

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

"DESARROLLO DE CATALIZADORES DE
HDS: NiMo SOPORTADO EN TiO₂-MCM-41
INCORPORADO EN LA MATRIZ DE
ALÚMINA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JAVIER REYES CABRERA



MÉXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES 2002
FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente

Vocal

Secretario

Primer suplente

Segundo suplente

Prof. Caritino Moreno Padilla

Prof. Rogelio Cuevas García

Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Prof. María Cristina Torres Lomeli

Prof. Emma González Chimeo

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 225, Conjunto "E" de la Facultad de Química UNAM

Paseo de la Investigación Científica S/N

Ciudad Universitaria, México D. F.

Asesor del tema:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva



Sustentante:

Javier Reyes Cabrera



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

NOMBRE: Javier Reyes Cabrera

FECHA: 13/04/2002

FIRMA: 

Agradecimientos

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

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

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

Al Laboratorista Guillermo Costilla Morales por su colaboración en el montaje de los equipos con los que se llevaron a cabo las pruebas experimentales.

Al proyecto Conacyt 31215-U por el apoyo económico otorgado.

Dedicatorias

A María Elena, simplemente eres la persona más importante en mi vida, de la que nunca he dejado de recibir miles de bendiciones, éste "pequeño sacrificio" es por tí. Te quiero...

A mi abuelita Natividad, gracias por preocuparte y cuidar siempre de tus nietos.

Al Sr. Alfredo Rivero, a mi madrina Maurilia, a mis tíos Alejandro, Rodrigo, Bertha y Alfredo, gracias por todo su apoyo.

A mis primos Ulises, Benito, Ana, Jesús y a mis hermanos José Luis y Alejandro.

Al Prof. Javier Mancilla Castro, gracias por creer en mí y por su apoyo en esto que fue más difícil de lo que parecía ser.

A la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva, por su amistad, confianza y los innumerables momentos agradables que pasamos a la hora del café.

A la Familia Hernández Gallegos por todo su apoyo, sobre todo en los momentos más difíciles.

A los amigos de Bachilleres Andrea, Rosa, Toño, Iván, Denisse y Edgar, aunque ya casi no los veo, siempre los recuerdo.

A los amigos de la Universidad, Lorena, Víctor (Ortiz y Menéndez), Verónica, Israel, Edgar, Cinthya, Paola, Andrés, Pamela, Enrique, Yara y Federico, gracias por todos los momentos inolvidables que pasamos juntos...

A los amigos de la Unicat, principalmente a Israel, José Manuel, Gabriela, Adriana, Luis Felipe, Alejandra y Dora Alicia, por hacer siempre más agradable el ambiente de trabajo.

A Nelson Rosales y la familia Hernández Méndez, espero no haber sido tan insoportable.

A David Cervantes, lo que se puede pedir de un amigo, tú excediste y por mucho.

A mi conciencia, amiga y cómplice en miles de travesuras Verónica Hernández, gracias por compartir mis errores, mis logros y mis locuras en la Universidad, recuerda que, "sí se quiere, se puede y sí no, pues más triste..."

A mi criaturita especial, Jessica Macias, eres lo mejor que me pudo haber pasado en la vida por lo que todo lo que podría escribir en tres líneas no alcanzaría para expresar cuanto te quiero, nunca te olvidare...

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
2.1 Hidrotratamiento	6
2.2 Hidrodesulfuración (HDS)	7
2.3 Materiales tipo MCM-41	12
3. Objetivos	15
4. Desarrollo experimental	17
4.1 Preparación de los soportes	18
4.2 Preparación de los catalizadores	18
4.3 Métodos de caracterización	19
4.3.1 Fisisorción de nitrógeno	19
4.3.1.1 Determinación del área específica	19
4.3.1.2 Volumen total de poros	21
4.3.1.3 Distribución del volumen de poros	21
4.4 Difracción de rayos X (DRX)	23
4.5 Análisis térmico	26
4.5.1 Desorción a temperatura programada (TPDA)	26
4.5.2 Reducción a temperatura programada (TPR)	28
4.6 Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)	29
4.7 Evaluación de la actividad catalítica	29
4.7.1 Activación de los catalizadores	29
4.7.2 Reacción de HDS	30
5. Resultados	32
5.1 Fisisorción de N ₂	33
5.1.1 Soportes catalíticos	33
5.1.2 Catalizadores	36
5.2 Difracción de rayos X (DRX)	39
5.2.1 Soportes catalíticos	39
5.2.2 Catalizadores	42
5.3 Desorción a temperatura programada (TPDA)	45
5.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	47
5.5 Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)	50
5.6 Evaluación de la actividad catalítica	53
5.6.1 Reacción de HDS de DBT	53
5.6.2 Reacción de HDS de 4,6-DMDBT	55
5.6.3 Reacción competitiva de HDS de DBT y 4,6-DMDBT	58
6. Discusión de resultados	62
7. Conclusiones	69

8. Apéndices	72
8.1 Método de impregnación incipiente	73
8.2 Calculo de la conversión en las reacciones de HDS	74
8.3 Tarjetas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards	75
9. Bibliografía	77

1. Introducción

1. Introducción

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

En 1998 la Unión Europea acordó especificaciones para la calidad del combustible diesel en los que se establece que en el año 2000 el contenido máximo de azufre sería de 350 ppm y de 50 ppm para el año 2005. En el Reino Unido se han implementado incentivos económicos para promover el uso de diesel con muy bajos contenidos de azufre (ULSD). Dinamarca y Alemania seguramente harán algo semejante en los próximos años. En los Estados Unidos de América la EPA (Environment Protection Agency) propuso recientemente reducir el contenido de azufre en el combustible diesel, ya que de esta manera en el futuro se podrá implementar sistemas de conversión de NO_x y filtros para las partículas contaminantes provenientes de los tubos de escape de los vehículos automotores. En Japón, la Agencia Japonesa del Ambiente está estudiando la posibilidad de disminuir la cantidad de azufre en su combustible diesel de 500 ppm que contiene actualmente a 50 ppm. En la India también se han estado implementando medidas para reducir el azufre en el combustible diesel a 350 ppm para el año 2005 [3].

En México, de acuerdo a la zona de donde se extraen, se cuenta principalmente con tres tipos de crudo:

- Olmeca, 38 °API, 0.98% en peso de azufre.
- Istmo, 33 °API, 1.43% en peso de azufre.
- Maya, 22 °API, 3.6% en peso de azufre.

Las principales reservas de crudo de nuestro país son de tipo Maya, el cual presenta los más altos contenidos de azufre, además de nitrógeno y metales, como el vanadio y el níquel; por lo que México, en su papel de exportador mundial de éste mineral y algunos de sus derivados, no puede pasar por alto la necesidad de tomar en cuenta los estándares internacionales relacionados con la calidad del combustible diesel.

Los requerimientos en la reducción de los contenidos de azufre en los combustibles, entre ellos el diesel, han traído grandes consecuencias en las refinerías. Esto ha implicado la aparición y el mejoramiento de los procesos hidrotratamiento (HDT) desde hace 60 años, cuyo objetivo es el de la limpieza de diversas fracciones del crudo destinadas a utilizarse como combustibles mediante la eliminación de heteroátomos específicos (S y N principalmente), mismos que durante su combustión producen sustancias contaminantes que son emitidas a la atmósfera (SO_x , NO_x , entre otros).

La importancia de eliminar los contaminantes está directamente relacionado con muchos factores, algunos de ellos se mencionan a continuación:

- Evitar la desactivación de los catalizadores de los procesos posteriores.
- Disminuir los problemas de corrosión de equipos y en líneas de proceso.
- Mejorar la calidad y estabilidad de los productos.
- Recuperar sustancias, como el azufre, que puedan tener algún valor comercial.

En cuanto al tratamiento para la eliminación de los compuestos de azufre, conocido como hidrodesulfuración (HDS), los esfuerzos más grandes se han encaminado hacia el desarrollo de catalizadores más activos y selectivos, que además, sean capaces de cumplir con las normas internacionales más exigentes al menor costo posible [4].

Por otra parte, se ha encontrado que una importante cantidad de los compuestos azufrados presentes en el crudo permanece en el diesel, entre ellos muchos han sido identificados como derivados del benzotiofeno y dibenzotiofeno. Estos compuestos son muy difíciles de desulfurar debido a las características propias de cada molécula, siendo una de las más sobresalientes la posición en que se encuentra el o los grupos metilo en cada una de ellas. Debido a lo anterior, recientemente una gran cantidad de trabajos de investigación en el desarrollo de catalizadores ha adoptado a dos de los compuestos más difíciles de desulfurar, el dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), para realizar las pruebas correspondientes de actividad catalítica en el desarrollo de dichos trabajos [5].

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

molibdeno y níquel (como metal base de la fase activa y promotor, respectivamente) soportados en alúmina [6].

Se sabe que la modificación del soporte catalítico puede alterar las propiedades de la fase activa y en consecuencia la actividad catalítica, lo que ha acaparado la atención de los investigadores en el desarrollo de catalizadores [7]. En los intentos por mejorar los procesos para eliminar el azufre del crudo y de los combustibles, los soportes de TiO_2 han atraído la atención debido a la alta actividad intrínseca de catalizadores de molibdeno en HDS. Esto se debe a que la titania en su fase cristalográfica anatasa promueve la reducción y sulfuración de las especies de Mo^{6+} lo que favorece la formación de MoS_2 catalíticamente activo. Sin embargo, los soportes de TiO_2 presentan como desventaja importante una área específica baja, además que resultan particularmente difícil someterlos a extrusión, y la anatasa, que es la fase cristalina que promueve la actividad catalítica de las fases del Mo, posee una baja estabilidad térmica. Así, el TiO_2 por sí solo, presenta propiedades indeseables para aplicaciones industriales [8].

Por otra parte, existen ciertos materiales conocidos como MCM-41 los cuales presentan propiedades interesantes para su aplicación como soportes en catalizadores. Estos materiales se caracterizan por poseer un arreglo hexagonal de mesoporos con diámetro entre los 20 y 100 Å, área específica de 700 a 1200 m^2/g dependiendo de las condiciones de síntesis, acidez baja y un gran volumen de poros. El compuesto químico principal de estos materiales es el SiO_2 , el cual es señalado en la literatura, que al ser utilizado como soporte en la preparación de catalizadores no permite una buena dispersión de las especies de Mo capaces de proporcionar los sitios activos requeridos, por lo que se obtienen catalizadores con actividad catalítica baja [9].

Puesto que los materiales MCM-41 pueden ser modificados por la incorporación de otros elementos como el Aluminio o Titanio, es posible aprovechar las ventajas de la titania en cuanto a su reactividad y las del material MCM-41 en cuanto a su gran área específica mediante la combinación de sus características individuales en el desarrollo de soportes compuestos, es decir, soportes de TiO_2 en MCM-41 [10].

Adicionalmente, con el objeto de proporcionar las propiedades mecánicas requeridas en aplicaciones industriales, los soportes de TiO_2 en MCM-41 pueden ser combinados mecánicamente con alúmina a partir de boehmita catapal y ácido fórmico. La alúmina es un soporte ampliamente utilizado en diversos procesos industriales, por lo que la disponibilidad y características de este material están ampliamente comprobadas.

2. Antecedentes

2. Antecedentes

2.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento se refiere a una variedad de procesos de refinación que se han empleado en la industria del petróleo desde hace 60 años. El objetivo de estos procesos es mejorar la calidad de diferentes corrientes de proceso en una refinería y remover de ellos azufre, nitrógeno, oxígeno y metales que pueden encontrarse en ellas.

Los procesos de hidrotratamiento consisten en procesos de hidrorefinación y de hidroconversión. La hidrorefinación se centra en la eliminación de heteroátomos de las fracciones de petróleo:

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

La hidroconversión incluye aquellos procesos que modifican la estructura molecular de los crudos tratados:

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

Todos los procesos de hidrotratamiento son catalíticos y el esfuerzo dedicado a su investigación a lo largo de los años ha sido muy intenso.

Los catalizadores de HDT están formados por un metal base (o componente activo), un metal promotor (en algunas ocasiones no es requerido), ambos soportados en algún material que funciona como soporte catalítico [11].

La fase activa es la directamente responsable de la actividad catalítica, puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, ya que en ésta es donde se lleva a cabo la reacción correspondiente. El promotor será la sustancia 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. Este efecto 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 [12]. Los catalizadores más empleados utilizan como metal base al Mo ó W generalmente promovido por Ni ó Co [13].

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa, en general se trata de materiales con áreas específicas grandes y propiedades electrónicas y de acidez adecuadas para la reacción que será catalizada. Si bien anteriormente se pensaba que las propiedades del soporte de un catalizador no influían de manera importante en la actividad catalítica, actualmente se sabe que las propiedades físicas y químicas del soporte son en gran medida determinantes para el buen desempeño del catalizador, por lo que muchas de las modificaciones que se han realizado a los catalizadores de HDT tienen que ver con el soporte [14]. La γ -alúmina es el material más utilizado como soporte para catalizadores de HDT, debido a su área específica (alrededor de 200 m²/g), acidez media y la interacción presentada con las especies de MoO₃, lo que da lugar a una buena dispersión de la fase activa del catalizador. Además, la γ -alúmina presenta características mecánicas adecuadas para el uso a las condiciones de temperatura y presión comúnmente requeridas en la industria [5,15].

Diversos estudios en los que se hidrogenaron especies sulfuradas, tales como tiofeno y dibenzotiofeno, han demostrado que la función de hidrogenación es fuertemente afectada por la pareja utilizada como fase activa-promotor y por la cantidad de metal usado en el catalizador. La pareja de metales presenta un decremento en la función hidrogenante de acuerdo al siguiente orden:

Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo > Co-W [16].

Mientras que la proporción de los metales no nobles utilizados es:

Entre el 3% y 8% en peso de óxidos de Ni o Co.

Entre el 10% y el 30% en peso de los óxidos de Mo o W [17].

2.2 Hidrodesulfuración (HDS)

La reacción de hidrodesulfuración (HDS) es una de las reacciones más importantes de hidrotratamiento aplicadas al petróleo durante la refinación.

El proceso de HDS es aquel en donde se remueve azufre del petróleo y sus derivados, obteniendo como productos H_2S (que es enviado a una planta productora de azufre) e hidrocarburos desulfurados. Las reacciones de HDS tienen la siguiente forma:



Por su importancia en eliminación de contaminantes, la reacción de HDS ha sido estudiada ampliamente, encontrándose que en los compuestos orgánicos presentes en el petróleo esta reacción es termodinámicamente completa y esencialmente irreversible bajo condiciones normales de operación industriales: $250^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ y $45 - 170$ atm [18].

Todas las reacciones de HDS son exotérmicas con valores de constantes de equilibrio grandes a las temperaturas empleadas en el proceso, sin embargo, si no se usa un catalizador la reacción no se efectúa, aún a 550°C , esto nos deja ver que los factores que controlan el desarrollo de la reacción son de tipo cinético.

Para alcanzar los niveles más bajos de azufre en los productos del petróleo es necesario remover el azufre de los compuestos más difíciles de sulfurar. Diferentes compuestos de azufre presentan una reactividad diferente hacia la desulfuración dependiendo de la estructura de la molécula. Los compuestos de azufre están presentes en el petróleo, principalmente como tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos. La reactividad depende del ambiente local del átomo de azufre en la molécula y de su forma. Dicho orden de reactividad se presenta a continuación:

Tiofeno > benzotiofeno > benzonaftotiofeno > tetrahidrobenzonaftotiofeno > dibenzotiofeno > 4,6-dimetildibenzotiofeno [1].

En el gasoleo, es decir en las fracciones de destilado medio del crudo, alrededor de un 60% de compuestos presentes corresponden a derivados de benzotiofeno y dibenzotiofeno, por lo que estas moléculas han atraído la atención en el desarrollo de catalizadores y mejoramiento de los procesos, particularmente, el dibenzotiofeno y el 4,6-dimetildibenzotiofeno, ya que son los compuestos más difíciles de desulfurar.

De acuerdo al tipo de catalizador empleado, las reacciones que involucran la desulfuración de este tipo de compuestos pueden seguir rutas totalmente diferentes en las que se obtienen compuestos ampliamente conocidos.

Cuando se tiene la presencia de Co ó Ni y Mo, la eliminación del átomo de azufre en el dibenzotiofeno, la reacción se puede llevar a cabo siguiendo dos rutas paralelas. Una de ellas

consiste en la hidrodesulfuración directa de dibenzotiofeno (DBT) a difenilo (DF), seguida por una lenta hidrogenación de este último para dar ciclohexilbenceno (CHB). La otra ruta se realiza mediante la hidrogenación de un anillo aromático, seguida por una rápida hidrodesulfuración para dar CHB. Así, el CHB es el principal producto de una ruta catalítica hidrogenante, mientras que el DF es el producto principal de una ruta catalítica hidrodesulfuradora directa [11].

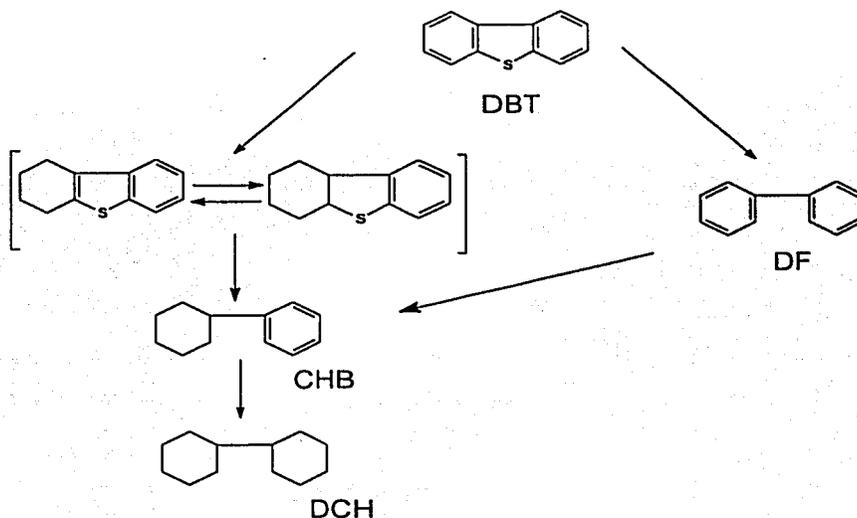


Figura 1.1 Mecanismo de reacción de HDS del DBT

En el caso del 4,6-dimetildibenzotiofeno, empleando el mismo tipo de catalizador, la reacción también se lleva a cabo siguiendo dos caminos paralelos: vía la hidrogenación y la hidrodesulfuración directa. La ruta de hidrodesulfuración directa lleva, principalmente, a la obtención de derivados del difenilo. En la ruta de hidrogenación se tiene la presencia de tetrahidrodibenzotiofeno como un intermediario, el cual es desulfurado a derivados de ciclohexilbenceno [8].

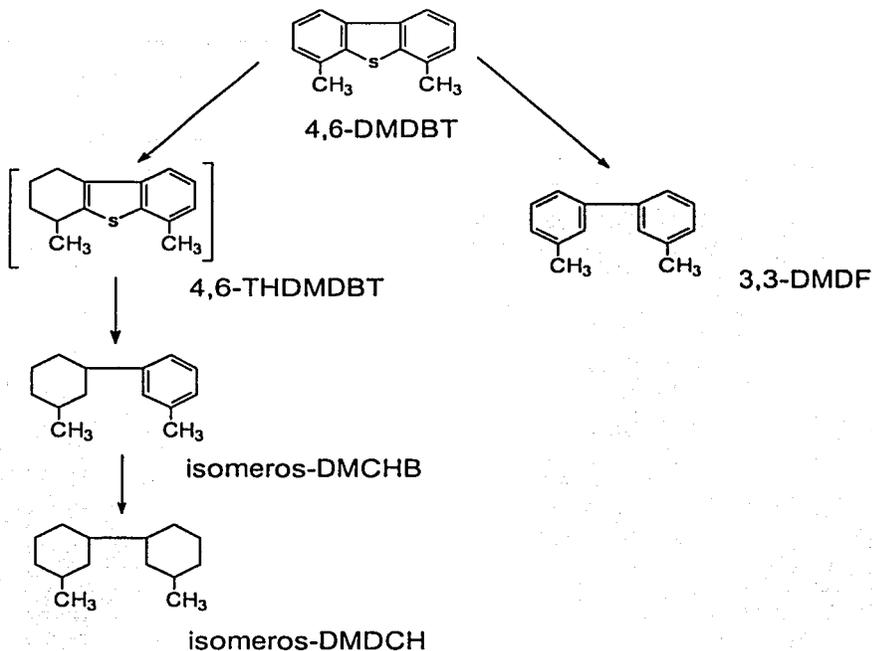


Figura 1.2 Mecanismo de reacción de HDS del 4,6-DMDBT

Los metales empleados como promotores con los que se han obtenido resultados favorables en las reacciones de hidrodesulfuración han sido el níquel y el cobalto, ya que estos poseen la capacidad para donar electrones (reducir) al molibdeno, y de esta forma, generar los sitios activos responsables de la actividad del catalizador. El efecto de otros metales distintos al Ni y Co en el catalizador es poco significativo debido a la baja actividad catalítica presentada en dichas reacciones de eliminación de azufre. La activación previa de los catalizadores mediante la sulfuración de los mismos a condiciones adecuadas, incrementa el efecto favorable de los promotores metálicos en la reactividad de las moléculas que contienen azufre en su estructura. De ésta manera, con los catalizadores presulfurados se obtiene una actividad catalítica más alta

que cuando los catalizadores toman azufre sólo del que se obtendría en la reacción de hidrodesulfuración en la que están participando. [19].

Mediante diversos trabajos, algunos investigadores han concluido que la dispersión del molibdeno en el estado oxidado influye en la morfología de la fase activa obtenida tras el proceso de sulfuración y que los sitios activos de hidrodesulfuración se encuentran en las esquinas de las laminas de MoS_2 , mientras que los sitios activos de hidrogenación se localizan en los bordes de las mismas, independientemente de si el soporte utilizado es a base de los óxidos de aluminio o de silicio [20].

Se ha propuesto que los sitios catalíticos para la activación de compuestos de azufre, nitrógeno e hidrogeno son diferentes. En estudios realizados en catalizadores de hidrotratamiento el papel atribuido a cada tipo de sitio se puede resumir en lo siguiente:

Sitios tipo I: Son sitios vacantes de S asociados con átomos de molibdeno, son fácilmente envenenados con bases de nitrógeno y facilitan el rompimiento de enlaces sencillos como C-N, C-S ó C-O.

Sitios tipo II: Son sitios ácidos de Brønsted, que consisten de H^+ en la superficie formado a partir de la disociación del H_2S en la superficie del catalizador, facilitan la isomerización y craqueo y son menos vulnerables al envenenamiento por bases de nitrógeno que los sitios I.

La adsorción y disociación de una molécula de H_2S puede convertir una vacancia de azufre en un sitio ácido de Brønsted y en un grupo sulfidrido [16,18].

Actualmente, los catalizadores de HDS empleados en la industria de la refinación son catalizadores de molibdeno promovidos con níquel soportados en alúmina y su actividad catalítica no es capaz de remover la cantidad necesaria de compuestos azufrados para cumplir con los contenidos mínimos de azufre en el combustible diesel que pronto entrarán en vigor en todo el mundo, por que es necesario realizar en ellos modificaciones para mejorar su actividad catalítica o incluso desarrollar otros nuevos. Entre las modificaciones que se puede implementar para solucionar este problema se encuentra el desarrollo de un método de síntesis de soportes que modifiquen la interacción con la fase activa del catalizador, mejorando la actividad catalítica, y con ello, realizar una eliminación más profunda de los compuestos de azufre presentes en el combustible diesel [2].

2.3 Materiales tipo MCM-41

Los materiales porosos que se han utilizado en catálisis heterogénea y en procesos de adsorción en los últimos años se pueden clasificar en tres clases:

- Materiales microporosos: diámetro de poro menores que 20 Å.
- Materiales mesoporosos: diámetro de poro entre 20 y 500 Å.
- Materiales macroporosos: diámetro de poro mayores de 500 Å.

A principios de los noventa, científicos de la Mobil Oil Corporation inventaron una familia de materiales de sílice mesoporosos designados M41S.

Se propuso la síntesis de estos materiales aprovechando las propiedades de moléculas tensoactivas (generalmente tensoactivos catiónicos de cadena larga de alquiltrimetilamonio) para construir un arreglo molecular en una solución líquida a ciertas relaciones de tensoactivo-agua. Las estructuras de cristal líquido del tensoactivo sirven como molde orgánico para la polimerización tridimensional de silicatos. Los arreglos micelares de las moléculas tensoactivas se forman en el gel acuoso y durante su cristalización, el silicato o aluminosilicato, presente entre los arreglos micelares, forma las paredes del sólido poroso [21,22].

En los cristales líquidos de sistemas tensoactivo-agua las moléculas tensoactivas se encuentran formando diferentes tipos de ordenamientos dependiendo de su concentración en el sistema. Tres principales subgrupos de los materiales M41S fueron reportados por la Mobil Oil Corporation; una fase hexagonal referida como MCM-41, una fase cúbica llamada MCM-48 y una fase lamelar no estable denominada como MCM-51. Como los materiales zeolíticos cristalinos microporosos, estos materiales son capaces de adsorber moléculas, intercambiar cationes y catalizar reacciones de importancia a escala industrial [23].

El material MCM-41 muestra un arreglo hexagonal uniforme de canales mesoporosos moldeados con moléculas tensoactivas. Las dimensiones de sus diámetros están en el intervalo de 20 a 100 Å y sus valores de área específica van desde los 700 hasta los 1200 m²/g, dependiendo del tensoactivo y de las condiciones de síntesis utilizadas. De acuerdo con el mecanismo de moldeado que se presenta, el tamaño de la cadena del alquiltrimetilamonio tiene influencia en el diámetro de poro del material MCM-41; por ejemplo, si los carbonos que forman la cadena son de 12, 14 ó 16, los diámetros de poro serán de 30, 34 y 38 Å respectivamente [24].

Debido al alto grado de orden que presentan los poros de los materiales tipo MCM-41, en ocasiones son llamados "zeolitas" y descritos como "cristalinos". Lo anterior resulta incorrecto debido a que las paredes de los poros de los materiales de este tipo son amorfas [21].

Las investigaciones realizadas a la fecha han aportado información que permite variar los parámetros de síntesis de los materiales mesoporosos para obtener materiales con tamaño de poro, área específica, estructura y composición deseados. Por otra parte, diferentes autores han publicado que los materiales del tipo MCM-41 tienen una acidez media a baja. La incorporación de aluminio en coordinación tetraédrica como fuente de sitios ácidos de Brønsted por la vía de síntesis y su estabilización en la estructura a elevadas temperaturas han tenido poco éxito para proporcionar a estos materiales altos valores de acidez. Además, hay autores que consideran que el material MCM-41 tiene un número pequeño de centros ácidos fuertes, lo que explica su aplicación exitosa en algunas reacciones de catálisis ácida [10,22].

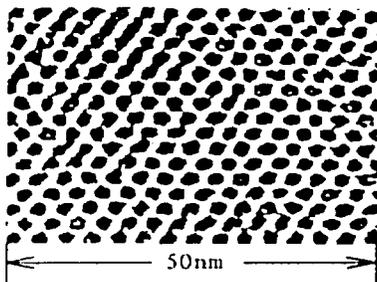


Figura 1.3 Micrografía de una muestra del material MCM-41

El material MCM-41 ha sido probado en varios tipos de reacciones y se encontró que debido su gran tamaño de poros resulta particularmente aplicable en el rompimiento catalítico de moléculas de gran tamaño, ya que los resultados experimentales demostraron que al sustituir un catalizador Al-MCM-41 (35% en peso) en una matriz sílice-alúmina-caolin la selectividad hacia combustibles líquidos por parte del catalizador a base de MCM-41 es mayor que cuando se utilizó el catalizador basado en zeolita USY. En las reacciones de hidrocrqueo

de cortes medios de petróleo (MHC), los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores de sílice amorfa y de zeolita USY demostraron que los catalizadores basados en MCM-41 tienen mejores conversiones de hidrocrackeo, además de que la distribución de productos presentó la más alta cantidad de combustibles líquidos, maximizando la producción de diesel. Con estos mismos catalizadores se realizaron la hidrogenación (HDN) y la hidrodesulfuración (HDS) de una gas oil con 2.53% en peso de azufre y 2900 ppm de nitrógeno, el catalizador de MCM-41 tuvo mejores conversiones en ambas reacciones que los catalizadores de zeolita USY y sílice-alúmina amorfa [25,26].

Debido a que la base de los materiales MCM-41 es la sílice, estos pueden ser modificados por la incorporación de otros elementos en su estructura tales como Al, B, Ti, entre otros. La incorporación de estos elementos puede llevarse a cabo durante la síntesis o por métodos post-síntesis, tales como el injertado químico y la impregnación incipiente. Los métodos que han dado los mejores resultados en la incorporación de otros elementos en la estructura de la MCM-41 son de post-síntesis [27]. De particular interés resulta la incorporación de Ti en los materiales mesoporosos ya que esto modifica las propiedades del soporte, principalmente las de acidez específica. Se ha encontrado que el TiO_2 es un excelente soporte para dispersar óxidos de metales, como los de molibdeno, especialmente cuando el TiO_2 se encuentra como la fase cristalina correspondiente a la anatasa, debido a que aún después de la reducción de las especies de molibdeno, los enlaces de Mo-O-Ti contribuyen a la estabilización de dichas especies sobre la superficie de los cristales de TiO_2 formados sin ninguna segregación [28,29].

Por otra parte, el TiO_2 tiene un área específica muy pequeña y no es fácil someterlo a extrusión, por lo que además de dispersar el TiO_2 en otro soporte de gran área específica, como los materiales mesoporosos MCM-41, es necesario incorporar esta mezcla en algún otro material que proporcione las características necesarias para desarrollar un catalizador, que además de tener una elevada actividad catalítica sea adecuado para usarse a escala industrial [30,31].

Uno de los materiales que podría cumplir con tales requerimientos podría ser la γ -alúmina, por lo que uno de los objetivos del presente trabajo es el de estudiar el efecto que tiene la incorporación del material mesoporoso MCM-41 modificado con TiO_2 en γ -alúmina y de esta manera modificar los catalizadores convencionales de $\text{NiMo-Al}_2\text{O}_3$ utilizados en las reacciones de hidrodesulfuración.

3. Objetivos

3. Objetivos

La revisión bibliográfica realizada indican que la transformación de moléculas como el DBT y 4,6-DMDBT requiere de la presencia en el catalizador de sitios activos de diferentes características. Para desulfurar DBT el catalizador debe tener sitios que promuevan la ruta de desulfuración directa, como en el catalizador convencional $\text{NiMo-Al}_2\text{O}_3$. En cuanto a la desulfuración de 4,6-DMDBT la ruta de reacción que se da preferencialmente es vía la hidrogenación para la cual se necesita de la presencia en el catalizador de sitios activos que promuevan la formación de productos hidrogenados. Estudios anteriores [38,39] indican que los catalizadores soportados en materiales mesoporosos MCM-41 modificados con titanía presentan una alta actividad para transformar 4,6-DMDBT, dado que la morfología de MoS_2 en este caso proporciona muchos sitios activos para la hidrogenación.

Por lo tanto, la hipótesis del presente trabajo consiste en que la combinación de estos dos catalizadores, uno con actividad más alta en la hidrodesulfuración de DBT ($\text{NiMo-Al}_2\text{O}_3$), y otro con actividad más alta en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT ($\text{NiMo-TiO}_2\text{-MCM-41}$) [38,39] permitirá obtener un catalizador activo para la desulfuración de ambas moléculas (DBT y 4,6-DMDBT) y por lo tanto, en mezclas reales que servirán también para la hidrodesulfuración de diferentes estructuras de DBT en diferentes proporciones.

El objetivo general del presente trabajo, es preparar y estudiar catalizadores de Mo promovidos con Ni soportados en soportes combinados por γ -alúmina y MCM-41 recubierto con titanía. Para cumplir con este objetivo, se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- Desarrollar una metodología para la preparación de soportes catalíticos a partir del material mesoporoso MCM-41 modificado con titanía y γ -alúmina.
- Caracterizar los soportes catalíticos y catalizadores por las técnicas de fisisorción de N_2 , DRX, TPDA, TPR y HREM.
- Determinar las estructuras cristalinas de las especies metálicas presentes en los soportes catalíticos y catalizadores.
- Evaluar el efecto que la composición del soporte ($\text{TiO}_2\text{-MCM-41}$ y γ -alúmina) produce en las características de las especies de Ni y Mo y en su comportamiento catalítico (actividad y selectividad) en hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT.

4. Desarrollo experimental

4. Desarrollo experimental

4.1 Preparación de los soportes

Se prepararon una serie de soportes a partir del material mesoporoso MCM-41 (Si-MCM-41), óxido de titanio IV (TiO_2) y alúmina (Al_2O_3), esta última obtenida a partir de boehmita catapal B ($\text{AlO}(\text{OH})$). El procedimiento seguido fue el siguiente:

Primero se sintetizó el precursor Si-MCM-41 [24] a partir de Ludox AS-40 (40.0% en peso, de sílica coloidal en agua, Aldrich), una solución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 20.0% en peso, Merck) y de cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMACl, 25.0% en peso, Fluka), el sólido obtenido se secó durante 24.0 horas a 100.0°C y posteriormente se calcinó a 600.0°C durante 22.0 horas. Una vez realizado lo anterior, se depositó TiO_2 al precursor Si-MCM-41 mediante la impregnación incipiente de una solución de butóxido de titanio IV en alcohol etílico absoluto anhidro (97.0% y 99.9% de pureza respectivamente, Baker), de tal manera que el soporte obtenido tuviera una proporción de TiO_2 del 30% en peso. El soporte se dejó secar a temperatura ambiente y se calcinó por espacio de 5.0 horas a 550.0°C . Dicho soporte lo denominaremos Ti-MCM-41. Posteriormente fueron preparados los soportes extrudados compuestos por diferentes proporciones de Ti-MCM-41 y de Al_2O_3 ; para este fin fue utilizado un gel (binder) formado por boehmita y ácido fórmico (5% vol/vol), donde después se adicionó una mezcla de Ti-MCM-41 y boehmita. Posteriormente, el soporte fue extraído; se secó (140.0°C) y se calcinó (700.0°C) durante 4.0 horas en ambos casos.

Fueron preparados los soportes con siguientes proporciones en peso: 0% (Al_2O_3), 10%, 20%, 40%, 60% y 100% (Ti-MCM-41) y para simplificar la nomenclatura, a los soportes que contienen tanto Ti-MCM-41 y Al_2O_3 los denominaremos como Ti-MCM-41(X)- Al_2O_3 , donde X nos indica la proporción del material mesoporoso Ti-MCM-41 en el soporte, es decir, X= 10, 20, 40 y 60.

4.2 Preparación de los catalizadores

Los soportes Ti-MCM-41(X)- Al_2O_3 se utilizaron para la preparación de los catalizadores NiMo-Ti-MCM-41(X)- Al_2O_3 , donde X nuevamente representa la proporción de Ti-MCM-41 contenida en el soporte preparado mediante la gelificación de alúmina (X= 10, 20, 40 y 60) y NiMo (Níquel, Molibdeno) que se tiene la presencia de los óxidos de los metales: NiO y de MoO_3 en una proporción del 3% y 12% en peso respectivamente, considerando la masa total del catalizador.

La técnica empleada fue la impregnación sucesiva de soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA, pureza mínima del 99.0%, Merck) y de nitrato de níquel hexahidratado (NN, pureza mínima del 99.0%, Aldrich). Primero se realizó la impregnación con HMA, se dejó secar durante 8.0 horas a 100.0°C y posteriormente se calcinó a 500.0°C por espacio de 4.0 horas. Después se realizó de impregnación de NN, donde las condiciones empleadas tanto de secado como de calcinación fueron las mismas que en el caso de la impregnación de HMA.

4.3 Métodos de caracterización

4.3.1 Fisisorción de nitrógeno

Para determinar propiedades texturales de los soportes, catalizadores y del precursor Si-MCM-41 se utilizó la técnica de fisisorción de nitrógeno, ya que a partir de ésta se puede obtener información relevante acerca del área específica, volumen total de poros y distribución del diámetro de poro. El equipo empleado fue el ASAP 2000 de Micromeritics, con el cual se determina la cantidad de nitrógeno fisisorbido en el equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) y a presiones menores a una atmósfera.

La técnica utilizada consiste de dos etapas: la etapa del pretratamiento y la de la obtención de la isoterma de absorción y desorción de N₂. En la primera lo que se realizó fue la eliminación de todos los gases y el agua que pudiera estar adsorbido en la muestra a 270.0°C y presiones vacío del orden de 10⁻⁴ Torr. En la segunda etapa se inyectó N₂ a una presión determinada, pero menor a la atmosférica, se espera a que se alcance el equilibrio y se determina la cantidad de N₂ fisisorbido, obteniéndose así los puntos de la isoterma de adsorción al ir aumentando la presión en el sistema. Posteriormente se procede a la disminución gradual de la presión para obtener los diferentes puntos de la isoterma de desorción.

4.3.1.1 Determinación del área específica

El área específica de un sólido catalítico está formado por el área de las paredes de los poros de la estructura del material. Esta es una característica muy importante, debido a que es la superficie en donde se llevan a cabo todos los procesos catalíticos.

El procedimiento más común para la determinación de áreas superficiales de un sólido catalítico es mediante el método de BET (Brunauer, Emmett y Teller) [32,33], que en 1938 extendieron el mecanismo de adsorción-desorción en una sola capa propuesto por Langmuir en 1916, a uno en multicapas en donde las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son

del orden de las responsables de la condensación de vapores. Tomando en cuenta estas consideraciones se obtiene la ecuación para la isoterma de BET:

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

Donde:

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

P_o = Presión de saturación del gas adsorbido.

V_a = Volumen del gas adsorbido a condiciones STP.

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

C = Constante = K_1/K .

Siendo:

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

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

El área específica del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa (V_m), ésta se determina trazando la ecuación (1); $\frac{P/P_o}{V_a(1-P/P_o)}$ en función de la presión relativa P/P_o en la región lineal de la ecuación de BET, es decir en un intervalo de presiones relativas de 0.05 a 0.3.

De la gráfica resultante se puede determinar el valor de la ordenada al origen l , junto con el valor de la pendiente de la recta, m , obteniéndose las ecuaciones:

$$l = \frac{1}{CV_m} \quad (2)$$

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

De donde se puede obtener el valor de V_m :

$$V_m = \frac{1}{l+m} \quad (4)$$

El valor de V_m se utiliza para calcular el valor del área específica por medio de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (5)$$

Donde:

S = Área específica (m^2/g).

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

N_a = Número de Avogrado (6.023×10^{23} moléculas/mol).

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

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

Sustituyendo los valores conocidos y el volumen V_m calculado por la ecuación (4) en la ecuación (5), obtenemos:

$$S = \frac{4.35}{l+m} \quad (6)$$

4.3.1.2 Volumen total de poros

Los procesos catalíticos también dependen en gran medida de la cantidad de espacios vacíos que presenta el sólido catalítico, ya que esto nos da idea de la porosidad del material.

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de un sólido catalítico se estima con base a la cantidad de N_2 adsorbido sobre la muestra a una presión cercana a la de saturación ($P/P_o \approx 1.0$).

4.3.1.3 Distribución del volumen de poros

Para las reacciones catalíticas es de gran importancia conocer la distribución del tamaño de poros del catalizador, ya que además del área específica y de la cantidad de espacios vacíos es necesario conocer la apertura que tienen éstos para comprender los procesos catalíticos involucrados. Este es un problema particularmente difícil, puesto que los espacios no son

uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud; y en muchos casos estos se encuentran interconectados.

La distribución del volumen de poros se determina utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [32,33], donde se supone que los poros son cilíndricos, con una misma longitud y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas es retenida por el adsorbente mediante dos mecanismos: La adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros. El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio r_c de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el radio de poro r_c no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (δ), y el espacio libre que queda en el poro, esta dado por el radio libre (r), el cual es igual a:

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

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

$$r_c - \delta = \frac{2\tau\omega\cos\alpha}{RT\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (8)$$

Donde:

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

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

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

T = Temperatura (77.2 K).

R = Constante universal de los gases (8.314 x 10⁷ erg/(molK)).

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

$$r_c - \delta = -\frac{9.52}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (9)$$

Así mismo se he encontrado una relación empírica entre el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa:

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

El diámetro promedio de los poros (D_{pp}) es otra característica que frecuentemente se utiliza para describir la estructura porosa de los sólidos catalíticos. Wheeler [33] desarrolló una ecuación suponiendo que todos los poros son rectos, cilíndricos, no interconectados, con la misma longitud y con el mismo D_{pp} . La ecuación de Wheeler es:

$$D_{pp} = \frac{4V}{S} \quad (11)$$

Donde:

V = Volumen total de poros en 1 gramo de sólido.

S = Área correspondiente a 1 gramo de sólido.

El intervalo de diámetros de poro que se determina por medio de la técnica de fisisorción de N_2 es de 17.0 a 600.0 Å [32,33].

4.4 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X nos permite identificar las fases cristalinas de los soportes y de los óxidos de los metales depositados mediante las técnicas de impregnación descritas anteriormente. El método empleado se basa en la difracción de rayos X en los planos de un cristal y ésta depende de la característica ondulatoria de los rayos y del espaciamiento uniforme de los planos de un cristal. Esta técnica se utiliza en general para la identificación cualitativa de las fases cristalinas, aunque también se ha utilizado en análisis cuantitativos.

El análisis se llevó a cabo en un equipo SIEMENS D 5000 de 35.0 kV y de 20.0 mA, para ello primero se procedió a la pulverización de la muestra en un mortero de ágata y después se coloca en el portamuestras del equipo de rayos X. La radiación empleada para el análisis fue de $CuK\alpha$. Se utilizaron una rejilla de divergencia y de convergencia de 1 mm y la

rejilla del detector fue de 0.1 mm. El barrido se realizó en un intervalo de 3.0° a 80.0° para la difracción de polvos y de 0.5° a 10.0° para ángulos bajos en una escala de 20.

Cuando los rayos X pasan a través de una muestra cristalina, una parte de estos no interactúan con dicha muestra, otra parte son adsorbidos y el resto son difractados elásticamente, es decir, sin pérdida de energía sólo cambian su dirección de movimiento. La distribución de los rayos difractados no es uniforme en el espacio sino que es discreta, es decir, que existen regiones donde se concentran, alternadas con regiones de intensidad casi nula. Esta distribución discreta está ordenada con una regularidad que esta relacionada con el orden espacial de los átomos que la originaron.

Dado que cualquier átomo de un cristal dispersa los rayos incidentes en todas direcciones y que aún los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está dada por la ley de Bragg [34]:

$$m\lambda = 2D\sin\theta \quad (12)$$

Donde:

θ = Es el ángulo entre el plano y el haz incidente.

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

D = Distancia interplanar.

λ = Longitud de onda del haz.

Los átomos ubicados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz refractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo. Además, el poder de difracción de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones. Por lo tanto, la posición de los haces refractados por un cristal sólo depende del tamaño y forma de la unidad respectiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad

respectiva o celda unitaria. Por consiguiente, no existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción como la intensidad de todos los rayos difractados y por ello es que el difractograma es una "huella dactilar" de un compuesto cristalino que permite identificar de modo individual los componentes de una mezcla. La técnica de difracción de rayos X es comúnmente utilizada para obtener información acerca de la estructura y composición de los materiales cristalinos ya que los compuestos son identificados utilizando patrones de referencia.

Los sólidos mesoporosos ordenados Si-MCM-41 también dan un patrón de difracción en la región de ángulos bajos (2θ entre 0.5 – 10.0°) lo que se debe al ordenamiento regular de los poros de estos materiales.

El espesor de pared es otro parámetro importante que se puede obtener mediante el análisis de rayos X de ángulos bajos. Es posible calcular el espesor de pared de los poros restando al parámetro de celda a_0 el valor del diámetro de poro determinado por el método de fisisorción de N_2 [34], tomando en cuenta el arreglo hexagonal de los poros, el parámetro de celda a_0 se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (13)$$

Donde:

a_0 = Parámetro de celda (Å).

d_{100} = Distancia interplanar (Å).

Entonces el espesor de pared se obtiene con:

$$\delta = a_0 - D_{mes} \quad (14)$$

Donde:

δ = Espesor de pared (Å).

D_{mes} = Diámetro de los mesoporos obtenido por fisisorción de N_2 (Å).

Cuando la muestra por la que se hace pasar un haz de rayos X es policristalina, sus cristales se encuentran orientados al azar y el difractograma no es un conjunto de puntos discretos (monocristal), sino que por cada uno de los puntos, en el caso del monocristal, se genera un círculo con un radio que corresponde a la distancia en el centro del difractograma y la

posición del punto de refracción. Este último caso se conoce como difracción de rayos X de polvos [34,35].

4.5 Análisis térmico

El análisis térmico (desorción de amoníaco y reducción a temperatura programada) se efectuó en el equipo ISRI RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). La cantidad de muestra empleada en cada caso fue de 0.125 g para la reducción y 0.05 g para la desorción de amoníaco a temperatura programada. La muestra primero fue pretratada desde temperatura ambiente hasta 500.0°C con una velocidad de calentamiento de 16.0°C/minuto, se mantuvo por 2.0 horas a 500.0°C en flujo de aire y finalmente se enfrió con argón hasta temperatura ambiente.

El uso del análisis térmico en la caracterización de materiales sólidos se basa en el hecho de que en un intervalo de temperatura escogido apropiadamente, un sólido experimenta cambios físicos y/o químicos. Los intercambios de materia y/o energía con los alrededores siempre están involucrados en tales transformaciones y se emplea el análisis térmico para detectarlos.

La temperatura característica a la cual ocurrirá un cambio en una muestra depende de la naturaleza del sistema en estudio (composición de la muestra y de la atmósfera que lo rodea) y de factores que afectan la cinética de la transformación. Algunos factores están relacionados con el arreglo utilizado para el análisis térmico (flujo de los reactivos gaseosos, efectividad de la transferencia de masa y calor entre el sólido y los alrededores, programa de temperatura, etc.), mientras que otros están relacionados con la muestra sólida (tamaño de la partícula, estructura porosa, grado de dispersión del material inerte, presencia de impurezas, cristalinidad, etc.). En el campo de la catálisis heterogénea, el análisis térmico se usa como una herramienta para investigar cambios en la reactividad de la superficie y/o en el seno de las muestras, como un resultado de las variaciones en composición, método de preparación o tratamiento preliminar. La idea básica de las técnicas de adsorción y reducción a temperatura programada es monitorear las reacciones de un catalizador sólido con su ambiente gaseoso mediante el análisis continuo de la fase gaseosa.

4.5.1 Desorción a temperatura programada (TPDA)

La desorción a temperatura programada (TPD) fue desarrollada en 1963 por Amenomiya y Cvetanovic [36,37], y fue una extensión a polvos sólidos de la técnica de "Desorción instantánea" (Flash Desorption) de gases de filamentos metálicos calentados en alto vacío. En

los estudios de TPD un sólido previamente equilibrado con un adsorbato en condiciones establecidas es sometido a un programa de incremento de temperatura y la cantidad de gas desorbido se monitorea continuamente.

En los experimentos de TPD o TPR, los gases efluentes se monitorean comúnmente usando un detector de conductividad térmica (TCD), también llamado katarómetro. El principio básico del método es que el calor es transferido de un alambre caliente, situado en la corriente del gas que será analizado, a una velocidad proporcional a la conductividad térmica del gas y manteniendo otros factores constantes, puede darnos información acerca de otras variables como la fracción molar o fracción volumen de dichos gases por medio de una diferencia de potencial.

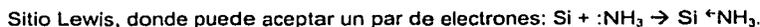
Cvetanivíc y Amenomiya [36,37] han desarrollado una ecuación para las curvas de TPD controladas por difusión en las bases de un modelo simplificado (poros rectos de longitud y radio uniforme). Aparentemente las formas de las curvas de TPD obtenidas bajo control difusional o control cinético puro en el modelo de desorción de primer orden son prácticamente idénticas. Cuando la temperatura de desorción se incrementa linealmente, la rapidez de desorción muestra un máximo con la temperatura y/o el tiempo. En condiciones ideales (cuando no existe re-adsorción del gas durante el proceso de desorción y cuando las moléculas son adsorbidas en una superficie homogénea sin interacciones mutuas) la temperatura a la cual aparece el máximo pico (T_m) esta relacionada con la energía de activación de desorción (E_d):

$$2\log T_m - \log \beta = \frac{E_d}{2.303RT_m} + \log \left(\frac{E_d a_m}{RK_0} \right) \quad (14)$$

En la cual β es la razón del incremento lineal de temperatura, a_m la cantidad adsorbida a saturación y K_0 el factor pre-exponencial en la expresión de rapidez de desorción. Cuando varia β , T_m cambiara y una gráfica de $2\log T_m - \log \beta$ frente a $1/T$ permite la determinación de E_d , si la cinética de desorción es de primer orden. Aunque la heterogeneidad de la superficie, área específica alta y microporosidad presente en los catalizadores reales causan desviaciones de este comportamiento ideal, cada pico de TPD representa un grupo de sitios cuya distribución de energía es continua en un intervalo finito.

En este trabajo se realizó la caracterización por TPD utilizando amoniaco como adsorbato (TPDA), el intervalo de temperaturas estudiado fue de temperatura ambiente a 500.0°C.

El amoníaco se adsorbe en ambos tipos de sitios ácidos, de Bronsted y de Lewis de acuerdo a:

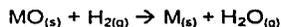


La temperatura de desorción de NH_3 esta relacionada con la fuerza del sitio ácido, ya que si se trata de un sitio fuerte la temperatura requerida será más alta y viceversa. Entonces, el área bajo la curva de TPDA es proporcional a la cantidad de NH_3 desorbido a esta temperatura, así que se pueden cuantificar los sitios ácidos midiendo las áreas de los picos en TPDA.

4.5.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Después de realizar el pretratamiento de las muestras, se hace pasar una corriente de H_2 en argón con una composición de 70/30 mol/mol, se calienta con una velocidad de $10.0^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta 1000.0°C , con un flujo de aire de $25.0 \text{ mL}/\text{minuto}$, se mantiene a 1000.0°C hasta que la línea base regrese a cero. El agua producida en la reducción se retuvo en una trampa rellena con malla molecular. El consumo de H_2 se evaluó cuantitativamente por integración de la señal correspondiente a la termoreducción de V_2O_3 en las mismas condiciones experimentales.

La esencia de ésta técnica es la reducción de un sólido por un gas al mismo tiempo que la temperatura del sistema se altera con una velocidad de calentamiento predeterminada. La información química es derivada de un registro del análisis de productos gaseosos. El sólido es reducido por un flujo de H_2 , cuya concentración es monitoreada después del reactor, el registro del análisis es simplemente el consumo de H_2 y es usualmente desplegado como una función de la temperatura del reactor. Un perfil de reducción consiste en una serie de picos donde cada intensidad representa un proceso de reducción distinto involucrando especies químicas particulares del sólido. La posición de cada pico en el perfil se determina por la naturaleza y ambiente del componente químico y el área de cada pico corresponde a la concentración del componente presente en el sólido. La reacción entre un sólido metálico (MO) e H_2 para formar el metal (M) y vapor de agua puede representarse por la ecuación:



El vapor de agua formado es constantemente evacuado de la zona de reacción [36].

4.6 Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)

La HREM es una técnica que nos permite observar la morfología, el tamaño y la dispersión de los cristales de MoS₂ (fase activa) en la superficie de los catalizadores.

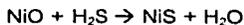
El procedimiento seguido fue el siguiente: Cada catalizador fue sulfurado (como se describirá más adelante), molido y dispersado en heptano (99.0% de pureza, Aldrich). Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón, posteriormente fue secada y examinada en el microscopio electrónico. El equipo utilizado para HREM fue un microscopio de electrónico TEM 2010 JEOL con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

4.7 Evaluación de la actividad catalítica

La evaluación de la actividad catalítica se realizó mediante las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de soluciones de concentración conocida de dibenzotiofeno (DBT), de 4,6-dimetilidibenzotiofeno (4,6-DMDBT) y de una mezcla de ambas, que como se mencionó antes, éstas moléculas se pueden considerar como representativas de los compuestos de azufre que se encuentran en la mayoría de los cortes de petróleo. El procedimiento experimental comprende dos etapas: La activación de los catalizadores (sulfuración) y la reacción de HDS, mismas que se describen a continuación.

4.7.1 Activación de los catalizadores

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



La activación se llevó a cabo en un sistema continuo que consiste en un tubo de vidrio en forma de "U" (reactor) con un plato poroso y termopozo, un horno cilíndrico de cerámica, un control de temperatura lineal marca ICP, que sirvió para controlar la temperatura de reacción, y una trampa de sosa, para la eliminación de los gases desprendidos durante la operación. El procedimiento experimental se describe a continuación: Se pesaron 0.15 g del catalizador y se depositaron en el plato poroso del reactor, se colocó el termopar en el termopozo y el horno se colocó de manera que cubriera a los mismos. Se hizo pasar una corriente de N₂ (20 mL/minuto) mientras se llevaba a cabo el calentamiento y cuando se alcanzó una temperatura de 150.0°C se hizo circular por el reactor una mezcla de 15.0% en volumen de H₂S/H₂ con un flujo de 10

mL/minuto, retirando la corriente de N_2 y continuando el calentamiento hasta que se alcanzó una temperatura de $400.0^{\circ}C$, misma que se mantuvo durante 4 horas continuas. Una vez que se concluyó con la operación se comenzó a enfriar el reactor hasta una temperatura de $100.0^{\circ}C$, donde se retiró la mezcla de H_2S/H_2 y entonces se hizo pasar nuevamente una corriente de 20 mL/minuto de N_2 hasta llegar a temperatura ambiente. Finalmente, se aisló el contenido del reactor en una atmósfera de N_2 (obtenida a partir del flujo que se utilizó para el enfriamiento) para evitar la oxidación de la fase activa del catalizador.

4.7.2 Reacción de HDS

La reacción de hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT se llevaron a cabo en un reactor batch de alta presión marca "Parr", modelo 4561, serie 8531 a condiciones de temperatura y presión de $300.0^{\circ}C$ y 1100 psig, durante 8.0 horas y con agitación constante de 1000 rpm.

El procedimiento fue el siguiente: Se prepararon soluciones de DBT y de 4,6-DMDBT en hexadecano (99.0% pureza, Aldrich), con una concentración de 1.5% en peso de DBT (0.26% de S) y 0.68% en peso de 4,6-DMDBT (0.10% de S), además, se preparó una solución que contenía a ambos en concentraciones de 0.75% en peso para DBT, 0.34% en peso en el caso del 4,6-DMDBT y 0.36% en peso total de S. Una vez que se activó el catalizador, se pusieron 40 mL de la solución correspondiente en cada caso en el reactor, se agregó el catalizador cuidando de que éste no entrara en contacto con el aire y se presurizó el reactor hasta 700 psig, posteriormente se calentó con una malla eléctrica de calentamiento hasta alcanzar las condiciones de operación, $300.0^{\circ}C$ y 1100 psig, siendo este momento cuando se comenzó a tomar las muestras para monitorear la reacción en intervalos de 1.0 hora durante 8.0 horas.

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

Temperatura inicial del horno: $90.0^{\circ}C$.

Temperatura final del horno: $200.0^{\circ}C$.

Velocidad de calentamiento del horno: $20.0^{\circ}C$ /minuto.

Temperatura del inyector: $180.0^{\circ}C$.

Temperatura del detector: $225.0^{\circ}C$.

Flujo de aire: 400.0 mL/minuto.

4. Desarrollo experimental

Flujo de N₂: 14.0 mL/minuto.

Flujo de H₂: 40.0 mL/minuto.

Flujo de Helio: 1.0 mL/minuto.

Presión de la columna: 150.0 kPa.

Los resultados obtenidos del cromatógrafo nos sirvieron para calcular los porcentajes de conversión obtenidos en cada uno de los compuestos de característicos (DBT y 4,6-DMDBT) y de esta manera evaluar la actividad de cada uno de los catalizadores.

5. Resultados

5. Resultados

5.1 Fisisorción de N₂

5.1.1 Soportes catalíticos

Las propiedades texturales de los soportes catalíticos encontradas por el método de fisisorción de N₂ son las siguientes:

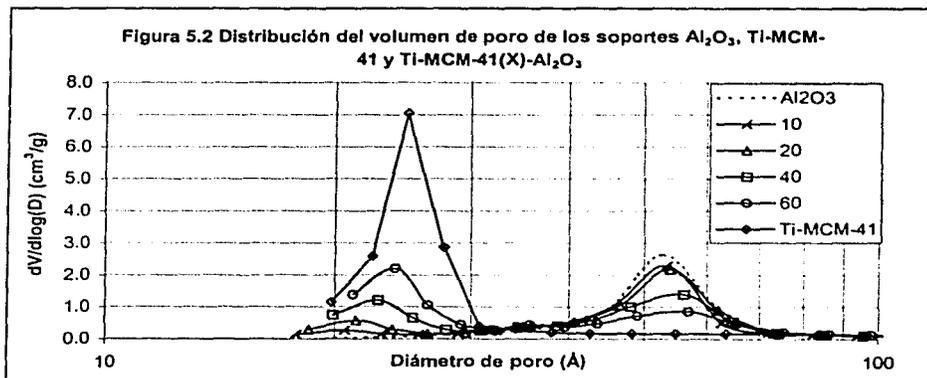
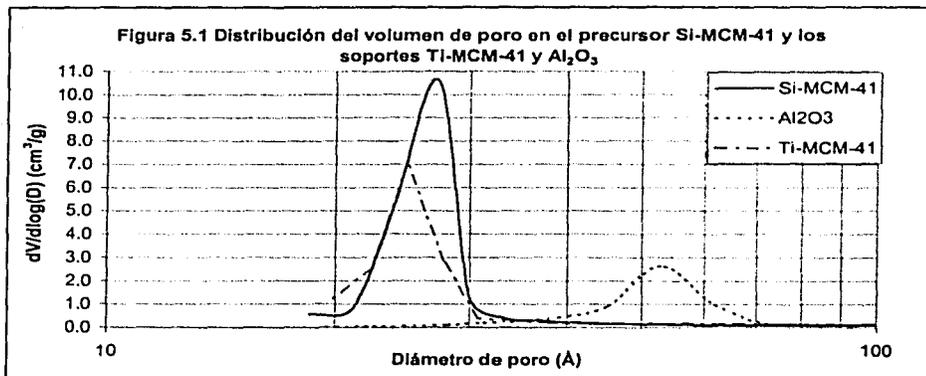
Soporte	Área (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
Si-MCM-41	1140.4	1.07	37.5
Ti-MCM-41	913.7	0.72	31.7
Ti-MCM-41(60)- Al ₂ O ₃	538.3	0.47	34.8
Ti-MCM-41(40)- Al ₂ O ₃	426.5	0.44	41.4
Ti-MCM-41(20)- Al ₂ O ₃	334.5	0.44	52.2
Ti-MCM-41(10)- Al ₂ O ₃	272.9	0.41	60.1
Al ₂ O ₃	215.8	0.40	74.1

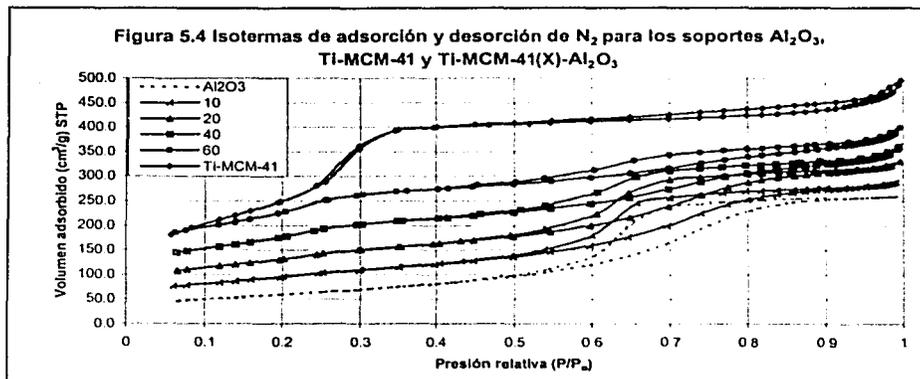
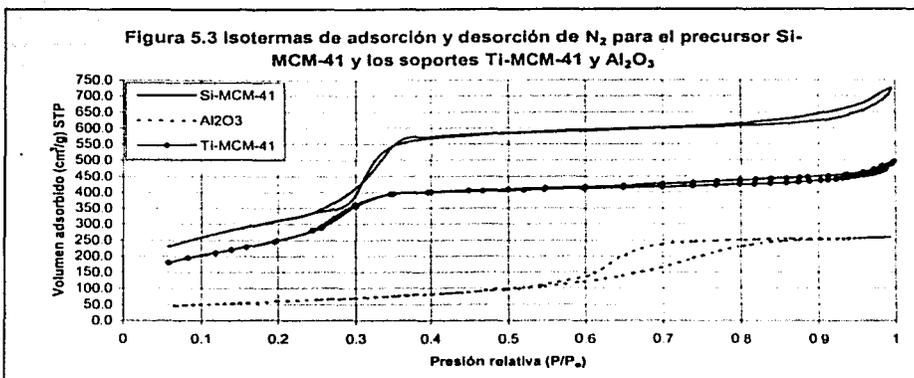
Tabla 5.1 Propiedades texturales de los soportes catalíticos

Como se puede apreciar, el precursor Si-MCM-41 presenta el valor más alto de área específica y volumen de poros, seguido del soporte Ti-MCM-41 y siendo el soporte Al₂O₃ el que presenta el valor más bajo. Por otro lado, en el caso del diámetro promedio de poro se observa que el soporte Al₂O₃ presenta el tamaño más grande y el material mesoporoso Ti-MCM-41 el más pequeño. También se puede apreciar que a medida que se aumenta la proporción del soporte Ti-MCM-41 las propiedades de los soportes siguen una tendencia en donde los valores de las propiedades texturales se acercan cada vez más a las de dicho soporte. Esto era de esperarse debido a que cada vez se tiene una mayor cantidad del soporte Ti-MCM-41 y una menor cantidad de Al₂O₃, entonces, las proporciones individuales de cada uno se ven reflejadas en los resultados.

En las figuras 5.1 y 5.2 se muestra la distribución del volumen de poros en los soportes Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃ y el precursor Si-MCM-41. Se aprecia una distribución monomodal para los soportes puros Si-MCM-41 y Al₂O₃, encontrando los máximos en 27.0 Å y 53.0 Å respectivamente. En el caso de los soportes Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃ se observa una distribución bimodal del volumen de poros, encontrando en cada caso que conforme aumenta la proporción

de Ti-MCM-41, la intensidad de este máximo aumenta, disminuyendo la intensidad del pico correspondiente al soporte Al_2O_3 . Lo anterior nos indica que existe una buena integración del soporte Ti-MCM-41 en cada uno de los soportes catalíticos y que aunque una pequeña parte de sus poros son obstruidos por la incorporación de la alúmina, ambas estructuras se mantienen, es decir, no se destruyen.





En la figura 5.3 y 5.4 se pueden apreciar las isotermas de adsorción y desorción de los soportes Ti-MCM-41(X)- Al_2O_3 y del precursor Si-MCM-41. Las isotermas de adsorción y desorción N_2 en Si-MCM-41 son características de los materiales con poros cilíndricos paralelos y con diámetro uniforme en toda su longitud [32]. Se observa que las isotermas prácticamente no presentan histéresis. Esto es debido a la forma de los poros, ya que al tener poros con el diámetro uniforme a lo largo de los poros, se favorece que la adsorción y desorción de N_2 se lleven a cabo a la misma presión, y por lo tanto las isotermas de adsorción y desorción sean

prácticamente las mismas. Las isothermas de adsorción y desorción para el caso del soporte Al_2O_3 si presentan histéresis. Su comportamiento es característico de los materiales con poros no uniformes, con el diámetro de entrada al poro menor que el diámetro interno, y que además éste varía a lo largo del poro [32]. En cuanto a los otros soportes se puede apreciar que presentan un comportamiento de acuerdo a las cantidades de los soportes Al_2O_3 y Ti-MCM-41 que contienen, es decir, a medida que aumenta la cantidad del este último, casi no se presenta histéresis y la cantidad de N_2 adsorbido aumenta debido a que se tiene un volumen de poros más grande en el soporte.

5.1.2 Catalizadores

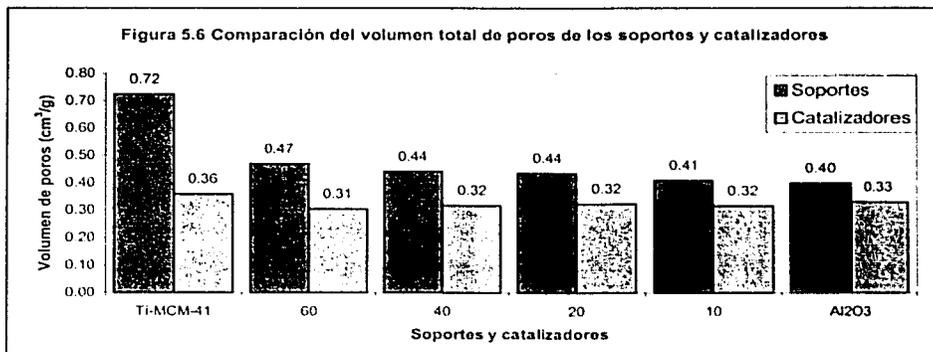
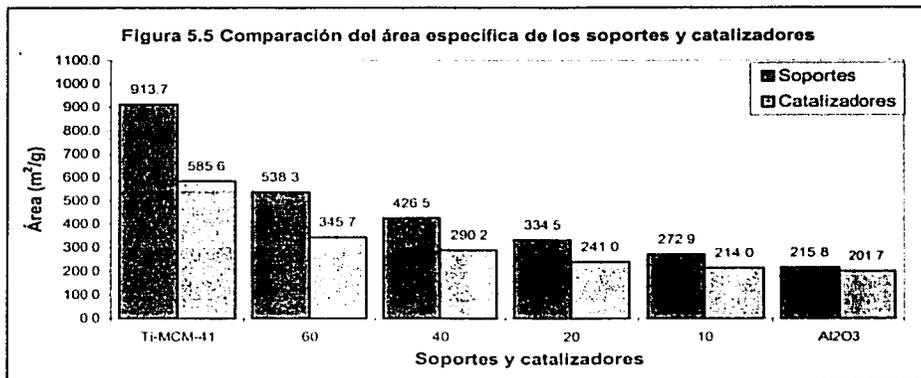
Las propiedades texturales de los catalizadores encontradas por el método de fisorción de N_2 son las siguientes:

Catalizador	Area (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)	Diámetro promedio de poro (Å)
NiMo-Ti-MCM-41	585.6	0.36	24.5
NiMo-Ti-MCM-41(60)- Al_2O_3	345.7	0.31	35.3
NiMo-Ti-MCM-41(40)- Al_2O_3	290.2	0.32	43.7
NiMo-Ti-MCM-41(20)- Al_2O_3	241.0	0.32	53.7
NiMo-Ti-MCM-41(10)- Al_2O_3	214.0	0.32	59.2
NiMo- Al_2O_3	201.7	0.33	65.7

Tabla 5.2 Propiedades texturales de los catalizadores

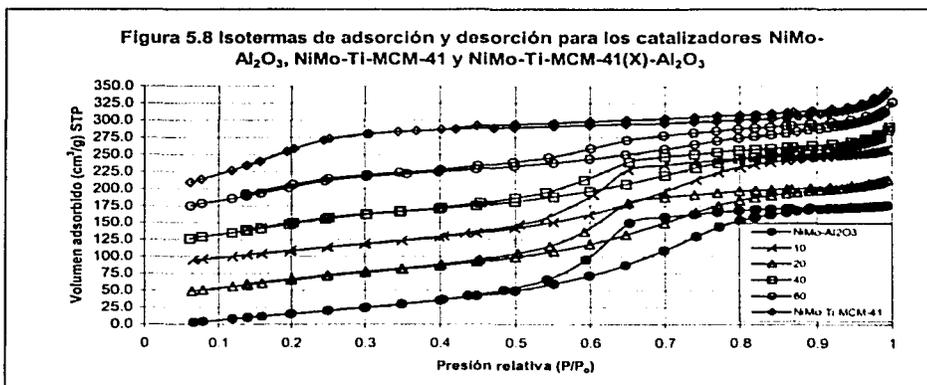
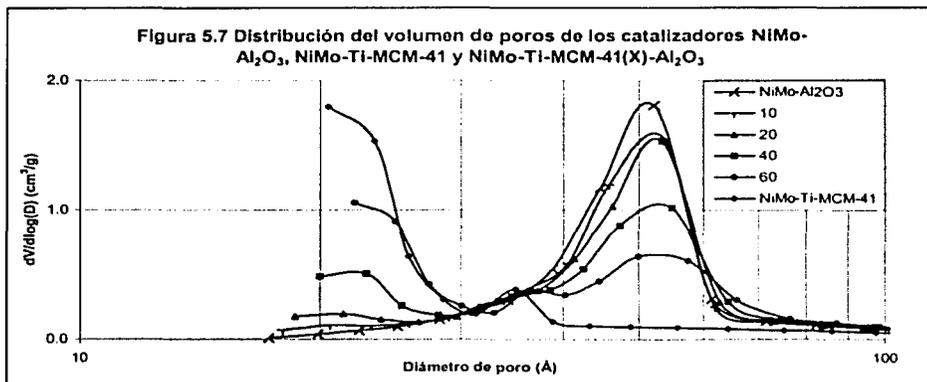
Lo importante a destacar en cuanto a estas propiedades, es que en general éstas disminuyen cuando se incorporan los óxidos de los metales de Ni (NiO) y Mo (MoO_3). Se puede apreciar inmediatamente una disminución significativa en el caso del área específica y del volumen de poros de los catalizadores con respecto a los soportes Ti-MCM-41(X)- Al_2O_3 . Esto se debe a que la mayoría de las moléculas de los óxidos NiO y MoO_3 se depositan y forman aglomerados en la superficie y otras se depositan en el interior de los poros de los soportes, ocupando espacios que antes estaban vacíos. Se puede observar que la disminución del área específica y del volumen de poros después de depositar Ni y Mo es mayor en los soportes con una mayor proporción de Ti-MCM-41, por lo que se puede suponer que la formación de aglomerados de NiO y MoO_3 ocurre con mayor facilidad sobre éste soporte que sobre la

alúmina. En las figuras 5.5 y 5.6 se pueden apreciar las relaciones que existen entre el área y el volumen total de poros de los soportes y catalizadores correspondientes.



La distribución del volumen de poros de los catalizadores es bimodal y presenta el mismo comportamiento que en el caso de los soportes Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃, sin embargo, la intensidad de los máximos es mucho menor con respecto a los soportes correspondientes. En el pico correspondiente al soporte Ti-MCM-41, casi no se distinguen los máximos para los

catalizadores, dando la impresión de que estos se encuentran en un valor más pequeño que en el soporte correspondiente (alrededor de 27.0 Å) y por el contrario, en los máximos correspondientes a la alúmina si se pueden distinguir sus posiciones que también se encuentran en un valor más pequeño que el del soporte Al_2O_3 , es decir, menor que 53.0 Å. Estas variaciones son debidas al recubrimiento de las paredes de los poros de ambos materiales (Ti-MCM-41 y Al_2O_3) con las especies depositadas de NiO y MoO_3 , lo que lleva a una disminución del diámetro de poro. Dichas observaciones se presentan en la figura 5.7.

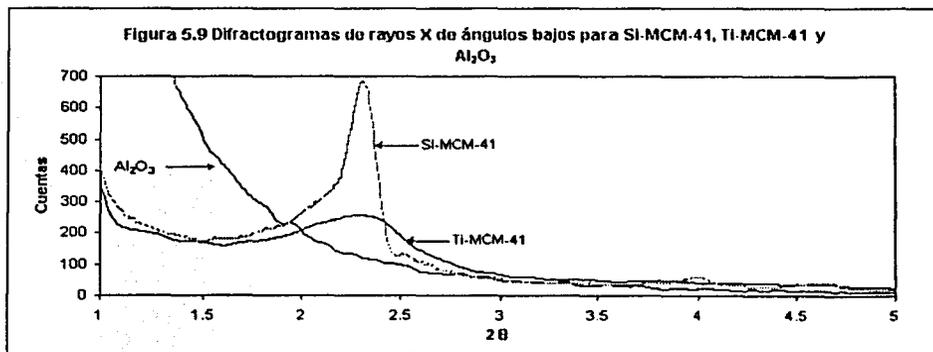


Las isotermas de adsorción y desorción de cada uno de los catalizadores se presentan en la figura 5.8. Se observa que el comportamiento presentado es similar al observado para los soportes correspondientes Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃. La adsorción de N₂ se ve disminuida con respecto a la observada en los soportes Ti-MCM-41(X)- Al₂O₃.

5.2 Difracción de rayos X (DRX)

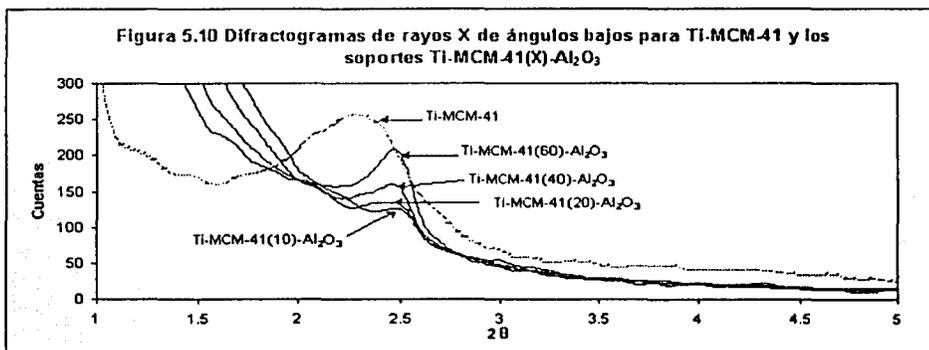
5.2.1 Soportes catalíticos

La técnica de rayos X aplicada en los materiales tipo MCM-41 nos permite determinar la distancia entre los planos formados por el sistema de poros paralelos. Las señales características de estos materiales se observan alrededor de los 2.4° en la escala 2θ, es por ello que se aplicó la técnica de difracción de rayos X de ángulos bajos en los soportes catalíticos. Los resultados indican que el ordenamiento de los poros en los soportes es del tipo MCM-41 debido a la presencia de un pico de difracción característico de un arreglo hexagonal de poros.



En la figura 5.9 se muestran los picos característicos de los materiales mesoporosos y del soporte Al₂O₃. El pico más intenso localizado alrededor de 2.3° de la escala 2θ corresponde al precursor Si-MCM-41, el pico más ancho localizado entre 2.0° y 2.5° en la escala 2θ corresponde al soporte Ti-MCM-41 y el difractograma que no presentó algún pico importante

corresponde a la alúmina, debido a que éste material es amorfo y no presenta un orden definido en su estructura.



En la figura 5.10 se puede apreciar que a medida que aumenta el contenido de alúmina, el pico correspondiente al material Ti-MCM-41 se va haciendo menos intenso, lo cual nos quiere decir que la presencia de la alúmina en los soportes obstruye algunos de los poros del material mesoporoso Ti-MCM-41, pero no destruye dicha estructura, ya que la intensidad de los picos prácticamente es proporcional a los contenidos de Ti-MCM-41 en los soportes.

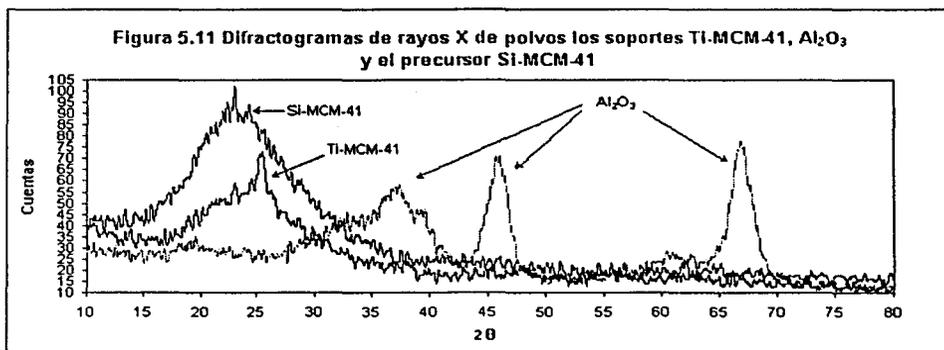
Los resultados del espesor de pared de los soportes catalíticos son los siguientes:

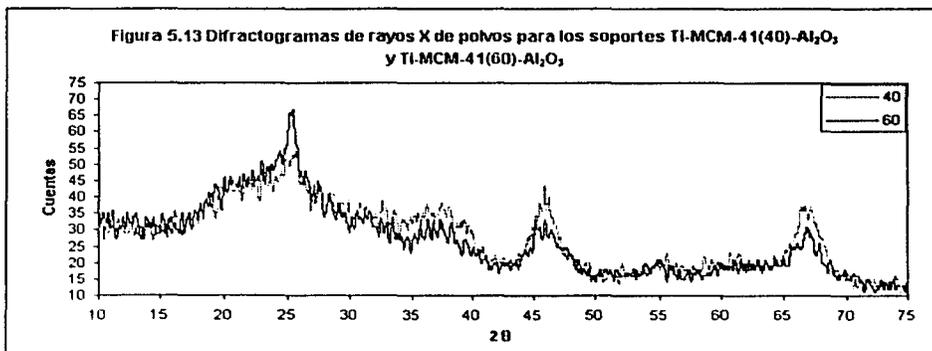
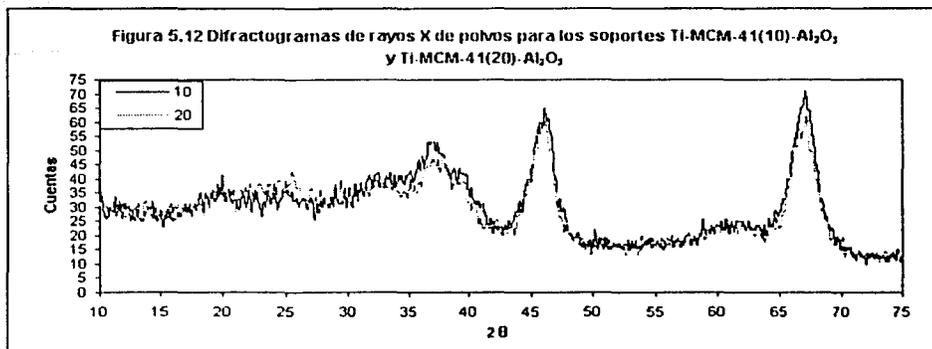
Soporte	D_{mes} (Å)	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	δ (Å)
Si-MCM-41	27.2	38.9	44.9	17.7
Ti-MCM-41	24.9	38.2	44.2	19.3
Ti-MCM-41(60)-Al ₂ O ₃	24.0	35.8	41.3	17.3
Ti-MCM-41(40)-Al ₂ O ₃	22.8	35.9	41.5	18.7
Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	21.3	36.2	41.8	20.5
Ti-MCM-41(10)-Al ₂ O ₃	20.6	35.7	41.2	20.6

Tabla 5.3 Espesor de pared de los soportes catalíticos

En la tabla 5.3 se puede apreciar que el soporte Ti-MCM-41 presenta un ligero incremento en el valor del espesor de pared con respecto al encontrado en el precursor Si-MCM-41, el cual es debido a la incorporación de litania. Sin embargo, cuando se mezcla éste soporte con una alta proporción de alúmina (20% y 10% en peso de Ti-MCM-41) se observa que dichos valores son 1.2 Å y 1.3 Å mayores que en el soporte Ti-MCM-41, mientras que con una menor proporción de alúmina (40% y 60% en peso de Ti-MCM-41) son 0.6 Å y 2.0 Å menores que en el soporte Ti-MCM-41. Lo anterior nos lleva a pensar que el espesor de pared del soporte Ti-MCM-41 prácticamente no sufre variaciones importantes como para pensar que la presencia de la alúmina pueda destruir dicha estructura.

Los resultados obtenidos mediante la técnica de rayos X de polvos, se muestran en las figuras 5.11, 5.12 y 5.13. En la figura 5.11 encontramos los picos característicos de la γ -alúmina (Al_2O_3) alrededor de los 38.0° , 46.0° y 67.0° en la escala 2 θ siendo éste último el más intenso de ellos. El pico característico la anatasa (TiO_2) en 26.0° en la escala 2 θ . El precursor Si-MCM-41 se presenta con un pico muy ancho entre los 15.0° y 35.0° en la escala 2 θ , lo que confirma el carácter amorfo de éste material. En las figuras 5.12 y 5.13 se aprecia que al variar la proporción de Al_2O_3 y del soporte Ti-MCM-41 la intensidad de los picos también se ve modificada, de tal forma que los soportes con una mayor proporción de Ti-MCM-41 presentan picos con una mayor intensidad en 26.0° y de una menor intensidad en los picos correspondientes al Al_2O_3 , es decir en 38.0° , 46.0° y 67.0° , en la escala de 2 θ .

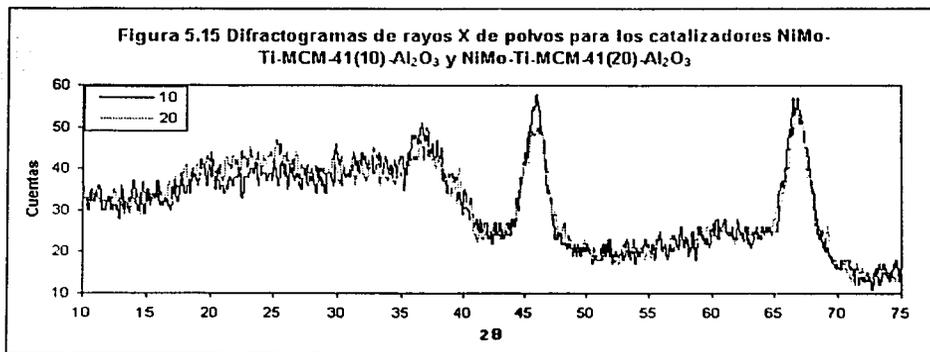
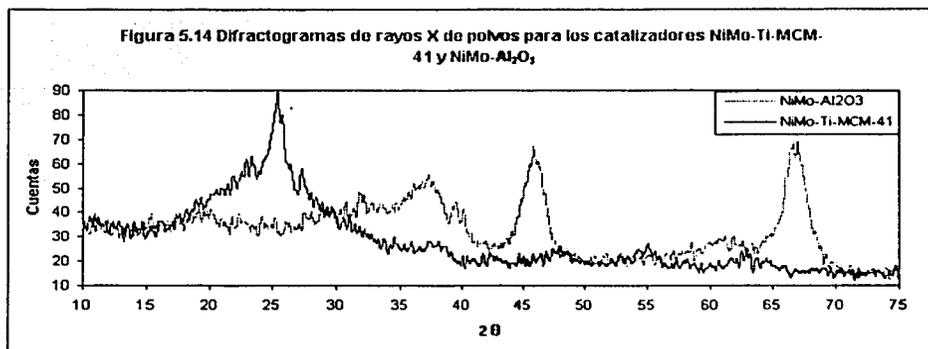


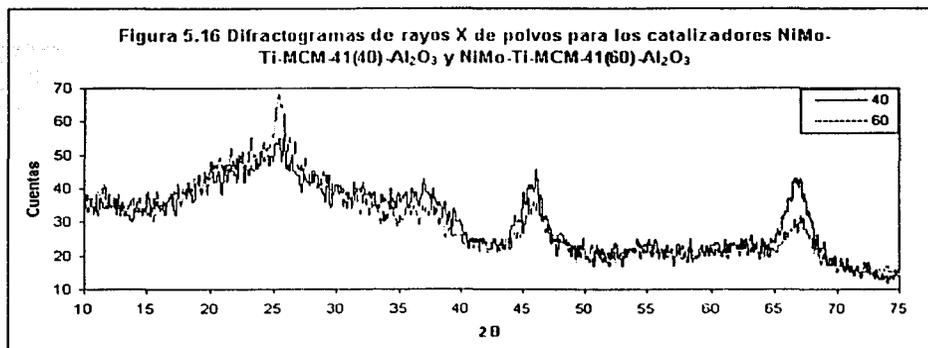


5.2.2 Catalizadores

Los resultados obtenidos para los catalizadores NiMo-Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃ mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos se presentan en las figuras 5.14, 5.15 y 5.16. En los catalizadores se puede apreciar un comportamiento similar al que encontramos en los soportes catalíticos, es decir, observamos los picos característicos de la γ -alúmina en 38.0°, 46.0° y 67.0° y del soporte Ti-MCM-41 alrededor de los 26.0°, todos ellos en la escala 2 θ . Esto indica que la estructura de los materiales prácticamente no se modifica y solo varía la intensidad de los picos de acuerdo con la proporción de cada uno de estos en el catalizador. Las señales

características de las fases cristalinas del NiO no se observaron en ninguno de los catalizadores y en el caso del MoO_3 , solo se observan dichas señales en el catalizador NiMo-Ti-MCM-41, alrededor de los 24.0° y 27.5° en la escala 2 θ . Lo anterior indica que en general existe una buena dispersión de los metales depositados en la superficie de los soportes.





Mediante la técnica de difracción de rayos X también es posible calcular el tamaño de los cristales de titanía (TiO₂) y de γ -alúmina (Al₂O₃) presentes en los soportes y en los catalizadores. Es importante resaltar que debido a la naturaleza de los soportes, en algunos de ellos solo se pudieron distinguir algunas de estas especies por lo que dicho tamaño no fue posible calcularlo para todas estas especies, en todos los soportes y catalizadores.

Soportes y catalizadores	Tamaño de cristal de γ -Al ₂ O ₃ (Å)	Tamaño de cristal de TiO ₂ (Å)
Al ₂ O ₃	57.9	--
Ti-MCM-41(10)-Al ₂ O ₃	58.0	--
Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	61.5	--
Ti-MCM-41(40)-Al ₂ O ₃	65.8	--
Ti-MCM-41(60)-Al ₂ O ₃	--	125.3
Ti-MCM-41	--	137.2
NiMo-Al ₂ O ₃	57.2	--
NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al ₂ O ₃	56.9	--
NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	60.2	--
NiMo-Ti-MCM-41(40)-Al ₂ O ₃	70.4	--
NiMo-Ti-MCM-41(60)-Al ₂ O ₃	--	117.6
NiMo-Ti-MCM-41	--	93.5

Tabla 5.4 Tamaño de los cristales en los soportes catalíticos y catalizadores calculados usando la ecuación de Scherrer

En la tabla 5.4 se puede apreciar que el tamaño de los cristales de γ -alúmina prácticamente no varía para el soporte de Al_2O_3 puro y soportes Ti-MCM-41(X)- Al_2O_3 . Un ligero incremento del tamaño del cristal se puede atribuir a una menor exactitud de su determinación a medida que se disminuye el contenido de γ -alúmina en el soporte. También podemos apreciar que en general el tamaño de cristal de γ -alúmina se mantiene prácticamente constante aun después de depositar los óxidos de Ni y Mo. En cuanto al tamaño de cristal de TiO_2 se observa que éste es mayor en los soportes que en los catalizadores, por lo que nos hace suponer que la impregnación de los óxidos de Ni y Mo si tiene repercusiones en el tamaño de cristal de anatasa, además, mediante dichos valores de tamaño de cristal, nos podemos dar cuenta que la mayor parte de esta especie se debe encontrar en la superficie y no dentro de los poros del precursor Si-MCM-41, ya que el tamaño de poro de dicho material es de alrededor de 27.0 Å.

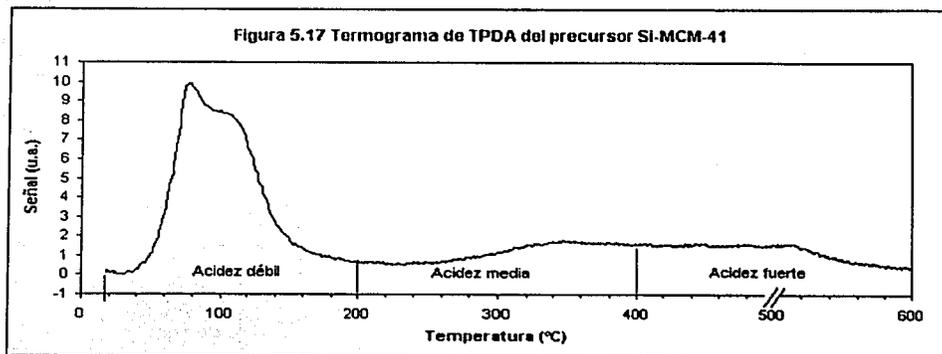
5.3 Desorción a temperatura programada (TPDA)

Con base en la literatura [36], se clasificaron los sitios ácidos asociando la temperatura de desorción de amoniaco con la fuerza ácida. El criterio de clasificación es el siguiente:

Sitios de acidez débil: 20.0°C – 200.0°C.

Sitios de acidez media: 200.0°C – 400.0°C.

Sitios de acidez fuerte: temperaturas mayores a 400.0°C.



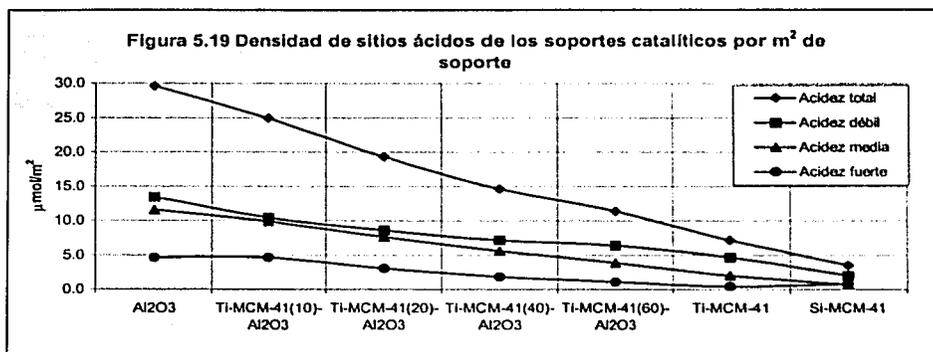
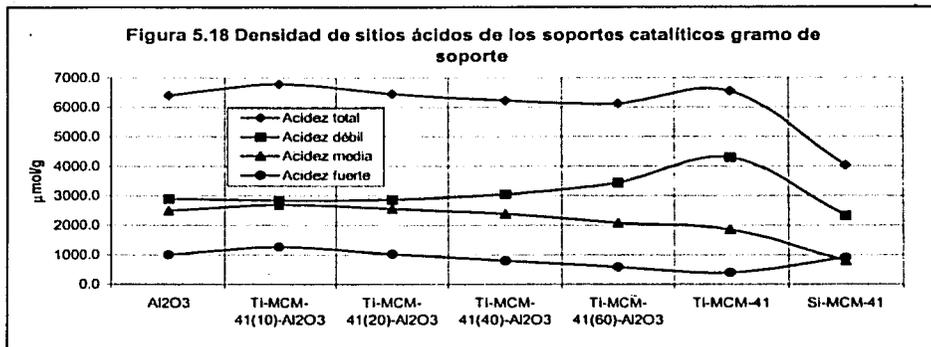
En la figura 5.17 se muestra el termograma de TPDA del precursor Si-MCM-41, donde el área total bajo la curva corresponde a la acidez total del precursor y el área bajo la curva de cada intervalo de temperaturas es proporcional a la densidad de sitios ácidos correspondientes. La tabla 5.5 muestra los resultados de la determinación de acidez en los diversos soportes catalíticos sintetizados.

Soporte	Acidez total		Acidez débil		Acidez media		Acidez fuerte	
	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/m}^2$	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/m}^2$	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/m}^2$	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/m}^2$
Si-MCM-41	4032.0	3.5	2329.8	2.0	795.4	0.7	906.8	0.8
Ti-MCM-41	6546.4	7.2	4292.5	4.7	1849.6	2.0	404.3	0.5
Ti-MCM-41(60)-Al ₂ O ₃	6115.2	11.4	3443.4	6.4	2085.1	3.9	586.7	1.1
Ti-MCM-41(40)-Al ₂ O ₃	6228.0	14.6	3050.3	7.1	2383.8	5.6	793.9	1.9
Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	6460.0	19.3	2872.3	8.6	2554.9	7.6	1032.8	3.1
Ti-MCM-41(10)-Al ₂ O ₃	6791.4	24.9	2834.0	10.4	2694.8	9.9	1262.6	4.6
Al ₂ O ₃	6394.0	29.6	2896.0	13.4	2499.5	11.6	998.5	4.6

Tabla 5.5 Densidad de sitios ácidos en los soportes catalíticos

Se puede observar que existen diferencias considerables entre la acidez de los soportes Ti-MCM-41 y Al₂O₃ y el precursor Si-MCM-41. Como se esperaba, la acidez total del precursor Si-MCM-41 es la más baja de toda la serie, a su vez, se aprecia que la acidez de dicho precursor es de carácter débil, ya que la mayoría del amoníaco desorbe a temperaturas menores de 200°C. Además, observamos un aumento considerable de la acidez total, débil y media del precursor Si-MCM-41 después de la incorporación de anatasa, produciendo una acidez de carácter débil-media en el soporte Ti-MCM-41. En el soporte Al₂O₃ se observa que la acidez total es alta y que la acidez media aumenta significativamente con respecto al precursor Si-MCM-41, por lo que podemos decir que la acidez del dicho soporte es de carácter débil-media, pero con una mayor proporción de sitios de acidez media con respecto al precursor Si-MCM-41. Se observa un valor máximo de la acidez por gramo de soporte para Ti-MCM-41(10)-Al₂O₃ en la acidez total, media y fuerte que podría ser atribuido a combinación de las propiedades ácidas individuales de los soportes Ti-MCM-41 y Al₂O₃. En general, la acidez de los soportes Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃ se puede considerar como de carácter débil-media y un comportamiento similar al descrito anteriormente se puede encontrar en el caso de la acidez superficial, solamente que aquí se observa una tendencia más clara hacia la disminución de la

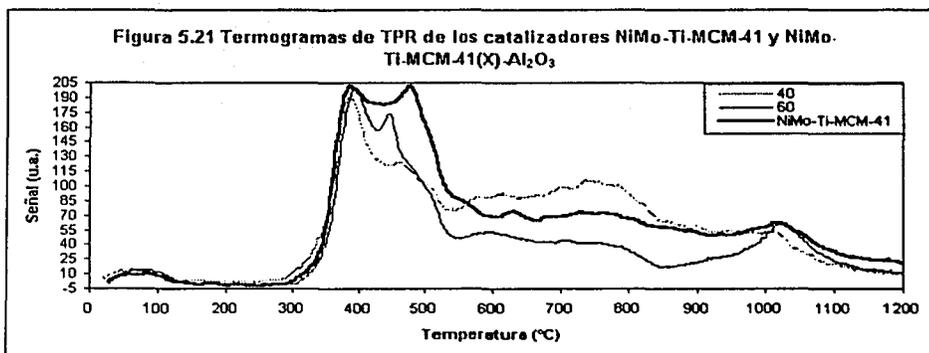
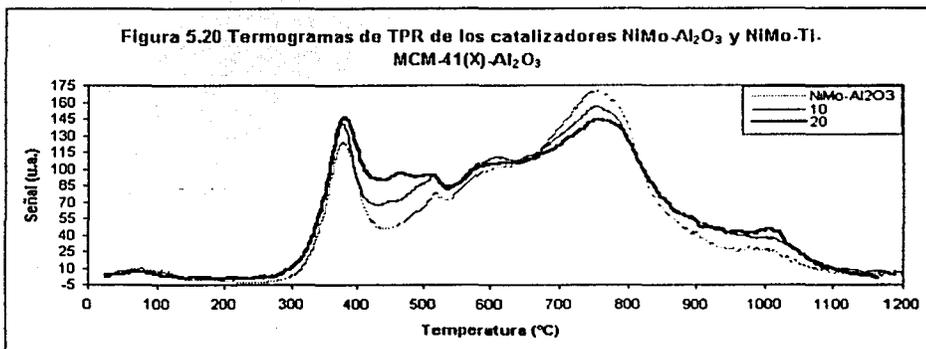
misma a medida que disminuye el contenido de γ -alúmina en los soportes. De manera gráfica, los resultados se presentan en las figuras 5.18 y 5.19.



5.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

Con el fin de identificar las diferentes especies de Ni y Mo en los catalizadores, se aplicó la técnica de reducción a temperatura programada (TPR). En las figuras 5.20 y 5.21 se muestran los termogramas obtenidos por medio de esta técnica. La separación de dichos

catalizadores en diferentes gráficas se debe únicamente para mejorar la apreciación de los mismos.



Se sabe que la fuerte interacción entre el Mo y la γ -alúmina conduce a la formación de más de un tipo de especies de Mo⁶⁺. Los polimolibdatos son más fácilmente reducidos debido a los enlaces menos polarizados que las especies directamente enlazada a la γ -alúmina tales como, el molibdato de aluminio en el cual el molibdeno tiene coordinación tetraédrica [36]. Al

igual que el Mo, el Ni exhibe dos regiones de reducción: La región de menor temperatura, alrededor de 600.0°C, se asigna a la reducción de la fase NiO débilmente enlazada a la γ -alúmina donde el Ni se encuentra en coordinación octaédrica, mientras que la zona de reducción a temperatura mayor, alrededor de 800.0°C, se asigna la reducción de Ni²⁺ que se encuentra interactuando fuertemente con la γ -alúmina formando el aluminato de níquel, en el cual el níquel se encuentra en coordinación tetraédrica.

En la figura 5.20 podemos apreciar que el catalizador NiMo-Al₂O₃ presenta un máximo alrededor de 379.0°C, el cual corresponde a la reducción de las especies de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ octaédrico dispersas, ya que como se mencionó antes, éstas presentan una menor interacción con el soporte. El pico localizado en 518.0°C corresponde a la reducción de las especies molibdeno octaédrico más polimerizadas y el hombro localizado alrededor de 602.0°C corresponde a la segunda reducción del molibdeno octaédrico, es decir de las especies Mo⁶⁺ a Mo⁵⁺, y la reducción de níquel también octaédrico. El pico que se encuentra en los 755.0°C corresponde a la reducción de las especies de molibdeno y níquel tetraédricos que tienen una fuerte interacción con la γ -alúmina. El catalizador NiMo-Ti-MCM(10)-Al₂O₃ presenta los mismos picos que el catalizador NiMo-Al₂O₃, únicamente varía la intensidad de los mismos ya que aumenta la proporción de las estructuras octaédricas, disminuyendo las tetraédricas. En el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃, encontramos un pico alrededor de 466.0°C correspondiente a las especies de molibdeno octaédrico más aglomerado. En esta región se observa la reducción de molibdeno octaédrico soportado en Ti-MCM-41. En la figura 5.21 se observa que para el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(40)-Al₂O₃ encontramos un pico en 388.0°C muy intenso, correspondiente a la reducción de las especies de molibdeno octaédrico en su primera reducción y el pico localizado en 463.0°C correspondiente a las especies de molibdeno aglomerado se encuentra más definido que en el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃, mientras que los picos correspondientes a la segunda reducción del molibdeno y níquel octaédrico, así como los de molibdeno y níquel tetraédrico que se encuentran en menor proporción, por lo que su intensidad es menor que la encontrada en los catalizadores anteriores. En los catalizadores NiMo-Ti-MCM-41(60)-Al₂O₃ y NiMo-Ti-MCM-41 encontramos que los picos correspondientes a la reducción de molibdeno octaédrico y aglomerado se encuentran bien definidos mientras que los otros picos prácticamente no se pueden apreciar.

En general se observa que la intensidad de los picos correspondientes a las estructuras de molibdeno y níquel en coordinación tetraédrica aumenta a medida que aumenta el contenido de γ -alúmina en el catalizador ya que éstas estructuras se enlazan más fuertemente a la γ -

alúmina. Por otra parte, en los catalizadores que contienen una alta proporción del soporte Ti-MCM-41 en su estructura, los picos correspondientes a las especies de molibdeno y níquel en coordinación octaédrica presentan una mayor intensidad, por lo que se puede decir que la interacción de estas estructuras con el soporte Ti-MCM-41, en general, es más débil que con la alúmina.

5.5 Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)

En las micrografías los cristales de los sulfuros de Ni y Mo aparecen como unas pequeñas líneas oscuras sobre los soportes. Los que aparecen como grupos de líneas son cristales de sulfuros aglomerados. Estos forman cristales de mayor tamaño, lo cual tiene efecto en la proporción de sitios activos disponibles para la hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT mediante las rutas de hidrodesulfuración directa e hidrogenación.

El objetivo de esta técnica es el de conocer la morfología y dispersión de los sulfuros metálicos presentes en el catalizador, para ello se tomaron aleatoriamente de 150 a 170 de las líneas oscuras (sulfuros) que se podían apreciar en las micrografías obtenidas para estudiar dichas características. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.6 y en las micrografías de las figuras 5.22, 5.23 y 5.24.

Catalizador	Porcentajes de los sulfuros entre:				
	0 a 21 Å	> 21 a 42 Å	> 42 a 63 Å	> 63 a 84 Å	> 84 Å
NiMo-Al ₂ O ₃	25.88	45.29	17.65	8.24	2.94
NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	14.00	40.67	28.00	15.33	2.00
NiMo-Ti-MCM-41	7.09	23.40	44.68	8.51	16.31

Tabla 5.6 Distribución del tamaño de los sulfuros

En general podemos apreciar que el catalizador NiMo-Al₂O₃ presenta la mejor dispersión de los sulfuros, ya que el tamaño promedio de estos se encuentra entre 21 y 42 Å, además de que los aglomerados que se encontraron sobre la superficie del soporte eran prácticamente de 1 capa, con algunos otros de no más de 4 capas. En el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃ también se aprecia una buena dispersión de los sulfuros, solo que ahora encontramos una mayor proporción de los sulfuros de tamaño entre 42 y 63 Å con respecto al catalizador anterior, además, los aglomerados que se observaron son en su mayoría son de 1 capa de sulfuros y

solo algunos otros de no más de 4 capas, además, también apreciamos una disminución en la densidad en la superficie del soporte de éstas estructuras con respecto a los encontrados en el catalizador NiMo-Al₂O₃. En el caso del catalizador NiMo-Ti-MCM-41 encontramos que el tamaño promedio de los sulfuros ahora se encuentra entre 42 y 63 Å, pero también encontramos una alta proporción de sulfuros con tamaños superiores a los 84 Å, además, los aglomerados de una sola capa prácticamente no se aprecian, solamente es posible encontrar grupos de sulfuros de entre 2 y 5 capas. Esto se debe a que la dispersión de los sulfuros metálicos sobre este soporte no es muy buena, debido a que, como se mencionó antes, la interacción de las especies de molibdeno con el precursor Si-MCM-41 es muy débil, por lo que se facilita la formación de grupos de sulfuros aglomerados de mayor tamaño.



Figura 5.22 Micrografía del catalizador NiMo-Al₂O₃



Figura 5.23 Micrografía del catalizador NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃



Figura 5.24 Micrografía del catalizador NiMo-Ti-MCM-41

5.6 Evaluación de la actividad catalítica

5.6.1 Reacción de HDS de DBT

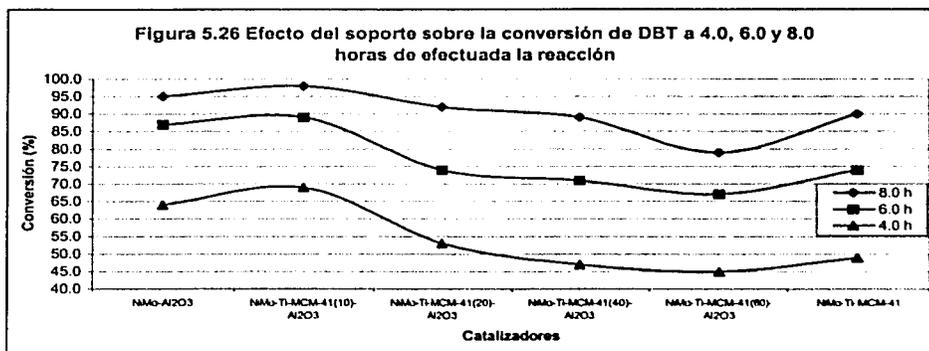
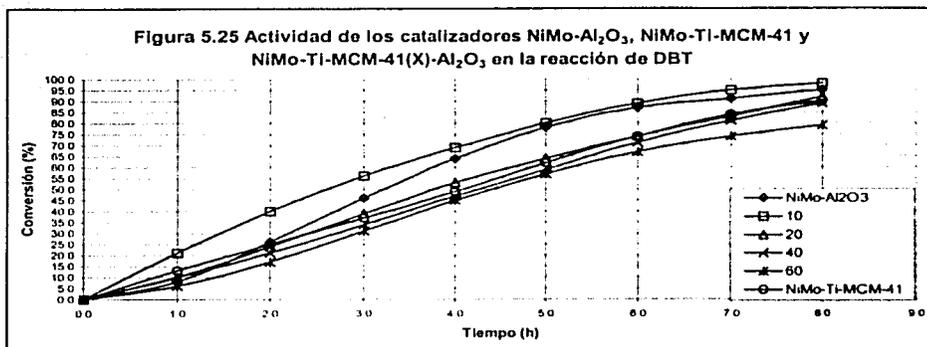
Las conversiones obtenidas en la reacción de HDS de DBT se presentan a continuación:

Catalizador	Conversión al tiempo (h):								
	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
NiMo-Al ₂ O ₃	0.0	8.0	26.0	46.0	64.0	78.0	87.0	91.0	95.0
NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al ₂ O ₃	0.0	21.0	40.0	56.0	69.0	80.0	89.0	95.0	98.0
NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	0.0	10.0	24.0	39.0	53.0	64.0	74.0	83.0	92.0
NiMo-Ti-MCM-41(40)-Al ₂ O ₃	0.0	10.0	21.0	34.0	47.0	59.0	71.0	81.0	89.0
NiMo-Ti-MCM-41(60)-Al ₂ O ₃	0.0	6.0	17.0	31.0	45.0	57.0	67.0	74.0	79.0
NiMo-Ti-MCM-41	0.0	13.0	25.0	37.0	49.0	62.0	74.0	84.0	90.0

Tabla 5.7 Conversiones para la reacción de DBT

Estas conversiones fueron obtenidas a partir de las áreas de integración generadas por el cromatógrafo y de acuerdo a las características del mismo, corresponden a proporciones másicas de DBT inicial que se transformó en los productos de la reacción. El método de calculo se describe en el apéndice 8.2.

Los resultados obtenidos nos permiten apreciar que el catalizador NiMo-Al₂O₃ presenta valores de conversión de DBT de 2.0 a 8.0 horas de efectuada la reacción mayores que los presentados por el catalizador NiMo-Ti-MCM-41, observándose dichas diferencias más claramente a 4.0, 6.0 y 8.0 horas de efectuada la reacción. El catalizador NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al₂O₃ presentó los valores más altos de conversión de DBT de 1.0 a 8.0 horas de efectuada la reacción con respecto a los otros catalizadores, este hecho también se puede apreciar en las gráficas 5.25 y 5.26. Por otra parte, en estas mismas gráficas se observa que los catalizadores con 10%, 20%, 40% y 60% de Ti-MCM-41 en el soporte presentan una tendencia de 1.0, a 8.0 horas de efectuada la reacción, en donde, a medida que aumenta el contenido de Ti-MCM-41 en el soporte, la actividad catalítica del catalizador decrece con respecto a la obtenida con el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al₂O₃.



De acuerdo al esquema de reacción presentado en el capítulo 2, la distribución de los productos en la reacción de HDS de DBT en proporciones másicas a 60.0% de conversión se presentan en la tabla 5.8. Se incluye también la relación RH/HD que corresponde a la suma de los porcentajes de los productos principales (THDBT, CHB y DCH) obtenidos mediante la ruta hidrogenante (RH) dividido entre el producto principal (DF) obtenido vía hidrodesulfuración directa (HD). Esta relación es muy importante puesto que nos proporciona una idea de cual es la ruta de hidrodesulfuración que promueven los catalizadores.

Catalizador	Porcentajes de los productos a 60.0% de conversión de DBT:				
	DF	THDBT	CHB	DCH	RH/HD
NiMo-Al ₂ O ₃	64.2	0.8	34.6	0.4	0.56
NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al ₂ O ₃	65.0	1.0	33.0	1.0	0.54
NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	69.5	1.0	28.3	1.2	0.44
NiMo-Ti-MCM-41(40)-Al ₂ O ₃	64.4	2.0	31.0	2.6	0.55
NiMo-Ti-MCM-41(60)-Al ₂ O ₃	58.9	2.6	34.8	3.7	0.70
NiMo-Ti-MCM-41	39.1	3.9	52.5	4.5	1.55

Tabla 5.8 Proporciones de los productos de la reacción de DBT

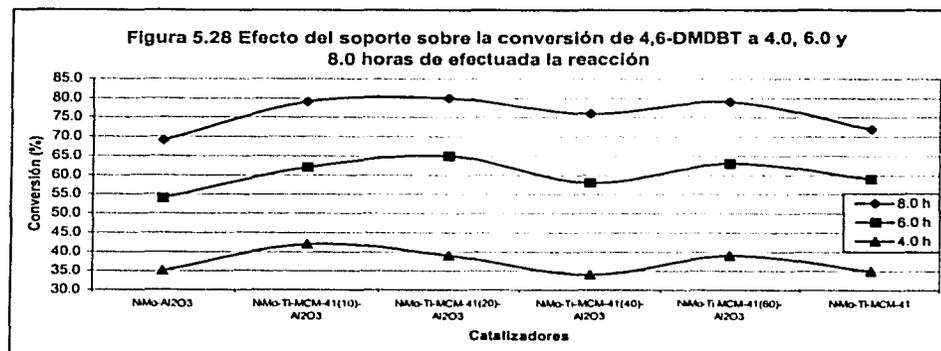
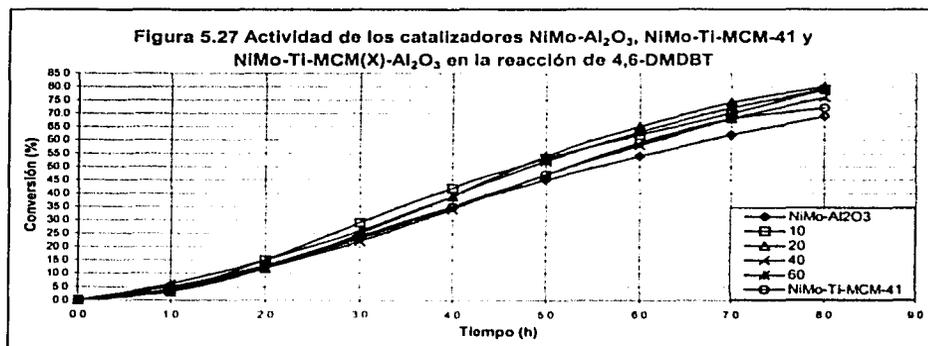
Los resultados obtenidos demuestran que la hidrodesulfuración se lleva a cabo mediante la ruta de hidrodesulfuración directa y por medio de la ruta hidrogenante, puesto que se tiene la presencia de los productos de reacción obtenidos por ambas rutas, principalmente DF y CHB. Observamos que el catalizador NiMo-Al₂O₃ promueve la hidrodesulfuración de la molécula de DBT mediante la ruta de hidrodesulfuración directa ya que se obtiene una mayor proporción de DF con respecto a los otros productos de la reacción. En el catalizador NiMo-Ti-MCM-41, se aprecia que la hidrodesulfuración también es promovida mediante la ruta de hidrodesulfuración directa, solo que ahora se observa una mayor proporción de los productos obtenidos por la ruta de hidrogenante (THDBT, CHB Y DCH), pero sigue apareciendo una proporción considerable de DF en los productos de reacción. En los catalizadores que contienen Ti-MCM-41 y Al₂O₃ (NiMo-Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃) vemos que el comportamiento que exhiben estos catalizadores (con X entre 10 y 40) es similar al observado con el catalizador NiMo-Al₂O₃, es decir, promueven la hidrodesulfuración de DBT via hidrodesulfuración directa.

5.6.2 Reacción de HDS de 4,6-DMDBT

Las conversiones obtenidas en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se presentan en la tabla 5.9 y de manera gráfica se aprecian en las figuras 5.27 y 5.28. De la misma manera que para el caso del DBT, estas conversiones fueron obtenidas a partir de las áreas de integración que fueron generadas por el cromatógrafo y también corresponden a proporciones másicas de 4,6-DMDBT inicial que se transformo en alguno de los productos de la reacción.

Catalizador	Conversión al tiempo (h):									
	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	
NiMo-Al ₂ O ₃	0.0	4.0	13.0	24.0	35.0	45.0	54.0	62.0	69.0	
NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al ₂ O ₃	0.0	4.0	15.0	29.0	42.0	53.0	62.0	70.0	79.0	
NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	0.0	3.0	12.0	25.0	39.0	54.0	65.0	74.0	80.0	
NiMo-Ti-MCM-41(40)-Al ₂ O ₃	0.0	4.0	12.0	22.0	34.0	47.0	58.0	68.0	76.0	
NiMo-Ti-MCM-41(60)-Al ₂ O ₃	0.0	6.0	15.0	26.0	39.0	52.0	63.0	72.0	79.0	
NiMo-Ti-MCM-41	0.0	5.0	13.0	23.0	35.0	47.0	59.0	68.0	72.0	

Tabla 5.9 Conversiones para la reacción de 4,6-DMDBT



5. Resultados

De acuerdo con estos resultados, podemos apreciar que cuando se lleva a cabo la hidrosulfuración de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo-Al₂O₃ se tienen conversiones más bajas de esta molécula que cuando se lleva a cabo con el catalizador NiMo-Ti-MCM-41, observándose más claramente estas diferencias de 5.0 a 8.0 horas de efectuada la reacción. En las gráficas 5.27 y 5.28 se observa que los valores más altos de conversión de 4,6-DMDBT de toda la serie de catalizadores se obtienen con los catalizadores NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al₂O₃ y NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃, siendo en este último donde se observan los valores más altos de conversión de 5.0 a 8.0 horas de efectuada la reacción y en el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al₂O₃ donde se observan los valores más altos de 2.0 a 4.0 horas de efectuada la misma. En los catalizadores NiMo-Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃ no se observa alguna tendencia muy clara que nos permita relacionar los contenidos de Al₂O₃ y Ti-MCM-41 con la actividad catalítica, sin embargo, si podemos observar que el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(40)-Al₂O₃ presenta los valores más bajos de conversión con respecto a los otros catalizadores de 2.0 a 7.0 horas de efectuada la reacción y como se mencionó antes, el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃ los valores más altos de 5.0 a 8.0 horas de efectuada la reacción.

De la misma forma que en el caso de la reacción con el DBT, la distribución de los productos en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT en proporciones másicas a 60.0% de conversión se presentan en la tabla 5.10. La relación RH/HD en esta caso corresponde a la suma de los porcentajes de los productos principales obtenidos mediante la ruta hidrogenante (4,6-THDMDBT, iso-DMCHB y iso-DMDCH) dividido entre el producto principal obtenido vía hidrosulfuración directa (3,3-DMDF).

Catalizador	Porcentajes de los productos a 60.0% de conversión de 4,6-DMDBT:				
	3,3-DMDF	4,6-THDMDBT	iso-DMCHB	iso-DMDCH	RH/HD
NiMo-Al ₂ O ₃	6.0	5.8	71.2	17.0	15.80
NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al ₂ O ₃	7.8	5.8	68.5	17.9	11.78
NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	9.5	7.8	67.1	15.6	9.56
NiMo-Ti-MCM-41(40)-Al ₂ O ₃	15.5	11.0	60.7	12.8	5.46
NiMo-Ti-MCM-41(60)-Al ₂ O ₃	16.2	12.6	59.2	12.0	5.17
NiMo-Ti-MCM-41	11.0	13.8	63.1	12.1	8.12

Tabla 5.10 Proporciones de los productos de la reacción de 4,6-DMDBT

De igual forma que en el caso con la reacción con DBT, se observa la presencia de los productos de reacción obtenidos mediante hidrodesulfuración directa y por la ruta hidrogenante, solo que en este caso se trata de 3,3-DMDF y de los isómeros de DMCHB (iso-DMCHB). Observamos que el catalizador NiMo-Al₂O₃ promueve la ruta hidrogenante de hidrodesulfuración debido a que se tiene una proporción muy alta de los productos obtenidos mediante ésta vía y una menor proporción de 3,3-DMDF que es obtenido mediante la hidrodesulfuración directa. El catalizador NiMo-Ti-MCM-41 también presenta una alta proporción de productos obtenidos mediante la ruta hidrogenante, solo que ahora existe una proporción más alta de 3,3-DMDBT con respecto a la obtenida con el catalizador NiMo-Al₂O₃. En los catalizadores NiMo-Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃ se observa que a medida que aumenta el contenido de Ti-MCM-41 en el soporte, la proporción de 3,3-DMDF aumenta ocasionando que la relación RH/HD disminuya.

5.6.3 Reacción competitiva de HDS de DBT y 4,6-DMDBT

Los resultados obtenidos para las conversiones de DBT y 4,6-DMDBT en la reacción de HDS se presentan a continuación:

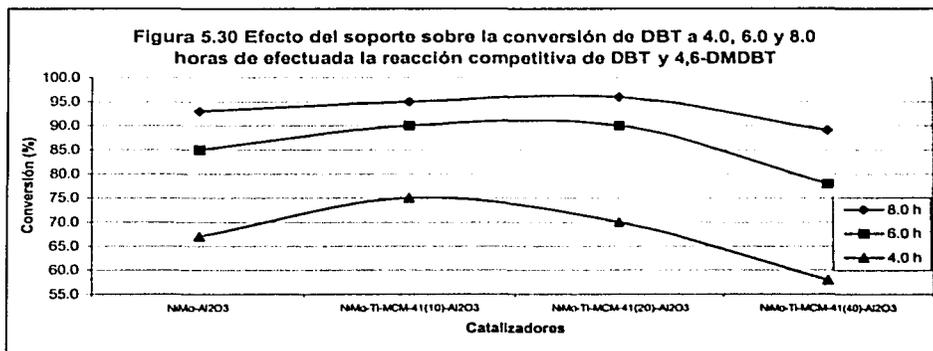
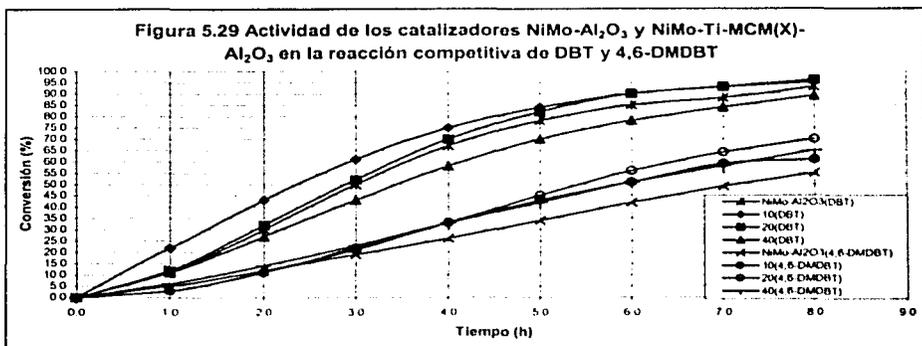
Catalizador	Conversión al tiempo (h):								
	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
NiMo-Al ₂ O ₃	0.0	11.0	30.0	50.0	67.0	78.0	85.0	88.0	93.0
NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al ₂ O ₃	0.0	22.0	43.0	61.0	75.0	84.0	90.0	93.0	95.0
NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	0.0	12.0	32.0	52.0	70.0	82.0	90.0	93.0	96.0
NiMo-Ti-MCM-41(40)-Al ₂ O ₃	0.0	11.0	27.0	43.0	58.0	70.0	78.0	84.0	89.0

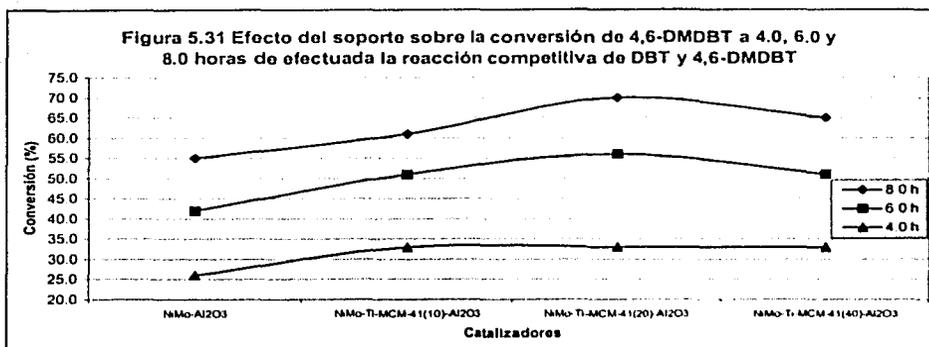
Tabla 5.11 Conversiones de DBT en la reacción competitiva de DBT y 4,6-DMDBT

Catalizador	Conversión al tiempo (h):								
	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
NiMo-Al ₂ O ₃	0.0	5.0	12.0	19.0	26.0	34.0	42.0	49.0	55.0
NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al ₂ O ₃	0.0	3.0	11.0	22.0	33.0	43.0	51.0	59.0	61.0
NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	0.0	3.0	11.0	21.0	33.0	45.0	56.0	64.0	70.0
NiMo-Ti-MCM-41(40)-Al ₂ O ₃	0.0	6.0	14.0	23.0	33.0	42.0	51.0	58.0	65.0

Tabla 5.12 Conversiones de 4,6-DMDBT en la reacción competitiva de DBT y 4,6-DMDBT

Para este caso solo se realizaron reacciones de hidrodesulfuración para los primeros 4 catalizadores de la serie, es decir, solo con los catalizadores NiMo-Al₂O₃, NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al₂O₃, NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃ y NiMo-Ti-MCM-41(40)-Al₂O₃ ya que los resultados de la reacción de hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT realizadas individualmente, demostraron que a contenidos más altos de Ti-MCM-41 en el catalizador la actividad catalítica disminuye. De manera gráfica estos resultados se presentan en las figuras 5.29, 5.30 y 5.31.





En éste caso se puede observar que los valores de conversión de DBT en la reacción competitiva de DBT y 4,6-DMDBT más altos son obtenidos con los catalizadores NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al₂O₃ y NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃. Con ambos catalizadores se obtienen prácticamente los mismos valores de conversión a 8.0 horas de reacción.

Los valores de conversión más altos de 4,6-DMDBT en la reacción competitiva de DBT y 4,6-DMDBT se obtuvieron con el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃. Las conversiones de 4,6-DMDBT obtenidas con el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃ si presentan una diferencia un poco más marcada con respecto a los otros catalizadores de la serie. Por otra parte, observamos que cuando se efectuó la reacción con DBT de manera individual, el catalizador que presentó los valores más altos de conversión fue el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al₂O₃, mientras que cuando se llevó a cabo la reacción de hidrodesulfuración acompañado de 4,6-DMDBT también se observan valores de conversión elevados por parte de éste catalizador, en contraste el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃ también presenta conversiones elevadas de 6.0 a 8.0 horas de efectuada la reacción. En el caso de la reacción con 4,6-DMDBT realizada individualmente, los valores de conversiones más elevados se observaron con los catalizadores NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al₂O₃ y NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃, mientras que cuando se realizó dicha reacción acompañada de DBT se encontró que el catalizador NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃ presenta los valores más altos y ahora se nota una mayor diferencia de estos valores con respecto a los obtenidos con los otros catalizadores.

La distribución de los productos de reacción se muestra a continuación:

Catalizador	Porcentajes de los productos a 60.0% de conversión de DBT:				
	DF	THDBT	CHB	DCH	RH/HD
NiMo-Al ₂ O ₃	67.1	2.4	30.2	0.3	0.49
NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al ₂ O ₃	62.5	2.3	34.8	0.4	0.60
NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	61.7	2.2	35.1	1.0	0.62
NiMo-Ti-MCM-41(40)-Al ₂ O ₃	57.7	3.0	37.0	2.3	0.73

Tabla 5.13 Proporciones de los productos de reacción de DBT en la reacción competitiva de DBT y 4,6-DMDBT

Catalizador	Porcentajes de los productos a 60.0% de conversión de 4,6-DMDBT:				
	3,3-DMDF	4,6-THDMDBT	Iso-DMCHB	Iso-DMDCH	RH/HD
NiMo-Al ₂ O ₃	6.7	6.8	70.6	15.9	13.99
NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al ₂ O ₃	6.9	6.7	67.3	19.1	13.45
NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al ₂ O ₃	10.1	9.3	64.9	15.7	8.95
NiMo-Ti-MCM-41(40)-Al ₂ O ₃	14.7	14.5	59.2	11.6	5.82

Tabla 5.14 Proporciones de los productos de reacción de 4,6-DMDBT en la reacción competitiva de DBT y 4,6-DMDBT

En cuanto a los productos de la reacción, en general se observan las mismas tendencias que cuando se realizaron las reacciones individualmente, es decir, una proporción de los productos de hidrodesulfuración directa en la reacción de DBT más alta que los productos obtenidos mediante la ruta hidrogenante, además, se observa que la relación RH/HD aumenta ligeramente, ya que la proporción de DF disminuye a medida que aumenta el contenido de Ti-MCM-41 en el catalizador. En el caso de la reacción con 4,6-DMDBT, se obtienen proporciones más altas de los productos por medio de la ruta hidrogenante, que de los productos obtenidos vía hidrodesulfuración directa y en este caso, se aprecia que la proporción de 3,3-DMDF aumenta a medida que aumenta el contenido de Ti-MCM-41, por lo que la relación RH/HD disminuye ligeramente.

6. Discusión de resultados

6. Discusión de resultados

El material mesoporoso sintetizado (Si-MCM-41) presentó características muy atractivas para la utilización en la preparación de catalizadores. Por el método de fisisorción de N_2 , se midió el valor de área específica ($1140.4 \text{ m}^2/\text{g}$), el volumen de poros ($1.07 \text{ cm}^3/\text{g}$) y el diámetro de poros (27.0 \AA , por medio de la distribución de volumen de poros). Este último fue muy similar al esperado, ya que el tensoactivo utilizado en la síntesis (HDTMACI) era de una cadena de 12 átomos de carbono y por ello se esperaba un diámetro promedio de poros muy cercano a 30.0 \AA . La ausencia de histéresis en las isotermas de adsorción y desorción, es característica de los materiales con poros cilíndricos con diámetro uniforme en toda su longitud. Por la técnica de difracción de rayos X de ángulos bajos, se encontró el pico característico de materiales mesoporosos ordenados tipo MCM-41 de alrededor de 2.4° en la escala 2θ que es debido al arreglo hexagonal de poros y por medio de la técnica de difracción de rayos X de polvos, un pico muy ancho entre 15.0° y 35.0° en la escala 2θ que confirma el carácter amorfo de dicho material. La acidez presentada por el material mesoporoso de pura sílice principalmente es de carácter débil, debido a la elevada proporción de sitios que desorben amoníaco a temperatura menor de 200.0°C con respecto a los sitios de acidez media y fuerte. Todo lo anterior nos indica que el precursor sintetizado (Si-MCM-41), presenta las características del material mesoporoso de la familia M41S conocido como MCM-41.

Cuando se preparó el soporte Ti-MCM-41 depositando titanía (TiO_2) sobre Si-MCM-41, en una relación de 30% y 70% en peso respectivamente, observamos una disminución considerable en las propiedades texturales del soporte: 20.0% con respecto al área específica ($913.7 \text{ m}^2/\text{g}$), 33.0% en el volumen de poros ($0.72 \text{ cm}^3/\text{g}$), 7.4% en el diámetro de poros (25.0 \AA). Estas variaciones en la textura pueden ser atribuidas al taponamiento de las bocas de los poros con los cristales de TiO_2 . Las técnicas de difracción de rayos X (DRX) de polvos y de ángulos bajos demuestran que en el soporte impregnado con titanía el TiO_2 se encuentra como la fase cristalina correspondiente a la anatasa y que después de la impregnación de ésta, el arreglo de los poros de la estructura del material Si-MCM-41 se mantiene, es decir no se destruye. El tamaño de cristal de la titanía anatasa calculado con la ecuación de Scherrer a partir de los datos de DRX de polvos fue de 137.2 \AA . Este valor es mayor que el diámetro de poro del material Si-MCM-41 (27.0 \AA), lo que indica que estos cristales pueden encontrarse preferencialmente en la superficie de partículas de Si-MCM-41, aunque algunas otras especies de titanía también pueden depositarse en las paredes de los poros ya que existe un ligero aumento en el espesor de pared del precursor Si-MCM-41 (17.7 \AA) con respecto al soporte Ti-

MCM-41 (19.3 Å) y una ligera disminución de diámetro de poros (de 27.0 Å a 25.0 Å) además de la intensidad de los máximos de las curvas. Todas estas variaciones en las propiedades texturales principalmente obedecen a la obstrucción de las bocas de poros del soporte Ti-MCM-41 o a la presencia de cristales de TiO_2 de gran tamaño y a depositación de una parte de la titanía en el interior de los poros. También observamos que la incorporación de TiO_2 en el precursor Si-MCM-41, aumenta considerablemente las propiedades ácidas del soporte, principalmente los sitios de acidez débil y media.

Por medio de la técnica de fisorción de N_2 , encontramos que el soporte de Al_2O_3 presenta características texturales muy diferentes a las presentadas por el precursor Si-MCM-41. El valor de área específica fue 81.1% menor (215.8 m^2/g), el volumen de poros menor en un 62.6% (0.40 cm^3/g) y el diámetro promedio de poros en un 49.1% mayor (53.0 Å). La técnica de difracción de rayos X (DRX) de polvos demuestra que la fase cristalina corresponde a la γ -alúmina ya que en el difractograma se presentan los picos característicos de ésta en 38.0° , 46.0° y 67.0° en la escala 2 θ . La histéresis presentada en las isoterms de adsorción y desorción nos permite ver que este material presenta un arreglo irregular de poros y que además estos no son cilíndricos y no tienen un diámetro uniforme en toda su longitud. La acidez de este soporte es de carácter débil-media, debido a la gran proporción de los sitios presentes de este tipo con respecto a los de acidez fuerte. En general este material tiene una acidez mayor que el precursor Si-MCM-41.

Cuando se incorpora el soporte catalítico Ti-MCM-41 a la γ -alúmina para obtener los soportes Ti-MCM-41(X)- Al_2O_3 , se aprecia que a medida que aumenta el contenido de γ -alúmina en los soportes, las propiedades texturales como el área específica y volumen de poros disminuyen gradualmente con respecto a las del soporte Ti-MCM-41. Teóricamente se esperaría que los valores de área específica fueran proporcionales a los contenidos de cada uno de los soportes utilizados, por ejemplo, en el caso del soporte Ti-MCM-41(60)- Al_2O_3 , que el valor del área específica fuera: $913.7 \times 0.6 + 215.8 \times 0.4 = 634.6 \text{ m}^2/\text{g}$, sin embargo, el valor obtenido fue de 538.3 m^2/g , el cual es 96.2 m^2/g menor que el esperado. En la tabla 6.1 se muestran las diferencias para los otros soportes.

Soporte	Área real (m ² /g)	Área teórica (m ² /g)	Diferencia de área (m ² /g)
Ti-MCM-41	913.7	--	--
Ti-MCM-41(60)- Al ₂ O ₃	538.3	634.6	96.2
Ti-MCM-41(40)- Al ₂ O ₃	426.5	495.0	68.5
Ti-MCM-41(20)- Al ₂ O ₃	334.5	355.4	20.9
Ti-MCM-41(10)- Al ₂ O ₃	272.9	285.6	12.7
Al ₂ O ₃	215.8	--	--

Tabla 6.1 Valores teóricos y reales de área específica de los soportes catalíticos

Estas diferencias pueden ser atribuidas a dos razones principales, la primera que existe una destrucción del soporte mesoporoso Ti-MCM-41 durante el procedimiento de preparación de extrudados de Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃ debido al uso de ácido fórmico y calcinación subsecuente, y la segunda que se presenta el taponamiento de las bocas de los poros del material mesoporoso también ocasionado por el uso del binder de la γ -alúmina. Por otro lado, en las gráficas donde se muestra la distribución del volumen de poros (figuras 5.1 y 5.2) podemos darnos cuenta que existe una buena integración de los soportes Ti-MCM-41 y de la γ -alúmina en los soportes catalíticos, ya que esta distribución es bimodal, donde la intensidad de los máximos de las curvas corresponde a cada uno de los materiales: alrededor de 25.0 Å para el soporte Ti-MCM-41 y de 53.0 Å para la γ -alúmina. La aportación de los poros de un componente o del otro depende de la composición del soporte compuesto Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃. En los difractogramas de los soportes catalíticos obtenidos por la técnica de difracción de rayos X de polvos se puede apreciar una disminución o aumento en las señales de las fases cristalinas de acuerdo a los contenidos de los soportes (Ti-MCM-41 y γ -alúmina) y en la técnica de ángulos bajos observamos que la señal correspondiente al Ti-MCM-41, disminuye a medida que aumenta el contenido de γ -alúmina en el soporte. Las isotermas de adsorción y desorción (figuras 5.3 y 5.4) también reflejan el contenido de cada uno de estos materiales en el soporte catalítico, ya que a medida que aumenta el contenido de γ -alúmina la capacidad para adsorber y desorber el nitrógeno disminuye debido a que este soporte tiene un volumen de poros mucho menor que el soporte Ti-MCM-41, además, se logra apreciar más claramente la histéresis a presiones relativas de 0.5 a 0.9 característica de la γ -alúmina y en contraste la alta adsorción de N₂ a presiones relativas de 0.2 a 0.4 ocasionada por los mesoporos del soporte prácticamente no se puede apreciar. Todo esto nos indica que los soportes catalíticos no presentaron alteraciones en sus estructuras al realizarse la preparación de los mismos, es decir no se

destruyen durante la síntesis, incluyendo la formación de extrudados con el ácido fórmico, y lo que en realidad ocurre es el taponamiento de los poros del soporte Ti-MCM-41 ocasionado por la incorporación de la γ -alúmina.

La acidez superficial de los soportes catalíticos Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃ (con X de 10 a 60) y la acidez total, media y fuerte aumenta a medida que aumenta el contenido de Al₂O₃. Esto no fue el caso de la acidez débil que aumenta a medida que aumenta el contenido de Ti-MCM-41 en el soporte.

En el caso de los catalizadores, se puede apreciar que cuando se depositan los óxidos de Ni y Mo las propiedades texturales de los soportes catalíticos también se ven modificadas (figuras 5.5 y 5.6). Se obtuvieron catalizadores con valores de área específica y volumen de poros más pequeños que los observados en dichos soportes. Las diferencias más notables en la disminución del área específica ocurrieron en los soportes Ti-MCM-41, Ti-MCM-41(60)-Al₂O₃ y Ti-MCM-41(40)-Al₂O₃, también en ellos se puede observar que existe una importante disminución de la intensidad de los máximos de las curvas de la distribución del volumen de poros de los catalizadores con respecto a los observados en los soportes, debido a que los óxidos metálicos formaron estructuras capaces de obstruir las bocas de los poros del soporte Ti-MCM-41. En la técnica de difracción de rayos X de polvos podemos apreciar que en general las fases cristalinas que forman los soportes catalíticos son las mismas (la γ -alúmina y la anatasa). Únicamente en el catalizador NiMo-Ti-MCM-41 se aprecian los picos característicos del MoO₃ alrededor de los 24.0° y 27.5° en la escala 2 θ . Esto indica que en los otros catalizadores dichas especies de molibdeno se encuentran muy dispersas en la superficie del soporte o formando cristales de tamaños menores de 40 Å que se encuentran dentro de los poros del soporte Ti-MCM-41 y que por lo tanto no pueden ser detectados mediante la técnica de DRX. Por otra parte, en ninguno de los difractogramas se logró apreciar alguna señal clara correspondiente a la presencia de NiO.

La dispersión de las especies de molibdeno es llevada a cabo en sitios diferentes sobre la estructura del soporte Ti-MCM-41, en grupos OH sobre Si (Si-MCM-41), en grupos OH sobre Ti disperso y en grupos OH sobre los cristales de anatasa formados. La cantidad de átomos de Mo que se dispersan en cada uno de estos sitios es distinta en cada catalizador ya que la capacidad de la Si-MCM-41 para dispersar Mo es menor que la capacidad de los Ti aislados o de los cristales de anatasa.

Las técnicas de microscopía electrónica de alta resolución (HREM) y de reducción a temperatura programada (TPR) nos proporcionan una idea de la dispersión y la morfología de las especies oxidadas de Mo (TPR), así como de las características de las especies de los sulfuros presentes en el catalizador (HREM). Los resultados obtenidos mediante dichas técnicas demuestran que el incremento en la proporción de γ -alúmina en el catalizador incrementa la dispersión de las especies de molibdeno. El catalizador NiMo-Al₂O₃ presentó la mayor dispersión de las fases activas ya que prácticamente no existen aglomerados de más de una capa y el tamaño promedio de los sulfuros no excede los 42 Å. La fuerte interacción que existe entre el molibdeno y níquel con la γ -alúmina facilita la formación, principalmente, de las especies metálicas en coordinación tetraédrica como el molibdato de aluminio y aluminato de níquel que se distribuyen mejor en la superficie del soporte. Dichas especies son muy difíciles de sulfurar debido a que la reducción de estas ocurre a temperaturas superiores a 400.0 °C, entonces, los catalizadores obtenidos tienen una menor cantidad de especies de molibdeno sulfurados, pero presentan una mayor dispersión. El catalizador NiMo-Ti-MCM-41 favorece la aglomeración de los sulfuros metálicos hasta en 5 capas y con tamaño promedio no mayor a 63.0 Å, aunque existe una proporción importante de sulfuros de más de 84 Å. Esto es debido a que las especies de molibdeno octaédrico encontradas por TPR presentan una interacción muy débil con la estructura del soporte Ti-MCM-41. Lo anterior ocasiona que la reducción de estas especies ocurra a temperaturas más bajas comparadas con las especies en coordinación tetraédrica, sin embargo el tamaño de sulfuros es mayor. Como resultado se obtiene una mayor cantidad de especies de molibdeno sulfurados con una menor dispersión y con un mayor tamaño que cuando se tiene una menor proporción del soporte Ti-MCM-41. En los catalizadores NiMo-Ti-MCM-41(X)-Al₂O₃, con X de 10 a 60, se observa que a medida que aumenta la proporción de Ti-MCM-41, aumenta también la cantidad de especies de molibdeno octaédrico al mismo tiempo que disminuyen las especies de molibdeno tetraédrico.

Las relaciones óptimas del soporte Ti-MCM-41 en γ -alúmina resultaron ser de 10% para el caso del DBT y 20% para el 4,6-DMDBT y la mezcla que contenía a ambos, ya que con dichos soportes se prepararon los catalizadores NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al₂O₃ y NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃ que presentaron las conversiones más altas y con ello la mejor actividad catalítica de toda serie, principalmente a las condiciones de reacción antes mencionadas (300.0°C y 1100 psig). Como se esperaba, los catalizadores que contienen una mayor proporción del soporte Ti-MCM-41, facilitan la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT ya que se requieren sitios activos proporcionados por las estructuras de molibdeno aglomerado, mientras que la

hidrodesulfuración de DBT es favorecida por los catalizadores con estructuras de molibdeno más disperso, como en el caso del soporte Al_2O_3 .

En cuanto a la distribución de los productos de reacción, se observa que los catalizadores $\text{NiMo-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo-Ti-MCM-41(X)-Al}_2\text{O}_3$, con X de 10 a 60, promueven la hidrodesulfuración directa en la hidrodesulfuración de DBT, ya que se tienen una mayor proporción del producto principal de esta ruta (DF), con respecto a los que se obtienen por medio de la ruta hidrogenante (THDBT, CHB y DCH), mientras que el catalizador Ti-MCM-41, promueve la ruta hidrogenante. En el caso de la reacción con 4,6-DMDBT, se observa que ahora la ruta promovida por todos los catalizadores corresponde a la ruta hidrogenante, debido a la alta proporción de los productos obtenidos por esta vía. Cuando la reacción se lleva a cabo con la mezcla de ambos (DBT y 4,6-DMDBT), la tendencia de la actividad observada por cada uno de ellos sigue siendo la misma que cuando se llevaron a cabo las reacciones modelos individualmente.

Lo anterior indica que en los catalizadores $\text{NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al}_2\text{O}_3$ deben de existir diferentes tipos de sulfuros de molibdeno: Unos muy dispersos que se encuentran en la superficie de la alúmina y otros de tamaño mayor sobre el material mesoporoso Ti-MCM-41. Estas características proporcionan los sitios que funcionan tanto para la hidrodesulfuración de DBT como para la de 4,6-DMDBT, por lo que con estos catalizadores se obtuvieron las mejores actividades catalíticas de la serie. Entonces, lo que en realidad observamos es que la dispersión y la morfología de los sulfuros son los parámetros que más influyen en la actividad del catalizador y por ende en las conversiones de DBT y 4,6-DMDBT en las reacciones de hidrodesulfuración, además de determinar las rutas por las que se pueden llevar a cabo. A su vez, todas estas características están determinadas por la proporción de cada uno de los materiales (γ -alúmina y Ti-MCM-41) en el catalizador.

7. Conclusiones

7. Conclusiones

Con base a los resultados experimentales y al marco teórico del presente trabajo las conclusiones obtenidas son las siguientes:

- Las técnicas de difracción de rayos X de ángulos bajos y de polvos y fisiorción de N_2 demuestran que las estructuras del precursor Si-MCM-41 y del soporte Al_2O_3 corresponden a los materiales conocidos como MCM-41 y la fase cristalina del Al_2O_3 conocida como γ -alúmina respectivamente. Ambos soportes presentan las características texturales adecuadas para utilizarse en la preparación de catalizadores de hidrodesulfuración.
- Los métodos de preparación de soportes y catalizadores empleados no tienen repercusiones en las estructuras del precursor Si-MCM-41 ni en la de los soportes Ti-MCM-41 y γ -alúmina, es decir, éstas no se destruyen durante el procedimiento, únicamente se observa que la incorporación de los óxidos metálicos de Ti, Mo y Ni en la superficie de los mismos hace que disminuyan sus propiedades texturales (área específica y volumen de poros principalmente), ya que dichos óxidos obstruyen las bocas de los poros, ocupando espacios que antes estaban vacíos.
- La acidez del precursor Si-MCM-41 es mucho menor que la de la γ -alúmina y su vez ésta es menor que la del soporte Ti-MCM-41, pero cuando se mezclan estos dos últimos con proporciones pequeñas de Ti-MCM-41 con respecto a la de γ -alúmina en el soporte (específicamente Ti-MCM-41(10)- Al_2O_3) se obtienen los valores ligeramente más altos de densidad de sitios de toda la serie.
- La presencia de las especies de molibdeno y níquel encontrados en los catalizadores depende del soporte utilizado, de esta manera, cuando se tienen una proporción mayor de γ -alúmina con respecto al soporte Ti-MCM-41 se facilita la formación de estructuras tetraédricas de molibdeno y níquel, mientras que en el caso contrario, la tendencia es a formar las estructuras octaédricas dispersas y aglomeradas de dichas especies.
- Los tamaños más pequeños y la mejor dispersión de las especies de molibdeno y níquel sulfurados se encontraron en los catalizadores que contenían una mayor proporción de la γ -alúmina, es decir en los catalizadores NiMo- Al_2O_3 , NiMoTi-MCM-41(10)- Al_2O_3 y NiMoTi-MCM-41(20)- Al_2O_3 .

- La mayor cantidad de especies sulfuradas se encuentra en los catalizadores con contenidos más elevados de Ti-MCM-41 formando aglomerados de gran tamaño, mientras que en el caso contrario, la cantidad de especies sulfuradas es menor, pero se encuentran mucho más dispersas.

- Los catalizadores que presentaron las conversiones más elevadas y por ende la mejor actividad catalítica de toda la serie a las condiciones mencionadas antes, son los siguientes:

NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al₂O₃ en la reacción de DBT.

NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃ en la reacción de 4,6-DMDBT.

NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃ en la reacción competitiva de DBT y 4,6-DMDBT.

Por lo que las relaciones óptimas de Ti-MCM-41 en la preparación de soportes con γ -alúmina resultaron ser de:

10% en peso para la reacción de DBT.

20% en peso para la reacción de 4,6-DMDBT.

20% en peso para la reacción competitiva de DBT y 4,6-DMDBT.

- Las conversiones de la reacción competitiva de DBT y 4,6-DMDBT con los catalizadores NiMo-Ti-MCM-41(10)-Al₂O₃ y NiMo-Ti-MCM-41(20)-Al₂O₃ fueron muy similares a las conversiones obtenidas individualmente, por lo que es factible el uso de estos catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de la mezcla de estos compuestos sulfurados.

- Los catalizadores presentan una tendencia hacia la ruta de hidrodesulfuración directa en la reacción de DBT, una tendencia hacia la ruta hidrogenante en la reacción de 4,6-DMDBT y en la reacción competitiva de DBT y 4,6-DMDBT se observó la misma tendencia que cuando dichas reacciones se llevaron a cabo individualmente.

8. Apéndices

8. Apéndices

8.1 Método de impregnación incipiente

En este trabajo, este método se utilizó para depositar el butóxido de titanio, el HMA y el NN requeridos para la preparación de los catalizadores.

Para ejemplificar el procedimiento consideramos el caso de la impregnación del precursor MCM-41 con el butóxido de titanio:

El objetivo es tener un soporte con 30% en peso de TiO_2 , obtenido a partir del butóxido, entonces mediante la estequiometría de las reacciones ocurridas y considerando que se utilizarán 6.0 g del precursor Si-MCM-41:

Propiedades del butóxido:

PM: 340.360 g/g-mol.

Volumen de impregnación: 2.8 mL/g (obtenido experimentalmente).

Pureza: 97.0%.

Densidad a 20°C: 0.98 g/mL

Propiedades del TiO_2 :

PM: 79.898 g/g-mol.

$$6.0 \text{ g} = 6.0 \text{ g} \left(\frac{30 \text{ g}}{70 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol TiO}_2}{79.898 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ butóxido}}{1 \text{ mol TiO}_2} \right) \left(\frac{340.360 \text{ g}}{1 \text{ butóxido}} \right) \left(\frac{100.0 \text{ g}}{97.0 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{0.98 \text{ g}} \right) = 11.52 \text{ mL}$$

$$\text{Volumen total requerido: } 6.0 \text{ g} \left(\frac{2.8 \text{ mL}}{1 \text{ g}} \right) = 16.8 \text{ mL}$$

Entonces se necesitan: 16.8 mL – 11.52 = 5.28 mL de alcohol para disolver el butóxido.

Un procedimiento similar se aplica en el caso de la impregnación del HMA y del NN, solo que en este caso se debe considerar que los reactivos son sólidos y por lo tanto se deben disolver en agua.

8.2 Cálculo de la conversión en las reacciones de HDS

Se usará como ejemplo la conversión del DBT obtenida para 8.0 horas de reacción usando el catalizador NiMo-Al₂O₃:

De acuerdo con los resultados del cromatograma:

Compuesto	Referencia	8 horas
Hexadecano	40781.1	39111.1
DBT	619.45856	29.76792

$$\text{Factor de corrección por hexadecano: } \frac{39111.1}{40781.1} = 1.04048$$

$$\text{Área corregida: } 1.04048 \times 29.76792 = 30.97296$$

$$\text{Conversión: } \left(\frac{619.45856 - 30.97296}{619.45856} \right) \times 100 = 95.0\%$$

8.3 Tarjetas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards

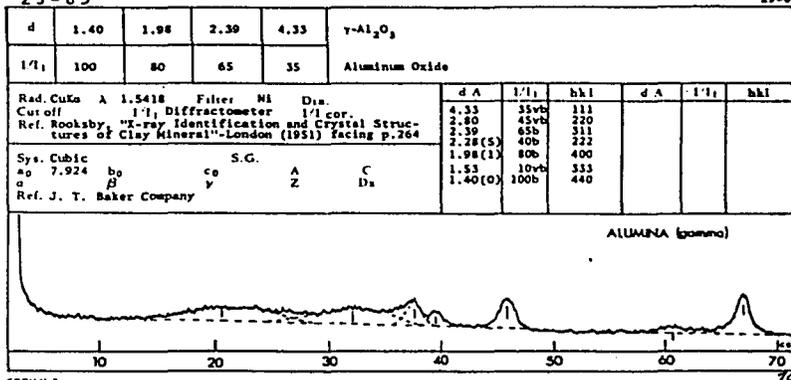
21-1272

d	3.52	1.89	2.38	3.52	TiO ₂					
1/l ₁	100	35	70	100	Titanium Oxide			(Anatase)		
d Å	1/l ₁	hkl	d Å	1/l ₁	hkl					
Rad. CuKα λ 1.54056 Filter Mono. Dia. Cur off 1/1; Diffractometer Ref. National Bureau of Standards, Mono. 23, Sec. 7 (1969)					3.52	100	101	1.6138	4	321
Sys. Tetragonal a ₀ 3.7852 b ₀ c ₀ 9.5139 A C α Ref. Ibid. β γ Z 4 D _s 3.893					2.451	10	103	1.0182	2	109
					2.378	20	004	1.0070	2	208
ca D nωβ mp cy Sign Color Colorless Ref. Ibid.					2.332	10	112	0.9967	2	323
					1.892	35	200	.9553	4	316
Pattern at 25°C					1.6999	20	105	.9464	4	400
					1.6665	20	211	.9246	*2	307
Ref. J. T. Baker Company					1.4930	4	213	.9192	2	325
					1.4808	14	204	.9138	2	411
Ref. J. T. Baker Company					1.3641	6	116	.8966	4	219, 1110
					1.3378	6	220	.8890	2	228
Ref. J. T. Baker Company					1.2795	*2	107	.8819	*2	413
					1.2649	10	215	.8793	2	404
Ref. J. T. Baker Company					1.2309	4	301	.8664	2	420
					1.1894	*2	008	.8508	*2	327
Ref. J. T. Baker Company					1.1275	2	303	.8268	4	415
					1.1664	6	224	.8102	2	309
Ref. J. T. Baker Company					1.1608	4	312	.7974	4	424
					1.0600	2	217	.7928	2	0012
Ref. J. T. Baker Company					1.0517	4	305			

FORM 7-2

29-63

29-62



FORM 7-2

70

JCPDS 1979

05-0508		Wavelength = 1.5405									
MoO ₃		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Molybdenum Guide											
		8.93	34	0	2	0	1.504	5	2	6	0
		3.81	22	1	1	0	1.477	10	2	5	1
		3.493	61	0	4	0	1.443	12	0	6	2
Molybdate, syn											
Rad: CuK α	λ 1.5405	Filter: Ni	beta	4-sp							
		3.000	100	0	2	1	1.435	12	1	9	0
		3.000	13	1	3	0	1.400	5	2	7	0
Cut off	Int: Diffract.	1/Corr: 3.00	2.655	35	1	1	1.352	6	2	0	2
		2.697	6	1	4	0					
		2.527	12	0	4	1					
		2.332	12	1	3	1					
		2.309	31	0	6	0					
		2.271	18	1	6	0					
		2.131	9	1	4	1					
		1.996	4	1	6	0					
		1.962	13	2	0	0					
		1.950	17	2	1	0					
		1.849	21	0	0	2					
		1.821	11	2	3	0					
		1.771	5	1	7	0					
		1.756	5	1	6	1					
		1.733	17	2	1	1					
		1.693	6	2	2	1					
		1.663	13	1	1	2					
		1.631	13	0	4	2					
		1.597	15	1	7	1					
		1.567	6	1	6	0					
		1.569	18	0	8	1					
S.G.: Orthorhombic S.G.: Pbnm (62)											
a:	3.962	b:	13.858	c:	3.697	A:	0.2659	C:	0.2668		
m:		h:		v:		Z:	4	Formula:	MoO ₃		
Ref. Ibid.											
D ₅ : 4.710 D ₁₀ : 89/704: F ₅₀ = 56(.0114, 45)											
Color: Pink grey metallic											
Pattern taken at 26 C. Sample from Merck Chemical Company.											
Spectroscopic analysis: <0.1% Al, Co Mn, Si, <0.01% Fe, <0.001% Cu, Ni, <0.0001% Ca Merck Index, 8th Ed., p. 689. Color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1.329, Mo O ₃ type POC.											
aH10 To replace 1-705 and 5-508 Mat. 14394 Volum[CD]											
305.99											

© 1993 ICPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
ICDD/INM v. 1.50

22-1189

d	2.09	2.41	1.48	2.41	410						
I	100	40	35	40	Nickel Oxide						
Rad	CuK α	λ 1.5405	Filter	Ni	Dia	d	I	hkl	d	I	hkl
Used	1.5	Diffractometer									
Ref	Toussaint, C.J.	Euratom, Ipsos, Italia (1969)									
Sys	Hexagonal (Rhombo.)	a	b	c	3	1.260	18	113			
mp	2.934	mp	7.236	a	c	1.2886	12	015			
a		b				1.2964	16	202			
Ref	Ibid.	a=2.9570	b	a=60°4.5'	D ₅ 0.808	1.0445	8	024			
						0.9588	6	213			
						.9581	4	205			
						.9576	4	107			
						.9345	12	122			
						.9337	10	116			
						.8579	10	300			
						.8519	6	018			
						.8041	4	303,033			
						.8039	4	125			
Rhombohedral cubic transformation at 21.3 ± 4°C.											
Pattern at 75°C.											

FORM 12

9. Bibliografía

9. Bibliografía

1. R. Shafi, G. J. Hutchings, *Catalysis Today*, 59 (2000) 423-442.
2. M. Yumoto, K. Usui, K. Watanabe, K. Idei, H. Yamazaki, *Catalysis Today*, 35 (1997) 45-50.
3. K. G. Knudsend, B. H. Cooper, H. Topsøe, *Applied Catalysis*, 189 (1999) 205-215.
4. R. L. Dickenson, A. D. Karp, H. E. Johnson, Fourth Forum on Advances in the Refining Industry—Pemex Refinación and Instituto Mexicano del Petróleo, México City, August (1998) 18-19.
5. P. Michaud, J. L. Lemberton, G. Pérot, *Applied Catalysis*, 169 (1998) 343-353.
6. S. Rajagopal, H. J. Marini, A. Marzari, R. Miranda, *Journal of Catalysis*, 147 (1994) 417-428.
7. S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova, *Applied Catalysis*, 125 (1995) 257-269.
8. C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catalysis Today*, 39 (1997) 21-32.
9. A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, *Journal of Catalysis*, 147 (1994) 417-428.
10. A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariante, *Journal of Catalysis*, 148 (1994) 569-574.
11. M. V. Landau, *Catalysis Today*, 36 (1997) 393-429.
12. K. Y. S. Ng, E. Gulari, *Journal of Catalysis*, 95 (1985) 33-40.
13. K. C. Pratt, J. V. Sanders, V. Christov, *Journal of Catalysis*, 124 (1990) 416-432.
14. M. Breyse, J. L. Portefaix, M. Vrinat, *Catalysis Today*, 10 (1991) 489-505.
15. C. V. Cáceres, J. L. G. Fierro, J. Lázaro, A. L. Agudo, J. Soria, *Journal of Catalysis*, 122 (1990) 113-125.
16. Y. I. Yermakov, A. N. Startsev, V. A. Burmistrov, O. N. Shumilo, N. N. Bulgarov, *Applied Catalysis*, 18 (1985) 33-46.
17. M. V. Landau, D. Berger, M. Herskowitz, *Journal of Catalysis*, 159 (1996) 236-245.
18. *Catalytic Chemistry*, B. C. Gates, John Wiley & Sons, Inc. (1992), Capítulo 6.

19. S. Harris, R. R. Chianelli, *Journal of Catalysis*, 98 (1986) 17-31.
20. E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. V. D. Meer, A. M. V. D. Kraan, V. H. J. Beer, J. A. R. V. Veen, R. A. V. Santen, *Journal of Catalysis*, 199 (2001) 224-235.
21. *Chemistry of advances materials: an overview*, L. L. Interrante, M. J. Hampden-Smith, Wiley-VCH, (1998), capítulo 8.
22. C. H. Rhee, J. S. Lee, *Catalysis Today*, 38 (1997) 213-219.
23. J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Schlenker, *American Chemistry Society*, 114 (1992) 10834.
24. O. Franke, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff and A. Zukal, *Studies in surface science and Catalysis*, 91 (1991) 309-318.
25. A. Corma, M. S. Grande, V. González-Alfaro, V. Orchilles, *Journal of Catalysis*, 159 (1996) 375-382.
26. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, J. B. J. Monton, *Journal of Catalysis*, 153 (1995) 25-32.
27. T. Klimova, E. Rodríguez, M. Martínez, J. Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45 (2001) 357-365.
28. W. S. Ahn, D. H. Lee, T. J. Kim, J. H. Kim, G. Seo, R. Ryoo, *Applied Catalysis*, 181 (1999) 39-49.
29. R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz, B. Delmon, *Journal of Catalysis*, 161 (1996) 524-529.
30. S. Srinivasan, A. K. Datye, M. H. Smith, C. H. F. Peden, *Journal of Catalysis*, 145 (1994) 565-573.
31. K. V. R. Chary, K. R. Reddy, C. P. Kumar, *Catalysis Commucations*, 2 (2001) 277-284.
32. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.
33. *Chemical Engineering Kinetics*, J. M. Smith, 3^{ra} Edición, McGraw-Hill (1986), capítulos 7 y 8.

34. G. W. Castellan, Physical chemistry, 3^{ra} Edición, Addison-Wesley (1983), capitulo 27.
35. Catalyst Supports and Supported Catalysts, A. B. Stiles, Butterworths (1987) capitulo 2.
36. Temperature-programmed reduction for solid materials characterization, A. Jones y B. McNicol, Marcel Dekker Inc. (1986).
37. R. L. Cordero, F. J. Llambias, A. L. Agudo, Applied Catalysis, 74 (1991) 125-136.
38. P. S. Silva Bermúdez, Desarrollo de nuevos soportes para HDT: MCM-41 modificado con TiO₂ vía post-sintética, Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2001.
39. I. Montes Rodríguez, Efecto del contenido de titania en el comportamiento de catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/TiO₂-MCM-41, Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2002.