-MCM-41 para modificar los soportes, se obtienen diámetros de poro de ~20 Å para el soporte Ti/MCM-Imp. y 27 Å para el soporte Ti/MCM-CG. Estos resultados reflejan que el TiO<sub>2</sub> se ha depositado en el interior de los poros de la Si-MCM-41.

En la figura V.1.1 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en los cuatro soportes utilizados en este trabajo.



Figura V.1.1 Isotermas de adsorción y desorción de los soportes: a) Si-MCM-41, b) Ti/MCM-Imp., c) Ti/MCM-CG y d)  $\gamma$ -Alúmina



Todos los soportes presentan isotermas del tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC<sup>29</sup> y se puede observar que los soportes de Si-MCM-41 no presentan histerétesis en el intervalo de presiones relativas  $P/P^\circ$  entre 0.15 y 0.35 (región que corresponde a la adsorción/desorción en mesoporos). Esto es el reflejo de una estructura ordenada y bien definida de poros cilíndricos que son características de estos materiales, mientras que para el soporte de  $\gamma$ -Alúmina se observa una histerétesis muy grande lo que indica que en el caso de este soporte los poros no cuentan con una estructura uniforme, puesto que el diámetro de entrada en el poro debe de ser menor al diámetro interno.

### V.1.2 Catalizadores

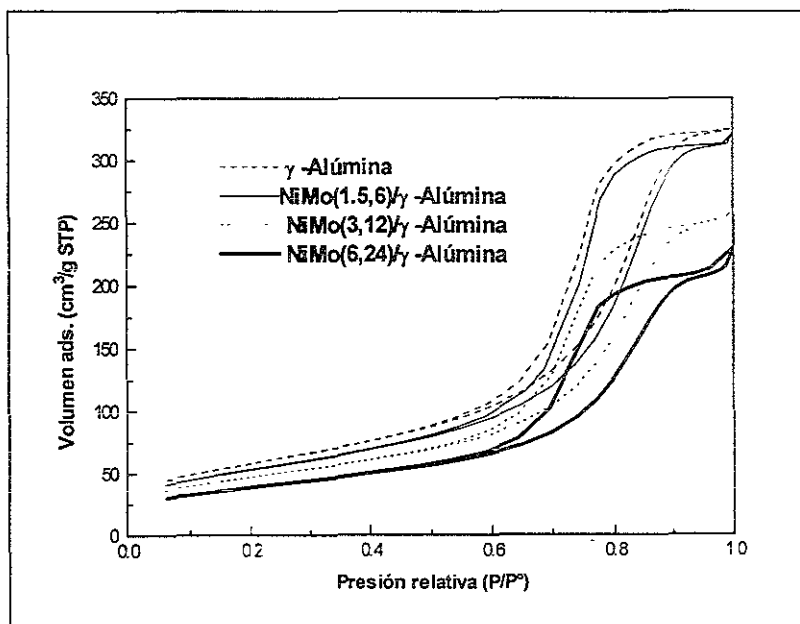
Como se mencionó en la parte experimental, se prepararon catalizadores de NiMo con diferentes cargas metálicas manteniendo la relación  $Ni/(Ni + Mo) = 0.3$ . Los resultados de caracterización textural de los catalizadores preparados se muestran a continuación en las tablas V.1.2, V.1.3, V.1.4 y V.1.5.

**Tabla V.1.2 Resultados de área, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores NiMo soportados en  $\gamma$ -Alúmina**

Nombre de la muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)
$\gamma$ -Alúmina (soporte)	211	0.50	84
NiMo(1.5,6)/ $\gamma$ -Alúmina	192	0.48	78
NiMo(3,12)/ $\gamma$ -Alúmina	172	0.39	75
NiMo(6,24)/ $\gamma$ -Alúmina	141	0.33	75

En estos catalizadores se puede observar como va disminuyendo le área conforme aumentamos la cantidad de metales impregnados. El volumen de poro tiene un comportamiento similar. Estas disminuciones se deben principalmente al aumento de la densidad de la muestra como resultado de la impregnación de metales (Ni y Mo).

**Figura V.1.2 Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores NiMo soportados en  $\gamma$ -Alúmina**



En la figura V.1.2 se presentan las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores preparados en  $\gamma$ -Alúmina. Se observa que el volumen adsorbido es menor al

incrementarse el contenido de metales en el soporte, sin embargo, las isotermas de adsorción de los catalizadores mantienen la forma característica de la  $\gamma$ -Alúmina. En todas las isotermas de los catalizadores se presenta el fenómeno de histéresis, debido a que el soporte de  $\gamma$ -Alúmina no cuenta con poros uniformes en su estructura.

**Tabla V.1.3 Resultados de área, volumen de poro y diámetro de poro para los catalizadores soportados en Si-MCM-41**

Nombre de la muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)
Si-MCM-41 (soporte)	1103	0.98	28
NiMo(1.5,6)/Si-MCM-41	784	0.49	23
NiMo(3,12)/Si-MCM-41	734	0.45	<20
NiMo(6,24)/Si-MCM-41	585	0.39	<20

En esta tabla se puede observar que el área disminuye conforme se incrementa el contenido de metales en el soporte. En este caso la disminución de área y volumen de poro no es proporcional al incremento de la densidad de la muestra. Por ejemplo el catalizador NiMo(1.5,6)/Si-MCM-41 cuya densidad es 8 % mayor que la del soporte inicial de Si-MCM-41, muestra un decremento de área de 29 % y del volumen de poro de aproximadamente 2 veces (en comparación con el soporte). Estos resultados indican que posiblemente tiene lugar el taponamiento de poros del material mesoporoso con las partículas de óxidos de Ni y/o Mo u ocurre una destrucción del soporte como resultado de la incorporación de los metales (Ni y Mo).

Las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores NiMo/Si-MCM-41 se presentan en la figura V.1.3.

Se puede observar que el fenómeno de histéresis no se presenta para ninguno de los catalizadores de Si-MCM-41, también se ve que el volumen adsorbido disminuye conforme se incrementa la cantidad de metales presentes en el soporte.

Se puede mencionar que la disminución del volumen de poro se debe principalmente al decremento de la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido en los mesoporos (P/P° entre 0.15 y 0.25).

Figura V.1.3 Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores soportados sobre Si-MCM-41

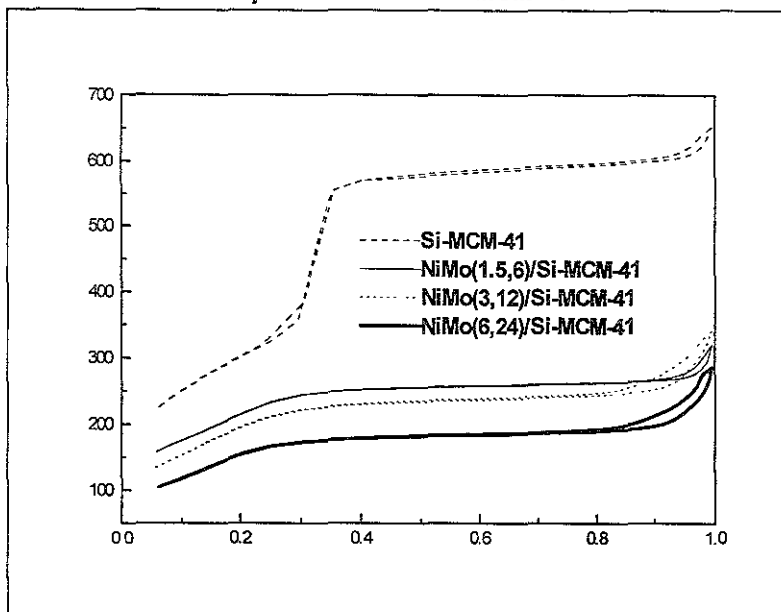


Tabla V.1.4 Resultados de área, volumen de poro y diámetro de poro para los catalizadores NiMo soportados en Ti/MCM-imp.

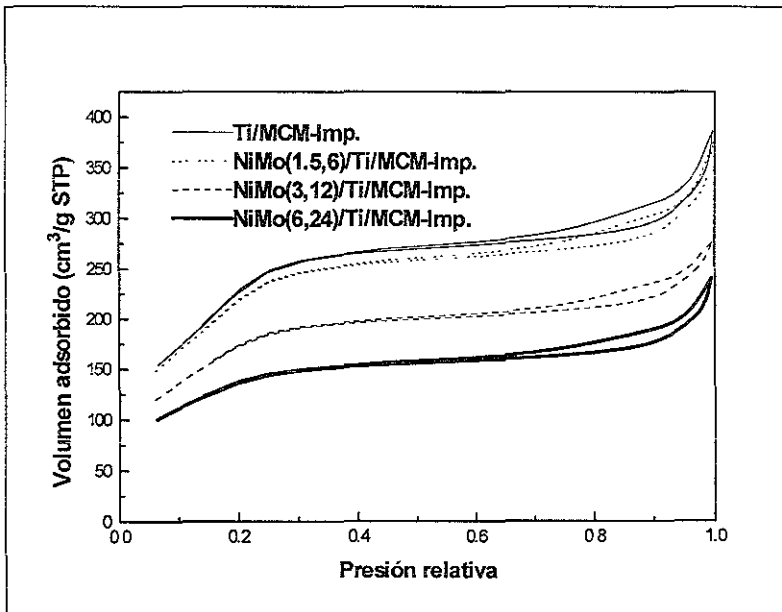
Nombre de la muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)
Ti/MCM-imp. (Soporte)	869	0.54	<20
NiMo(1.5,6)/Ti/MCM-imp.	831	0.52	<20
NiMo(3,12)/Ti/MCM-imp.	651	0.41	<20
NiMo(6,24)/Ti/MCM-imp.	504	0.33	<20

En la tabla V.1.4 se presentan los resultados de la caracterización textural de los catalizadores soportados en Si-MCM-41 modificada con titanio vía impregnación incipiente. Se observa que al igual como para el soporte de Si-MCM-41 el área superficial y el volumen de poro disminuyen con el incremento del contenido de metales en el soporte. Sin embargo, en este caso la disminución de área y volumen de poro es muy pequeña (aproximadamente 4 %) en el caso del catalizador con menor contenido de metales (NiMo(1.5,6)/Ti/MCM-imp.), indicando que en este caso no ocurre el proceso de

taponamiento de poros del soporte como en el catalizador soportado en MCM-41 de sílice pura y por lo tanto se puede esperar una mejor dispersión de las especies metálicas depositadas. Sin embargo, para las cargas metálicas mayores (3,12) y (6,24) el decremento de área y volumen de poro es mayor rebasando el aumento de la densidad del material. Posiblemente para estas cargas de metales ya empiece un proceso similar al de los NiMo/Si-MCM-41

En la figura V.1.4 se presentan las isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> de la serie de catalizadores soportados en Ti/MCM-Imp.

**Figura V.1.4 Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores soportados en Ti/MCM-Imp.**



Las isotermas de los catalizadores repiten la forma de la isoterma del soporte inicial. Se observa una disminución de la adsorción en el intervalo de los mesoporos más pronunciada con el aumento de la carga metálica. Es interesante mencionar que la isoterma del catalizador NiMo(1.5,6)/Ti/MCM-Imp. se encuentra muy cerca de la isoterma del soporte correspondiente, no observándose un efecto similar para el caso del catalizador NiMo(1.5,6)/Si-MCM-41 (Figura V.1.3).

**Tabla V.1.5 Resultados de área, volumen de poro y diámetro de poro para los catalizadores soportados en Ti/MCM-CG**

Nombre del catalizador	Área (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)
Ti MCM-CG (soporte)	629	0.55	27
NiMo(1.5,6)/Ti/MCM-CG	520	0.40	24
NiMo(3,12)/Ti/MCM-CG	446	0.33	<20
NiMo(6,24)/Ti/MCM-CG	213	0.19	<20

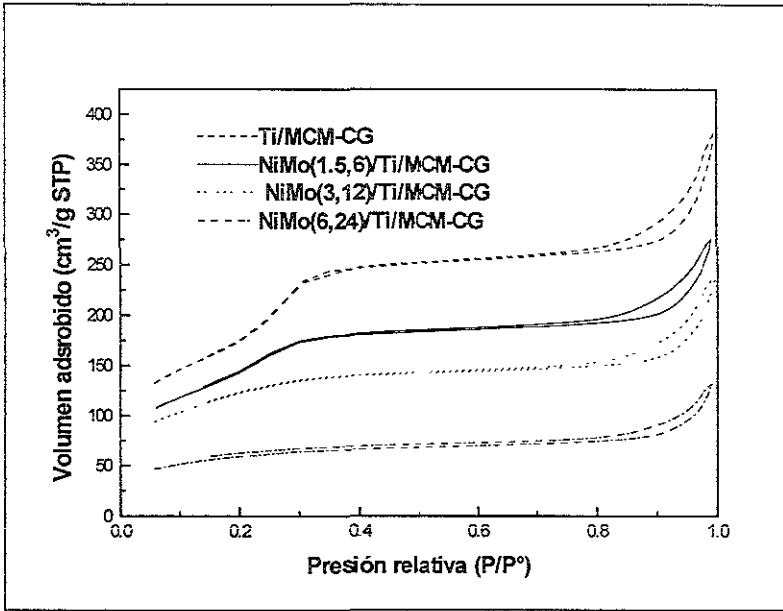
En la tabla V.1.5 se puede notar que el área superficial así como el volumen de poro disminuyen al adicionarse los metales al soporte. Esto indica, que al incrementarse la cantidad de los metales, la superficie se disminuye por la deposición de estos óxidos metálicos. En este caso si comparamos estos valores con los de los catalizadores de Si-MCM-41 podemos notar que existen diferencias considerables, como por ejemplo el catalizador NiMo(6,24)/Si-MCM-41 con un área superficial de 585 m<sup>2</sup>/g comparado con el catalizador NiMo(6,24)/Ti/MCM-CG con un área superficial de 213 m<sup>2</sup>/g reflejan una disminución de poco más de la mitad del área, efecto que no se nota en los catalizadores sobre Ti/MCM-imp. que cuenta con el mismo contenido de metales .

Observando estos resultados podremos atribuir este comportamiento a lo siguiente:

- El área del soporte Ti/MCM-CG es la menor de los soportes preparados con Si-MCM-41.
- El método de injertado químico (CG) permite fijar solamente una cantidad de titania limitada por las características del soporte, y por esta razón se consigue una distribución homogénea del óxido de titanio sobre la superficie, mientras que en el método de impregnación incipiente se fija la cantidad de titania sin conseguirse una buena distribución ya que en este caso pueden formarse incluso aglomerados.

La figura V.1.5 presenta las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores Ti/MCM-CG.

Figura V.1.5 Isotermas de adsorción/desorción de  $N_2$  en los catalizadores soportados en Ti/MCM-CG



En la figura V.1.5 se puede observar una disminución en el volumen adsorbido al adicionarse los metales (Ni y Mo). Esta disminución parece ser bastante regular lo que indica probablemente la distribución más homogénea de los metales sobre el soporte. Este comportamiento es diferente al presentado tanto en los catalizadores soportados sobre Si-MCM-41 como en los de Ti/MCM-imp. y  $\gamma$ -Alúmina.

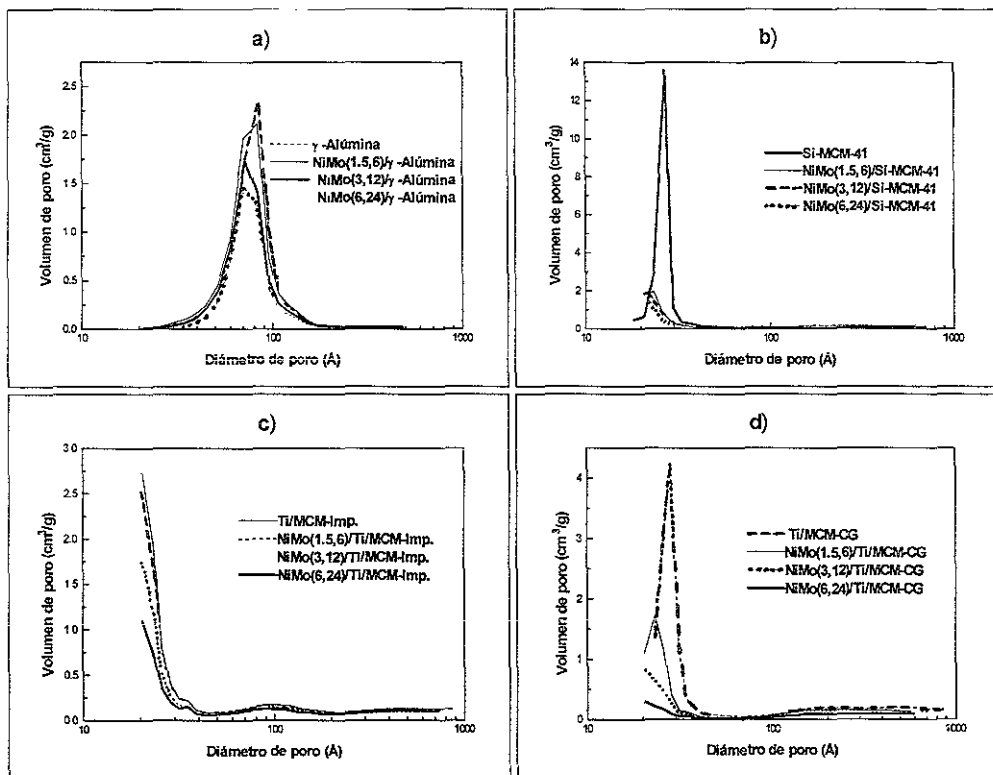
En la figura V.1.6 se presentan las distribuciones de diámetros de poro para todas las series de catalizadores.

La distribución de diámetro de poro para los catalizadores de  $\gamma$ -Alúmina es monomodal. Se observa que la intensidad del pico disminuye conforme se han adicionado los metales en el soporte, también se desplaza el máximo del pico de 84 Å ( $\gamma$ -Alúmina pura) a 75 Å (catalizador NiMo(6,24)/ $\gamma$ -Alúmina).

Para los catalizadores preparados sobre Si-MCM-41 se presenta una distribución de diámetro de poros monomodal. La Si-MCM-41 presenta un máximo en 28 Å de diámetro de poro, el NiMo(1,5,6)/Si-MCM-41 presenta un máximo en 23 Å, para los dos

catalizadores restantes [NiMo(3,12)/Si-MCM-41 y NiMo(6,24)/Si-MCM-41] no se tienen máximos como tales ya que le método de desorción de N<sub>2</sub> no permite determinar exactamente la posición del máximo. Se puede además observar que disminuye la intensidad del pico conforme se incrementa el contenido de metales en el soporte.

**Figura V.1.6 Distribución de diámetros de poro de los catalizadores soportados en: a)  $\gamma$ -Alúmina, b) Si-MCM-41, c) Ti/MCM-Imp. y d) Ti/MCM-CG**



Para los catalizadores preparados sobre Ti/MCM-Imp. se presenta una distribución de diámetro de poros monomodal aunque al igual que en los catalizadores soportados en Si-MCM-41, el método de desorción de N<sub>2</sub> no permite determinar exactamente la posición del máximo.

Para los catalizadores preparados sobre Ti/MCM-CG se presenta una distribución de diámetro de poros monomodal aunque no en todos los casos se puede determinar la posición exacta del máximo (debido a que el diámetro de poro es menor del tamaño que



se puede determinar usando la desorción de  $N_2$  y el método BJH). Sin embargo, se ve que la Ti/MCM-CG presenta un máximo en 28 Å, el NiMo(1.5,6)/Ti/MCM-CG presenta un máximo en 24 Å. Se puede observar igualmente que para los otros catalizadores que la intensidad del pico es menor conforme se incrementa la cantidad de metales presentes en soporte.

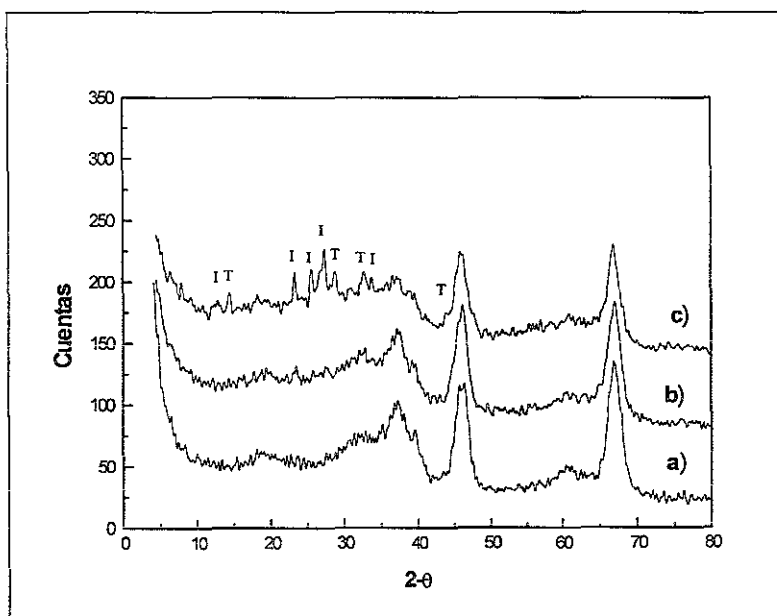
Si se comparan las gráficas de distribución de diámetro de poro de los catalizadores que tienen como soporte Si-MCM-41 con las correspondientes a  $\gamma$ -Alúmina, se puede ver que la  $\gamma$ -Alúmina tiene un amplio intervalo de diámetros de poro (23-200 Å) y al adicionarse los metales esta distribución permanece prácticamente igual, mientras que los otros catalizadores presentan una distribución de tamaño de poro en un intervalo pequeño (<20-30 Å) y se nota el corrimiento de los máximos, indicando la disminución del diámetro de poro obteniendo poros de aproximadamente 20 Å ocasionado por el incremento del contenido de metales en las paredes del soporte respectivo que se debe reflejar como un aumento en el espesor de pared de los poros.

V.2 Análisis de Rayos X de polvos

Del análisis de polvos por difracción de rayos X, se obtuvieron los siguientes resultados.

Para identificar los óxidos presentes en los difractogramas se utilizaron las Tarjetas del Joint Committee of Power Diffraction Standards (ver Apéndice B), y la nomenclatura utilizada en todos los catalizadores para diferenciar los picos es la siguiente: I =  $\text{MoO}_3$  identificado con la tarjeta 35-609; T = óxido mixto  $\text{NiMoO}_4$  identificado con la tarjeta 33-948 y 0 =  $\text{TiO}_2$  (anatasa) identificado con la tarjeta 21-1272. En la figura V.2.1 se presentan los difractogramas de los tres catalizadores soportados en  $\gamma$ -Alúmina.

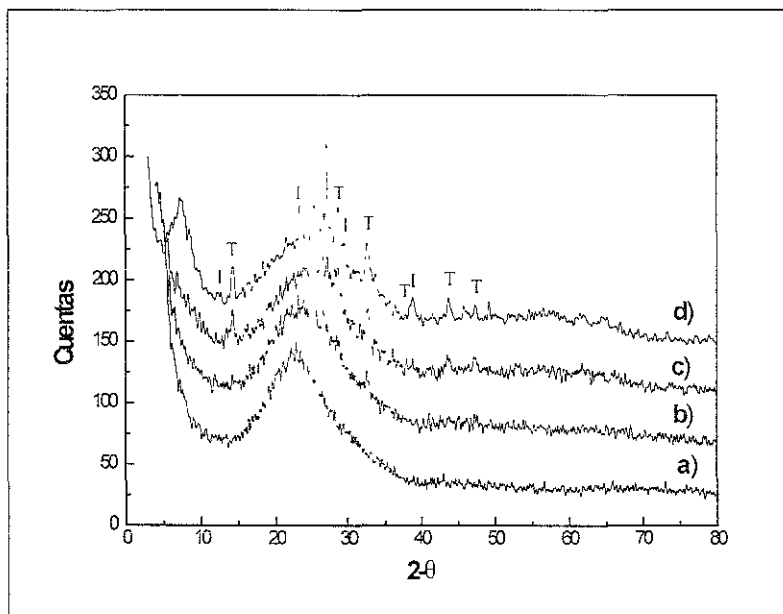
**Figura V.2.1 Difractogramas de los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Alúmina:**  
**a)  $\text{NiMo}(1.5,6)/\gamma$ -Alúmina, b)  $\text{NiMo}(3,12)/\gamma$ -Alúmina y c)  $\text{NiMo}(6,24)/\gamma$ -Alúmina**



Para los catalizadores  $\text{NiMo}/\gamma$ -Alúmina, se puede observar en la Figura V.2.1 que solamente el catalizador c)  $\text{NiMo}(6,24)/\gamma$ -Alúmina revela en el difractograma la presencia de  $\text{MoO}_3$  (I) y la del óxido mixto  $\text{NiMoO}_4$  (T).

Los difractogramas correspondientes a los catalizadores soportados en Si-MCM-41 se encuentran en la Figura V.2.2. En estos resultados no se presenta el catalizador NiMo(1.5,6)/Si-MCM-41, ya que en este no se detectó la presencia de fases cristalinas de las especies oxidadas, sin embargo se incluye el catalizador NiMo(10,40)/Si-MCM-41 que fue empleado con el difractograma de la MCM-41 de sílice pura para facilitar la identificación de las fases cristalinas presentes.

**Figura V.2.2 Difractogramas de los catalizadores soportados en Si-MCM-41: a) Si-MCM-41, b) NiMo(3,12)/Si-MCM-41, c) NiMo(6,24)/Si-MCM-41 y NiMo(10,40)/Si-MCM-41**

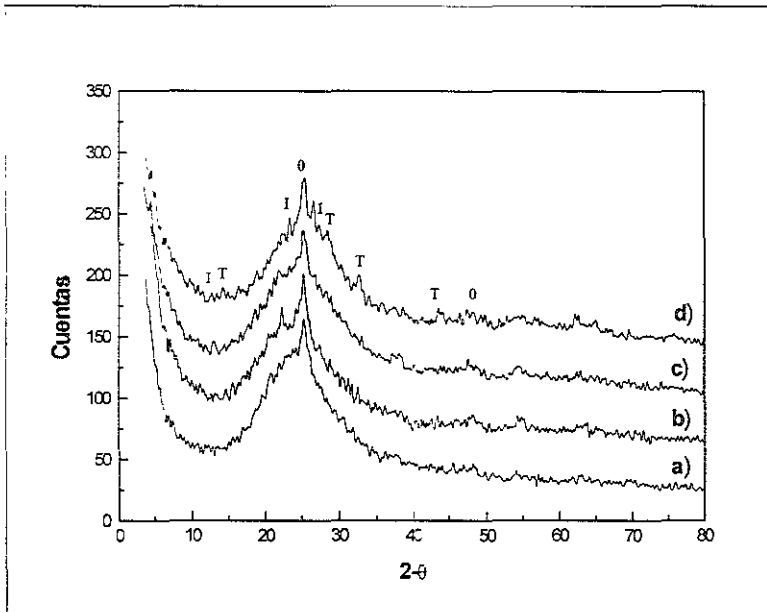


En la figura V.2.2 se puede observar lo siguiente: en el catalizador NiMo(3,12)/Si-MCM-41 se detecta la presencia del óxido mixto NiMoO<sub>4</sub> (T); en el catalizador NiMo(6,24)/Si-MCM-41 está presente el óxido mixto NiMoO<sub>4</sub> (T) y el MoO<sub>3</sub> (I); finalmente en el catalizador NiMo(10,40)/Si-MCM-41 se encuentran presentes tanto el óxido mixto NiMoO<sub>4</sub> (T) como el MoO<sub>3</sub> (I). De acuerdo con estos resultados, en los catalizadores NiMo/Si-MCM-41 no existe una buena dispersión de los óxidos, ya que solamente en el catalizador NiMo(1.5,6)/Si-MCM-41 no se presentan fases cristalinas.

Los difractogramas de los catalizadores soportados en Ti/MCM-imp. se encuentran en la Figura V.2.3. En esta figura se incluye además de los catalizadores el difractograma del soporte Ti/MCM-imp.

**Figura V.2.3 Difractogramas de los catalizadores soportados en Ti/MCM-imp.:**

- a) Ti/MCM-imp., b) NiMo(1.5,6)/Ti/MCM-imp., c) NiMo(3,12)/Ti/MCM-imp., y  
d) NiMo(6,24)/Ti/MCM-imp.

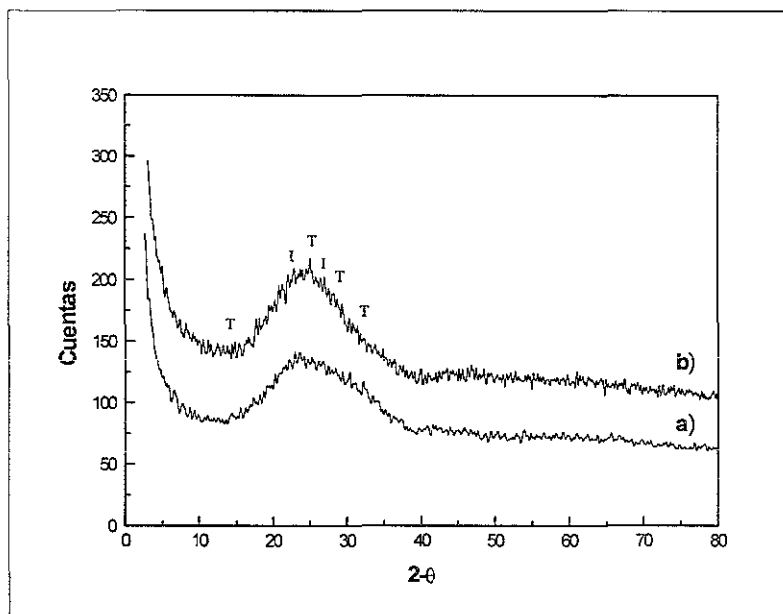


En la Figura V.2.3 se puede observar que el soporte Ti/MCM-imp. presenta cristales de TiO<sub>2</sub> (0) (anatasa), la presencia de este óxido es clara si se compara el soporte de MCM-41 de sílice pura de la Figura V.2.2 con el soporte Ti/MCM-imp. y se identifica por el pico presentado en este soporte en 25.5° (2 θ). Al igual que el soporte, los tres catalizadores muestran en su difractograma el TiO<sub>2</sub> (0) (anatasa). Puesto que los catalizadores están preparados sobre el mismo soporte (impregnado con TiO<sub>2</sub>), podemos decir que el TiO<sub>2</sub> no se encuentra distribuido uniformemente sobre la superficie de la sílice y esto se refleja por la presencia de la titanía en los difractogramas. Por lo tanto muestra que la forma de preparación, es decir el método de impregnación, no permite obtener un soporte homogéneo en toda su superficie. En los difractogramas de los catalizadores,

solamente el catalizador NiMo(6,24)/Ti/MCM-Imp. presenta el óxido mixto NiMoO<sub>4</sub> (T) y el MoO<sub>3</sub> (I).

En la Figura V.2.4 se muestran el difractograma del catalizador NiMo(6,24)/Ti/MCM-CG, en esta figura también está incluido el difractograma del soporte Ti/MCM-CG.

**Figura V.2.4 Difractogramas del soporte a) Ti/MCM-CG y del catalizador b) NiMo(6,24)/Ti/MCM-CG**



Se puede comparar el soporte de Ti/MCM-CG con el de Ti/MCM-Imp. presentado en la Figura V.2.3. Se observa que en el soporte Ti/MCM-CG no se tiene la presencia de TiO<sub>2</sub>, lo que refleja que la titania está bien distribuida en la superficie de la sílice.

En cuanto a los catalizadores de Ti/MCM-CG, solo el catalizador de NiMo(6,24)/Ti/MCM-CG muestra en su difractograma señales muy poco intensas que indican la presencia de trazas MoO<sub>3</sub> (I) y del óxido mixto NiMoO<sub>4</sub> (T). De lo anterior podemos decir que el método de injertado químico proporciona una distribución homogénea del TiO<sub>2</sub>, así como de los óxidos de níquel y de molibdeno, y esto es por que en este método solamente se injerta la cantidad de TiO<sub>2</sub> fijada por medio de enlaces

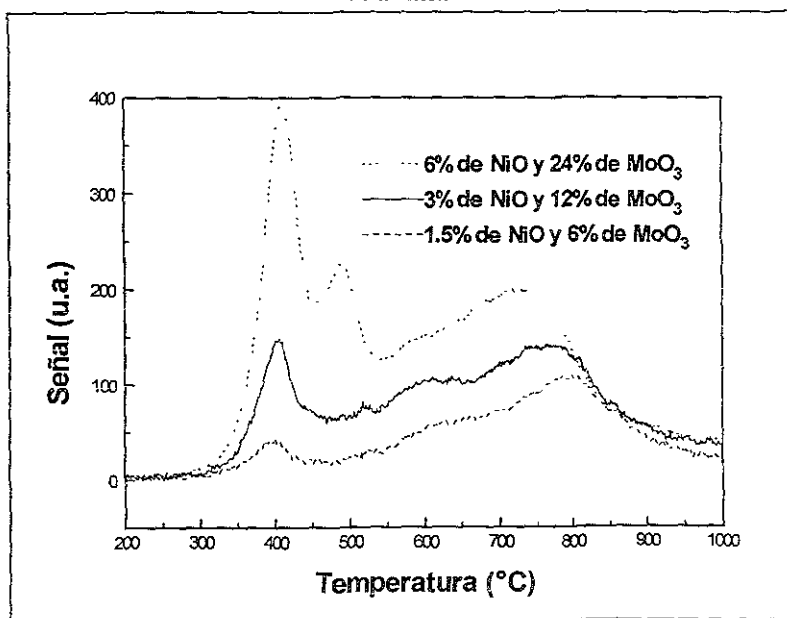
covalentes a la superficie del soporte dando lugar a una buena dispersión de especies de titanía, y posteriormente a las fases metálicas depositadas.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede decir que el soporte preparado por el método de injertado químico (CG) es el mejor en cuanto a la dispersión de los metales depositados en la superficie, ya que si se comparan los 4 catalizadores correspondientes a 6 % de NiO y 24 % de MoO<sub>3</sub>, se puede observar que los catalizadores NiMo(6,24)/ $\gamma$ -Alúmina y NiMo(6,24)/Si-MCM-41 son los que presentan los picos más intensos de MoO<sub>3</sub> y del óxido mixto NiMoO<sub>4</sub>, mientras que los catalizadores modificados con TiO<sub>2</sub> muestran picos pequeños de estos óxidos indicando un menor tamaño de cristales. Aunque los catalizadores soportados en Ti/MCM-Imp. tienen la desventaja que el método de impregnación no permite distribuir el TiO<sub>2</sub> homogéneamente sobre toda la superficie dando lugar a TiO<sub>2</sub> aglomerado que ha sido detectado por DRX.

**V.3 Análisis de la Reducción a Temperatura Programada (TPR) de los catalizadores**

Se sabe que la fuerte interacción entre el Mo y la  $\gamma$ -Alúmina conducen a la formación de más de un tipo de especies de  $\text{Mo}^{5+}$  soportadas en  $\gamma$ -Alúmina. Los polimolibdatos son más fácilmente reducidos debido a los enlaces menos polarizados que las especies directamente enlazadas a la  $\gamma$ -Alúmina tales como, el molibdato de aluminio en el cual el Mo tiene la coordinación tetraédrica<sup>30</sup>. Al igual que el Mo, el Ni exhibe dos regiones de reducción: la región de menor temperatura (alrededor de 600 °C) se asigna a la reducción de la fase NiO débilmente enlazada a la  $\gamma$ -Alúmina donde el Ni se encuentra en coordinación octaédrica, mientras que la zona de reducción a temperatura mayor (alrededor de 800 °C) se asigna a la reducción de  $\text{Ni}^{2+}$  que se encuentra interactuando fuertemente con la  $\gamma$ -Alúmina formando el aluminato de níquel, en el cual el Ni esta coordinado tetraédricamente. En la figura V.3.1 se presentan los termogramas de los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Alúmina.

**Figura V.3.1 Termogramas de reducción de los catalizadores NiMo soportados en  $\gamma$ -Alúmina**



En la figura V.3.1 se puede observar para los catalizadores de NiMo/ $\gamma$ -Alúmina lo siguiente:

- En el catalizador de 1.5% de NiO y 6% de MoO<sub>3</sub> se tiene; un primer pico de relativamente baja intensidad con un máximo a 396 °C, un hombro alrededor de 600-650 °C y un segundo pico a 795 °C.
- Para el catalizador de 3% de NiO y 12% de MoO<sub>3</sub> se tiene; un pico intenso a 409 °C, un segundo pico de menor intensidad con un máximo a 520 °C, un hombro alrededor de 600 °C y un tercer pico con un máximo a 774 °C.
- Finalmente en el catalizador de 6% de NiO y 24% de MoO<sub>3</sub> se tiene, un pico intenso a 412 °C, un segundo pico a 490 °C y un tercero a 728 °C.

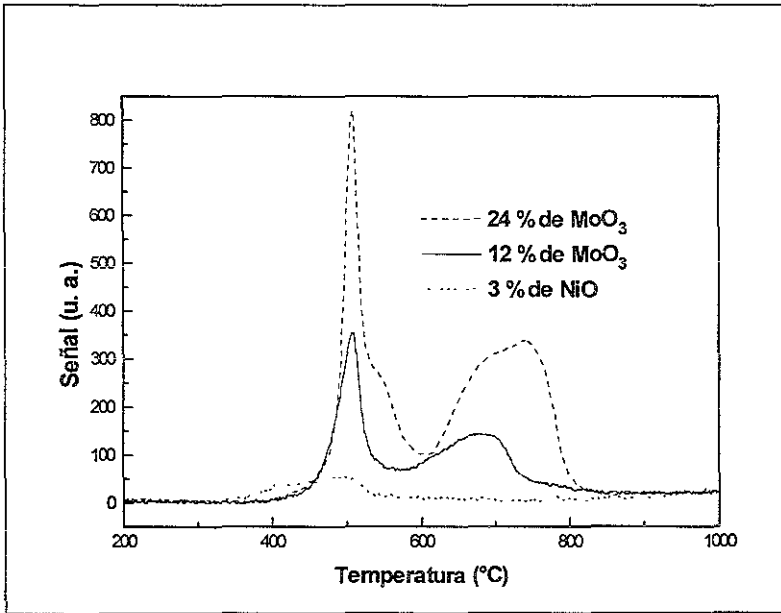
El primer pico presente en los termogramas de los tres catalizadores (figura V.3.1) corresponde de acuerdo a la bibliografía<sup>30</sup> a la primera etapa de reducción del molibdeno (de Mo<sup>6+</sup> a Mo<sup>4+</sup>) en estructuras de Mo octaédrico disperso. El segundo pico, el cual es más intenso para el catalizador NiMo(6,24)/ $\gamma$ -Alúmina, será una contribución también de molibdeno octaédrico pero en una forma más aglomerada como MoO<sub>3</sub>. Como se puede ver la intensidad del segundo pico se incrementa con el aumento de la carga metálica. Los picos de reducción de Ni octaédrico así como la segunda etapa de reducción<sup>31</sup> de Mo octaédrico se dan alrededor de 600 °C y finalmente en la zona entre los 700 y 800 °C tiene lugar la reducción de las especies de Mo y Ni coordinadas tetraédricamente que se encuentran interactuando fuertemente con la  $\gamma$ -alúmina. En los termogramas presentes en la figura V.3.1 se observa claramente que a medida que aumenta la carga metálica (Ni y Mo) en los catalizadores, se aumenta la proporción de especies de Ni y Mo en coordinación octaédrica y disminuye la proporción de especies en coordinación tetraédrica que se reducen a temperaturas altas (>700 °C). Estos cambios en los termogramas indican que a cargas altas tiene lugar la formación de especies de NiO y MoO<sub>3</sub> (y/o probablemente de óxido mixto NiMoO<sub>4</sub>) de mayor tamaño, lo que esta de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX (ver figura V.2.1). Adicionalmente se puede observar que existe un incremento en la intensidad de la señal de los picos de reducción con el incremento de la carga metálica. El consumo total de H<sub>2</sub> se presenta en la tabla V.3.1. El porcentaje de reducción ( $\alpha$ ) calculado para cada uno de los catalizadores indica que la reducibilidad de los catalizadores disminuye, posiblemente con el incremento de la carga



metálica, debido a la formación de especies de Mo y Ni de tamaño mayor, lo que lleva a la reducción de una capa superficial de las especies de Ni y Mo, sin lograr la reducción completa.

Para poder asignar correctamente los picos de reducción de los catalizadores NiMo soportados en Si-MCM-41, primero se hizo la reducción de Mo/Si-MCM-41 y Ni/Si-MCM-41. Los termogramas de estos catalizadores se presentan en la figura V.3.2.

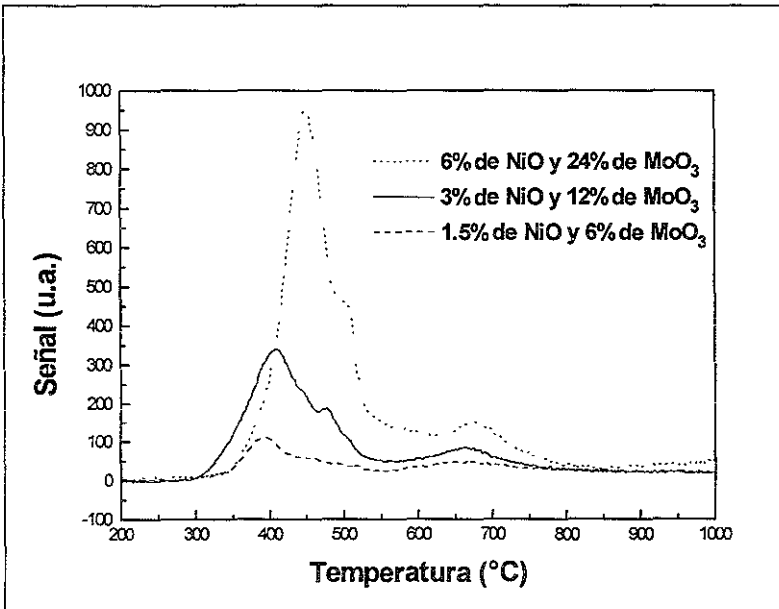
**Figura V.3.2 Termogramas de reducción de catalizadores de Ni y Mo soportados en Si-MCM-41**



En la figura V.3.2 se muestran los termogramas de Mo(12 y 24)/Si-MCM-41 y de Ni(3)/Si-MCM-41. En el termograma de Mo(12)/Si-MCM-41 se observan dos picos de reducción, el primer pico es delgado e intenso con un máximo en 507 °C y corresponde a la primera etapa de reducción de Mo (de Mo<sup>6+</sup> a Mo<sup>4+</sup>) octaédrico que esta interactuando débilmente con la sílica<sup>4</sup> y el segundo pico con un máximo en 677 °C corresponde a la segunda etapa de reducción (Mo<sup>4+</sup> a Mo<sup>0</sup>) de la misma especie de Mo. El termograma de Mo(24)/Si-MCM-41 presenta también dos picos, el primer pico es delgado e intenso con un máximo en 508 °C y corresponde a la primera etapa de reducción y el segundo en 744 °C corresponde a la segunda etapa de reducción de Mo octaédrico (MoO<sub>3</sub>). También se

puede observar un hombro en 546 °C que puede corresponder a Mo octaédrico polimérico más aglomerado, por ejemplo, MoO<sub>3</sub> de mayor tamaño de cristal. Probablemente, estos cristales grandes de MoO<sub>3</sub> se encuentren en la superficie exterior de las partículas de MCM-41. El termograma del Ni(3)/Si-MCM-41 presenta una zona de reducción entre 350 y 530 °C con un máximo en 489 °C, en esta zona se tiene la reducción de las especies de Ni en coordinación octaédrica soportadas en sílice. De acuerdo a los termogramas de reducción de Ni y Mo depositados en Si-MCM-41 se puede concluir que en ambos casos se observa la presencia de especies de Ni y Mo únicamente en coordinación octaédrica. El primer pico de reducción de especies de Mo (507-508 °C) prácticamente no se desplaza con el incremento de la carga de Mo, lo que de acuerdo a la bibliografía<sup>4</sup>, indica que la interacción entre las especies de Mo y el soporte de Si-MCM-41 es muy débil. Sin embargo, el incremento en el tamaño de las especies de MoO<sub>3</sub> que fue observado por el incremento de la intensidad de los picos característicos de esta fase cristalina en los patrones de difracción correspondientes, se refleja en el desplazamiento del segundo pico de reducción hacia temperaturas más altas (de 677 a 744 °C).

**Figura V.3.3 Termogramas de los catalizadores NiMo/Si-MCM-41**



En la figura V.3.3 se presentan los termogramas de reducción de los catalizadores

NiMo soportados en Si-MCM-41. La forma de los perfiles de reducción de NiMo es similar a la observada para los catalizadores de Mo no promovidos. Sin embargo, la deposición simultánea de Ni con Mo produce una disminución significativa de la temperatura de reducción.

Así se puede observar (figura V.3.3) que:

- Para el catalizador de 1.5% de NiO y 6% de MoO<sub>3</sub> se tiene; un pico de reducción a 397 °C y un segundo pico de menor intensidad a 674 °C.
- En el catalizador de 3% de NiO y 12% de MoO<sub>3</sub> se tiene; un pico intenso con un máximo a 412 °C, un segundo pico a 661 °C. Adicionalmente, se observa un hombro a 475 °C.
- Finalmente, para el catalizador de 6% de NiO y 24% de MoO<sub>3</sub> se tiene; un pico intenso con un máximo a 452 °C, un segundo pico a 677 °C y un hombro a 502 °C.

Conociendo el comportamiento que presentan en su reducción las especies de Ni y de Mo sobre Si-MCM-41 (figura V.3.2) y con base en la información bibliográfica se puede asignar los picos en 397-452 °C y en 674-677 °C a la primera y segunda etapa de reducción de Mo en coordinación octaédrica. El hombro que se observa en 475/502 °C puede corresponder a la reducción de especies de Mo más aglomerado o a la reducción del óxido mixto NiMoO<sub>4</sub> que fue observado en DRX de estos catalizadores (o de especies de Ni).

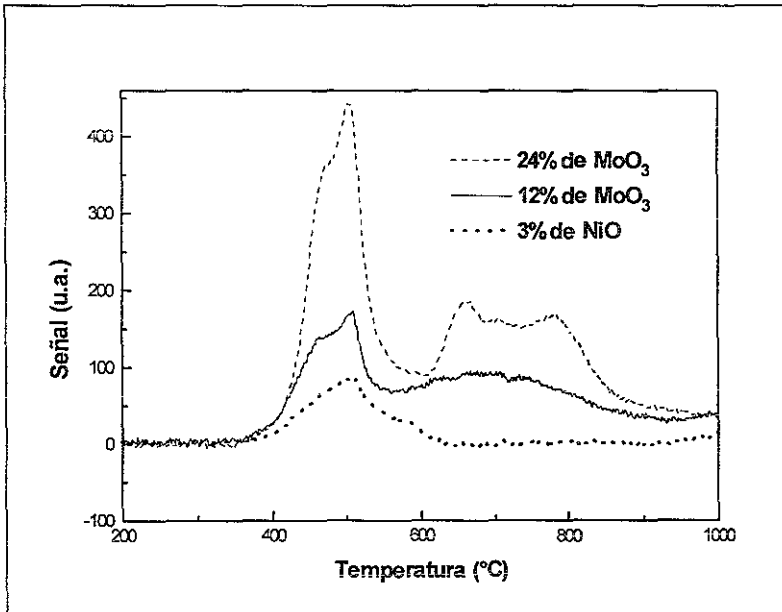
En diferencia con los termogramas de Mo/Si-MCM-41 (figura V.3.2), para los catalizadores de NiMo se observa que el primer pico sufre un corrimiento en el máximo de la temperatura de reducción al incrementarse la carga de metales sobre el soporte. Este efecto puede ser atribuido al incremento del tamaño de las especies del mismo tipo con el incremento de la carga metálica. En la tabla V.3.1 se presentan los porcentajes de reducción los cuales se incrementan al aumentar la carga de metales, por lo que se puede decir que se ha favorecido la reducción más completa de las fases metálicas en la superficie del soporte.

En la figura V.3.4 se presentan los termogramas de catalizadores de Mo y Ni que servirán de apoyo en la interpretación de los perfiles de reducción de los catalizadores NiMo/Ti/MCM-Imp.

Cabe mencionar que el soporte Ti/MCM-Imp. fue preparado mediante la impregnación incipiente de la Si-MCM-41 con un precursor de titanio. De acuerdo a la caracterización de este soporte por DRX y Raman, se ha encontrado que las especies de titanio no están distribuidas homogéneamente observándose la formación de cristales de anatasa sobre la superficie de sílice.

Por lo tanto, en el caso de este soporte la superficie está compuesta por áreas que tienen características similares al soporte de sílice pura y otras partes de superficie se acercan a la titania pura. La deposición de especies de Mo y Ni puede ocurrir preferentemente sobre la superficie que tiene características de titania o de sílice, o sobre ambas superficies.

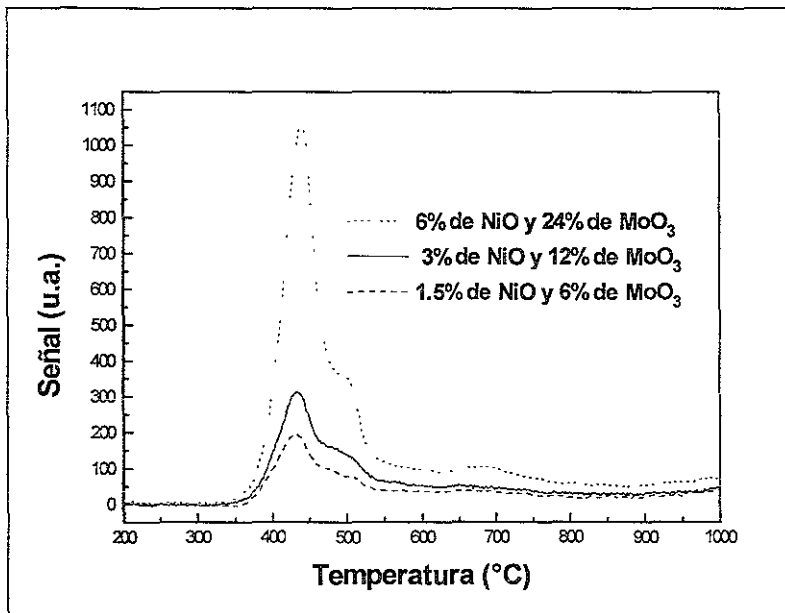
**Figura V.3.4 Termogramas de reducción los catalizadores de Ni y Mo/Ti/MCM-Imp.**



En los termogramas de los catalizadores de Mo(12 y 24)/Ti/MCM-Imp. se observa la presencia de dos picos entre 400 y 550 °C. El primer máximo en 467 °C fue asignado a la reducción de Mo soportado en la titania y el pico en 509 °C concuerda bien con la reducción de Mo que se encuentra depositado sobre la sílice. Los picos complementarios de la segunda etapa de reducción de especies de Mo se encuentran en 672 y 739 °C respectivamente. El termograma Ni(3)/Ti/MCM-Imp. muestra un solo pico con un máximo

en 507 °C. Esta temperatura de reducción es más alta de la observada para la reducción de Ni/Si-MCM-41, lo que puede indicar o una mayor interacción de Ni, probablemente, con el soporte de TiO<sub>2</sub>, o el crecimiento del tamaño de NiO sobre la fracción de superficie con características de sílice.

**Figura V.3.5 Termogramas de reducción los catalizadores NiMo/Ti/MCM-imp.**



En la figura V.3.5 se puede observar lo siguiente:

- En el catalizador de 1.5% de NiO y 6% de MoO<sub>3</sub> se tiene; un pico a 430 °C, un hombro a 504 °C y una segunda zona de reducción entre 600 y 800 °C.
- Para el catalizador de 3% de NiO y 12% de MoO<sub>3</sub> se tiene; un pico intenso con un máximo a 436 °C, un hombro alrededor de 500 °C y la segunda zona de reducción en de 600 a 800 °C.
- Finalmente para el catalizador de 6% de NiO y 24% de MoO<sub>3</sub> se tiene; un pico intenso con un máximo a 441 °C, un hombro a 498 °C y un pico a 685 °C.

Utilizando la información proporcionada por los TPRs de la figura V.3.4 procederemos a designar los picos presentados; el primer pico corresponderá a la primera etapa de reducción y el pico alrededor de 670 °C a la segunda etapa de reducción de Mo<sup>6+</sup> octaédrico. El hombro formado alrededor de 500 °C puede pertenecer a la reducción de

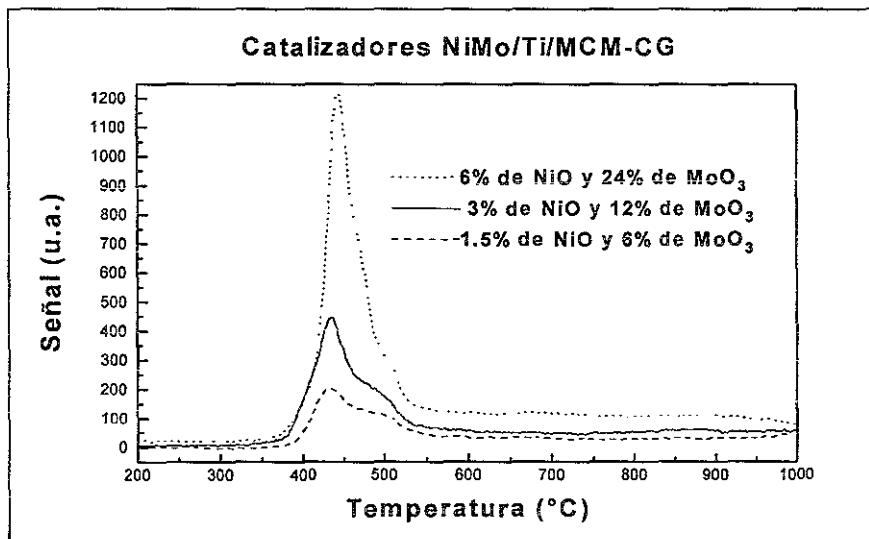
especies aglomeradas de  $\text{MoO}_3$  en coordinación octaédrica o a la reducción de especies de Ni (u óxido mixto  $\text{NiMoO}_4$ ).

El corrimiento en el máximo de la temperatura de reducción de Mo octaédrico es mucho menor a medida que se cambia la carga metálica indicando que en este caso es menor la diferencia en el tamaño de los agregados en comparación con los catalizadores soportados en Si-MCM-41. Se puede suponer que la adición de Ti al soporte da al último una mayor capacidad dispersante.

En los perfiles de reducción de los catalizadores NiMo/Ti/MCM-1mp. se observa un solo pico de reducción de especies octaédricas de Mo, en diferencia con los 2 máximos observados para la reducción de catalizadores de Mo no promovidos sobre el mismo soporte. Este resultado indica que la reducción de las especies de Mo soportados en titanía y en sílice en los catalizadores promovidos con Ni ocurre prácticamente a la misma temperatura, al igual como en los catalizadores NiMo soportados en Si-MCM-41.

En la figura V.3.6 se presentan los termogramas de los catalizadores de NiMo/Ti/MCM-CG.

**Figura V.3.6 Termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo/Ti/MCM-CG**



En esta figura se puede observar lo siguiente:

- En el catalizador de 1.5% de NiO y 6% de  $\text{MoO}_3$  se tiene; un pico de a 433 °C

seguido por un hombro alrededor de 500 °C.

- Para el catalizador de 3% de NiO y 12% de MoO<sub>3</sub> se tiene; un pico intenso con un máximo a 436 °C, un hombro alrededor de 500 °C.
- Finalmente para el catalizador de 6% de NiO y 24% de MoO<sub>3</sub> se tiene; un pico intenso con un máximo a 445 °C, un hombro alrededor de 500 °C.

La asignación de los picos es similar a la hecha para los catalizadores NiMo/Ti/MCM-Imp. Al comparar los termogramas de los catalizadores NiMo/Ti/MCM-CG y NiMo/Ti/MCM-Imp. se observa que los catalizadores NiMo/Ti/MCM-CG presentan picos de mayor intensidad así como de menor ancho en la zona de la primera etapa de reducción, esto es el reflejo del incremento de especies fácilmente reducibles.

Si se comparan los catalizadores de Si-MCM-41, Ti/MCM-Imp. y Ti/MCM-CG con el menor contenido de metales (1.5 % de NiO y 6 % de MoO<sub>3</sub>), se puede notar que el catalizador de sílice pura presenta una temperatura de reducción del Mo menor (397 °C) que la presentada por los catalizadores de Ti/MCM-Imp. (430 °C) y Ti/MCM-CG (433 °C), que es reflejo de la interacción más fuerte existente entre el Mo y el TiO<sub>2</sub>. Comparando también los consumos de H<sub>2</sub> para estos catalizadores, tenemos que el catalizador NiMo(1.5,3)/Si-MCM-41 presenta un menor consumo de H<sub>2</sub> lo que indica que existen especies más difíciles de reducir, puesto que se deben tener tamaños de cristal mayores aunque no sean detectados en DRX, mientras que en los catalizadores NiMo(1.5,6)/Ti/MCM-Imp. y NiMo(1.5,6)/Ti/MCM-CG los consumos de H<sub>2</sub> son semejantes reflejando una mejor dispersión de los óxidos metálicos en la superficie lo que origina una mayor reducción de estos.

En la tabla V.3.1 se observan los porcentajes de reducción de todos los catalizadores y si los comparamos entre sí, es decir, cada uno con su homólogo correspondiente en el contenido de metales, se ve que en todos los casos los que cuentan con los porcentajes de reducción mayores son los catalizadores NiMo/Ti/MCM-CG, estos catalizadores a su vez muestran solamente una zona de reducción bien definida en el intervalo de temperaturas de 375-525 °C y la segunda zona prácticamente no se ve, puesto que se ha obtenido una buena distribución de las especies como se ha visto también en el análisis hecho con DRX.

Los resultados de los TPRs demuestran que la adición de titanio en el soporte

facilita la reducción de las especies de Mo, presentando un incremento en el tamaño de los picos de la primera zona de reducción y disminuyendo el tamaño correspondiente en la segunda. La influencia del níquel en la reducibilidad del molibdeno es revelada por el decremento de la temperatura de reducción de las especies de Mo<sup>5</sup>.

**Tabla 1. Consumos de H<sub>2</sub> en los termogramas de los catalizadores NiMo**

Catalizador	μmoles H <sub>2</sub>	α (%)	Consumo H <sub>2</sub> teor. μmoles
NiMo(1.5;6)/γ-Alúmina	154.4	85.1	181.4
NiMo(3;12)/γ-Alúmina	267.5	73.7	362.8
NiMo(6;24)/γ-Alúmina	443.6	61.1	725.6
NiMo(1.5;6)/Si-MCM-41	128.6	70.9	181.4
NiMo(3;12)/Si-MCM-41	265.8	73.3	362.8
NiMo(6;24)/Si-MCM-41	544	75.0	725.6
NiMo(1.5;6)/Ti/MCM-Imp.	157	86.5	181.4
NiMo(3;12)/Ti/MCM-Imp.	222.3	61.3	362.8
NiMo(6;24)/Ti/MCM-Imp.	522.4	72.0	725.6
NiMo(1.5;6)/Ti/MCM-CG	168	92.6	181.4
NiMo(3;12)/Ti/MCM-CG	285.6	78.7	362.8
NiMo(6;24)/Ti/MCM-CG	592	81.6	725.6



V.4 Resultados de actividad en la reacción de HDS de DBT

En la tabla V.4.1 se presentan los resultados de conversión de DBT obtenidos con los catalizadores preparados en el presente trabajo.

**Tabla V.4.1 Conversión de DBT a diferentes tiempos de reacción**

Catalizador	Conversión (%)		
	3	5	7
Tiempo de reacción (hr)			
NiMo(1,5,6)/ $\gamma$ -Alúmina	28	52	68
NiMo(3,12)/ $\gamma$ -Alúmina	30	57	76
NiMo(6,24)/ $\gamma$ -Alúmina	28	54	75
NiMo(1,5,6)/Si-MCM-41	12	23	35
NiMo(3,12)/Si-MCM-41	21	32	45
NiMo(6,24)/Si-MCM-41	27	42	55
NiMo(1,5,6)/Ti/MCM-Imp.	22	49	66
NiMo(3,12)/Ti/MCM-mp.	32	66	84
NiMo(6,24)/Ti/MCM-Imp.	34	57	77
NiMo(1,5,6)/Ti/MCM-CG	15	34	54
NiMo(3,12)/Ti/MCM-CG	37	58	74
NiMo(6,24)/Ti/MCM-CG	42	61	81

En la tabla V.4.1, se observa que en los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Alúmina la conversión se incrementa conforme pasa el tiempo, pero no existe esta tendencia en los resultados cuando se incrementa la carga de NiO y MoO<sub>3</sub>. Los valores de conversión para el catalizador con 1.5 y 6 % de NiO y MoO<sub>3</sub> respectivamente son menores que los obtenidos para el segundo que cuenta con un doble contenido de metales (3 y 12 %). Sin embargo, el incremento subsecuente de la cantidad de metales a 6 y 12 % en peso ya no produce aumento en la conversión, al contrario la conversión se ve ligeramente disminuida. Este efecto puede ser debido a la aglomeración de especies de Ni y Mo con la formación de fases cristalinas MoO<sub>3</sub> y el óxido mixto NiMoO<sub>4</sub> detectadas por DRX, lo que provoca que las especies de Ni y Mo que se encuentran en el interior de estos cristales no participan en la reacción catalítica.

En los catalizadores preparados con el soporte de Si-MCM-41 se observa una tendencia de incremento en la conversión, a pesar de que en estos catalizadores también se observa por Difracción de Rayos X la presencia de las fases cristalinas de  $\text{MoO}_3$  y el óxido mixto  $\text{NiMoO}_4$ . Sin embargo, el efecto de aglomeración sobre la actividad catalítica (conversión de DBT) es menor que en el caso del catalizador de  $\gamma$ -Alúmina, probablemente debido a una mayor extensión de área superficial del soporte de Si-MCM-41.

Los catalizadores soportados en Ti/MCM-imp. muestran resultados parecidos a los presentados por los catalizadores soportados en Si-MCM-41. Se tiene la tendencia de incrementar la conversión al pasar de la carga de 1.5 % de NiO y 6 % de  $\text{MoO}_3$  a la de 3 % de NiO y 12 % de  $\text{MoO}_3$ , pero la conversión disminuye al incrementar la carga a 6 % de NiO y 24 % de  $\text{MoO}_3$ . La razón de esto puede ser menor área superficial del soporte Ti/MCM-imp. en comparación con Si-MCM-41 que no permite dispersar bien las cantidades de las fases metálicas mayores de 3 % de NiO y 12 % de  $\text{MoO}_3$ .

Finalmente los catalizadores preparados con el soporte de Ti/MCM-CG, presentan un incremento en la conversión conforme se incrementa la carga de metales. En los resultados de DRX se puede ver que los óxidos metálicos se encuentran bien dispersos, ya que solamente para el catalizador NiMo(6,24)/Ti/MCM-CG se detectan trazas de estos. A una buena dispersión de los óxidos metálicos se puede atribuir la tendencia de incrementar la actividad observada para estos catalizadores.

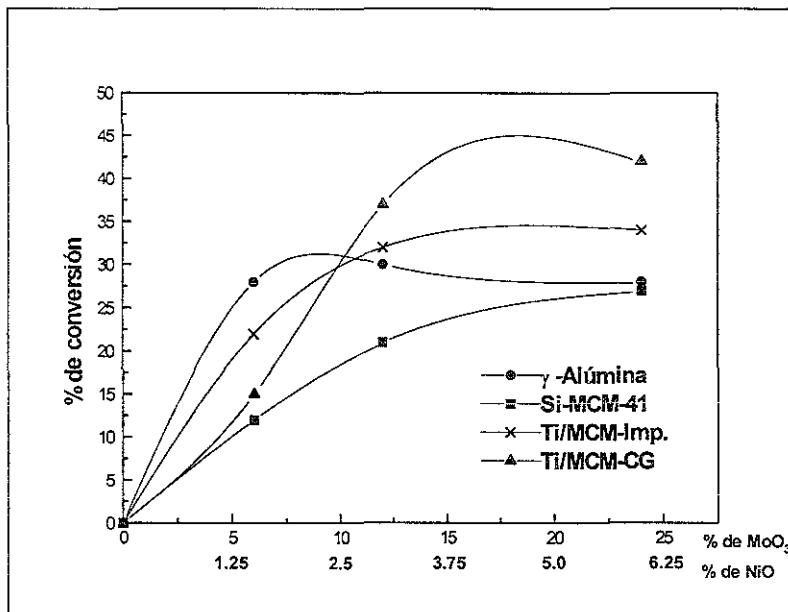
Las tendencias descritas anteriormente se ven más claro si se presentan en forma de gráfica. Así en la figura V.4.1 se presenta la conversión de DBT obtenida con diferentes catalizadores (para tres horas de reacción) ante el contenido de metales en el catalizador.

Se puede observar que los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Alúmina mantienen prácticamente igual la conversión al variar la carga de metálica.

Los catalizadores soportados en los soportes tipo Si-MCM-41 presentan incremento al aumentar la carga de metales. La magnitud de este incremento depende del soporte. Así el incremento mayor, que es prácticamente lineal, se observa al aumentar la carga de NiMo de 1.5 y 6 % a 3 y 12 % sobre el soporte de Ti/MCM-CG. Este incremento indica que toda la fase activa depositada sobre este soporte está dispersa de forma similar para ambas cargas metálicas. La capacidad de dispersión de este soporte disminuye al pasar a

cargas metálicas mayores de 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO<sub>3</sub>. Así, al aumentar la carga metálica hasta 6 y 24 % en peso de NiO y MoO<sub>3</sub> respectivamente, la conversión de DBT aumenta de 37 a 42 %.

**Figura V.4.1 Conversión a tres horas de reacción contra % de NiO y MoO<sub>3</sub>, en el catalizador**

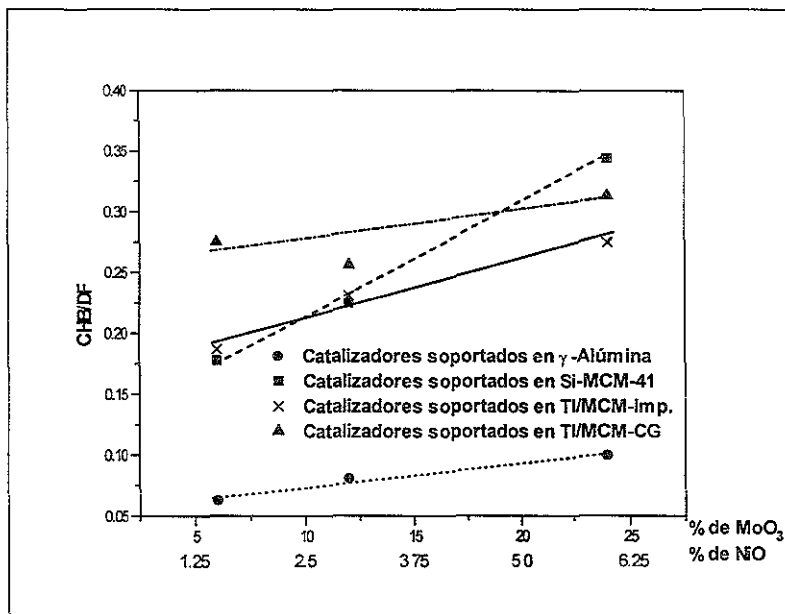


En la figura V.4.1 también se puede ver que para los catalizadores de menor carga metálica (1.5 y 6 %) la conversión más alta la presenta el catalizador soportado en  $\gamma$ -Alúmina (28 %). Sin embargo, para las cargas metálicas mayores los más activos resultaron ser los catalizadores soportados en Ti/MCM-CG.

El comportamiento catalítico observado indica que los catalizadores que presentan mayor actividad son los preparados con Si-MCM-41 modificada con titanio (Ti/MCM-Imp. y Ti/MCM-CG). El soporte Ti/MCM-CG preparado por el método de injertado químico (CG) presenta una tendencia de incremento conforme se aumenta la cantidad de metales y que se debe a una mejor dispersión de los óxidos de níquel y de molibdeno en este soporte, probablemente como resultado de la distribución de titanio más homogénea.

En la figura V.4.2 se puede observar el comportamiento de los catalizadores en cuanto a la relación CHB/DF (ciclohexilbenceno/difenilo) en función de la carga metálica en el catalizador.

**Figura V.4.2 Relación CHB/DF a 45 % de conversión de DBT en función de la carga metálica**



CHB y DF son los productos principales de la reacción de HDS de DBT (esquema de reacción figura II.1). Por lo tanto, la relación CHB/DF obtenida con diferentes catalizadores a la misma conversión caracteriza la proporción de las 2 rutas de reacción posibles.

Para los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Alúmina se observa que la máxima relación CHB/DF es de 0.1 (para el catalizador con un contenido de 6% de NiO y 24% de MoO<sub>3</sub>), indicando que en los productos de reacción a 0.1  $\mu$ moles de CHB corresponde 1  $\mu$ mol de DF. Al disminuir la carga metálica en el catalizador la relación CHB/DF disminuye hasta alcanzar 0.06 para NiMo(1.5,6)/ $\gamma$ -Alúmina. Según la información bibliográfica<sup>16</sup>, esto puede ser debido al cambio en la morfología y tamaño de los cristales de MoS<sub>2</sub> al variar la carga. Se sabe que los sitios responsables<sup>16</sup> de la HDS directa son los que se encuentran en las

esquinas de las laminas de  $\text{MoS}_2$ , mientras que los centros de hidrogenación se localizan en los bordes de las mismas.

En cuanto a los catalizadores NiMo soportados en MCM-41 de sílice pura o con titanio, estos dan una relación CHB/DF significativamente más alta que los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Alúmina, lo que indica que los soportes mesoporosos favorecen la formación de cristales de  $\text{MoS}_2$  con una mayor proporción de sitios activos en hidrogenación, es decir, se forman cristales de  $\text{MoS}_2$  de mayor tamaño. Es la diferencia principal observada entre los catalizadores convencionales de Mo promovidos con Ni soportados en  $\gamma$ -Alúmina y los nuevos materiales mesoporosos tipo MCM-41. La relación CHB/DF mayor se obtuvo con el catalizador de 6 % de NiO y 24 % de  $\text{MoO}_3$  soportados en Si-MCM-41.

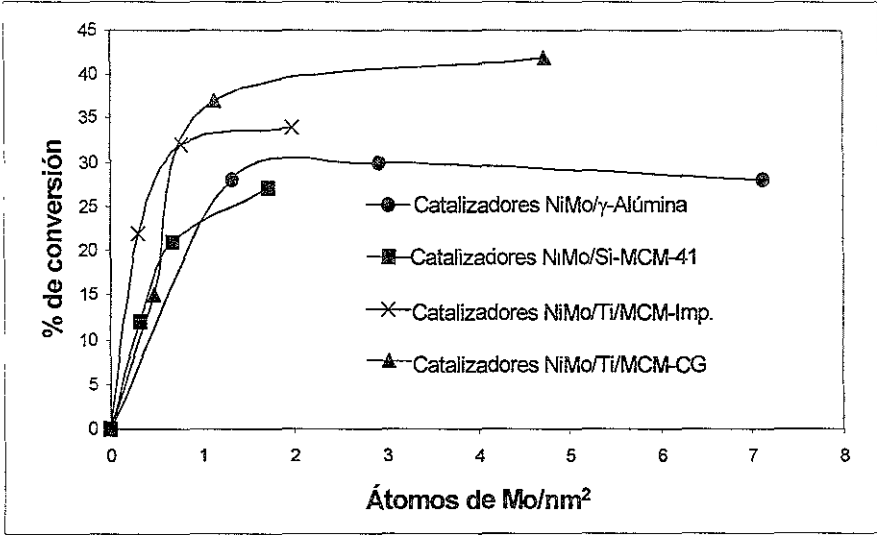
Este resultado indica que los catalizadores de carga alta soportados en MCM-41 de sílice pura pueden ser factibles para hacer la hidrodesulfuración de las moléculas de DBT refractarias, es decir muy difíciles de desulfurar, por ejemplo, como el 4,6-Dimetildibenzotiofeno. Como se sabe de la bibliografía, la dificultad de desulfurar este tipo de moléculas se debe al efecto estérico de los dos grupos metilo adyacentes al átomo de azufre. Por lo tanto, para promover la hidrodesulfuración se debe de eliminar este impedimento estérico, lo que se puede lograr mediante la hidrogenación de uno o ambos anillos aromáticos o mediante el craqueo o isomerización de los grupos metilo. Para favorecer la ruta de hidrogenación se podría usar un catalizador de los obtenidos en el presente trabajo (por ejemplo, NiMo(6,24)/Si-MCM-41).

En la figura V.4.3 se presenta el comportamiento en la conversión de los catalizadores preparados en este trabajo al cambiar la composición de metales en su superficie.

Se puede observar que los catalizadores modificados con  $\text{TiO}_2$  (por los métodos de injertado químico e impregnación incipiente) presentan conversiones mayores a las de los catalizadores soportados en Si-MCM-41 y  $\gamma$ -Alúmina. Así mismo se observa que para cargas superiores a 1.5 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ , en los catalizadores prácticamente no se incrementan la conversión. Para cargas menores a 0.75 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  los catalizadores NiMo/Ti/MCM-imp. presentan las conversiones mayores, mientras que, para

cargas mayores a este valor los catalizadores NiMo/Ti/MCM-CG cuentan con las conversiones más altas.

**Figura V.4.3 Efecto de la carga metálica en la conversión para diferentes catalizadores**



Con base en los resultados experimentales obtenidos se pueden hacer las siguientes conclusiones:

1. Los soportes mesoporosos tipo MCM-41 de sílice pura y modificados con titanía vía post-sintética presentan áreas superficiales y volumen de poros mayores que el soporte convencional de  $\gamma$ -Alúmina. La misma tendencia se observa en los catalizadores NiMo.

2. Los métodos post-sintéticos empleados para la incorporación de la titanía en la superficie de la MCM-41 de sílice pura influyen en las características de las especies de titanía obtenidas. Así, el método de injerto químico lleva a la formación de especies de Ti dispersas y distribuidas homogéneamente en la superficie del soporte. En cuanto al método de impregnación incipiente, este lleva a la formación de cristales de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) que se detectan por DRX.

3. El incremento de la carga metálica (Ni, Mo) en todos los soportes estudiados, se refleja en la disminución del área, volumen total de poro y tamaño de poros.

4. La dispersión de las especies metálicas (Ni, Mo) es mejor en los catalizadores soportados en MCM-41 modificada con Ti que sobre la MCM-41 de sílice pura o  $\gamma$ -Alúmina (DRX). Esta mejor dispersión de Ni y Mo puede deberse a la interacción más fuerte de estas especies metálicas con el soporte modificado con titanía, lo que se refleja en el incremento de las temperaturas de reducción observado en TPR.

5. Los termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo indican que el tipo de especies metálicas presentes varía en función del soporte utilizado. En los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Alúmina se observa la presencia de especies de Mo y Ni en coordinación octaédrica y tetraédrica. Las últimas especies se caracterizan por tener una interacción muy fuerte con el soporte y por lo tanto, son difíciles de reducir y sulfurar. En los catalizadores soportados en MCM-41 (con o sin  $\text{TiO}_2$ ) se detecta únicamente la presencia de especies metálicas en coordinación octaédrica, más fáciles de reducir.

6. La incorporación de titanio en el soporte catalítico incrementa el grado de reducción de las especies metálicas (Ni, Mo) depositadas (lo que debe dar origen a una sulfuración más completa del catalizador).

7. Los catalizadores de NiMo con carga metálica mayor de 3 % en peso de NiO y 12

% en peso de  $\text{MoO}_3$  soportados en los materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ti presentan mayor actividad en HDS de DBT que los análogos convencionales ( $\text{NiMo}/\gamma\text{-Alúmina}$ ). Esto puede deberse a una mejor dispersión de las especies metálicas (Ni, Mo) sobre estos soportes.

8. La actividad catalítica (el porcentaje de conversión de DBT) presentada en función de la carga de Mo por unidad de área del catalizador es mayor para los catalizadores soportados en MCM-41 modificada con Ti. Este efecto es similar al observado anteriormente para catalizadores de Mo soportados en  $\text{TiO}_2$  puro.

9. Los catalizadores NiMo soportados en MCM-41 de sílice pura o modificados con  $\text{TiO}_2$  dan una relación CHB/DF mayor que la presentada por los catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Alúmina}$ , lo que indica que los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 favorecen la formación de los cristalitos de la fase activa de  $\text{MoS}_2$  de morfología diferente que los que se forman sobre la  $\gamma\text{-Alúmina}$ , dando lugar a la formación de sitios de hidrogenación en mayor proporción (sobre la MCM-41). Por lo tanto, estos catalizadores pueden ser factibles para ser usados en la HDS de moléculas más refractarias tales como 4,6-dimetildibenzotiofeno, donde la ruta de hidrogenación previa de la molécula de DMDBT es muy importante.



APÉNDICE A

*Preparación de los catalizadores*

Se ilustra el procedimiento seguido en los cálculos para la preparación de los catalizadores tomando como ejemplo el catalizador NiMo(3,12)/Ti/MCM-CG.

Las sales utilizadas para la preparación fueron:

- Heptamolibdato de Amonio (HMA)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Nitrato de Níquel (NN)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

PM del HMA = 1235.86 g/mol

PM del NN = 290.81 g/mol

PM del  $\text{MoO}_3$  = 143.94 g/mol

PM del NiO = 74.7 g/mol

Para la preparación de este catalizador se utilizo un gramo de soporte quedando la composición como sigue:

1.00 gramo de catalizador = 0.85g de soporte + 0.03g de NiO + 0.12g de  $\text{MoO}_3$

1.1765 gramos de catalizador = 1.0000g de soporte + 0.0353g de NiO + 0.1412g de  $\text{MoO}_3$

Gramos de NN para obtener la cantidad de óxido requerido

$$0.0353\text{g NiO} \times \frac{(1 \text{ mol NiO})}{(74.7 \text{ g NiO})} \times \frac{(1 \text{ mol NN})}{(1 \text{ mol NiO})} \times \frac{(290.81\text{g NN})}{(1 \text{ mol NN})} = 0.1374\text{g de NN}$$

Gramos de HMA para obtener la cantidad de óxido requerido

$$0.1412\text{g MoO}_3 \times \frac{(1 \text{ mol MoO}_3)}{(143.7 \text{ g MoO}_3)} \times \frac{(1 \text{ mol HMA})}{(7 \text{ mol HMA})} \times \frac{(1235.86\text{g HMA})}{(1 \text{ mol HMA})} = 0.1729\text{g de HMA}$$

El volumen de impregnación fue de 1.9 ml para este soporte, por lo que las cantidades de óxidos calculadas estarán presentes en este volumen. Para esto se preparo una solución de 5 ml, por lo que las cantidades pesadas fueron de:

$$\text{gramos de NN} = \frac{0.1374 \text{ g} \times 5 \text{ ml}}{1.9 \text{ ml}} = 0.3616 \text{ g de NN}$$

$$\text{gramos de HMA} = \frac{0.1729\text{g} \times 5 \text{ ml}}{1.9 \text{ ml}} = 0.4550 \text{ g de HMA}$$

El procedimiento seguido en los cálculos para los otros catalizadores, fue similar al presentado variando solamente los volúmenes de impregnación o la cantidad de soporte utilizado.

APÉNDICE B

Tarjetas del Joint Committee of Power Diffraction Standards

21-1272

d	3.52	1.89	2.38	3.52	TiO <sub>2</sub>	★					
1/I <sub>1</sub>	100	35	20	100	Titanium Oxide						
Rad. CuKα λ 1.54056 Filter Mono. Dia.						d Å	1/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	1/I <sub>1</sub>	hkl
Cut off 1/1, Diffractometer						3.52	100	101	1.0436	4	321
Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7 (1969)						2.451	10	103	1.0182	2	109
Sys. Tetragonal S G I4 <sub>1</sub> /amd (141)						2.378	20	004	1.0070	2	208
						2.332	10	112	0.9967	2	523
a <sub>0</sub> 3.7852	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub> 9.5139	A	C	1.892	35	200	.9555	4	316	
α	β	γ	Z 4	Dx 3.893	1.6999	20	105	.9464	4	400	
Ref. Ibid.						1.6665	20	211	.9246	<2	307
2θ nωβ mp 4γ Sign Color Colorless						1.4930	4	213	.9192	2	325
						1.4808	14	204	.9138	2	411
Pattern at 25°C						1.3641	6	116	.8966	4	219, 1110
						1.3378	6	220	.8890	2	228
Ref. Ibid.						1.2795	<2	107	.8819	<2	413
						1.2649	10	215	.8793	2	404
						1.2509	4	301	.8464	2	420
						1.1894	<2	008	.8308	<2	327
						1.1725	2	303	.8268	4	415
						1.1664	6	224	.8102	2	309
						1.1608	4	512	.7974	4	424
						1.0600	2	217	.7928	2	0012
						1.0517	4	305			

FORM T-2

29-63

29-62

d	1.40	1.98	2.39	4.33	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
1/I <sub>1</sub>	100	80	65	35	Aluminum Oxide						
Rad CuKα λ 1.5418 Filter Ni Dia.						d Å	1/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	1/I <sub>1</sub>	hkl
Cut off 1/1, Diffractometer 11 cor.						4.33	35vb	111			
Ref. Rooksby, "X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals"-London (1951) facing p.264						2.80	45vb	220			
Sys. Cubic S G.						2.39	65b	311			
						2.28(5)	40b	222			
a <sub>0</sub> 7.924	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	A	C	1.98(1)	80b	400				
α	β	γ	Z	Dx	1.53	10vb	333				
Ref. J. T. Baker Company						1.40(0)	100b	440			
ALUMINA (gamma)											

© JCPDS 1979

FORM M-2

NO SALES  
BY THE LIBRARY

Tarjetas del Joint Committee of Power Diffraction Standards

22-1189

d	2.09	2.41	1.48	2.41	$\gamma_2\text{O}$					
$1 I_1$	100	60	35	60	Nickel Oxide					
★										
Rad. $\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda$ 1.5405 Filter $\text{Ni}$ Dia.					d Å	$1 I_1$	hkl	d Å	$1 I_1$	hkl
Cutoff $1 I_1$ Diffractometer					2.412	60	101			
Ref. Toussaint, C.J. Euratom, Ispra, Italia (1969)					2.088	100	012			
					1.477	35	110			
					1.476	35	104			
Sys. Hexagonal (Rhomb.) S.G. $R\bar{3}m$ (166)					1.260	18	113			
$a_0$ 2.954 $b_0$ $c_0$ 7.236 $A$ $C$					1.2586	12	015			
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$ $Z$ 3 $D_x$ 6.808					1.2064	16	202			
Ref. Ibid. $a_2=2.9520$ $a=60^\circ 4.5'$					1.0445	8	024			
					0.9588	6	211			
					.9581	4	205			
$\epsilon\alpha$ $n\omega\beta$ $\epsilon\gamma$ $\text{Sign}$					.9576	4	187			
$2V$ $D$ $mp$ $\text{Color}$					.9345	12	122			
Ref.					.9337	10	116			
					.8529	10	300			
Rhombohedral cubic transformation at $21.3 \pm 4^\circ\text{C}$ .					.8519	6	018			
Pattern at $25^\circ\text{C}$ .					.8041	4	303,033			
					.8039	4	125			

FORM T-2

35-609

C

$\text{MoO}_3$	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Molybdenum Oxide	6.921	36	020	1.7203	2	240
Molybdate, syn	3.808	77	110	1.6932	5	221
	3.464	38	040	1.6626	10	112
Rad. $\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda$ 1.540598 Filter $\delta$ -sp Calculated	3.440	31	120	1.6301	9	042
Cut off 22.1 Int. Calculated $I/I_{001}$	3.259	100	021	1.6285	9	122
Ref. <i>Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.</i> 20 118 (1984)	3.008	7	130	1.5969	12	171
	2.703	15	101	1.5869	3	180
	2.653	26	111	1.5745	2	132
Sys. Orthorhombic S.G. $Pbam$ (62)	2.608	3	140	1.5682	11	081
$a$ 3.9630 $b$ 13.856 $c$ 3.6966 $A$ 0.2860 $C$ 0.2668	2.5267	7	041	1.5079	1	142
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$ $Z$ 4	2.3329	8	131	1.5039	3	260
Ref. Ibid.	2.3088	21	060	1.4776	10	251
$D_x$ 4.710 $D_m$ $mp$	2.2707	13	150	1.4585	1	181
	2.1311	7	141	1.4432	7	062
This pattern is calculated from published crystal structure data of Kihlberg, L., <i>Ark. Kem.</i> , 21, 357 (1963), CAS# 1313-27-5. The peak intensities differ from those on PDF card 5-508, especially at $hkl$ 's 0 4 0, and 0 6 0. Experimental intensity measurements for a spray-dried sample support the intensity values in this calculated pattern. The original published values ( $a = 3.9628$ , $b = 13.855$ and $c = 3.6964$ ) that were used by Kihlberg (op. cit.) in his structure determination were altered to make them consistent with the revised value of $\lambda$ ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) = 1.540598. $I/I_{001}$ (calculated) = 4.80, for the scale reflection $hkl = 0 2 1$ $F_{30} = 127.7$ (0.007.34)	1.9952	2	160	1.4357	8	152
	1.9812	8	200	1.4004	4	270
	1.9585	12	061	1.3931	1	261
	1.9349	1	151	1.3854	3	010
	1.9051	1	220	1.3558	1	162
	1.8483	15	002	1.3518	3	202
	1.8206	9	230	1.3453	3	212
	1.7860	2	022	1.3380	1	191
	1.7705	2	170	1.3096	1	271
	1.7559	4	161	1.2975	8	252
	1.7324	13	211	1.2788	1	172

See following card

Tarjetas del Joint Committee of Power Diffraction Standards

33-948

33-947

d	3.10	6.19	3.51	6.19	NiMoO <sub>4</sub>	★						
hkl	100	80	48	80								
Nickel Molybdenum Oxide												
Rad CuKα <sub>1</sub> λ	1.540598	Filter Mono. Dia				d Å	I I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I I <sub>1</sub>	hkl	
Cutoff	I I <sub>1</sub>	Diffractionmeter	I I cor.				6.19	80	110	2.094	5	321
Ref. Nat. Bur. Stand., Monogr. 25, Sec. 19 (1982)							5.50	4	011	2.090	5	141
						4.665	11	101	2.062	45	330	
						4.373	1	020, 200	1.998	1	413	
						4.085	3	211	1.982	3	141	
Sys Monoclinic S.G. 12/m (12)						3.711	15	121	1.957	4	240, 420	
a <sub>0</sub>	9.509(2)	b <sub>0</sub>	8.759(2)	c <sub>0</sub>	7.6678(15)	1.086	112	1.916	24	204		
α	β	113.13(2)	γ	Z	8	Dx	4.946	1.847	1	512, 411		
Ref. Ibid.							3.166	5	301	1.836	3	114
						3.095	100	220	1.828	2	341	
						3.002	2	211	1.828	2	341	
α	n	ω	β	ε	γ	Sign	2.769	15	130, 310	1.801	2	341
2V	D	mp	Color	Brilliant			2.746	46	022	1.759	<1	213
Ref. Ibid.							2.727	36	112	1.727	2	521
						2.465	<1	231	1.716	10	510	
						2.351	8	202, 303				
						2.323	10	132				
						2.307	4	402				
						2.284	1	411				
						2.188	14	040, 400				
						2.154	<1	231				

© JCPDS 1983

FORM 2

- (1) Kohichi Segawa, Kazushige Takahashi, Shinobu Satoh; *Catal. Today*, **63** (2000) 123
- (2) Raheel Shafi, Graham J. Hutchings; *Catal. Today*, **59** (2000) 423
- (3) M. V. Landau; *Catal. Today*, **36** (1997) 393
- (4) S. Rajagopal, H. J. Marini, J. A. Marzari, y R. Miranda; *J. Catalysis*, **147** (1994) 417
- (5) S. Damyanova, A. Sponjakina, K. Jiratova; *applied Catal.*, **125** (1995) 257
- (6) Yoshinaka S. y col.; *Catal. Today*, **45** (1998) 293
- (7) Kim G. Knudsen, Barry H. Cooper, Henrik Topsoe; *Applied Catalysis*, **189** (1999) 205
- (8) Henrik Topsoe, Bjerne S. Clausen, Franklin E. Massoth; *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*; Springer, Berlin (1996) cap. 4
- (9) N. K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B. C. Gates; *J. Catal.*, **57** (1979) 509
- (10) M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J.D. Beer; *J.Catal.*, **61** (1980) 523
- (11) P. Michaud, J. L. Lemberon, G. Pérot; *Applied Catalysis*, **169** (1998) 343
- (12) Pecararo T. A. Y Chianelli R. R.; *J. Catal.*, **67** (1981)
- (13) Scheffer B., Arnoldy P. Y Mouljin J. A.; *J. Catal.*, **112** (1988) 516
- (14) Massoth F. E.; *Advances in Catalysis*, **27** (1978)
- (15) *Hydrocracking Science and Technology*; Julius Scherzer, A. J. Gruia, Marcel dekker, Inc. New York (1996) cap. 1 y 2
- (16) Harris S. y Chianelli, R. R.; *J. Catal.*, **98** (1986) 17
- (17) Massoth F. E., Muralidhar G. Y Shabtai J.; *J. Catal.*, **85** (1984) 53
- (18) Beck J. S., Vartulli C., Roth W. J. Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T-W., Olson, D. H., Sheppard E. W., McCuullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992a) 10834
- (19) Kresge C. T., Leonowicz M. E., Vartulli J. C., Beck J. S.; *Nature*, **359** (1992) 710
- (20) C. Y. Chen, H. X. Li, and M. E. Davis; *Microporous Mater.*, **2** (1993) 17
- (21) C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li and M. E. Davis; *Microporous Mater.*, **2** (1993) 27
- (22) O. Franke, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff and A. Zukal; *Studies in Surface Science and Catalysis*, **91** (1995) 309
- (23) Beck S. J., Vartulli J.; *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1** (1996)

- (24) W. S. Ahn, D. H. Lee, T. J. Kim, J. H. Kim, G. Seo, R. Ryoo; *Applied Catalysis*, **181** (1999) 39
- (25) S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309-319
- (26) S. Brunauer, R.S. Mikhail, and E. E. Bodor; *J. Colloid and Interface Sci.*, **25** (1967) 253-258
- (27) Theodore L. Brown, H. Eugene Lemay J. R.; *Química la Ciencia Central*, Prentice Hall (1987) 321-323
- (28) Alan Jones, Brian McNicol; *Temperature Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*; Marcel Dekker, Inc. New York (1986) cap. 2 y 3
- (29) G. Leofanti, M. Padovan, G. Tuzzola, B. Venturelli; *Catal. Today*, **41** (1998) 207
- (30) B. Scheffer, P. Molhoek y J.A. Moulijn; *Appl. Catal.*, **46** (1989) 11
- (31) R. López Cordero, F.J. Gil Llambías, A. López agudo; *Appl. Catal.*, **74** (1991) 125