



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

APLICACIÓN DE SBA-15 RECUBIERTA CON  
PARTÍCULAS DE TITANIA ANATASA COMO  
SOPORTE PARA CATALIZADORES DE HDS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA QUÍMICA - PROCESOS

P R E S E N T A :

**JUAN CARLOS AMEZCUA KOSTERLITZ**

TUTOR:

DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

2006





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

|                             |                                  |              |
|-----------------------------|----------------------------------|--------------|
| Presidente:                 | DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESÁ    | CCADET, UNAM |
| Vocal:                      | DR. TOMÁS VIVEROS GARCÍA         | UAM-I        |
| Secretario:                 | DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA        | F.Q., UNAM   |
| 1 <sup>er</sup> . Suplente: | DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO        | UAM-A        |
| 2 <sup>do</sup> . Suplente: | DR. JOSÉ MERCED MARTÍNEZ ROSALES | U. DE GTO.   |

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO 222, CONJUNTO "E" FACULTAD DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

---

**FIRMA**

**SUSTENTANTE:**

I.Q. JUAN CARLOS AMEZCUA KOSTERLITZ

---

**FIRMA**

A la Dra. Tatiana Klimova por toda su dedicación, paciencia, largas horas de plática y buenos momentos, que hicieron más placentero el trabajo. Y gracias por toda la ayuda recibida durante la elaboración de este trabajo.

A los miembros del jurado por las observaciones y valiosos comentarios en la revisión de este trabajo.

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

Al Instituto de Física y muy en especial al I.Q. Manuel Aguilar Franco por la realización de los análisis de rayos X de ángulos bajos.

A la Universidad Autónoma Metropolitana, campus Iztapalapa y al Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita por las facilidades prestadas en la utilización de los equipos de DRS UV-Vis y TPR.

M. en C. Ángel Martínez Hernández por enseñarme a utilizar los equipos de DRS UV-Vis y TPR, por estar dispuesto a explicarme siempre y por su amistad, pláticas y compañía.

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

Al proyecto CONACYT 46354-Y por el financiamiento otorgado al proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

A la Dirección General de Estudios de Postgrado (DGEP) por la beca complementaria otorgada para realizar mis estudios de postgrado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al programa de Maestría y Doctorado de Ingeniería y muy en especial a la Facultad de Química que me abrieron sus puertas para realizar mis estudios profesionales y de postgrado.

A mi Lili que ha estado a lo largo de la carrera, la maestría y la vida a mi lado, trabajando y apoyándome en todo. Lili te prometo estar siempre contigo, y confía en que nunca tendrás frío, sed o hambre, porque mi Lili no debe tener frío, sed o hambre. Te amo mi PROMETIDA preciosa.

A mis papás por la dedicación y el apoyo que me han dado desde niño, llevándome de paseo, ayudándome a superar cualquier obstáculo o reprendiendo mis travesuras; creo que todo lo que hicieron lo hicieron bien. Gracias.

A mi Mami que siempre estuvo conmigo y siempre estará.

A mi hermano Arturo que me da su amistad, consejos y que me ha apoyado incondicionalmente en todo.

A mi hermana Karen que me da su cariño, que me cuida cuando me enfermo y me brinda su atención en cualquier momento.

A mi abuelo que me enseñó tantas cosas, como el gusto por el trabajo y el tratar de arreglar todo (aunque no siempre me salga bien). Y a mi abuela que siempre me dio su cariño y alguno que otro chocolate.

A mis padrinos Tío Juan y Tía Antonieta, que siempre se han estado preocupado por mi y me han ayudado a desarrollarme de manera integra.

A los Sres. Lizama, a Alma, Laura y Adolfo por darme su amistad, cariño y por permitirme ser parte de su familia.

A Fer y Pablo que son los mejores sobrinos que alguien puede tener.

A Adrián que lo molesto cada vez que me enfermo, sigue así de atinado en tus recetas y a Raúl por su amistad y las interminables charlas.

A Naomi, Aarón y Sofía, los mejores amigos que un estudiante puede tener en la carrera y en la vida.

A Manuel y a Polo, mis amigos de la infancia, con los que he compartido juegos y aventuras.

| Capítulo                                                                               | Página |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1. Introducción.....                                                                   | 1      |
| 2. Antecedentes.....                                                                   | 3      |
| 2.1. Proceso de hidrotratamiento.....                                                  | 3      |
| 2.2. Proceso de HDS.....                                                               | 4      |
| 2.2.1. Tecnologías catalíticas de HDS.....                                             | 5      |
| 2.2.1.1. HDS convencional.....                                                         | 5      |
| 2.2.1.2. Diseño de reactores.....                                                      | 6      |
| 2.2.1.3. Combinación de HDT con otras reacciones..                                     | 7      |
| 2.3. Sitios activos en los catalizadores de HDS.....                                   | 7      |
| 2.3.1. Modelo de la monocapa.....                                                      | 8      |
| 2.3.2. Modelo de intercalación.....                                                    | 8      |
| 2.3.3. Modelo de contacto sinérgico.....                                               | 9      |
| 2.3.4. Modelo de “Co-Mo-S” (Ni-Mo-S).....                                              | 10     |
| 2.3.5. Integración de los modelos de fase activa.....                                  | 11     |
| 2.4. Reacción de 4,6-DMDBT.....                                                        | 12     |
| 2.5. Materiales mesoporosos; nuevos soportes catalíticos.....                          | 14     |
| 2.6. Propiedades de la titania como soporte catalítico de HDS.....                     | 17     |
| 3. Hipótesis y objetivos.....                                                          | 19     |
| 3.1. Hipótesis.....                                                                    | 19     |
| 3.2. Objetivos.....                                                                    | 19     |
| 4. Desarrollo experimental.....                                                        | 20     |
| 4.1. Preparación de los soportes.....                                                  | 20     |
| 4.2. Preparación de los catalizadores.....                                             | 21     |
| 4.3. Métodos de caracterización.....                                                   | 22     |
| 4.3.1. Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX).....          | 22     |
| 4.3.2. Fisisorción de nitrógeno.....                                                   | 23     |
| 4.3.2.1. Determinación del área específica (Método de BET).....                        | 26     |
| 4.3.2.2. Volumen y distribución de poros (Método BJH).....                             | 29     |
| 4.3.2.3. Área específica, volumen de microporos y de mesoporos (Método de t-plot)..... | 31     |
| 4.3.3. Difracción de rayos X (DRX) de polvos y de ángulos bajos.....                   | 33     |
| 4.3.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)...                           | 35     |

---

|          |                                                                           |    |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3.5.   | Reducción a temperatura programada (TPR).....                             | 36 |
| 4.3.6    | Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM).                       | 37 |
| 4.3.7    | Evaluación de la actividad catalítica.....                                | 37 |
| 4.3.7.1. | Sulfuración (activación del catalizador).....                             | 38 |
| 4.3.7.2  | Reacción de HDS de 4,6-DMDBT.....                                         | 38 |
| 4.3.7.3  | Cromatografía de gases (análisis de los<br>productos de la reacción)..... | 39 |
| 5.       | Resultados.....                                                           | 40 |
| 5.1.     | Microscopia electrónica de barrido con análisis químico<br>(SEM-EDX)..... | 40 |
| 5.2.     | Fisisorción de N <sub>2</sub> .....                                       | 40 |
| 5.2.1.   | Soportes.....                                                             | 40 |
| 5.2.2.   | Catalizadores de Mo.....                                                  | 43 |
| 5.2.2.   | Catalizadores de NiMo.....                                                | 45 |
| 5.2.3.   | Comparación textural entre los soportes y los<br>catalizadores.....       | 47 |
| 5.3.     | Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.).....                    | 49 |
| 5.4.     | Difracción de rayos X de polvos (DRX).....                                | 51 |
| 5.4.1.   | Soportes.....                                                             | 51 |
| 5.4.2.   | Catalizadores de Mo.....                                                  | 52 |
| 5.4.2.   | Catalizadores de NiMo.....                                                | 53 |
| 5.5.     | Espectroscopia de reflectancia difusa UV- Vis (DRS).....                  | 54 |
| 5.6.     | Reducción a temperatura programada (TPR).....                             | 56 |
| 5.6.1.   | Catalizadores de Mo.....                                                  | 57 |
| 5.6.2.   | Catalizadores de NiMo.....                                                | 58 |
| 5.6.3.   | Comparación entre catalizadores de Mo y NiMo.....                         | 61 |
| 5.7.     | Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM).....                   | 62 |
| 5.8.     | Reacción de Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT.....                         | 66 |
| 6.       | Discusión de resultados.....                                              | 70 |
| 6.1.     | Soportes.....                                                             | 70 |
| 6.2.     | Catalizadores.....                                                        | 74 |
| 6.3.     | Actividad catalítica.....                                                 | 75 |
| 7.       | Conclusiones.....                                                         | 78 |
| 8.       | Apéndices.....                                                            | 80 |
| 8.1.     | Cálculos para la obtención de los diferentes soportes.....                | 80 |

---

|          |                                                                                                                                       |    |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 8.1.1    | Cantidad a pesar de isopropóxido de titanio para la preparación de 1.5 g de soporte Ti-SBA-15 con 54% en peso de $\text{TiO}_2$ ..... | 80 |
| 8.1.1.1. | Preparación del soporte A(54).....                                                                                                    | 80 |
| 8.1.1.2. | Preparación del soporte B(54).....                                                                                                    | 80 |
| 8.1.1.3. | Preparación del soporte C(54).....                                                                                                    | 81 |
| 8.2.     | Preparación de los catalizadores.....                                                                                                 | 81 |
| 8.2.1.   | Preparación del catalizador (Mo/A(54)).....                                                                                           | 81 |
| 8.2.2.   | Preparación del catalizador (NiMo/A(54)).....                                                                                         | 82 |
| 8.3.     | Cálculo de la densidad superficial de átomos en la superficie de los catalizadores.....                                               | 82 |
| 8.3.1.   | Cálculo de la densidad superficial de átomos de Mo en la superficie del catalizador NiMo/A(54).....                                   | 82 |
| 8.3.2.   | Cálculo de la densidad superficial de átomos de Ni en la superficie del catalizador NiMo/A(54).....                                   | 83 |
| 8.4.     | Tarjetas de las fases cristalinas presentes en los soportes y catalizadores preparados.....                                           | 83 |
| 8.4.1.   | Tarjeta 21-1272 de JCPDS ( $\text{TiO}_2$ anatasa).....                                                                               | 83 |
| 8.4.2.   | Tarjeta 35-609 de JCPDS ( $\text{MoO}_3$ ).....                                                                                       | 84 |
| 8.5.     | Cálculo de la energía de borde de absorción de los soportes..                                                                         | 84 |
| 8.6.     | Cálculo del grado de reducción (TPR).....                                                                                             | 85 |
| 8.7.     | Cálculo del porcentaje en peso de los cristales de titania anatasa que se encuentran fuera de los poros del SBA.....                  | 86 |
| 8.8.     | Cálculo de la velocidad y la constante de velocidad de reacción.....                                                                  | 86 |
| 9.       | Bibliografía.....                                                                                                                     | 89 |



# 1. Introducción

---

Actualmente en nuestro país y en el resto del mundo se sufre por la contaminación atmosférica, originada a partir de las actividades humanas. Los gases de combustión generados por los vehículos automotores han contribuido en gran escala a la contaminación atmosférica por su contenido en  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ . Dentro de estos óxidos se encuentra el  $\text{SO}_3$ , el cuál representa un peligro para el medio ambiente y la salud humana. Al ser inhalado, produce irritación en ojos, nariz, boca y pulmones debido a que forma ácido sulfúrico al entrar en contacto con la humedad de los tejidos. La exposición prolongada provoca un mal funcionamiento de los pulmones, fatiga crónica y alteraciones en los sentidos del gusto y el olfato; la exposición en repetidas ocasiones, puede provocar problemas cardiovasculares y erosión en los dientes [1]. En el ambiente, los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) son causantes de la lluvia ácida, la cuál representa un problema para los ecosistemas y tiene implicaciones económicas. La lluvia ácida disminuye el pH de los lagos impidiendo la supervivencia de muchas especies, daña los troncos de los árboles al disolver la capa de cera que los recubre y favorece la movilización de metales tóxicos como cobre y aluminio que son dañinos para plantas y animales. Además, la presencia de azufre en el petróleo y combustibles acelera la corrosión de los tanques y equipos en el proceso de refinación y produce el mismo efecto en las construcciones como puentes y edificios al estar en el ambiente. Adicionalmente, se sabe que la presencia de azufre en los combustibles envenena a los convertidores catalíticos, lo anterior es lo que ha llevado a los gobiernos a adoptar nuevas regulaciones ambientales con el objetivo de que se generen menos gases nocivos, al restringir la presencia de contaminantes, como el azufre en los combustibles [3]. La Unión Europea acordó en 1998 nuevas normas de calidad en cuanto a contenido de azufre en el diesel, reduciendo de 350 ppm a 50 ppm para el año 2005 y a 10 ppm para el año 2010. Estas normas son las mismas que fueron planteadas por EUA y Japón [2, 3]. En México la norma NOM-086-ECOL-1994 establece una concentración de azufre en combustibles fósiles líquidos y gaseosos que usan fuentes fijas y móviles de 500 ppm [4].

La gasolina comercial está constituida por diferentes cortes del petróleo provenientes de reformaciones, isomerizaciones y craqueo catalítico. Las fracciones provenientes de reformaciones e isomerizaciones casi no contienen azufre, en cambio, los residuos atmosféricos provenientes del craqueo catalítico contienen una carga elevada de azufre, entre 0.5 y 1.5% en peso, y éstos constituyen entre el 30 y el 40% de las gasolinas. Los compuestos azufrados más importantes presentes en el craqueo catalítico son los tiofenos y sus compuestos alquilados, además de los benzotiofenos [2].

Los crudos mexicanos se caracterizan por tener un elevado contenido de azufre; el crudo Olmeca contiene 0.8% en peso de azufre, el Istmo tiene 1.3% en peso de azufre y el Maya 3.3% en peso de azufre, siendo el crudo Maya el más abundante en nuestro país. El proceso mediante el cuál se elimina el azufre de los combustibles es la hidrodesulfuración (HDS), y representa el proceso catalítico a mayor escala en la refinación del petróleo, ya que más de 80 millones de barriles de petróleo son procesados al día alrededor del mundo [5]. Una manera de mejorar este proceso es buscando catalizadores más activos.

Actualmente los catalizadores comerciales de HDS están constituidos por NiMo o CoMo y soportados sobre alúmina. Con el objeto de mejorar este proceso se han realizado estudios acerca del comportamiento de estos catalizadores sobre diversos soportes. La titania ha dado buenos resultados, debido a sus propiedades electrónicas y estructurales que favorecen la dispersión de las fases activas, pero presenta un área específica muy baja y poca resistencia a las altas temperaturas [6]. Por otro lado, recientemente han sido sintetizados nuevos materiales mesoporosos de sílice que presentan ventajas en cuanto al área específica y estabilidad, pero por si solos no favorecen la dispersión de las fases metálicas [7].

En el presente trabajo se propone la creación de nuevos catalizadores más activos en la reacción de HDS por medio de la sustitución del soporte tradicional de alúmina por un soporte mixto de SiO<sub>2</sub> mesoporosa recubierto de TiO<sub>2</sub>.

# 2. Antecedentes

---

El fenómeno de la contaminación se puede encontrar desde los albores de la civilización, cuando el hombre comenzó a talar árboles para la siembra y utilizar leña para calentarse y cocinar sus alimentos. Sin embargo es a partir del siglo XIX, especialmente a raíz de la Revolución Industrial cuando los problemas de contaminación se hacen más severos debido a los desechos provenientes del consumo de combustibles fósiles como fuente de energía. Los gases de combustión generados son causantes de cambios climáticos, ozono en la biosfera y lluvia ácida, por lo que actualmente el mundo entero se encuentra preocupado por el saneamiento ambiental.

## 2.1. Proceso de hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) es la parte del proceso de purificación de los hidrocarburos en la cual se hidrogenan los carbonos insaturados de los hidrocarburos con el objetivo de eliminar azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O) y metales pesados de los cortes del petróleo. Este proceso catalítico es uno de los más importantes y representa el 10% de las ventas mundiales de catalizadores.

El HDT se utiliza para tratar diversas fracciones del petróleo con el objetivo de mejorar la calidad de los productos obtenidos, además de desempeñar un papel muy importante para el pretratamiento de fracciones del petróleo destinadas para la reformación catalítica, el craqueo y el hidrocrqueo.

Históricamente el proceso de HDT fue desarrollado para el craqueo y procesos hidrogenantes en 1930, y por mucho tiempo el HDT más importante ha sido el proceso de eliminación de azufre, llamado hidrodesulfuración (HDS).

La Figura 2.1. muestra el esquema de una refinería hipotética. Generalmente, el crudo se separa por destilación en distintas fracciones caracterizadas por un intervalo de puntos de ebullición. El tipo y la concentración de los compuestos que contengan un heteroátomo varían según la fracción de petróleo y por lo tanto, también las demandas de hidrotratamiento; generalmente las fracciones con mayor punto de ebullición y los residuos no volátiles presentan mayor concentración de moléculas con heteroátomos.

Muchos esfuerzos se realizan para el desarrollo de catalizadores de HDT, en especial por las normas ecológicas actuales, por el creciente consumo de combustibles fósiles, y la necesidad de usar cada día fracciones del petróleo más pesadas y poder convertirlas en destilados ligeros útiles para los automóviles [8, 9].

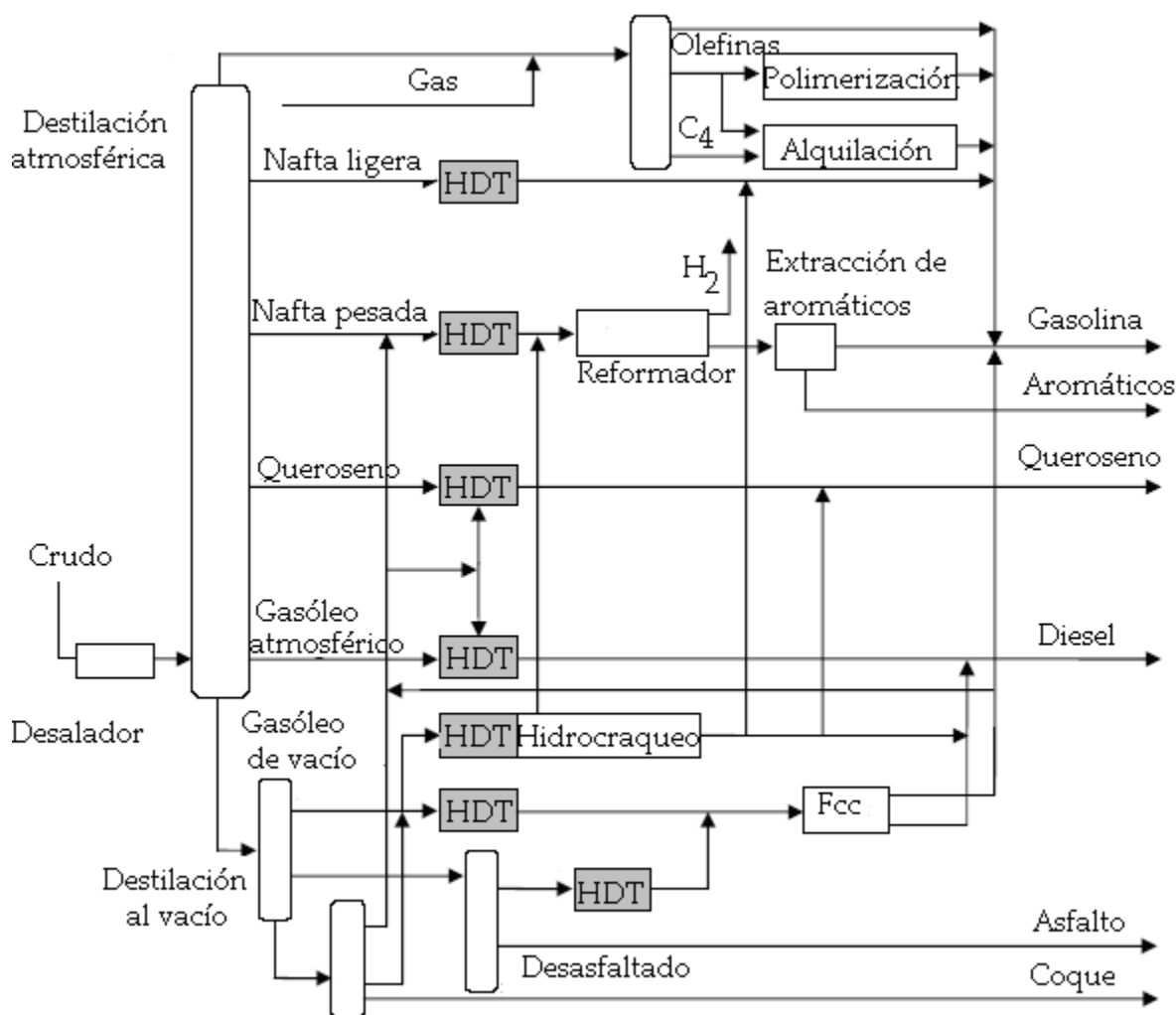


Figura 2.1. Aplicación del HDT en una refinería hipotética [8].

## 2.2. Proceso de HDS

El proceso de HDS se lleva a cabo en presencia de un catalizador, el cuál está conformado por varias partes de distinta naturaleza y función. A continuación se definirán algunos conceptos que se consideran relevantes en el tema.

Un catalizador es una sustancia que puede unirse químicamente con uno o más reactivos y afecta la rapidez o la dirección de una reacción química sin consumirse de manera apreciable y sin modificar el equilibrio de la reacción [10]. En el caso de los catalizadores de HDS, la fase activa es el sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ); se asume que los sitios activos catalíticamente son cationes de Mo en la superficie de los cristales de  $\text{MoS}_2$  que tienen por lo menos una vacancia de azufre, lo que permite que las moléculas de reactivo se unan al catalizador para posteriormente eliminar el azufre en forma de  $\text{H}_2\text{S}$ .

El término promotor se utiliza para designar a una sustancia que por sí misma no tiene actividad catalítica pero al ser agregada en pequeñas cantidades, ayuda a que el catalizador tenga una mejor actividad, selectividad y/o estabilidad. La mayoría de los

promotores pueden clasificarse como promotores texturales, los cuáles tienen un efecto físico o promotores estructurales, que actúan químicamente.

- Promotores texturales; son sustancias cuyo efecto radica en la inhibición de formación de agregados de microcristales del catalizador al estar presentes en forma de partículas muy finas. Al separar los cristales, se evita la pérdida de superficie activa. El promotor debe tener un tamaño de partícula considerablemente menor al catalizador y debe estar bien disperso. Estos promotores no tienen un efecto sobre la energía de activación ni producen cambios en las isothermas de adsorción.
- Promotores estructurales; son sustancias que cambian la composición química del catalizador. Este tipo de promotores pueden catalizar la formación de un intermediario o producir cambios en la estructura electrónica del catalizador. También pueden favorecer el proceso al inhibir reacciones no deseadas [11].

### 2.2.1 Tecnologías catalíticas de HDS

Las tecnologías catalíticas de HDS son las más desarrolladas y comercializadas de todas las tecnologías de HDT. Éstas incluyen el HDT convencional, diseño de reactores y combinaciones de HDT con procesos químicos adicionales [12].

#### 2.2.1.1 HDS convencional

El proceso de HDS generalmente se lleva a cabo sobre un catalizador que consiste de la fase sulfurada de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [3, 8, 12]. El nivel de desulfuración alcanzado en términos de actividad y selectividad dependen de las propiedades específicas del catalizador utilizado (fases activas, concentración, propiedades del soporte, ruta de síntesis), condiciones de reacción (procedimiento de sulfuración, temperatura, presión parcial de  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ), la naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en la alimentación, así como del diseño del reactor y del proceso. La reactividad de los compuestos orgánicos azufrados depende de su estructura y del ambiente local del átomo de S (Figura 2.2.). Las fracciones de bajo punto de ebullición contienen, principalmente compuestos alifáticos como mercaptanos, sulfuros y disulfuros, los cuáles son muy reactivos en el proceso convencional de HDS y pueden ser removidos fácilmente del combustible.

En fracciones más pesadas, como el diesel, predominan los tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos y sus derivados alquilados, los cuáles son más difíciles de desulfurar [8, 9, 12, 13, 14]. La desulfuración profunda consiste en la remoción del azufre de las especies más refractarias.

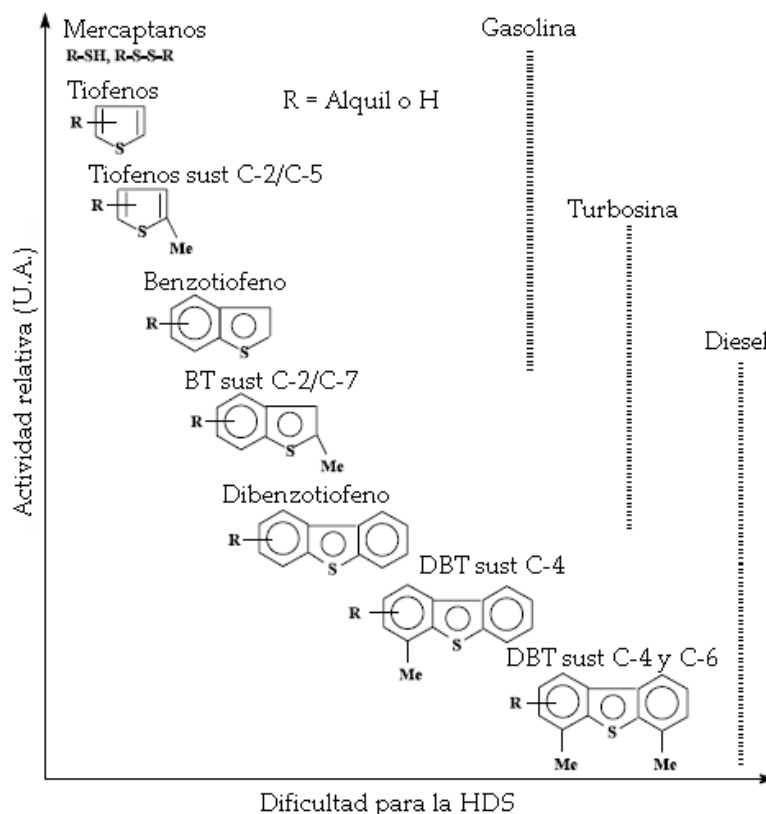


Figura 2.2. Reactividad de compuestos orgánicos azufrados en la HDS [9].

### 2.2.1.2 Diseño de reactores

Además de mejorar los procesos de catálisis, el equipo utilizado en la HDT también puede ser modificado. A nivel industrial la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, en donde se introducen al reactor corrientes de petróleo e hidrógeno a presión por un conjunto de camas con el catalizador fijo. Es un reactor que presenta las tres fases (gas-líquido-sólido) a altas temperaturas y presiones [15]. Estos sistemas presentan un perfil desfavorable de  $H_2S$  a lo largo del reactor debido a una alta concentración de  $H_2S$  en la salida del reactor, la remoción de las últimas ppm de S es inhibida. Una operación a contra corriente podría proveer de un perfil más favorable, ya que en este modo de operación, la alimentación de hidrocarburos se introduce por el domo del reactor y el hidrógeno se introduce en el fondo del reactor. De esta manera, se puede evitar la recombinación de las olefinas en la salida del reactor. Un ejemplo de esta tecnología se muestra en la Figura 2.3.

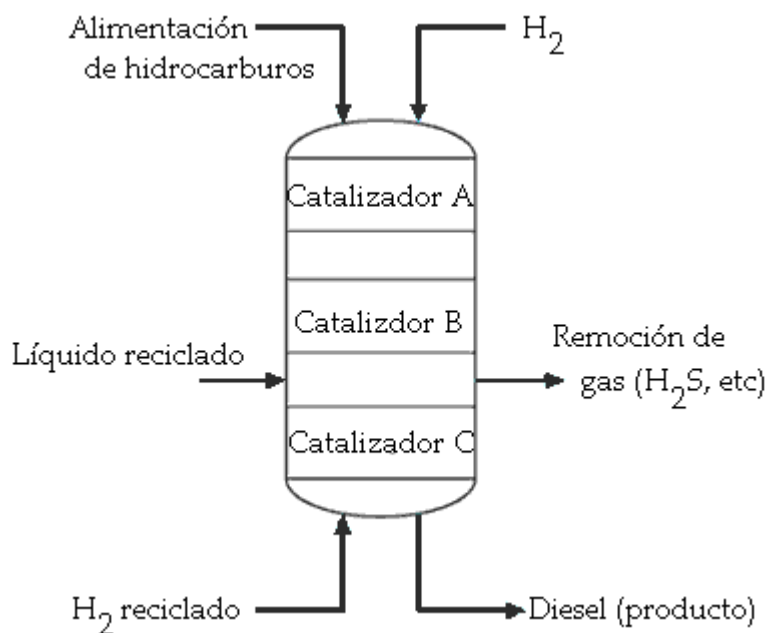


Figura 2.3. Reactor integrado a contracorriente. SynSat® Technologies [16].

### 2.2.1.3 Combinación de HDT con otras reacciones

La eliminación de S por un proceso de HDS, generalmente se acompaña de otras reacciones de hidrogenación, las cuales son indeseables particularmente para las fracciones de gasolina donde hay olefinas, ya que la saturación de éstas durante la HDS resulta en una pérdida de octanaje en las gasolinas.

Para evitar esta pérdida en la calidad del producto desulfurado, se han desarrollado distintas tecnologías que no utilizan H<sub>2</sub> en la descomposición catalítica de moléculas azufradas. Algunos de estos procesos permiten niveles elevados de desulfuración al desplazar el punto de ebullición de los compuestos azufrados a valores mayores, separar los compuestos por extracción o adsorción y descomponer las moléculas por medio de oxidación selectiva. El uso de estas tecnologías ha dado resultados promisorios pero en general se tienen que utilizar en combinación con un proceso de HDT [9, 17].

### 2.3. Sitios activos en los catalizadores de HDS

Durante los últimos 25 años, se han propuesto numerosos modelos de la fase activa de los catalizadores de HDS para poder explicar el efecto sinérgico que se presenta entre los metales de los grupos VI y VIII. Los modelos que se consideran más relevantes se describen a continuación.

### 2.3.1 Modelo de la monocapa

El primer modelo detallado de la estructura de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue el modelo de Schuit y col. [18]. Ellos propusieron que, en estado calcinado, las especies de molibdeno se encontraban enlazadas con la superficie de la alúmina formando una monocapa. Se pensaba que las interacciones del Mo con la alúmina eran mediante puentes de hidrogeno, resultado de la reacción de los grupos OH de la superficie. La incorporación de iones de Mo<sup>6+</sup> se compensaba por un “recubrimiento superior” de iones O<sup>2-</sup> sobre la monocapa. El cobalto (presente como Co<sup>2+</sup>) se asumía que se encontraba en posición tetraédrica en la superficie de la alúmina, remplazando iones de Al<sup>3+</sup>. La presencia del cobalto (promotor) daba como resultado un incremento en la estabilidad de la monocapa de Mo causado por el reemplazo de cationes de aluminio de la superficie adyacente de la monocapa.

De acuerdo con este modelo, un anión de azufre (S<sup>2-</sup>) remplazaban a dos aniones de oxígeno (O<sup>2-</sup>) en el “recubrimiento superior” al sulfurarse. La presencia de hidrogeno en condiciones catalíticas causaba la eliminación de algunos de los iones de S<sup>2-</sup> con una reducción de los iones de Mo<sup>4+</sup> adyacentes, obteniendo los iones Mo<sup>3+</sup>. Se pensaba que estas vacancias eran los sitios activos en HDS (Figura 2.4.). Una versión modificada del modelo de la monocapa fue desarrollada por Massoth, en donde las especies de molibdeno se forman en cadenas de una sola dimensión en la superficie de la alúmina. La ubicación del cobalto no fue incluida en este modelo, pero Mitchell y Trifiro propusieron que el Co podía estar en la superficie de las capas. También se propuso que el modelo de la monocapa sólo describía el estado inicial del catalizador en el proceso de sulfuración y que la estructura intercalada podía formarse durante la operación [8].

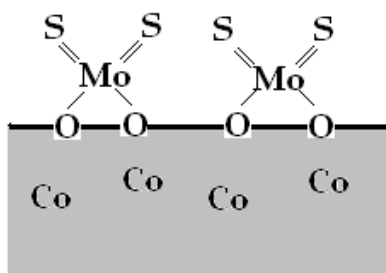


Figura 2.4. Representación esquemática del modelo de la monocapa de Schuit [8].

### 2.3.2 Modelo de intercalación

Este modelo fue desarrollado primero por Voorhoeve y Stuver [19]. Ellos asumían que el catalizador sulfurado contenía MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>) en la superficie del soporte de alúmina. Las estructuras del MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>) consistían de capas, las cuales se formaban de un plano de átomos Mo (W) entre dos planos hexagonales y estos planos están fuertemente empaquetados de átomos de azufre. Se pensaba que los iones de Co (Ni) ocupaban posiciones octaédricas intercaladas en la posición de la banda de Van der Waals entre cada capa. Farragher y



Cossee propusieron después que la intercalación del cobalto y níquel en cristales ideales de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> no es energéticamente posible y modificaron el modelo, restringiendo la intercalación a la esquina de la red de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> (pseudo-intercalación). En la Figura 2.5. se ilustra una forma de la estructura y localización los átomos del promotor como se propone en el modelo de intercalación y pseudo-intercalación. La promoción se relacionaba con una reconstrucción de la superficie por un incremento en la concentración de iones de Mo<sup>3+</sup> causado por la presencia de átomos del promotor:

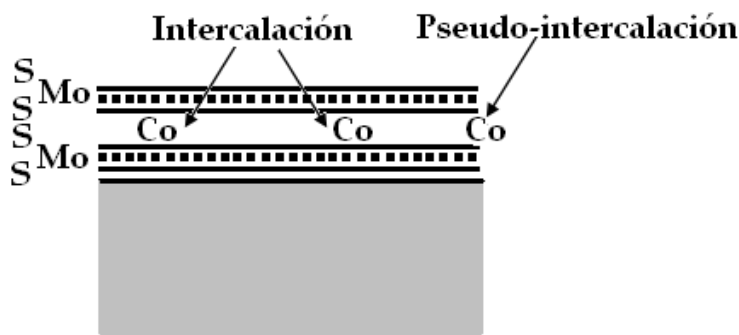


Figura 2.5. Localización del promotor en la estructura del cristal de MoS<sub>2</sub> como se propone en el modelo de intercalación y el de pseudo-intercalación [8].

Dado que los cristales de MoS<sub>2</sub> presentes son muy pequeños, este modelo puede explicar muy bien la necesidad de poner una relación alta de Co/Mo para obtener la actividad catalítica máxima. Los modelos de intercalación y pseudo-intercalación asumen la presencia de una multicapa en tercera dimensión de los cristales de MoS<sub>2</sub> para llevarse a cabo el intercalado [8].

### 2.3.3 Modelo de contacto sinérgico

Este modelo fue propuesto por Delmon y col. [20], y es otro modelo basado en el MoS<sub>2</sub> no soportado (Figura 2.6.) debido al problema en la caracterización de los catalizadores soportados. Los autores estudiaron un grupo de catalizadores de CoMo sin soportar que presentaban un comportamiento similar a catalizadores soportados. El efecto promotor del Co se atribuyó al resultado de la activación del hidrogeno mediante el Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y su transferencia al MoS<sub>2</sub>, provocando un mejoramiento de la actividad intrínseca del MoS<sub>2</sub>. En relación con este modelo, se debe notar que el Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y el MoS<sub>2</sub> en condiciones de reacción son sulfuros puros y termodinámicamente estables [8].

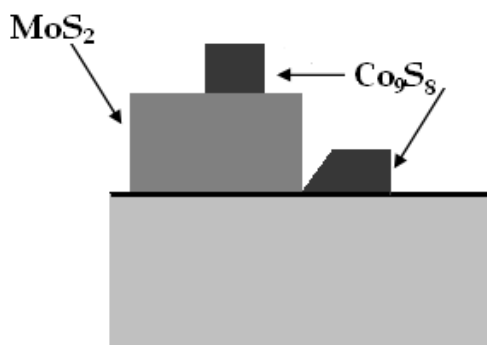


Figura 2.6. Ilustración de la estructura de la fase activa en un catalizador de CoMo como se propone en el modelo de contacto sinérgico [8].

### 2.3.4 Modelo de "Co-Mo-S" (Ni-Mo-S)

La identificación directa de la fase de Co-Mo-S en catalizadores de CoMo se puede realizar por espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de rayos X de absorción extendida y espectroscopia de infrarrojo, como lo reportaron Topsøe y col. [21], con el fin de dar una descripción detallada de la estructura de los catalizadores de CoMo y una nueva explicación del rol del promotor. La fase de Co-Mo-S puede ser como la estructura del MoS<sub>2</sub> con los átomos del promotor localizados en una pirámide tetragonal, en las orillas del MoS<sub>2</sub> (Figura 2.7.).

A partir de la caracterización de los sitios ácidos de los catalizadores de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ratnasamy y col. [22] sugirieron que el átomo promotor de Co inhibe la formación de vacancias aniónicas como las presentes en el catalizador no promovido de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las investigaciones de Clausen y Topsøe sobre las estructuras Co-Mo-S mostraron que el átomo del promotor Co se encuentra accesible en la superficie de la fase de molibdeno. Basándose en estos resultados, Ratnasamy y Sivasanker propusieron que el Co podía estar en las orillas de los cristales de MoS<sub>2</sub>.

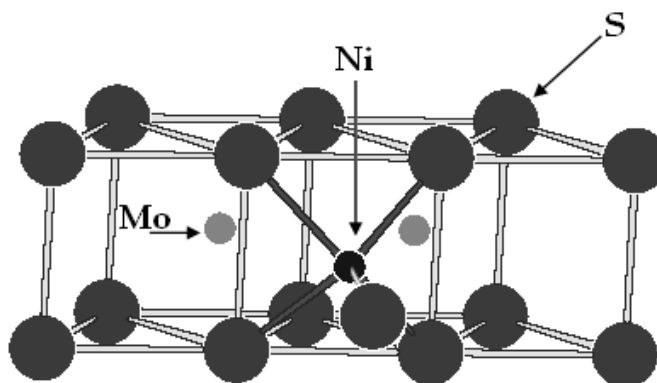


Figura 2.7. Representación esquemática de la estructura de Ni-Mo-S [8].

La estructura de Co-Mo-S no es simple, y no presenta una estequiometría Co:Mo:S fija. Los átomos de Co en los Co-Mo-S pueden no tener las mismas propiedades debido a

efectos como diferencias en la geometría de las orillas, interacciones de Co-Co y cambios en la coordinación del azufre (Figura 2.8.).

Se ha observado la formación de capas sencillas y múltiples de estructuras de Co-Mo-S, y éstas dependen del método de preparación, de los parámetros de activación, la presencia de aditivos, tipo de soporte y carga del metal, entre otros. Para catalizadores soportados en alúmina, la monocapa (denominada sitio Co-Mo-S Tipo-I) interactúa fuertemente con el soporte, probablemente por las uniones de Mo-O-Al localizadas en las orillas. En el caso de la formación de las multicapas (denominadas sitios Co-Mo-S Tipo-II), estas interacciones son más débiles.

Los resultados combinados de la actividad, espectroscopia Mössbauer e IR en catalizadores soportados y no soportados muestran que la actividad catalítica está ligada con la presencia de átomos promotores en estructuras de tipo Co-Mo-S. Estas estructuras aparentan ser generales y también se han observado en presencia de otros promotores en catalizadores de Mo (Fe-Mo-S y Ni-Mo-S) y en catalizadores de W (Co-W-S, Ni-W-S y Fe-W-S). Por otro lado, los estudios *in-situ* muestran que existen otras fases además de Co-Mo-S ( $\text{Co}_9\text{S}_8$  y Co en la red cristalina de la alúmina ( $\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3$ )) que pueden presentarse en catalizadores de Co (Ni) -Mo soportados en alúmina (Figura 2.8.) [8].

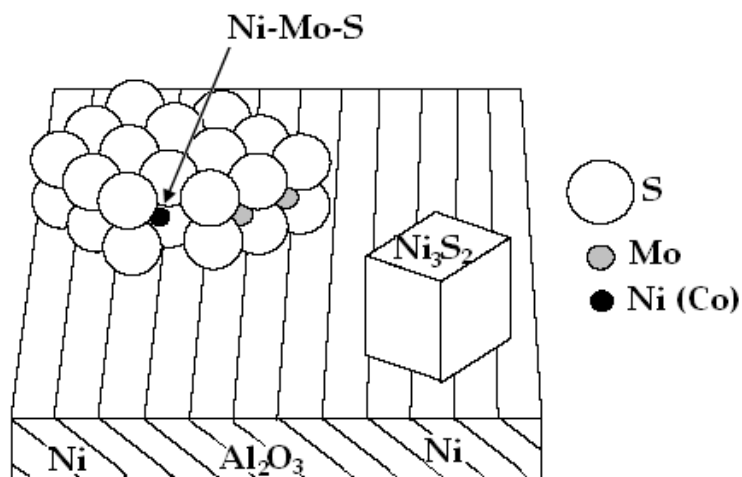


Figura 2.8. Vista esquemática de las diferentes fases presentes en un catalizador de Mo promovido por Ni (Co) soportado en alúmina [8].

### 2.3.5 Integración de los modelos de fase activa

Se sabe que los catalizadores sulfurados sufren cambios continuamente durante su ciclo de vida [23]. Es por lo anterior que el catalizador y su mecanismo de acción no pueden ser descritos por un solo modelo en todas sus etapas de evolución y condiciones de reacción. Como una pequeña conclusión se puede decir que los átomos del promotor pueden tener distintas funciones, dependiendo de la estructura de toda la fase activa; cuando se encuentran en las orillas del  $\text{MoS}_2$  pueden compartir electrones con el Mo, compensando los cambios en la carga que recaen sobre el Mo en la reacción catalítica. En cambio, cuando el

promotor se segrega formando cristales aislados ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$  o  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ), puede existir una cooperación entre estos cristales y las fases separadas de  $\text{MoS}_2$ .

#### 2.4. Reacción de HDS de 4,6-DMDBT

En general, existen dos posibilidades para la eliminación del azufre de los DBT y de los DBT alquilados. La primera es la hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS) que es la eliminación del azufre de la molécula, y la segunda es la hidrogenación de un anillo aromático seguida de la extracción del azufre (HYD). La HDS del DBT se lleva a cabo preferentemente por desulfuración directa. Cuando hay grupos alquilo cercanos al átomo central de azufre, la desulfuración directa disminuye, y la hidrogenación se mantiene constante. Generalmente, los catalizadores de Co-Mo desulfuran por la ruta directa y los catalizadores de Ni-Mo tienen una mayor actividad en hidrogenación [3].

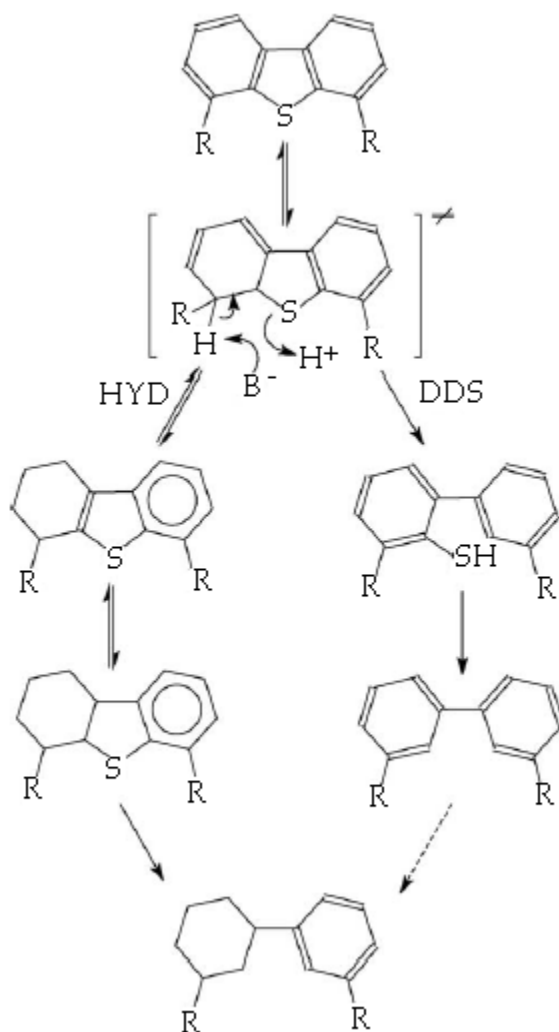


Figura 2.9. Esquema de reacción de HDS de un 4,6-dialquildibenzotiofeno vía hidrogenación y desulfuración directa [24].

En Figura 2.9. se muestra el esquema de reacción de HDS de un compuesto 4,6-dialquildibenzotiofeno, como el 4,6-DMDBT.

La molécula de 4,6-DMDBT es una de las moléculas más refractarias presentes en los cortes del petróleo. La razón por la cual este compuesto presenta tan baja reactividad en HDS es la presencia de grupos metilo en posiciones 4 y 6. El efecto de la presencia de los metilos en posiciones 4 y 6, en un principio se atribuyó a efectos estéricos que inhiben la adsorción del reactivo en la superficie del catalizador [25]. Posteriormente Bataille y col. [26] postularon que la baja reactividad del 4,6-DMDBT no puede ser atribuida a las diferencias en la fuerza de adsorción del reactivo, y plantearon algunas explicaciones para este comportamiento, las cuáles se describen a continuación.

1. Impedimento estérico en la adsorción del reactivo. Debido a que la presencia de los metilos sólo afecta la ruta de DDS y no la de HYD, se puede pensar que la inhibición debe presentarse en uno de los intermediarios de la ruta de DDS y no en una molécula que ambas rutas tengan en común, como el 4,6-DMDBT.
2. Impedimento estérico por los metilos en la hidrogenólisis del enlace C-S. Como se observa en la Figura 2.10, el acercamiento del 4,6-dihidro-DMDBT al centro catalítico resulta difícil, debido a la presencia de los metilos. Para llevar a cabo la reacción de eliminación debe existir una interacción simultánea del átomo de S y del H en la superficie del catalizador, además, la acidez del H es menor que la que presenta cuando no hay metilos presentes, por lo tanto la labilidad de este H es menor si se compara con el DBT.

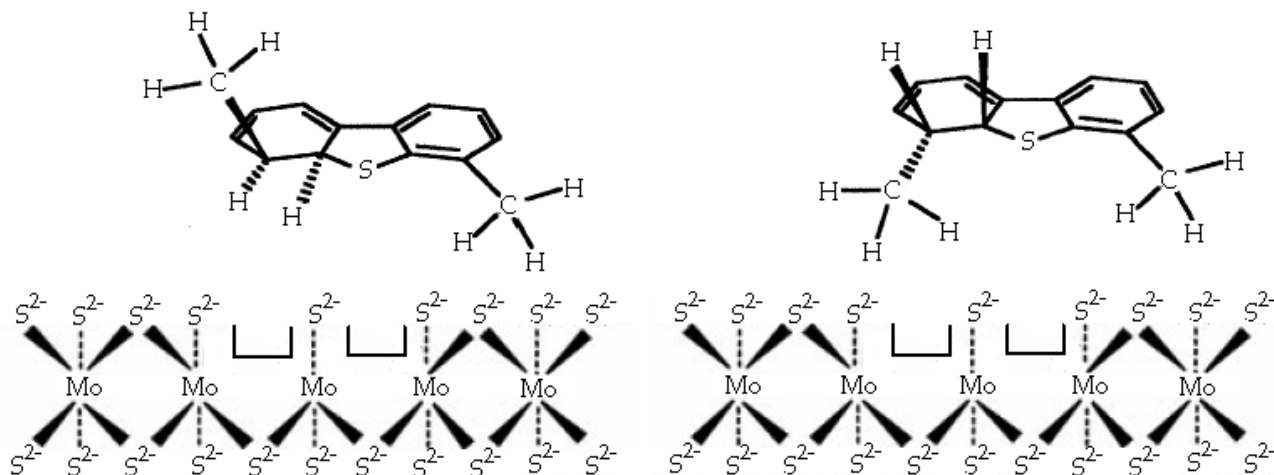


Figura 2.10. Acercamiento de los intermediarios de 4,6-DMDBT al centro catalítico de DDS [24].

En la Tabla 2.1. se muestran las abreviaturas para las distintas productos de la reacción de 4,6-DMDBT que se utilizarán a lo largo del trabajo, el nombre IUPAC de la molécula y su estructura química.

Tabla 2.1. Abreviatura, nombre IUPAC y estructura química de las especies presentes en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

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

Para mejorar el desempeño de los catalizadores de HDS se pueden realizar modificaciones en la naturaleza de sus componentes o condiciones de síntesis; el precursor de la fase activa, el soporte o la incorporación de distintos aditivos.

En la actualidad se ha propuesto la utilización de diversos soportes para mejorar la actividad catalítica de la HDS; carbón, sílice, titania/circonia, y sílice/alúmina [15]. Recientemente, se ha propuesto el uso de soportes catalíticos de sílice mesoporosa (MCM-41 y SBA-16), dando buenos resultados [27, 28].

## 2.5. Materiales mesoporosos; nuevos soportes catalíticos

Debido a sus propiedades atractivas como área específica y porosidad elevadas, las mallas moleculares han sido de fundamental importancia en aplicaciones de adsorción y catálisis. Dentro de las distintas categorías de los materiales porosos ordenados, los más estudiados son las zeolitas, que contienen una distribución de microporos uniforme debido a su estructura cristalina. Desde el trabajo de Barrer en 1938 con la síntesis de zeolitas, se han desarrollado cientos de métodos de síntesis variando las condiciones de reacción y la composición química.

En la búsqueda de materiales porosos, surgió la siguiente generación de zeolitas, los zeotipos, que son mallas moleculares sintetizadas con elementos diferentes a Si y Al. Un ejemplo son los aluminofosfatos desarrollados por Union Carbide, que tienen tamaños de poro de 0.3 a 1.2 nm. Las zeolitas presentan una buena capacidad catalítica por su acidez o basicidad y por llevar a cabo reacciones redox. Las zeolitas presentan problemas en las reacciones en fase líquida cuando se tienen moléculas grandes debido a limitaciones en la transferencia de masa.

Para eliminar los problemas de transferencia de masa, se buscó incrementar el tamaño de poro, disminuir el tamaño de partícula de la zeolita o generar nuevos sólidos mesoporosos. Sin embargo, el crecimiento en el tamaño de poro no era muy grande y su efectividad no era muy buena para las reacciones de craqueo en especial durante la crisis energética de 1973, por lo que el objetivo se centró en el desarrollo de materiales con poros mayores. Se desarrolló porosidad entre capas con el método de PILC's (arcillas pilareadas), donde especies inorgánicas (óxidos de Al, Mo, Fe, Ti, Cr, Zr) se insertaban entre capas de arcilla, creando un acceso a áreas internas del catalizador. Como resultado se obtenían estructuras con poros de 0.5 a 1.8 nm, con área específica entre 200 y 400 m<sup>2</sup>/g [29].

Todos estos materiales son microporosos (diámetro de poros < 2 nm) por lo que se continuó la búsqueda de materiales con poros mayores hasta que se llevó a cabo la primera síntesis de sólidos mesoporosos en 1969 (sin tener mayores datos por estar patentado). En 1992, los científicos de Mobil Oil Corporation obtuvieron un material similar llamado Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41) por medio de una mesofase de cristales líquidos (LCM). El MCM-41 presenta un arreglo hexagonal con poros uniformes y una distribución de poro homogénea con tamaño de poro >2 nm y área específica cercana a los 1000 m<sup>2</sup>/g. También se sintetizaron el MCM-48 y el MCM-50, con estructura cúbica y laminar respectivamente [30]. Sin duda, el descubrimiento de los materiales MCM fue un logro muy importante en la ingeniería de materiales y a partir de entonces se han desarrollado nuevos sólidos mesoporosos utilizando métodos de síntesis similares (HMS, MSU, KIT, SBA, etc.).

Tabla 2.2. *Diámetros de poro de sólidos mesoporosos* [29].

| <b>Nombre</b> | <b>Diámetro de poro<br/>(nm)</b> |
|---------------|----------------------------------|
| MCM-41        | 2 – 10                           |
| MCM-48        | 2 – 10                           |
| HMS           | 2 – 10                           |
| MSU-n         | 2 – 15                           |
| SBA-15        | 5 – 30                           |
| SBA-16        | 5 – 30                           |
| FSM-16        | 2 – 10                           |
| PCH           | 1.5 – 3                          |
| KIT-1         | 2 – 10                           |

El SBA-15 fue desarrollado por Zhao y col. [31, 32] en 1998 y es un sólido de sílice con poros cilíndricos ordenados en un arreglo hexagonal, sintetizados a partir de una plantilla formada por un surfactante no iónico, Pluronic P-123 (copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno,  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) en medio ácido (pH cercano a 1). El SBA-15 tiene una distancia interplanar ( $d_{100}$ ) de 74.5 – 320 Å, un área específica de 690 – 1040  $\text{m}^2/\text{g}$ , un tamaño de poro de 46 – 300 Å, un espesor de pared de 31 – 64 Å y un volumen de poro de hasta 2.5  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

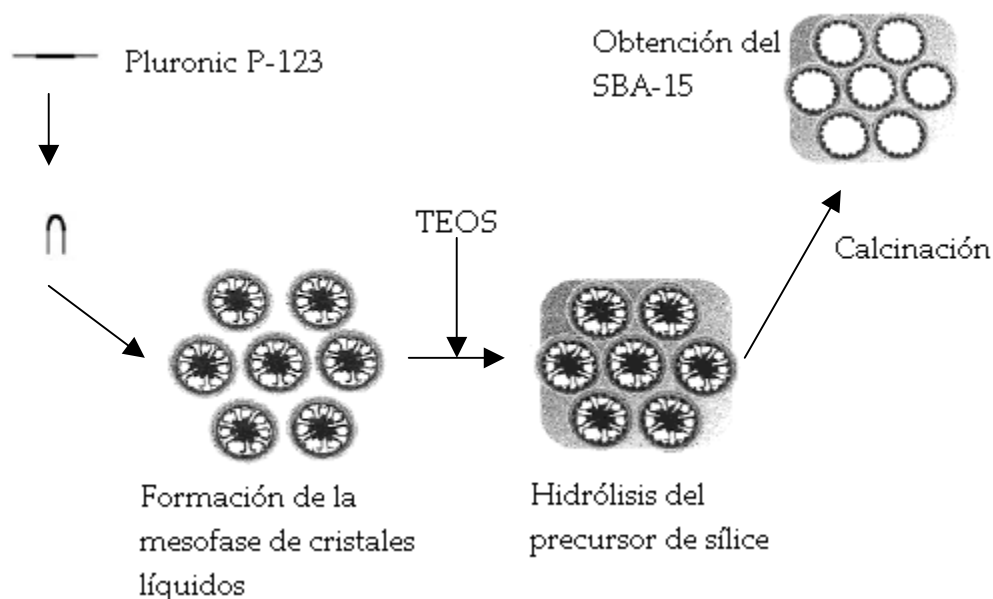


Figura 2.11. Representación esquemática de la síntesis de SBA-15 [33].

Para la formación de los materiales SBA-15 primero se disuelve el surfactante en una concentración mayor a la concentración de saturación para propiciar que se formen micelas cilíndricas, las micelas se juntan entre si formando agregados micelares en forma hexagonal. Se agrega el precursor de sílice (TEOS), el TEOS se hidroliza recubriendo las micelas formadas por el surfactante. Se filtra, seca y se calina. En la calcinación el surfactante es eliminado, quedando solamente la estructura de sílice. La Figura 2.11. muestra una representación esquemática de la síntesis del SBA-15.

En un principio, el SBA-15 parece un material con buenas propiedades texturales para ser usado como soporte catalítico, pero la naturaleza química del soporte (sílice) es otro factor de consideración en el desempeño de un catalizador. La dispersión de la fase activa en el soporte depende de la fuerza de las interacciones que tenga la fase activa con el soporte.

Durante la preparación de los catalizadores, la cantidad de especies de Mo bien dispersas está relacionado con el número de grupos hidroxilo presentes en la superficie del soporte. Por ejemplo, se presentan un gran número de especies bien dispersas de molibdeno en la superficie de la alúmina y de la titania, los cuales tienen una alta densidad de grupos hidroxilo, y solo una baja cantidad de especies bien dispersas de molibdeno en la sílice, ya que presenta una baja densidad de grupos hidroxilo [27].



Además de ayudar a dispersar la fase activa, la titania ha demostrado tener distintos efectos electrónicos de promoción en los catalizadores de HDS, algunos de los cuales se presentan a continuación [34].

## 2.6. Propiedades de la titania como soporte catalítico de HDS

Diversos resultados [34] han demostrado que la titania no es un soporte inerte para los catalizadores de HDS, ya que su adición al soporte tradicional de alúmina proporciona una mejora en la actividad de los catalizadores. Algunas de las propuestas para explicar este efecto se basan en efectos electrónicos. Se ha observado que al agregar un material semiconductor, como la titania, a un soporte de catalizadores de Mo o W, existe una alteración en las propiedades electrónicas del soporte, ya que la presencia de la titania incrementa la actividad catalítica por la vía de la hidrogenación [34]. Bajo condiciones de HDS, se forman especies  $Ti^{3+}$  debido a la atmósfera reductora, las cuales presentan un exceso de electrones que son fácilmente transferidos, por la banda de conducción del soporte, a la banda  $4d$  del Mo. Una de las consecuencias de esta transferencia de carga es que, al agregar electrones al HOMO del Mo se ocupan orbitales de antienlace, debilitando el enlace Mo-S en el  $MoS_2$ , y facilitando la creación de vacancias de S, necesarias para la catálisis.

Se puede decir que cuando se añade Ti a la superficie de un soporte, existen varios factores que aumentan la actividad de los catalizadores de HDS; (i) en las condiciones de reacción, la titania actúa como un promotor electrónico de la fase activa de  $MoS_2$  o  $WS_2$ , (ii) se genera una mayor acidez (mayor número de sitios ácidos), (iii) se obtiene una mayor dispersión de la fase sulfurada y (iv) se aumenta la reductibilidad y la capacidad de sulfuración por un proceso redox de las fases activas de Mo (o W), esto se facilita debido a las características semiconductoras del  $TiO_2$  comparadas con las características aislantes presentadas por la sílice. De todos estos efectos, la promoción electrónica del Mo por Ti parece ser la más importante [34].

Por otro lado, también se ha reportado que en muchos casos el efecto de la titania en el soporte se debe a la evolución de los precursores oxidados y no a las propiedades de las fases sulfuradas en sí [35].

Otra de las propiedades que la titania modifica en los catalizadores es la temperatura de reducción del  $MoO_3$  ( $WO_3$ ) [36]. Al comparar los perfiles de TPR de los catalizadores soportados en alúmina con los de titania, se observa que éstos últimos contienen una mayor proporción de especies de Mo en coordinación octaédrica. Esto se debe a que la interacción de las especies de Mo con el soporte de titania es menos fuerte que con el de alúmina, por lo tanto no favorece la formación de especies tetraédricas, las cuales se reducen a temperaturas mayores. Al tener mayor cantidad de especies con poca interacción con el soporte, se obtiene una mejor activación de los catalizadores y por lo tanto, mejor desempeño.

En este trabajo se propone la combinación de dos materiales para formar el soporte y de esta forma poder unir y aprovechar las cualidades individuales de cada uno; un material ordenado con buenas propiedades texturales como es el SBA-15 ( $SiO_2$ ) y otro material que

altere las propiedades electrónicas del soporte, el material a utilizar es el  $\text{TiO}_2$ , ya que mejora la dispersión de fase activa en el soporte, siendo el efecto más importante de la titania en la actividad de los catalizadores su naturaleza electrónica [34].

# 3. Hipótesis y objetivos

---

## 3.1. Hipótesis

Al incorporar  $\text{TiO}_2$  a la superficie poco reactiva de la malla molecular de sílice SBA-15, se debe obtener una mejor dispersión de la fase activa de molibdeno, lo que llevará a una mayor actividad de los catalizadores con base en NiMo en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Esto se podrá deber a la combinación de las propiedades electrónicas de la titania y de las buenas propiedades texturales que presenta el SBA-15, lo que deberá aumentar la dispersión de la fase activa del catalizador. Al variar el método de incorporación del  $\text{TiO}_2$  se pueden cambiar las características de las especies depositadas de  $\text{TiO}_2$  y esto puede influir en la actividad y selectividad del catalizador.

## 3.2. Objetivos

El objetivo general es estudiar el efecto del método de incorporación y la cantidad adicionada de titania en las características de los soportes y establecer las relaciones entre la estructura, morfología y composición de los soportes con la actividad de los catalizadores de HDS.

Como objetivos particulares se tienen los siguientes:

- Preparar y caracterizar los soportes de SBA-15 modificados con titania, estudiando el efecto del método de preparación y cantidad de titania incorporada.
- Preparar y caracterizar los catalizadores con base en NiMo (12% en peso de  $\text{MoO}_3$  y 3% en peso de NiO) depositados en los soportes sintetizados.
- Evaluar la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.
- Relacionar el comportamiento catalítico con las características del soporte y de los catalizadores en su estado oxidado y sulfurado.

# 4. Desarrollo experimental

---

## 4.1. Preparación de los soportes

Se prepararon una serie de soportes utilizando el sólido mesoporoso SBA-15 de sílice pura, al cual se le incorporó óxido de titanio IV ( $\text{TiO}_2$ ) por distintos métodos post-sintéticos. La preparación del SBA-15 se realizó con el método de Zhao y col. [31, 32], el cual se describe a continuación.

Para obtener alrededor de 2.3 g de SBA-15 se pesaron 4 g del copolímero Pluronic P-123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ,  $\text{PM}=5800$ , Polioles) y se disolvieron en 30 ml de agua desionizada con agitación constante y a temperatura ambiente por 30 minutos. Posteriormente se adicionaron 120 ml de una solución de HCl 2M (J. T. Baker) a la solución de Pluronic P123. Se colocó la solución del Pluronic P123 y HCl en un autoclave recubierto de teflón marca Fike de 0.25 Gal con un control de temperatura marca West modelo 6100 y una mantilla de calentamiento de cerámica. Se elevó la temperatura a la temperatura de síntesis ( $T_s = 35^\circ\text{C}$ ) y se agitó vigorosamente la solución. Posteriormente se adicionó el precursor de sílice que fue tetraetilortosilicato (TEOS, 98% de pureza, Aldrich) por goteo en un lapso de 30 min. Se disminuyó la agitación, se tapó y se dejó reaccionar por 20 h. Al pasar las 20 h se apagó la agitación y se elevó la temperatura a la temperatura de envejecimiento ( $T_E = 80^\circ\text{C}$ ), se dejó reaccionar por 48 h. Pasando las 48 horas se bajó la temperatura, se destapó el autoclave y se filtró al vacío lavando con 500 ml de agua destilada y se dejó secar a temperatura ambiente. Para finalizar la síntesis, el sólido obtenido fue calcinado en una mufla marca Neytech modelo Vulcan 3-550 con una velocidad de calentamiento de  $0.8^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar una temperatura de  $300^\circ\text{C}$  la cual se mantuvo por 30 min, posteriormente se elevó la temperatura con una velocidad de calentamiento de  $0.8^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $550^\circ\text{C}$  manteniéndose por 6 h.

La adición del óxido de titanio IV ( $\text{TiO}_2$ ) al SBA-15 se llevó a cabo por tres métodos distintos, con cargas de  $\text{TiO}_2$  de 18%, 30%, 42% y 54% en peso. Los procedimientos empleados fueron; la impregnación incipiente (A) y se utilizó el método descrito por Luan y col. [37], la hidrólisis interna (B) y se basó en el método de Landau y col. [38], y el método de injertado-hidrolizado (C), utilizando el método de Grieten y col. [39]. En todos los casos se partió de SBA-15 seco y como precursor de  $\text{TiO}_2$  y se utilizó isopropóxido de titanio (97% de pureza, Aldrich).

En el caso de la impregnación incipiente (A), lo primero que se realizó fue la determinación del volumen de impregnación de la muestra de SBA-15 con alcohol etílico absoluto (99.9% de pureza, J. T. Baker). La determinación del volumen de impregnación consiste en adicionar gota a gota un disolvente a una cantidad conocida de un material antes de que éste presente un aspecto mojado, obteniéndose así el volumen de disolvente por gramo de material. Una vez conocido el volumen de impregnación se procedió a preparar soluciones de isopropóxido de titanio en etanol absoluto con las cargas deseadas de titania. Se adicionaron las soluciones de isopropóxido de titanio en etanol al SBA-15 según su volumen de impregnación y posteriormente se taparon. Se dejaron reposar por 24 h. Pasado este lapso se destaparon 30 min y se colocaron en un horno a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h.

Cuando la incorporación de  $\text{TiO}_2$  se realizó por hidrólisis interna (B), se determinó el volumen de impregnación del SBA-15 con heptano (99% de pureza, Aldrich) y posteriormente se prepararon las soluciones de isopropóxido de titanio en heptano. Se impregnaron las muestras de SBA-15 con la solución preparada y se taparon los soportes impregnados por 1 h. Transcurrido este lapso se colocó el SBA-15 en 350 ml de agua destilada con agitación constante por 24 h. Se filtró al vacío el sólido obtenido y se dejó secar a temperatura ambiente.

Para incorporar la titania por el método de injertado-hidrolizado (C) se preparó una solución de isopropóxido de titanio en 1-propanol (100% de pureza, J. T. Baker). La solución fue preparada con una relación de 1 g de isopropóxido de titanio por 8 g de 1-propanol. A la solución preparada se le añadió el SBA-15 y se dejó en agitación por 45 min. Pasados los 45 min se adicionaron por goteo 160 moles de agua por cada mol de isopropóxido de titanio. Al finalizar la adición del agua, se dejó otros 45 min con agitación. Se filtró al vacío y se dejó secar a temperatura ambiente.

En todos los casos, una vez secos los soportes se llevó a cabo la calcinación a las mismas condiciones, iniciando con una velocidad de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a  $100^\circ\text{C}$  por 6 h, aumentando la velocidad de calentamiento a  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a los  $550^\circ\text{C}$  y conservando esa temperatura por 5 h.

También se preparó un soporte de  $\text{TiO}_2$  anatasa para usar como referencia, mediante el método de Wang y col. [40]. La titania anatasa se preparó por hidrólisis de isopropóxido de titanio. Para obtener 5 g de  $\text{TiO}_2$  anatasa se utilizaron 19 ml de isopropóxido de titanio, 300 ml de 1-propanol y 40 ml de agua destilada, se dejó con agitación lenta por 24 horas, se filtró al vacío y se dejó secar. Se calcinó a  $500^\circ\text{C}$  por un lapso de 4 h con una velocidad de calentamiento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

En adelante se hará referencia a los soportes como A(x) en el caso de la impregnación incipiente, B(x) para los soportes sintetizados por hidrólisis interna y C(x) para los soportes sintetizados por el método de injertado-hidrolizado. La "(x)" indica la cantidad de  $\text{TiO}_2$  incorporada (% en peso). En el caso del SBA-15 de sílice pura se designará solamente como SBA y en el caso de la titania anatasa como  $\text{TiO}_2$ .

### 4.2. Preparación de los catalizadores

Los soportes SBA, A(x), B(x), C(x) y  $\text{TiO}_2$  se utilizaron para la preparación de los catalizadores, los cuáles presentan una carga de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$  y 3% en peso de NiO. La incorporación de las fases metálicas se realizó por el método de impregnación incipiente de sus sales precursoras, por lo que se tuvo que determinar el volumen de impregnación con agua destilada. Se utilizaron soluciones de heptamolibdato de amonio (HMA, 99% de pureza, Merck) como fuente de  $\text{MoO}_3$ , y de nitrato de níquel hexahidratado (NN, Aldrich) para obtener el NiO [41].

Una vez determinado el volumen de impregnación de los soportes sintetizados, se impregnaron los soportes con las soluciones acuosa de heptamolibdato de amonio,

dejándose secar por 8 h para lograr una distribución homogénea del  $\text{MoO}_3$  en la superficie y se calcinaron con una velocidad de calentamiento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a los  $100^\circ\text{C}$  permaneciendo a esta temperatura por 2 h, seguido por un aumento en la temperatura a  $500^\circ\text{C}$  manteniendo esta temperatura por 2 h.

Una vez obtenidos los catalizadores de Mo, se procedió a incorporar el Ni. Una vez más se determinó el volumen de impregnación de los catalizadores de Mo recién sintetizados y se prepararon las soluciones de nitrato de níquel hexahidratado en agua. Se impregnaron los catalizadores de Mo, se dejaron secar 8 h (para lograr una buena distribución del NiO en la superficie del catalizador de Mo) y se calcinaron con una velocidad de calentamiento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a los  $100^\circ\text{C}$  permaneciendo a esta temperatura por 2 h, seguido por un aumento en la temperatura a  $500^\circ\text{C}$  manteniendo esta temperatura por 2 h.

A continuación se muestra una tabla con la nomenclatura que se utilizará en el presente trabajo de tesis.

*Tabla 4.1. Nomenclatura asignada para los soportes y catalizadores.*

| Método de preparación    | Soporte        | Catalizador        |                      |
|--------------------------|----------------|--------------------|----------------------|
|                          |                | Mo                 | NiMo                 |
| SBA-15                   | SBA            | Mo/SBA             | NiMo/SBA             |
| Impregnación Incipiente  | A(x)           | Mo/A(x)            | NiMo/A(x)            |
| Hidrólisis interna       | B(x)           | Mo/B(x)            | NiMo/B(x)            |
| Injertado-hidrolizado    | C(x)           | Mo/C(x)            | NiMo/C(x)            |
| $\text{TiO}_2$ (anatasa) | $\text{TiO}_2$ | Mo/ $\text{TiO}_2$ | NiMo/ $\text{TiO}_2$ |

### 4.3. Métodos de caracterización

Los métodos de caracterización utilizados en el presente trabajo fueron esenciales para la explicación de los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas. A continuación se da una pequeña explicación de los métodos utilizados para la caracterización de los soportes y catalizadores.

#### 4.3.1. Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)

La topología de una muestra se puede analizar por microscopia electrónica de barrido (SEM), en donde una imagen en tercera dimensión es generada cuando un haz de electrones es emitido hacia una pequeña muestra de área rectangular. Mientras el haz de electrones interactúa con la muestra, la muestra crea varias señales (electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc.) siendo registradas en un detector. Al usar estas señales para modular la brillantez de un tubo de rayos catódicos, el cual es barrido en sincronía con el haz de electrones se forma una imagen sobre la pantalla, la cual es

amplificada y usada como un vistazo a la imagen del microscopio tradicional pero con mayor profundidad de campo. La microscopia electrónica de barrido es muy útil para observar las propiedades superficiales de una muestra.

La microscopia electrónica de barrido se puede acoplar con un equipo de microanálisis de rayos-X (EDX) para obtener información acerca de la naturaleza química de la muestra. Los metales que son irradiados por el haz de electrones en el microscopio emiten rayos-X característicos, los cuales dan información de la distribución espacial y la concentración de los elementos en la muestra. Se pueden generar mapas de los rayos-X en donde se puede observar la posición de los distintos elementos [42].

Se realizó el análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL 5900 LV con microanálisis de rayos-X (EDX) realizado en un equipo OXFORD ISIS.

### 4.3.2. Fisisorción de nitrógeno

Las características texturales de un sólido se pueden determinar por medio de la fisisorción de nitrógeno. Estas características texturales son el área específica ( $S_{BET}$ ), área de microporos ( $S_{\mu}$ ), volumen total de poros ( $V_P$ ), volumen de microporos ( $V_{\mu}$ ), diámetro de poro de adsorción ( $D_A$ ) y desorción ( $D_D$ ); y son propias de cada material. Su importancia radica en las relaciones que pueden establecerse entre estas propiedades y la actividad catalítica.

La IUPAC define a los poros según su tamaño y forma:

Tamaños de poros [43]:

- Macroporos; poros con tamaño mayor a 50 nm.
- Mesoporos; poros de tamaño intermedio ( $20 \text{ nm} < \text{poro} < 50 \text{ nm}$ ).
- Microporos; poros que no exceden 2.0 nm.
- Ultramicroporos; poros menores a 0.7 nm.

Forma de poros [44]:

- Poro uniforme (mismo tamaño en la boca y cuerpo del poro).
- Poro en forma de embudo (boca del poro grande y cuerpo del poro pequeño).
- Poro en forma de botella de tinta (cuerpo del poro mayor a la boca del poro).
- Poro ciego (solo abierto de un lado).
- Poro cerrado (no es accesible desde el exterior).
- Poro abierto (poro abierto por dos lados).

Es posible realizar la caracterización textural de un sólido por medio de la correlación de ciertos fenómenos con cantidades medibles. En este caso, nuestra determinación se basa en el fenómeno de la adsorción, el cual se describe a continuación.

*Adsorción* es el enriquecimiento de uno o más componentes en una interfase. La adsorción sobre un sólido se puede clasificar como adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción) [43].

En la adsorción química se produce una reacción química en la superficie del sólido, y las moléculas del gas se mantienen unidas con enlaces químicos relativamente fuertes, llevándose a cabo este fenómeno a temperaturas elevadas ( $500^{\circ}\text{C}$ ) [45]. La adsorción química no va más allá de la formación de la monocapa.

En la adsorción física, un gas se deposita en un sólido por fuerzas de Van der Waals, llevándose a cabo este fenómeno a temperaturas bajas. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y los calores de adsorción son bajos y comparables con el calor de vaporización del adsorbato. Como las fuerzas de Van der Waals son las mismas que producen la licuefacción, la adsorción no se lleva a cabo a temperaturas muy superiores a la temperatura crítica del adsorbato gaseoso. Por tanto, si la presión del gas tiene valores cercanos a la presión de vapor de equilibrio para el adsorbato líquido, se producirá una adsorción más extensa, adsorción en capas múltiples [46].

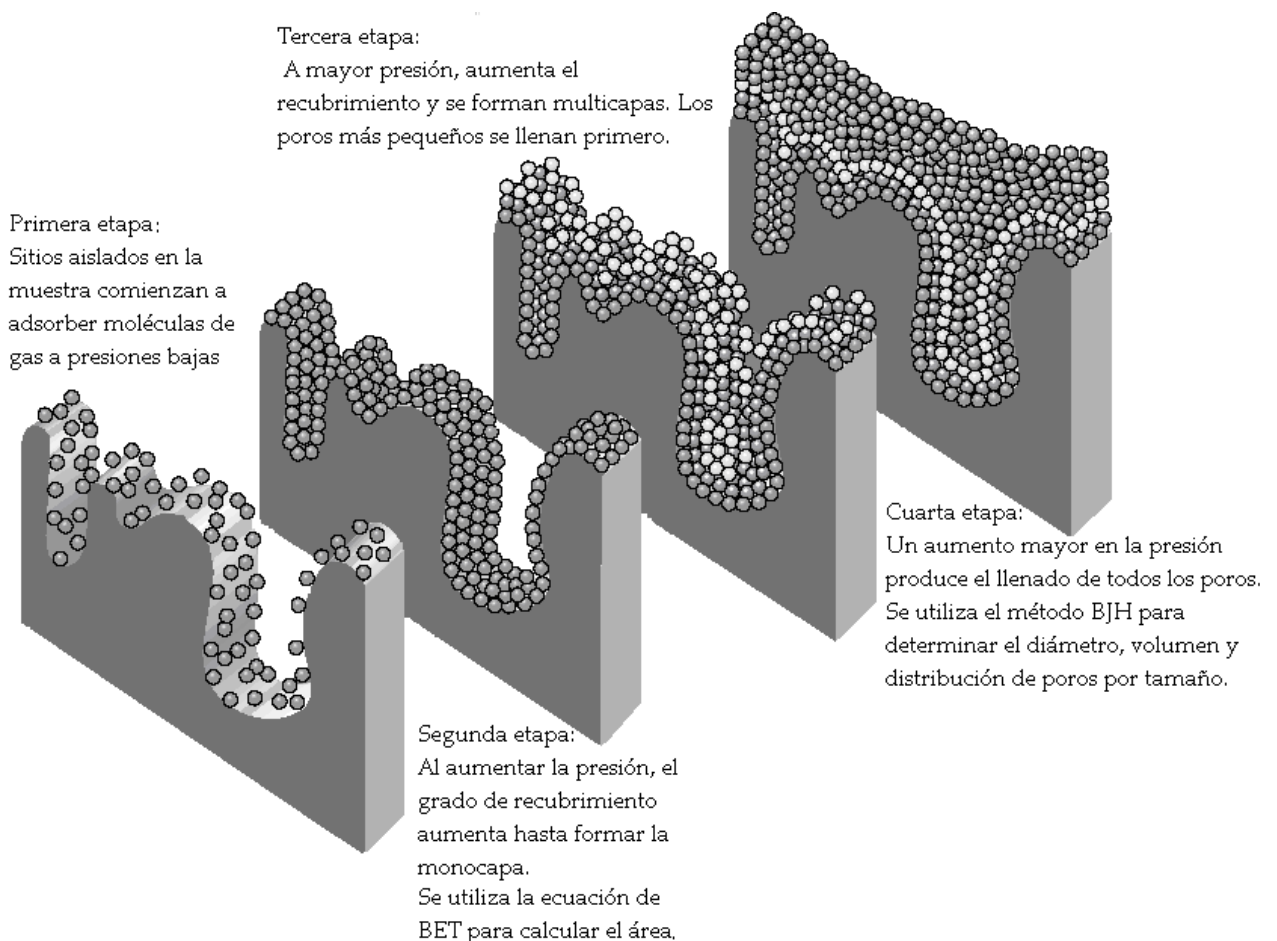


Figura 4.1. Representación esquemática de la adsorción física de un gas en un sólido [46].

La adsorción física no es selectiva, por lo cual el  $\text{N}_2$  se puede adsorber en cualquier superficie a una temperatura lo suficientemente baja como la del  $\text{N}_2$  líquido ( $77.2\text{ K}$ ), aunque estas temperaturas pueden conducir a una adsorción en multicapas en el sólido, y el valor de la monocapa se puede calcular a partir de los datos obtenidos de la adsorción. Lo anterior



constituye el principio del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [45] que sirve para la determinación del área específica de un sólido por medio de la relación entre el volumen de gas adsorbido físicamente y el área específica del adsorbente, considerando una adsorción en multicapas.

El punto de partida para poder analizar los datos de fisisorción es la obtención de la *isoterma de adsorción*; la gráfica del volumen de gas ( $N_2$ ) adsorbido vs. la presión relativa. La forma de la isoterma depende del tipo de material poroso. De acuerdo a la IUPAC existen 6 tipos de isotermas, pero solo 4 se observan en los catalizadores.

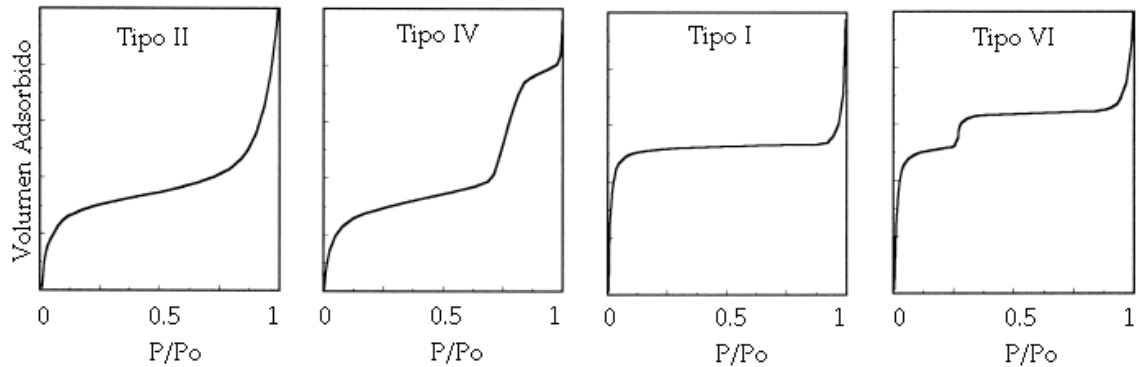


Figura 4.2. Tipos de isotermas de adsorción observadas en catalizadores [44].

Los sólidos con macroporos presentan una isoterma de tipo II, los sólidos con mesoporos presentan una isoterma de tipo IV, los sólidos con microporos presentan una isoterma de tipo I y los sólidos con ultramicroporos uniformes presentan una isoterma de tipo VI.

Una vez llegada a la saturación del adsorbato, se empieza el proceso inverso, o la desorción, que es la evaporación del adsorbato del sólido poroso. La desorción se lleva a cabo generalmente a una presión menor dando así la histéresis. La histéresis se define como la desviación entre la isoterma de adsorción y desorción. La histéresis se debe a que los poros y la boca de los poros son de tamaños distintos. Se han identificado cuatro tipos distintos de histéresis, los cuales se muestran en la Figura 4.3.

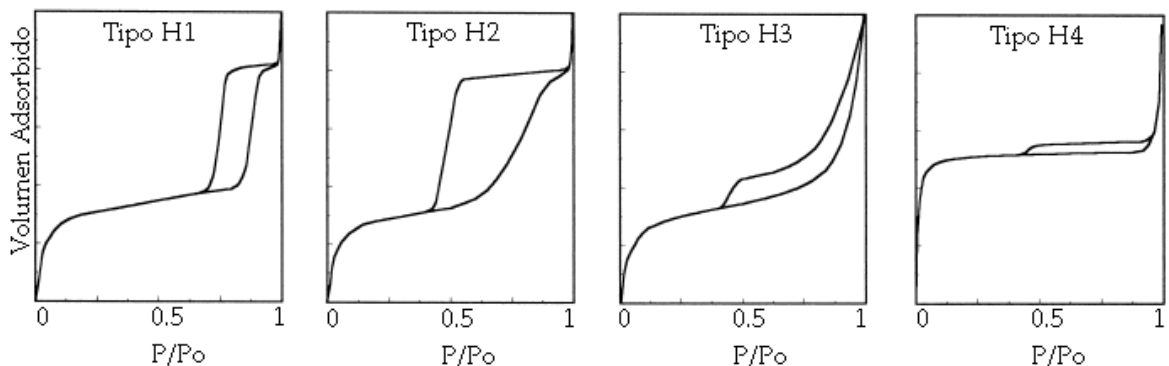


Figura 4.3. Tipos de histéresis observadas en adsorción de  $N_2$  [44].

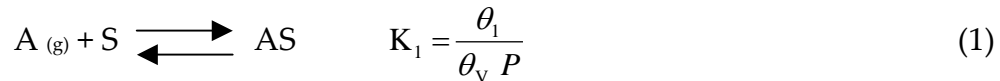
Las histéresis de tipo H1 y H2 son características de sólidos con canales cilíndricos atravesados o de agregados o aglomerados de partículas esferoidales. En ambos casos los poros pueden tener tamaño y forma homogénea (tipo H1) o heterogénea (tipo H2). La histéresis se atribuye a poros con diferente tamaño de boca y de cuerpo (como en el caso de poros de forma de botella de tinta), o por una diferencia en el comportamiento en la adsorción y desorción en poros cilíndricos abiertos.

Las histéresis de tipo H3 Y H4 las presentan sólidos constituidos de agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de rejilla (platos o partículas cúbicas) con forma y tamaño homogéneo (tipo H4) o heterogéneo (tipo H3).

También existe la posibilidad de no presentar histéresis. Esto se da cuando hay poros ciegos, poros en forma de cono o poros en forma de cuña.

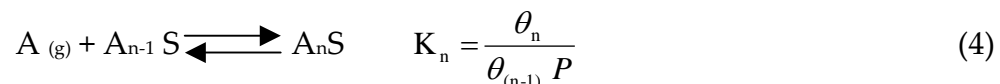
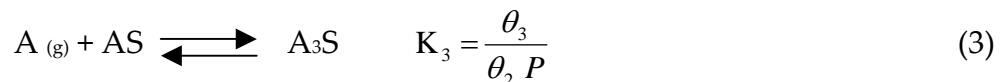
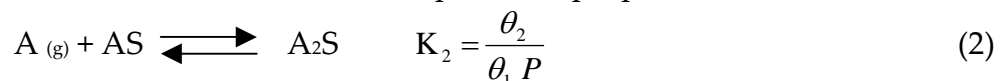
#### 4.3.2.1. Determinación del área específica (Método de BET)

Brunauer, Emmett y Teller supusieron que las mismas fuerzas que producen la condensación, son responsables de la energía de unión en la adsorción de multicapas. Con esta consideración derivaron una ecuación para la isoterma en adsorción en multicapas al generalizar la isoterma de Langmuir de una sola capa [47]. Brunauer, Emmett y Teller dieron por sentado que la primera etapa de la adsorción es [48]:



donde  $K_1$  es la constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida,  $\theta_1$  es la fracción de sitios de la superficie cubiertos por una sola molécula,  $\theta_v$  es la fracción de sitios vacíos y  $P$  es la presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.

Después propusieron que las moléculas adicionales se acomodarán una sobre otra para formar diversas capas. Interpretaron el proceso como una secuencia de reacciones químicas, cada una con una constante de equilibrio apropiada:



donde  $A_nS$  indica el sitio en la superficie que contiene "n" moléculas de A una sobre otra,  $\theta_i$  la fracción de sitios en los que la pila de moléculas A que tiene  $i$  capas y  $K_i$  la constante de equilibrio de la formación de la  $i$ -ésima capa adsorbida ( $i \neq 1$ ).

La interacción entre la primera molécula de A y el sitio de la superficie es única, dependiendo de la naturaleza particular de la molécula A y de la superficie. Sin embargo, cuando la segunda molécula de A se coloca sobre la primera, la interacción no puede ser muy diferente de la existente entre las dos moléculas de A en el líquido; lo mismo es cierto cuando la tercera molécula se coloca sobre la segunda. Todos estos procesos, excepto el

primero, pueden considerarse como esencialmente equivalentes a la licuefacción, por lo que deben tener la misma constante de equilibrio,  $K$ . En consecuencia, el tratamiento BET supone que:

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_n = K \quad (5)$$

donde  $K$  es la constante de equilibrio del sistema  $N_2(g) \leftrightarrow N_2(l)$ . Entonces:

$$K = \frac{1}{P_0} \quad (6)$$

donde  $P_0$  es la presión de saturación del gas adsorbido. Al utilizar las condiciones de equilibrio, se puede calcular el valor de las  $\theta_i$ , con lo cual se tiene que:

$$\theta_2 = \theta_1 KP, \quad \theta_3 = \theta_2 KP, \quad \theta_4 = \theta_3 KP \dots \quad (7)$$

Combinando las ecuaciones (2) y (3), se puede ver que  $\theta_3 = \theta_1 (KP)^2$ . Repitiendo la operación hasta la  $i$ -ésima capa se obtiene:

$$\theta_i = \theta_1 (KP)^{i-1} \quad (8)$$

Como la suma de todas las fracciones es igual a la unidad, se tiene:

$$1 = \theta_v + \sum_{i=1} \theta_i = \theta_v + \sum_i \theta_1 (KP)^{i-1} \quad (9)$$

En la segunda escritura de la ecuación (9) se reemplaza  $\theta_i$  por su equivalente de la ecuación (8) y se obtiene que:

$$1 = \theta_v + \theta_1 \left( 1 + (KP) + (KP)^2 + (KP)^3 + \dots \right) \quad (10)$$

Si suponemos que el proceso prosigue indeterminadamente, asumiendo que  $n \rightarrow \infty$  (donde  $i$  es el número de capas)  $\left( \left( 1 + x + x^2 + x^3 + \dots \right) = \frac{1}{(1-x)} \right)$ , por lo que la serie anterior se puede escribir de la siguiente manera:

$$1 = \theta_v + \frac{\theta_1}{1 - KP} \quad (11)$$

Utilizando la condición de equilibrio para la primera adsorción (1), se puede ver que  $\theta_v = \frac{\theta_1}{K_1 P}$ . Definiendo una nueva constante como  $C = \frac{K_1}{K}$ , se obtiene:

$$1 = \theta_1 \left( \frac{1}{CKP} + \frac{1}{1 - KP} \right) \quad (12)$$

$$\theta_1 = \frac{C KP (1 - KP)}{1 + (C - 1)KP} \quad (13)$$

Sea  $N$  el número total de moléculas adsorbidas por unidad de masa de adsorbente y  $C_s$  el número total de sitios en la superficie por unidad de masa. Entonces,  $C_s \theta_1$  es el número de sitios que contienen una molécula,  $C_s \theta_2$  es el número de sitios que contienen dos moléculas, y así sucesivamente, obteniéndose que:

$$N = C_s (\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots) = C_s \sum_i i \theta_i \quad (14)$$

De la ecuación (8), tenemos  $(\theta_i = \theta_1 (KP)^{i-1})$ , lo cual da a  $N$  la forma:

$$N = C_s \theta_1 \sum_{i=1} i KP^{i-1} = C_s \theta_1 \left( 1 + 2(KP) + 3(KP)^2 + 4(KP)^3 + \dots \right) \quad (15)$$

Esta serie es la 1ª derivada de la serie anterior,

$$1 + 2x + 3x^2 + \dots = \frac{d}{dx}(1 + x + x^2 + x^3 + \dots) = \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{1}{(1-x)^2} \quad (16)$$

Utilizando el resultado de la ecuación anterior en la expresión para  $N$  (ecuación 15), se obtiene:

$$N = \frac{C_s \theta_1}{(1 - KP)^2} \quad (17)$$

Si la superficie completa estuviera cubierta con una monocapa, entonces se adsorberían  $N_m$  moléculas;  $N_m = C_s$

$$N = \frac{N_m \theta_1}{(1 - KP)^2} \quad (18)$$

Empleando el valor de  $\theta_i$  de (13),  $N$  se convierte en:

$$N = \frac{N_m C KP}{(1 - KP)[1 + (C - 1)KP]} \quad (19)$$

La cantidad adsorbida se presenta generalmente como el volumen del gas adsorbido, medido a STP (condiciones estándar de presión y temperatura). El volumen es proporcional a  $N$ , de forma que  $N/N_m = V_a/V_m$ , o también

$$V_a = \frac{V_m C KP}{(1 - KP)[1 + (C - 1)KP]} \quad (20)$$

donde el  $V_a$  es el volumen del gas adsorbido a condiciones STP, y  $V_m$  es el volumen de  $N_2$  que corresponde a la formación de una monocapa completa. Con la definición de  $K = \frac{1}{P_0}$  se

obtiene finalmente la ecuación de BET:

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[ 1 + (C - 1) \left( \frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (21)$$

El volumen,  $V_a$ , se mide como una función de  $P$ . A partir de los datos se puede obtener el valor de  $V_m$  y  $C$ . Cuando  $P = P_0$ , la ecuación tiene una singularidad y  $V_a \rightarrow \infty$ . Esto explica la brusca subida de la isoterma del tipo II en la Figura 4.2 a medida que la presión se aproxima a  $P_0$ . Para obtener las constantes  $C$  y  $V_m$ , se multiplican ambos miembros de la ecuación anterior por  $\frac{(P_0 - P)}{P}$ :

$$\frac{V_a (P_0 - P)}{P} = \frac{V_m C}{1 + (C - 1) \left( \frac{P}{P_0} \right)} \quad (22)$$

Obteniendo el recíproco de ambos miembros y reorganizando se obtiene:

$$\frac{P/P_0}{V_a \left( 1 - P/P_0 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P/P_0}{V_m C} \quad (23)$$

Al acomodar los términos de la ecuación (23) como se muestra en la Figura 4.3 se pueden obtener las constantes  $C$  y  $V_m$ .

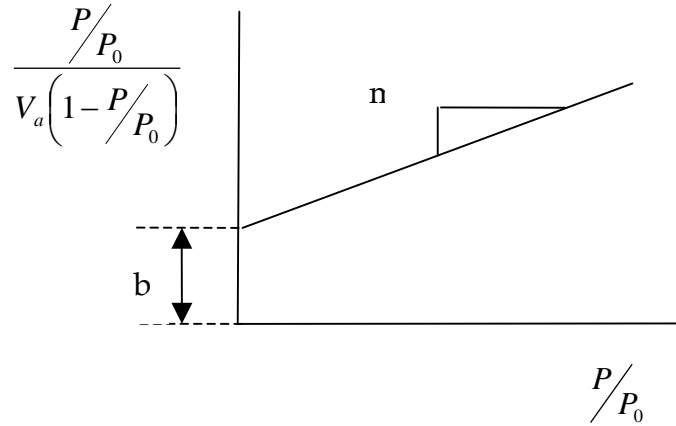


Figura 4.3. Representación gráfica de la forma lineal de la isoterma de BET.

A partir de la forma lineal de la ecuación de BET podemos obtener el volumen de monocapa ( $V_m$ ):

$$b = \frac{1}{V_m C} \quad (24)$$

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \quad (25)$$

El área del material puede calcularse a partir de  $V_m$  si se conoce el área promedio ocupada por una molécula adsorbida, utilizando la ecuación:

$$S = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (26)$$

donde  $S$  es el área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $\sigma$  es el área transversal de la molécula de nitrógeno ( $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$ ),  $N_a$  es el número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$ ),  $V_m$  es el volumen de una monocapa completa de  $\text{N}_2$  ( $\text{mL/g}$ ) y  $V$  es el volumen molar de gas adsorbido a STP ( $22414 \text{ mL/mol}$ ). Al sustituir los valores conocidos de  $N_a$ ,  $V$ ,  $\sigma$  en la ecuación 26 se obtiene que:

$$S = \frac{4.35}{b + m} \quad (27)$$

#### 4.3.2.2. Volumen y distribución de poros (Método BJH)

La distribución de poros resulta de gran interés ya que da una idea de la efectividad en la difusión en un catalizador poroso. Para realizar esta determinación se pueden utilizar dos métodos; adsorción física de un gas, la cuál es aplicable en poros con diámetros en el intervalo de 2 nm a 60 nm y penetración de mercurio, aplicable a poros con diámetros mayores de 3.5 nm [20].

En este caso la determinación se llevó a cabo por el método de fisisorción de nitrógeno. El principio en el que se basa es que la presión a la cuál el vapor se condensa o se evapora es determinada por la curvatura del menisco del líquido condensado en los poros.

La ecuación de Kelvin nos da la variación de la presión de vapor con respecto a la curvatura de la superficie en un tubo capilar con un extremo cerrado.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\tau \omega \cos \alpha}{RT \rho r_k} \quad (28)$$

donde  $\tau$  es la tensión superficial del adsorbato,  $\omega$  es el peso molecular del adsorbato,  $\alpha$  es el ángulo de contacto,  $T$  es la temperatura (77.2 K) del nitrógeno líquido,  $R$  es la constante universal de los gases,  $\rho$  es la densidad del adsorbato y  $r_k$  es el radio de curvatura o radio de Kelvin.

Considerando un sólido poroso en contacto con un vapor a una presión relativa  $P/P_0$ , y el nitrógeno mojando la superficie se tiene que  $\cos \alpha = 1$ . Una capa adsorbida de grosor  $t$  estará presente en las paredes de todos los poros que no se encuentren llenos. Se asume que el radio del menisco de estos poros no es  $r_k$ , sino que éste ha disminuido por la capa adsorbida  $t$ , por lo tanto:

$$r_k = r_c - t \quad (29)$$

donde  $r_c$  es el radio físico del poro cilíndrico y  $t$  es el espesor de la capa adsorbida.

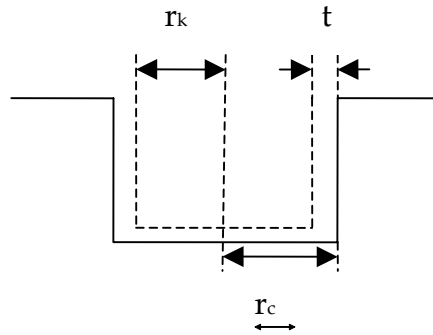


Figura 4.4. Representación gráfica de la ecuación de Kelvin corregida por el espesor de las capas adsorbidas.

Finalmente, despejando  $r_c - t$  de la ecuación de Kelvin para la adsorción de nitrógeno en materiales porosos obtenemos:

$$r_c - t = -\frac{2\tau \omega \cos \alpha}{RT \rho \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (30)$$

Al sustituir los valores conocidos para el  $N_2$ , la expresión resultante es la siguiente:

$$r_c - t = \frac{9.53}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (31)$$

Para obtener el valor de  $t$  se utiliza la ecuación de Halsey:

$$t = 3.54 \left( \frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (32)$$

La ecuación de Kelvin corregida por el espesor de capas adsorbidas de N<sub>2</sub> (*t*) permite relacionar el volumen de poros (obtenido a partir de la cantidad de N<sub>2</sub> condensado en los poros) y su tamaño ( $D = 2 * r_c$ ), lo que expresado en forma de  $dV / d\log D$  en función de *D* se conoce como la distribución de volumen de poros por tamaño; donde *D* es el diámetro de poro.

Para obtener el diámetro promedio de los poros, suponiendo que todos los poros son rectos, cilíndricos, de igual longitud y no se conectan entre sí, se utiliza la siguiente ecuación:

$$D_{PP} = \frac{4V}{S_{BET}} \quad (33)$$

donde  $D_{PP}$  es el diámetro de poro promedio, *V* es el volumen total de poros en 1 g de sólido y  $S_{BET}$  es el área específica[42].

#### 4.3.2.3. Área específica, volumen de microporos y de mesoporos (Método de *t*-plot)

El volumen de poros de los soportes y catalizadores se estima con base en la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido sobre el material a una presión cercana a la de saturación, cuando  $P/P_0 \approx 0.998$ . Esta determinación es importante ya que los procesos catalíticos dependen en gran medida de las propiedades porosas del soporte.

Este método fue desarrollado por DeBoer y col. [49] en 1965, y se basa en la observación de que para una variedad de sólidos mesoporosos, el volumen adsorbido por unidad de superficie (el espesor estadístico *t* de la capa adsorbida) contra la presión sigue una curva independiente del sólido. Por lo que al graficar  $V_a$  (volumen adsorbido) en un sólido macroporoso contra *t*, se obtiene una línea recta que pasa por el origen. Su pendiente *m* es directamente proporcional al área específica  $A_s$  del sólido:

$$A_s = \left( \frac{m}{22414} \right) t_m N_a \sigma \quad (34)$$

donde *m* es la pendiente de la *t*-plot,  $N_a$  es el número de Avogadro y  $\sigma$  es el área cubierta por una molécula de nitrógeno (0.162 nm<sup>2</sup>).

Si hay microporos, éstos se llenan progresivamente y la pendiente de la curva de *t*-plot decrece en la pendiente de la curva de *t*-plot. Después de que se llenan completamente los microporos, aparece una línea recta cuya pendiente corresponde al área específica externa de los microporos. Al extrapolar con  $t=0$  se observa el volumen necesario para llenar los microporos.

Con los mesoporos se observa una desviación de la linealidad por la condensación en los poros. Una vez que los mesoporos se encuentran llenos, se observa una línea recta con la pendiente correspondiente al área específica externa de los mesoporos.

Con este método además se puede calcular el volumen de microporos y de mesoporos ( $V_p$ ). Para ello se utiliza el volumen de nitrógeno necesario para llenar los poros ( $V_f$ ). De acuerdo con la regla de Gurvitsch, la densidad del adsorbato está generalmente cerca de la densidad del líquido  $Pl$  a la temperatura de medición, así que el volumen de poro se calcula:

$$V_p = \left( \frac{V_f}{22414} \right) M / Pl \quad (35)$$

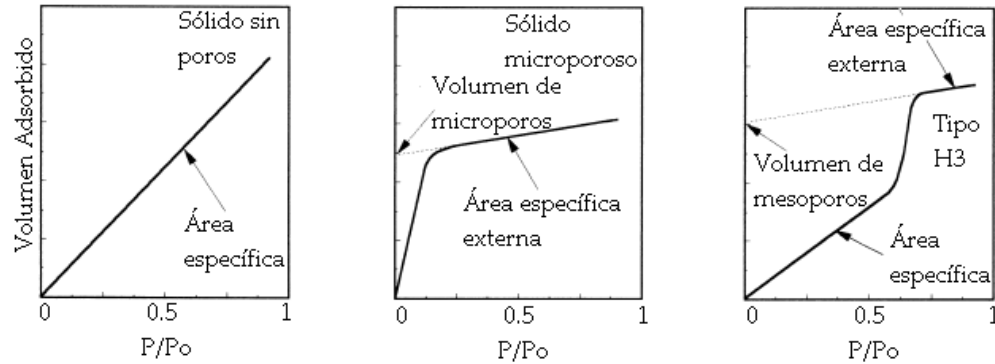


Figura 4.5. *t*-plots de isothermas de adsorción de  $N_2$ .

La forma de la isoterma depende de la interacción entre el adsorbato y la superficie y esta relación está representada por el parámetro  $C$  de la ecuación de BET. Existen muchas isothermas de referencia, pero en este trabajo se utilizó la isoterma de Harkins-Jura (con esta ecuación se calculó el parámetro  $t$  de la gráfica de *t*-plot).

$$t = \left( \frac{13.99}{\left( 0.034 - \log \frac{P}{P_0} \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

Para la caracterización de los soportes y catalizadores se utilizó un equipo ASAP 2000 Micromeritics, con el cual se determinó el área específica ( $S_{BET}$ ), área de microporos ( $S_\mu$ ), volumen total de poros ( $V_p$ ), volumen de microporos ( $V_\mu$ ), diámetro de poro de adsorción ( $D_A$ ) y desorción ( $D_D$ ). Para la medición se realizaron 2 procesos:

- El primero fue una desgasificación de la muestra, con la cual se eliminó cualquier rastro de gas que se encontrara adsorbido en el sólido. Se calentó la muestra a  $270^\circ\text{C}$  y se aplicó una presión de vacío del orden de  $10^{-4}$  torr en un portamuestras por 3 horas.
- El segundo correspondió a la medición de cantidades adsorbidas y desorbidas de  $N_2$ . Esto se realizó sumergiendo el portamuestras en un baño de  $N_2$  líquido ( $T_E = -195^\circ\text{C}$ ) para posteriormente bajar la presión muy por debajo de la presión atmosférica ( $P/P_0 \approx 0.01$ ). Hecho esto el instrumento introduce  $N_2$  gaseoso, tomando los puntos de la isoterma de adsorción cuando la presión se estabiliza dentro del portamuestras (hasta  $P/P_0 \approx 0.998$ ). Una vez que se tomaron los puntos pedidos de la isoterma de



adsorción, el equipo baja la presión, tomando de esta forma los puntos de la isoterma de desorción.

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

La difracción de rayos X es un método experimental de gran utilidad para estudiar la estructura atómica de un sólido cristalino. Un sólido cristalino se puede considerar como un conjunto de planos atómicos paralelos (Figura 4.6) [42]. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación [50]. Si una radiación incide sobre los cristales en forma de onda plana, con un ángulo  $\theta$  respecto del plano atómico en cuestión, y la longitud de onda es del orden de la separación entre los átomos, cada plano se comportará como una superficie parcialmente reflectora.

En 1912, W. L. Bragg trató el fenómeno de difracción de rayos X por cristales como se muestra en la Figura 4.6. En este caso, un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo  $\theta$ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda \quad (37)$$

donde  $n$  es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en  $OCD$  y el cristal parecerá reflejar la radiación X.

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (38)$$

donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal.

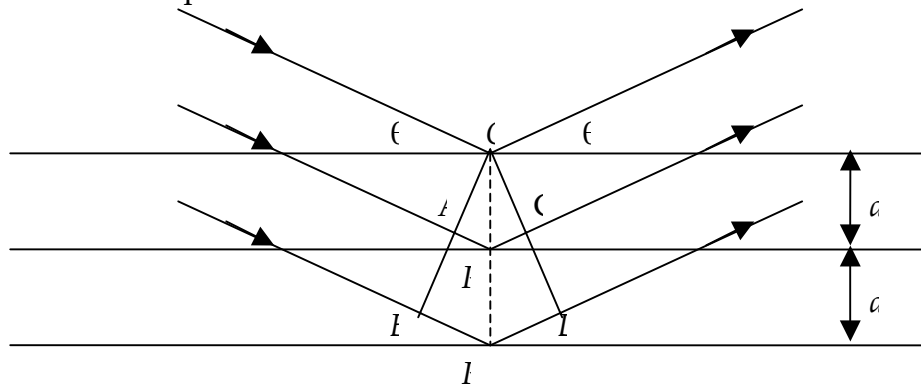


Figura 4.6. Difracción de rayos X producida por un cristal [50].

Aunque en cada plano la reflexión es especular, sólo en ciertos ángulos habrá interferencia constructiva de todos los haces reflejados en todos los planos de átomos paralelos. Mediante una simple construcción geométrica se ve que habrá interferencia constructiva sólo para aquéllos ángulos  $\theta$  que cumplen la relación:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (39)$$

Esta relación es conocida como la ecuación de Bragg. Si cada plano fuera un reflector perfecto, entonces sólo el primer plano sería alcanzado por la radiación y cualquier longitud de onda sería reflejada. La Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red de átomos que forman el cristal.

En este método, un haz de rayos X, con una longitud de onda  $\lambda \approx 0.5 \text{ \AA}$  a  $2 \text{ \AA}$ , se hace incidir sobre la muestra. La intensidad de los rayos X difractados es medida como función del ángulo de difracción  $2\theta$  y de la orientación del espécimen. El difractograma obtenido nos da información para identificar las especies cristalinas presentes y para medir sus propiedades estructurales como el tamaño y la orientación de los cristales. La difracción de rayos X también nos ayuda a caracterizar defectos y determinar perfiles de concentración, grosor de las películas y arreglos atómicos en materiales en multicapas e incluso amorfos [42].

Al utilizar los datos de DRX de polvos, se puede determinar el tamaño de las fases cristalinas presentes, el cual está relacionado con el ancho de pico a la mitad de la altura por medio de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \Theta} * 57.3 \quad (40)$$

Donde  $\Theta$  es el valor del ángulo que corresponde a una reflexión dada;  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X y es igual a  $1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\beta = B - b$ ,  $B$  es el ancho de pico a media altura y  $b$  es igual a  $0.12$  (ancho de pico del equipo) y  $K$  es igual a  $0.9$  (constante del equipo).

Al utilizar los datos de DRX de ángulos bajos, se puede determinar el parámetro de celda unitaria del material, el cual está relacionado con la distancia entre planos  $d_{100}$  mediante la ecuación 41 [51]:

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \quad (41)$$

El espesor de pared del material ( $\delta$ ) se calcula con base del valor de  $a_0$  y el diámetro de poro de desorción ( $D_D$ ) determinado por fisisorción de nitrógeno, con la siguiente fórmula:

$$\delta = a_0 - D_D \quad (42)$$

El análisis de DRX de polvos se realizó en un equipo SIEMENS D 5000 de 35kV y 30 mA usando una rejilla de divergencia de 1 mm, de convergencia de 1 mm con un monocromador secundario de grafito, se utilizó una rejilla del detector de 0.1 mm. El barrido se realizó en un intervalo de  $3^\circ$  a  $80^\circ$  en la escala de  $2\theta$  y la radiación empleada fue de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ).

El análisis de DRX de ángulos bajos se realizó en un difractómetro BRUKER D8 Advance a 40 kV y 20 mA usando una rejilla de divergencia de 1 mm, de convergencia de 1 mm y se utilizó una rejilla del detector de 0.002 mm. El barrido se realizó en un intervalo de  $0.5^\circ$  a  $10^\circ$  en la escala de  $2\theta$  y la radiación empleada fue de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ).

#### 4.3.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

La interacción de la luz con los soportes y catalizadores ha sido utilizada como una herramienta para su caracterización [52, 53]. Es una forma eficaz de obtener espectros directamente sobre muestras pulverizadas [50]. Por la naturaleza de estas especies de áreas elevadas, se presentan dificultades en el fenómeno de dispersión de luz en las zonas de infrarrojo cercano (NIR), visible y ultravioleta del espectro. La técnica DRS permite estudiar las propiedades superficiales de los soportes y catalizadores.

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

Las dimensiones de las partículas son comparables con la longitud de onda, por lo cual se pueden distinguir tres tipos de fenómenos; reflexión, refracción y difracción. La intensidad de la luz dispersada por una capa de material "empacado infinitamente" es comparada con la dispersión que da un material no absorbente que sirve de referencia a una longitud de onda dada. Esta relación se registra en función de la longitud de onda y constituye el espectro DRS. La luz se dispersa por la muestra y la referencia es colectada y detectada por un fotomultiplicador, en el caso de UV. Los espectros experimentales contienen una parte que corresponde a absorción y otra a emisión. Para partículas con alto grado de empaquetamiento, el rayo de luz se somete a una múltiple dispersión en un gran número de partículas, lo cual crea un problema para dar una solución general cuantitativa.

Para dar solución a este problema, existen dos aproximaciones. La más popular es la teoría de Shuster-Kubelka-Munk (SKM) [42]. Esta teoría está basada en un modelo en el cual el campo de radiación se aproxima a dos fluxes,  $I_+$  que viaja de la superficie de la muestra, e  $I_-$  que viaja hacia la superficie iluminada. La ecuación SKM se plantea de la siguiente manera:

$$f(R'_\infty) = \frac{(1 - R'_\infty)}{2R'_\infty} = \frac{k}{s} \quad (43)$$

donde  $R'_\infty$  es el coeficiente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente (se obtiene directamente del espectrómetro), como el cloruro de potasio finamente pulverizado. La cantidad  $k$  es el coeficiente de absorción molar del analito y  $s$  es el coeficiente de dispersión.

La energía de borde se obtiene a partir de los datos obtenidos en el espectro de reflectancia difusa y permite diferenciar entre las distintas estructuras de un óxido que se pueden encontrar en la muestra. La energía de borde se obtiene al ajustar la zona de baja energía del espectro, mediante la gráfica de  $[f(R'_\infty)h\nu]^2$  contra  $h\nu$  (energía del fotón incidente) [52] ( $h=6.626 \cdot 10^{-34}$  J\*s (constante de Planck)), y cortando el eje de las abscisas,  $\nu$  se define como:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (44)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío ( $2.9972 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ) y  $\lambda$  es la longitud de onda.

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

#### 4.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de TPR es de gran utilidad para la caracterización de los catalizadores [54]. Cuando se lleva a cabo un experimento a temperatura programada, la muestra es expuesta a una serie de ambientes gaseosos y la temperatura es incrementada linealmente con respecto al tiempo. La respuesta del sistema al cambio de temperatura es monitoreada al medir distintos parámetros. Este grupo de técnicas dan información acerca de la naturaleza de compuestos sólidos (análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido), la cinética de la reducción de óxidos metálicos (TPR), y la naturaleza y número de sitios ácidos (desorción de piridina o amoniaco a temperatura programada), entre otros.

En la técnica de TPR se realiza la reducción de un sólido por medio de  $\text{H}_2$ , al mismo tiempo que la temperatura varía de forma predeterminada a la vez que se monitorea la cantidad de gas consumido. A la temperatura de reducción del sólido se registra un marcado consumo de  $\text{H}_2$  y se representa por medio de una señal, y la temperatura a la que se observa la señal dependerá de la naturaleza del sólido analizado.

En el caso de los catalizadores sintetizados, hay dos óxidos metálicos presentes, el  $\text{NiO}$  y  $\text{MoO}_3$ . Las señales de reducción registradas darán información acerca del estado de coordinación, así como de la fuerza de interacción que presentan las fases dispersas con los soportes, ya que el único factor que interviene es la capacidad de reducción de los óxidos metálicos.

Las reacciones que se llevan a cabo son:



La reducción de  $\text{Mo}^{6+}$  tiene lugar en dos etapas de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  y de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$ , y la reducción de  $\text{Ni}^{2+}$  ocurre en una sola etapa.

El vapor de agua resultado de la reducción de las especies metálicas presentes es retirado por medio de una trampa de silica gel y el consumo de  $\text{H}_2$  experimental se compara con el consumo de  $\text{H}_2$  teórico, utilizando la siguiente fórmula:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo experimental de } \text{H}_2}{\text{Consumo teórico de } \text{H}_2} \times 100 \quad (48)$$

El equipo utilizado para realizar este análisis fue un ISRI RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) en un reactor tubular de cuarzo y calentado en un horno de cerámica. Antes de llevar a cabo la reducción, se trató la muestra llevándola de temperatura ambiente hasta 400°C con una rampa de 10°C/min por 2 h. Se utilizaron 0.025 g de muestra para realizar el TPR y se hizo pasar una corriente de H<sub>2</sub> en Ar (70/30 v/v) a 25 ml/min, elevando la temperatura de temperatura ambiente a 1000°C con una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min para posteriormente obtener el consumo de hidrógeno mediante la integración correspondiente de las señales.

### 4.3.6. Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM)

En esta técnica se tiene una muestra sólida (con un espesor menor a 200 nm) que es bombardeada en el vacío con un haz de electrones con la suficiente energía para propagarse a través de la muestra. Una serie de lentes electromagnéticas amplían la señal transmitida. Los electrones difractados son observados en forma de un patrón de difracción por debajo de la muestra. Esta información se utiliza para determinar la estructura del material en la muestra. Los electrones transmitidos forman imágenes de pequeñas regiones de la muestra, debido a las interacciones de los átomos que la constituyen con los electrones [42]. Esta técnica proporcionó información acerca de la morfología, el tamaño y la dispersión de los cristales de MoS<sub>2</sub> en la superficie de los catalizadores, así como sobre la estructura porosa de los soportes SBA-15 y tamaño y localización de los cristales de TiO<sub>2</sub>.

Para llevar a cabo este análisis fue necesario sulfurar los catalizadores con las mismas condiciones utilizadas para activarlos para las pruebas catalíticas (sección 4.3.7.1.) y dispersarlos en heptano (99.0% de pureza, Aldrich). Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón para posteriormente ser secada y analizada con el microscopio.

El instrumento utilizado fue un microscopio electrónico TEM 2010 JEOL a 200 kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

### 4.3.7. Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica se determinó en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de una solución de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, 97% de pureza, Aldrich) en hexadecano (99.0% de pureza, Aldrich). La solución fue preparada con 1 g de 4,6-DMDBT en 190 ml de hexadecano (0.1% en peso de S), lo que se llevó a cabo en un vaso de precipitados a temperatura ambiente y con agitación constante. El 4,6-DMDBT se puede considerar como una molécula modelo de los compuestos de azufre refractarios que se encuentran en los cortes intermedios de petróleo. El procedimiento experimental comprende tres etapas; la activación de los catalizadores (sulfuración), la reacción de HDS y el análisis de los productos.

#### 4.3.7.1. Sulfuración (activación del catalizador)

Para la activación o sulfuración del catalizador se siguieron una serie de pasos descritos a continuación:

Se pesaron 0.15g del catalizador, previamente molido y puesto a una temperatura de 100°C por 24 horas para eliminar la humedad. Posteriormente se colocó en un reactor tubular de vidrio en forma de "U" que contiene un plato poroso donde se depositó el catalizador y el calentamiento se realizó en un horno cerámico conectado a un control de temperatura lineal marca West modelo 4400 el cual tiene un termopar en el reactor para registrar la temperatura. Finalmente, se utilizó una trampa de sosa para atrapar a los gases provenientes del reactor.

Una vez que el catalizador estuvo dentro del reactor se confirmó que no hubiera fugas, se aseguró el termopar con una cinta de fibra de vidrio y se cerró el horno de cerámica. Se hizo pasar una corriente de N<sub>2</sub> (20 ml/min) aumentando la temperatura desde temperatura ambiente hasta llegar a los 150°C. A partir de los 150°C se alimentó una corriente de H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub> (15 ml/min, 15% en mol de H<sub>2</sub>S) donde se incrementó la temperatura hasta los 400°C y una vez que se llegó a 400°C se dejó reaccionar por 4 horas. Transcurridas las 4 horas, se bajó la temperatura manteniendo el flujo de H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>, hasta llegar a una temperatura de 150°C, donde se cambió el flujo de H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub> por uno de N<sub>2</sub> (20 ml/min) hasta llegar a temperatura ambiente. Se aisló el contenido del reactor en atmósfera de N<sub>2</sub> para evitar que el catalizador se oxidara.

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



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

La reacción de HDS de 4,6-DMDBT se llevó a cabo en un reactor tipo Batch de alta presión marca Parr, modelo 4561, serie 8531 con un control de temperatura marca Parr, modelo 4842, a 1000 psi y a una temperatura de 300°C por 8 horas con agitación constante.

Se colocaron en el reactor 40 ml de la solución de 4,6-DMDBT en hexadecano y se agregó el catalizador sulfurado cuidando que el catalizador no entrara en contacto con la atmósfera, se tapó el vaso del reactor con un vidrio de reloj y se desalojó el aire por medio de una corriente de Ar (30 ml/min) por 30 s, para después cerrar el reactor. Una vez cerrando el reactor se presurizó con H<sub>2</sub> a 300 psi para eliminar los restos del Ar y aire, dejando escapar el gas. Se presurizó nuevamente el reactor a 700 psi con H<sub>2</sub> y se instaló en la base del reactor donde se encuentra la mantilla de calentamiento, el motor del agitador y el termopar. Se calentó a 300°C manteniendo agitación constante, la presión aumentó a 1000 psi. Al llegar a

los 300°C se tomó la primera muestra, y se dejó reaccionar una hora más para tomar la siguiente muestra, siguiendo esta metodología 7 horas más.

### 4.3.7.3. Cromatografía de gases (análisis de los productos de la reacción)

La cromatografía ha llegado a ser el principal método para la separación de especies químicas estrechamente relacionadas entre sí. Además, se puede emplear para la identificación cualitativa y cuantitativa de las especies separadas.

En la cromatografía de gases, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elusión se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte. La única función de la fase móvil es la de transportar el analito a través de la columna. La cromatografía de gases se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte [50].

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

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

Los resultados obtenidos en el cromatógrafo fueron utilizados para calcular la conversión del 4,6-DMDBT, así como las cantidades de los productos obtenidos. De esta manera se pudo evaluar la actividad y la selectividad de cada uno de los catalizadores y se realizó su comparación.

# 5. Resultados

---

La nomenclatura utilizada en el presente trabajo se indica en la Tabla 4.1. de la Sección 4.2. (Preparación de los catalizadores).

## 5.1. Microscopia electrónica de barrido con análisis elemental (SEM-EDX)

Con el análisis de SEM-EDX se determinó si la variación del método de incorporación de titanía tenía algún efecto en la cantidad de titanía depositada y si ésta correspondía al valor teórico. Para ello se tomaron 5 regiones distintas de la superficie del soporte y se analizó la composición química de la región, conociendo así el porcentaje de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  en la muestra.

Los resultados fueron promediados y se obtuvieron los siguientes datos; para la muestra A(42) se obtuvo un 45.5% en peso de  $\text{TiO}_2$ , para la muestra B(42) se obtuvo un 46.2% en peso de  $\text{TiO}_2$  y para la muestra C(42) se obtuvo un 45.3% en peso de  $\text{TiO}_2$ . Para los tres casos la cantidad de titanía teórica era de 42% en peso y los resultados obtenidos se encuentran muy cercanos a este valor, por lo que la pequeña variación se puede asociar al error experimental de la preparación y de las mediciones, pero no al método de incorporación en sí.

## 5.2. Fisisorción de $\text{N}_2$

Con la fisisorción de  $\text{N}_2$  se obtuvieron las características texturales de los soportes y catalizadores de Mo y NiMo.

### 5.2.1. Soportes

Las isothermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  obtenidas para los soportes A(x) se presentan en la Figura 5.1. Se puede observar un comportamiento que corresponde a la isoterma de tipo IV, asociada a materiales mesoporosos. En el caso de la isoterma de adsorción se observa la existencia de tres regiones; la región de la adsorción en monocapa y multicapas, posteriormente el llenado de los poros (condensación capilar) y por último la adsorción en multicapas de la superficie externa del sólido [44].

A presiones relativamente bajas ( $P/P_0 < 0.1$ ) se observa un aumento en el volumen de adsorción, lo que indica el llenado de los microporos. [43]. Cuando hay sólidos microporosos, la adsorción que se lleva a cabo a presiones relativamente bajas debido a las interacciones entre las paredes del poro y el adsorbato. Para que se llenen los poros, se necesitan presiones mayores para que se favorezcan las interacciones entre las moléculas adsorbidas. En este caso, el llenado de los poros se lleva a cabo sin condensación capilar en las presiones relativamente bajas ( $< 0.3$ ) [44]. Una vez llenos los microporos, se puede ver un disminución en la pendiente, correspondiente al inicio de la adsorción en monocapa y multicapas en mesoporos. A medida que se agrega más titanía sobre el soporte, existe una disminución en la presión relativa donde se presenta la condensación capilar, indicando que



el tamaño de poro disminuye a medida que se incrementa la cantidad de titania depositada sobre el SBA.

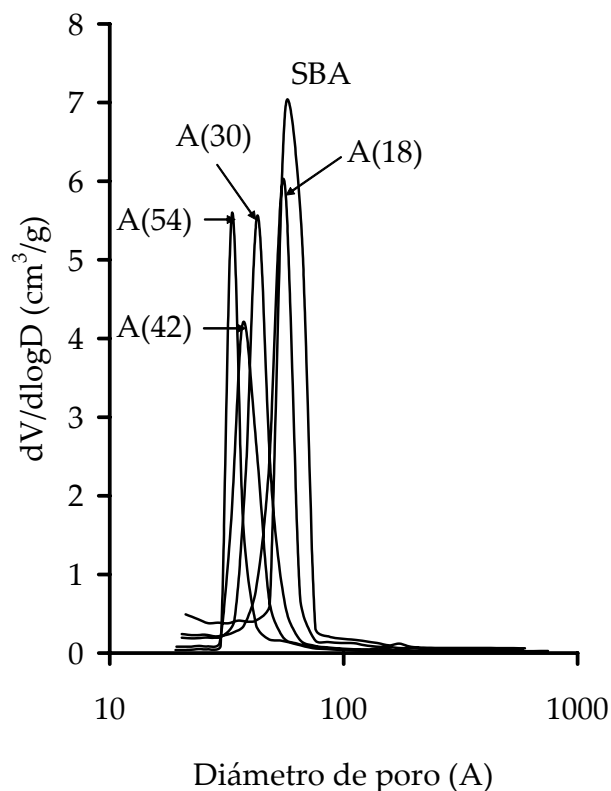
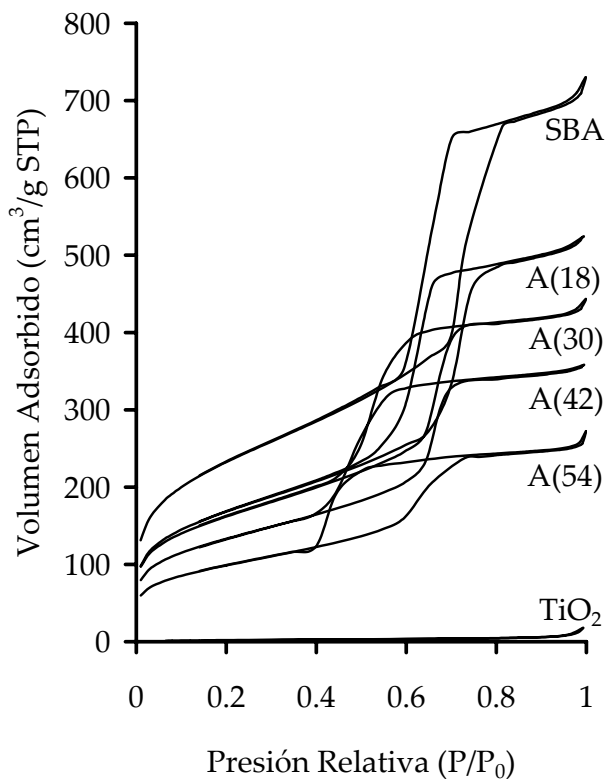


Figura 5.1. Isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  de los soportes A(x).

Figura 5.2. Distribución de diámetro de poro de los soportes A(x)

La histéresis que presentan los soportes de la serie A es del tipo H1 que indica la presencia de canales cilíndricos atravesados o formados por agregados o aglomerados de partículas esféricas con tamaño y forma de poro homogéneos [44].

La distribución de diámetro de poro de los soportes A(x) se muestra en la Figura 5.2. y se obtuvo utilizando el método de BJH a partir de la isoterma de desorción de  $N_2$ . Se observa un diámetro de poro promedio de  $58 \text{ \AA}$  para el soporte de SBA, el cual se redujo hasta  $33 \text{ \AA}$  para el soporte A(54). Todos los soportes A(x) presentan una distribución de poros estrecha con un solo máximo, lo que indica que los poros no se destruyen al agregar la titania. Para los soportes de las series B(x) y C(x) se observó la misma tendencia.

Todos los soportes de las series A, B y C presentan el mismo comportamiento en el tipo y forma de la isoterma de adsorción y desorción (incluyendo la forma de la histeresis), así como el volumen de poro, por lo que se puede concluir que la adición de la titania en los soportes no afecta la estructura porosa original del SBA.

En la Tabla 5.1. se presentan los valores de las propiedades texturales obtenidos para todos los soportes, así como el área específica normalizada.

El área específica ( $S_{BET}$ ) de todos los soportes modificados con titanía se ve disminuida de manera considerable, partiendo de un soporte que tiene 837 m<sup>2</sup>/g (en el caso de SBA original) hasta llegar a un valor de 354, 373 y 371 m<sup>2</sup>/g en los soportes A(54), B(54) y C(54) respectivamente, teniendo una disminución del área hasta de un 58% (soporte A(54)).

Con los datos anteriores, es difícil diferenciar si en realidad hubo una disminución mayor a la esperada por la adición de la titanía en el SBA. Para poder evaluar la desviación de la disminución del área específica por la adición de titanía, se calculó el área específica normalizada. El área específica normalizada se calcula como  $NS_{BET} = \frac{S_{BET,Ti-SBA}}{S_{BET,SBA} * (1-y)}$ , donde  $y$  es la fracción en peso de TiO<sub>2</sub> en el soporte. Con los valores calculados del área específica normalizada se observó que la disminución de área específica corresponde a la disminución esperada como por concepto de la adición de la titanía en el SBA, ya que todos los valores están cercanos a la unidad.

Tabla 5.1. Datos texturales de los soportes y área específica normalizada ( $NS_{BET}$ ).

| Soporte          | $S_{BET}$<br>m <sup>2</sup> /g | $S_{\mu}$<br>m <sup>2</sup> /g | $V_p$<br>cm <sup>3</sup> /g | $V_{\mu}$<br>cm <sup>3</sup> /g | $Dp_{des}$<br>Å | $NS_{BET}$ |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------|------------|
| SBA              | 837                            | 131                            | 1.093                       | 0.051                           | 58              | -          |
| A(18)            | 605                            | 94                             | 0.800                       | 0.037                           | 56              | 0.88       |
| A(30)            | 580                            | 97                             | 0.664                       | 0.039                           | 43              | 0.99       |
| A(42)            | 478                            | 78                             | 0.549                       | 0.031                           | 37              | 0.98       |
| A(54)            | 354                            | 56                             | 0.393                       | 0.022                           | 33              | 0.92       |
| B(18)            | 631                            | 105                            | 0.790                       | 0.042                           | 43              | 0.92       |
| B(30)            | 563                            | 79                             | 0.664                       | 0.031                           | 37              | 0.96       |
| B(42)            | 483                            | 69                             | 0.601                       | 0.027                           | 38              | 1.00       |
| B(54)            | 373                            | 32                             | 0.449                       | 0.010                           | 36              | 0.97       |
| C(18)            | 641                            | 117                            | 0.746                       | 0.048                           | 48              | 0.93       |
| C(30)            | 560                            | 95                             | 0.635                       | 0.039                           | 43              | 0.96       |
| C(42)            | 466                            | 81                             | 0.514                       | 0.033                           | 38              | 0.96       |
| C(54)            | 371                            | 50                             | 0.447                       | 0.019                           | 36              | 0.96       |
| TiO <sub>2</sub> | 8                              | -                              | 0.020                       | -                               | -               | -          |

El cambio en el volumen de poro siguió la misma tendencia que la disminución del área específica, presentando un cambio hasta de 64% en la muestra A(54). Al ver el

comportamiento en la disminución del volumen de poro se puede inferir que parte de la titania se depositó dentro de los poros, provocando una disminución de su volumen.

Se puede observar un comportamiento similar en el diámetro de poro determinado por desorción de  $N_2$ . Hay una disminución en el diámetro de poro de 25% en el soporte B(18) y de 43% en el soporte A(54), la cuál se puede atribuir al recubrimiento de las paredes de los poros por las especies de titania.

La disminución del área de microporos ( $S_\mu$ ) y del volumen de microporos ( $V_\mu$ ) en las muestras preparadas usando los tres métodos fue proporcional a la cantidad de titania incorporada en el soporte y siguió la misma tendencia que el área específica y el volumen de poro.

### 5.2.2. Catalizadores de Mo

Después de incorporar el  $MoO_3$  a los soportes por el método de impregnación incipiente utilizando una solución acuosa de heptamolibdato de amonio, se observó que las isotermas obtenidas para los catalizadores de Mo mantienen la forma de las isotermas observadas para los soportes (tipo IV), correspondiente a materiales mesoporosos (Figura 5.3.). Las tres zonas que se observaron en las isotermas de los soportes se mantuvieron y la histéresis que presentan los catalizadores sigue siendo del tipo H1 [44].

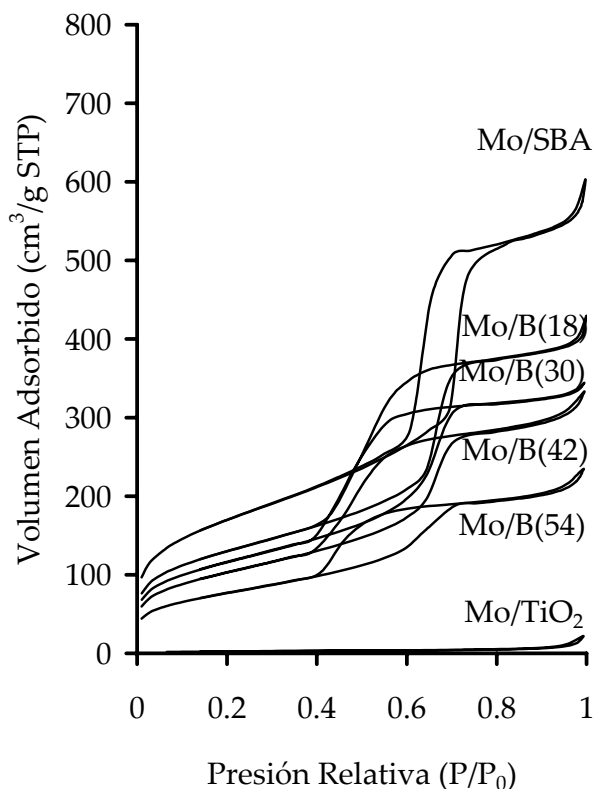


Figura 5.3. Isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores Mo/B(x)

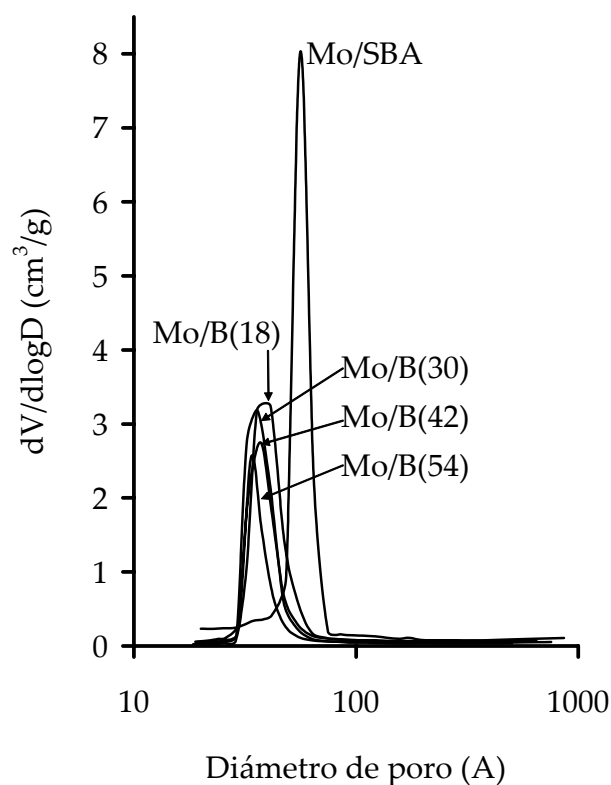


Figura 5.4. Distribución de diámetro de poro de los catalizadores Mo/B(x).

La distribución de diámetro de poro de los catalizadores Mo/B(x) se muestra en la Figura 5.4. Se puede observar que la incorporación de MoO<sub>3</sub> presenta un efecto poco significativo en las propiedades texturales originales de los soportes. La reducción en el diámetro de los poros se puede atribuir casi en su totalidad a la adición de titania ya que se obtuvieron valores muy similares a los de los soportes. Todos los catalizadores de Mo/B(x) presentan un distribución de poros estrecha con un solo máximo, lo que indicada que los poros no se destruyen al agregar el MoO<sub>3</sub>. Este comportamiento también se observó en los catalizadores Mo/A(x) y Mo/C(x).

Al observar que la forma de la isoterma no ha cambiado después de la adición de MoO<sub>3</sub> en todos los soportes y que los catalizadores de Mo conservan un solo máximo en la curva de distribución de volumen de poros, se puede decir que la estructura porosa de los soportes originales se ha conservado después de depositar el MoO<sub>3</sub>.

En la Tabla 5.2. se presentan las características texturales de los catalizadores de Mo sintetizados.

Tabla 5.2. Características texturales y porcentaje de disminución de las características texturales con respecto a los soportes de los catalizadores de Mo.

| Catalizador         | S <sub>BET</sub><br>m <sup>2</sup> /g | % Dis.<br>S <sub>BET</sub> | S <sub>μ</sub><br>m <sup>2</sup> /g | % Dis.<br>S <sub>μ</sub> | V <sub>p</sub><br>cm <sup>3</sup> /g | % Dis.<br>V <sub>p</sub> | V <sub>μ</sub><br>cm <sup>3</sup> /g | % Dis.<br>V <sub>μ</sub> | D <sub>p<sub>des</sub></sub><br>Å |
|---------------------|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Mo/SBA              | 612                                   | 27                         | 72                                  | 45                       | 0.874                                | 20                       | 0.027                                | 47                       | 56                                |
| Mo/A(18)            | 458                                   | 24                         | 65                                  | 31                       | 0.642                                | 20                       | 0.025                                | 32                       | 55                                |
| Mo/A(30)            | 410                                   | 29                         | 37                                  | 62                       | 0.499                                | 25                       | 0.013                                | 67                       | 37                                |
| Mo/A(42)            | 347                                   | 27                         | 42                                  | 46                       | 0.415                                | 24                       | 0.016                                | 48                       | 33                                |
| Mo/A(54)            | 263                                   | 26                         | 23                                  | 59                       | 0.299                                | 24                       | 0.008                                | 64                       | 33                                |
| Mo/B(18)            | 467                                   | 26                         | 68                                  | 35                       | 0.618                                | 22                       | 0.026                                | 38                       | 38                                |
| Mo/B(30)            | 417                                   | 26                         | 52                                  | 34                       | 0.521                                | 22                       | 0.020                                | 35                       | 36                                |
| Mo/B(42)            | 371                                   | 23                         | 41                                  | 41                       | 0.496                                | 17                       | 0.015                                | 44                       | 37                                |
| Mo/B(54)            | 277                                   | 26                         | 24                                  | 25                       | 0.346                                | 23                       | 0.008                                | 20                       | 33                                |
| Mo/C(18)            | 466                                   | 27                         | 62                                  | 47                       | 0.638                                | 14                       | 0.023                                | 52                       | 48                                |
| Mo/C(30)            | 417                                   | 26                         | 53                                  | 44                       | 0.530                                | 17                       | 0.020                                | 49                       | 41                                |
| Mo/C(42)            | 342                                   | 27                         | 42                                  | 48                       | 0.406                                | 21                       | 0.016                                | 52                       | 36                                |
| Mo/C(54)            | 272                                   | 27                         | 26                                  | 48                       | 0.357                                | 20                       | 0.009                                | 53                       | 34                                |
| Mo/TiO <sub>2</sub> | 9                                     | -                          | -                                   | -                        | 0.025                                | -                        | -                                    | -                        | -                                 |

Se puede observar que las propiedades texturales de los catalizadores de Mo siguen la misma tendencia que los soportes. Después de adicionar MoO<sub>3</sub> a los soportes el área

específica disminuyó en un 26%, y el volumen de poro en un 20%, pero la disminución de área y volumen de microporos fue mayor, lo que indica que el cambio principal producido por la adición de  $\text{MoO}_3$  fue el taponamiento de los microporos, disminuyendo así la relación entre microporos y mesoporos.

### 5.2.3. Catalizadores de NiMo

Al incorporar la fase de óxido de Ni a los catalizadores de Mo por el método de impregnación incipiente utilizando una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado, se observó que las isotermas obtenidas para los catalizadores NiMo siguen siendo isotermas del tipo IV (materiales mesoporosos) y las tres zonas en la isoterma que se observaron en los soportes siguen presentes, al igual que la histéresis de tipo H1 [44]. En la Figura 5.5 se presentan las isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  para los catalizadores NiMo/C(x).

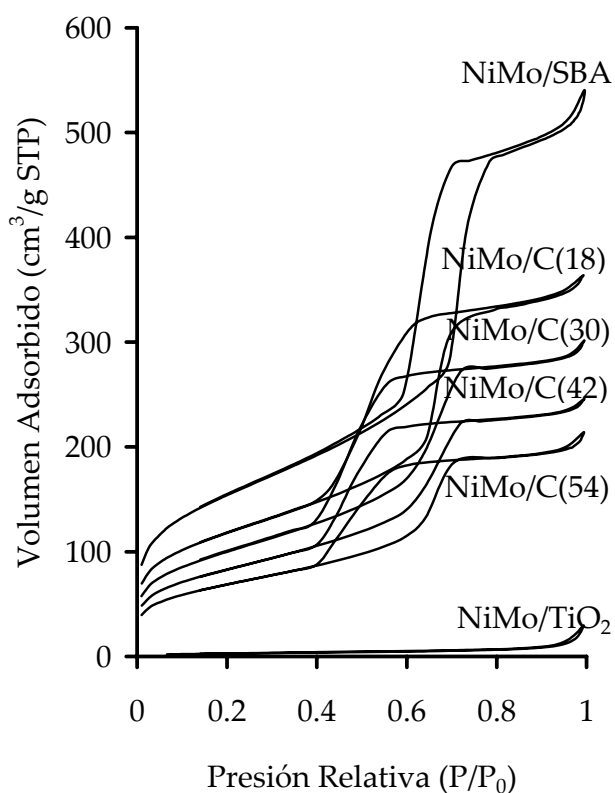


Figura 5.5. Isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  de los catalizadores NiMo/C(x).

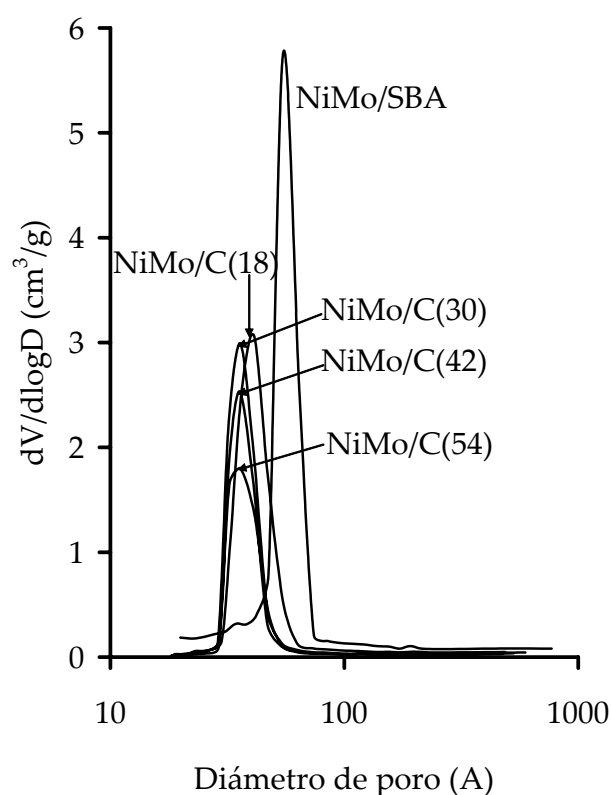


Figura 5.6. Distribución de diámetro de poro de los catalizadores NiMo/C(x).

En la Figura 5.6. se puede observar la distribución de diámetro de poro de los catalizadores NiMo/C(x). El tamaño de poro en los catalizadores de NiMo no sufrió ningún cambio con respecto al observado para los soportes y los catalizadores de Mo correspondientes. Así se obtuvo un diámetro de poro de 55 Å para el catalizador NiMo/SBA y de 34 Å para el catalizador NiMo/C(54). Todos los catalizadores de NiMo/C(x) presentan

un distribución de poros estrecha con un solo máximo lo que indica lo que indicada que los poros no se destruyen al agregar el NiO. También se observó un comportamiento similar de propiedades texturales en los catalizadores de las series NiMo/A(x) y NiMo/B(x).

Al no observar ningún cambio tanto en la forma de la isoterma como en la distribución de diámetros de poro después de la incorporación de NiO, se puede suponer que la estructura porosa de los soportes SBA originales se han conservado.

En la Tabla 5.3. se puede apreciar la variación de las propiedades texturales de los catalizadores de NiMo, así como la carga de los distintos óxidos presentes.

Las propiedades texturales de los catalizadores de NiMo siguen la misma tendencia que los soportes. Al adicionar el NiO en los catalizadores de Mo, se observó una disminución en el  $S_{BET}$  entre un 6% y un 14% con relación a los catalizadores de Mo y la disminución en el  $V_p$  fue alrededor de un 8%.

En todos los casos se depositó 12% en peso de  $MoO_3$  y 3% en peso de NiO, pero la cantidad de óxidos presentes en los catalizadores por  $nm^2$  se ve incrementada al irse reduciendo el área específica (debido a una mayor cantidad de titania depositada). Esto es un factor importante, ya que tenemos diferente carga específica de catalizador, lo cuál debe afectar en la cantidad y tipo de sitios activos.

Tabla 5.3. Datos texturales y carga intrínseca de los catalizadores de NiMo.

| Catalizador           | $S_{BET}$<br>m <sup>2</sup> /g | $S_{\mu}$<br>m <sup>2</sup> /g | $V_p$<br>cm <sup>3</sup> /g | $V_{\mu}$<br>cm <sup>3</sup> /g | $D_{p_{des}}$<br>Å | molécula/nm <sup>2</sup> |                     |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------|
|                       |                                |                                |                             |                                 |                    | $MoO_3/nm^2$             | NiO/nm <sup>2</sup> |
| NiMo/SBA              | 554                            | 78                             | 0.802                       | 0.030                           | 55                 | 0.91                     | 0.44                |
| NiMo/A(18)            | 409                            | 48                             | 0.594                       | 0.018                           | 46                 | 1.23                     | 0.59                |
| NiMo/A(30)            | 381                            | 37                             | 0.454                       | 0.013                           | 33                 | 1.32                     | 0.64                |
| NiMo/A(42)            | 317                            | 35                             | 0.392                       | 0.013                           | 31                 | 1.59                     | 0.76                |
| NiMo/A(54)            | 249                            | 16                             | 0.287                       | 0.005                           | 32                 | 2.02                     | 0.97                |
| NiMo/B(18)            | 421                            | 51                             | 0.580                       | 0.019                           | 38                 | 1.19                     | 0.57                |
| NiMo/B(30)            | 359                            | 40                             | 0.464                       | 0.015                           | 36                 | 1.40                     | 0.67                |
| NiMo/B(42)            | 327                            | 31                             | 0.456                       | 0.011                           | 36                 | 1.54                     | 0.74                |
| NiMo/B(54)            | 260                            | 19                             | 0.337                       | 0.006                           | 33                 | 1.93                     | 0.93                |
| NiMo/C(18)            | 424                            | 62                             | 0.552                       | 0.024                           | 41                 | 1.19                     | 0.57                |
| NiMo/C(30)            | 361                            | 31                             | 0.454                       | 0.011                           | 36                 | 1.39                     | 0.67                |
| NiMo/C(42)            | 300                            | 28                             | 0.371                       | 0.010                           | 36                 | 1.68                     | 0.81                |
| NiMo/C(54)            | 248                            | 28                             | 0.317                       | 0.010                           | 34                 | 2.03                     | 0.98                |
| NiMo/TiO <sub>2</sub> | 11                             | -                              | 0.033                       | -                               | -                  | 46.60                    | 22.35               |

### 5.2.3. Comparación de propiedades texturales entre los soportes y los catalizadores

Como se puede observar en la Tabla 5.1., a mayor carga de titania en los soportes, la disminución del área específica es mayor, pero hay que recordar que fue proporcional a la cantidad de titania incorporada (como lo muestra el área específica normalizada).

En las Tablas 5.1., 5.2. y 5.3., se puede observar que los valores obtenidos del área específica para los soportes son mayores que para los catalizadores de Mo y NiMo. Esto se debe a la incorporación de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiO}$  en la malla molecular, teniendo en cuenta que el  $\text{TiO}_2$ , el  $\text{MoO}_3$  y el  $\text{NiO}$  son óxidos cristalinos con muy baja área específica.

La disminución en el área específica fue significativa, en la Figura 5.7. se muestra el porcentaje de área específica de los distintos soportes y catalizadores con respecto al soporte original de SBA de sílice pura.

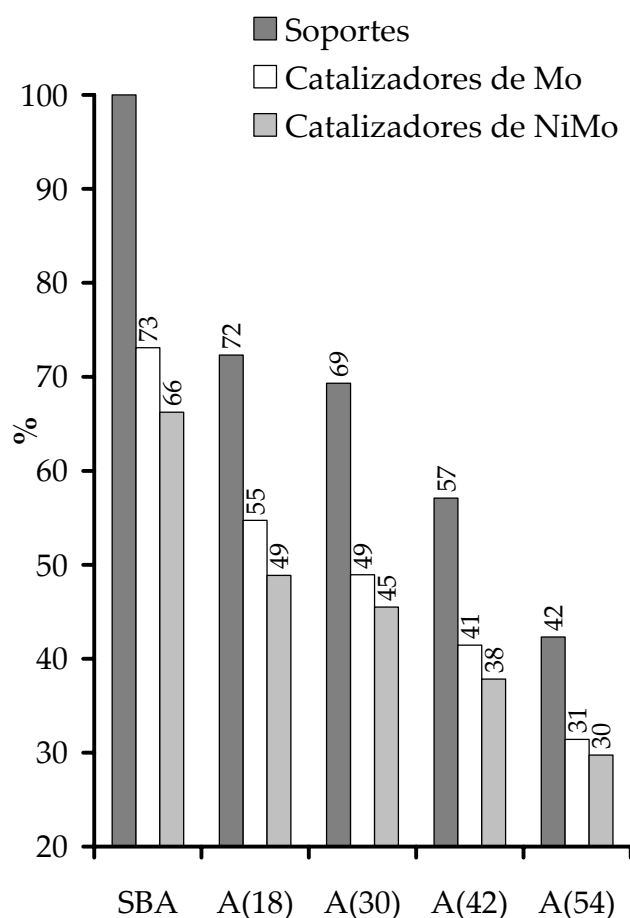


Figura 5.7. Porcentaje de área específica con respecto al área específica de SBA.

Si se calcula el porcentaje de disminución del área específica teórica y se compara con la disminución del área específica real (Tabla 5.4) se puede ver que la adición de la fase activa de molibdeno provoca una disminución mayor a la esperada. Esta disminución en el área específica se debe al taponamiento de los poros por partículas de  $\text{MoO}_3$ .

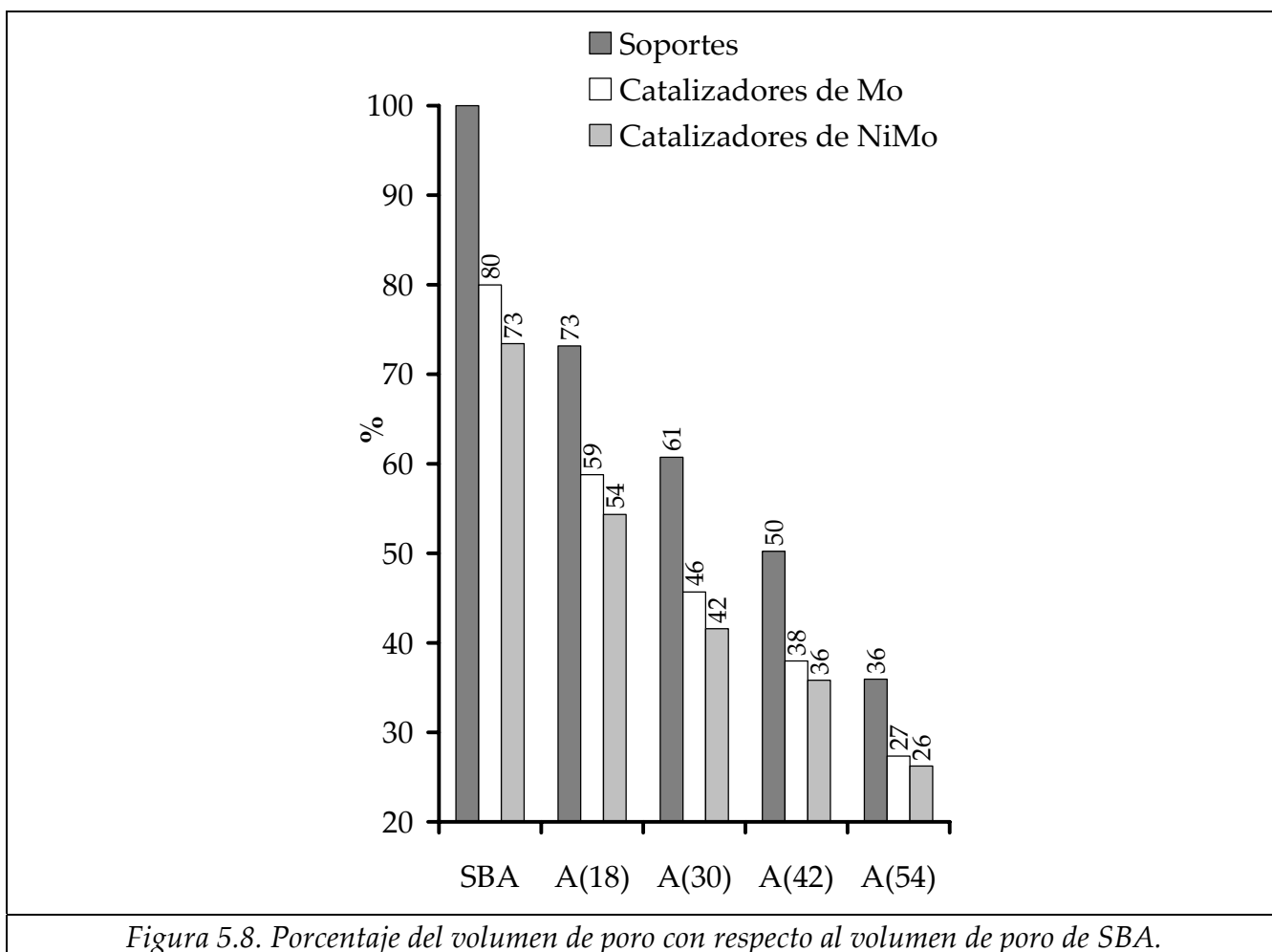
Tabla 5.4. Porcentaje de disminución del área específica del área teórica y el área real de los soportes y los catalizadores de Mo y NiMo.

| Soporte | Soportes |      | Catalizadores de Mo |      | Catalizadores de NiMo |      |
|---------|----------|------|---------------------|------|-----------------------|------|
|         | Teórico  | Real | Teórico             | Real | Teórico               | Real |
| SBA     | 100%     | 100% | 88%                 | 73%  | 85%                   | 66%  |
| A(18)   | 82%      | 72%  | 72%                 | 55%  | 70%                   | 49%  |
| A(30)   | 70%      | 69%  | 61%                 | 49%  | 60%                   | 45%  |
| A(42)   | 58%      | 57%  | 51%                 | 41%  | 49%                   | 38%  |
| A(54)   | 46%      | 42%  | 40%                 | 31%  | 39%                   | 30%  |
| B(18)   | 82%      | 75%  | 72%                 | 56%  | 70%                   | 50%  |
| B(30)   | 70%      | 67%  | 61%                 | 50%  | 60%                   | 43%  |
| B(42)   | 58%      | 58%  | 51%                 | 44%  | 49%                   | 39%  |
| B(54)   | 46%      | 45%  | 40%                 | 33%  | 39%                   | 31%  |
| C(18)   | 82%      | 77%  | 72%                 | 56%  | 70%                   | 51%  |
| C(30)   | 70%      | 67%  | 61%                 | 50%  | 60%                   | 43%  |
| C(42)   | 58%      | 56%  | 51%                 | 41%  | 49%                   | 36%  |
| C(54)   | 46%      | 44%  | 40%                 | 32%  | 39%                   | 30%  |

Para el caso del volumen de poro, se puede observar en la Figura 5.8. que los valores disminuían de manera constante al ir adicionando una mayor cantidad de titania en el soporte. En todos los casos al agregar las fases oxidadas de Mo y Ni en los soportes, el volumen de poro disminuyó aun más.

En el caso de los soportes y catalizadores que se realizaron por los métodos B(x) y C(x), la disminución en el área específica y la disminución en el volumen de poro al agregar las fases activas de Ni y Mo mostró un comportamiento muy similar al observado para el método A(x).





### 5.3. Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)

En la Figuras 5.9. y 5.10. se muestra el difractograma de ángulos bajos correspondiente a los soportes B(x) y C(x) y se pueden observar tres señales bien definidas, las cuales corresponden a las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) de un material con poros ordenados, con arreglo hexagonal en dos dimensiones ( $p6mm$ ) y con espesor de pared uniforme. El pico más intenso ubicado en  $0.98^\circ$  de  $2\theta$  refleja una distancia interplanar  $d_{100}$  de  $90 \text{ \AA}$ , correspondiente al parámetro de celda unitaria  $a_0=104 \text{ \AA}$ . El cálculo de la celda unitaria se realizo con la fórmula;  $(a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100})$  [31, 32, 55].

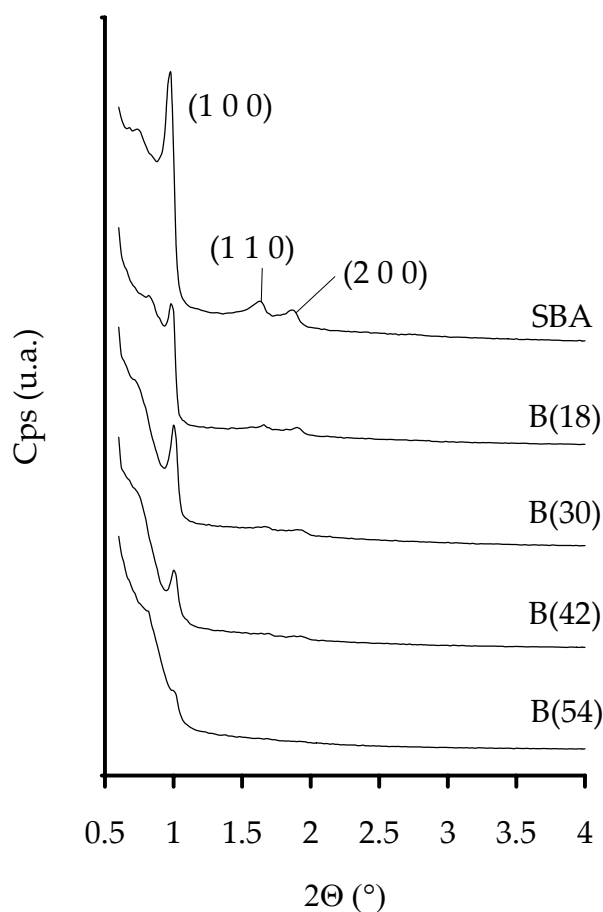


Figura 5.9. DRX a.b. de los soportes B(x).

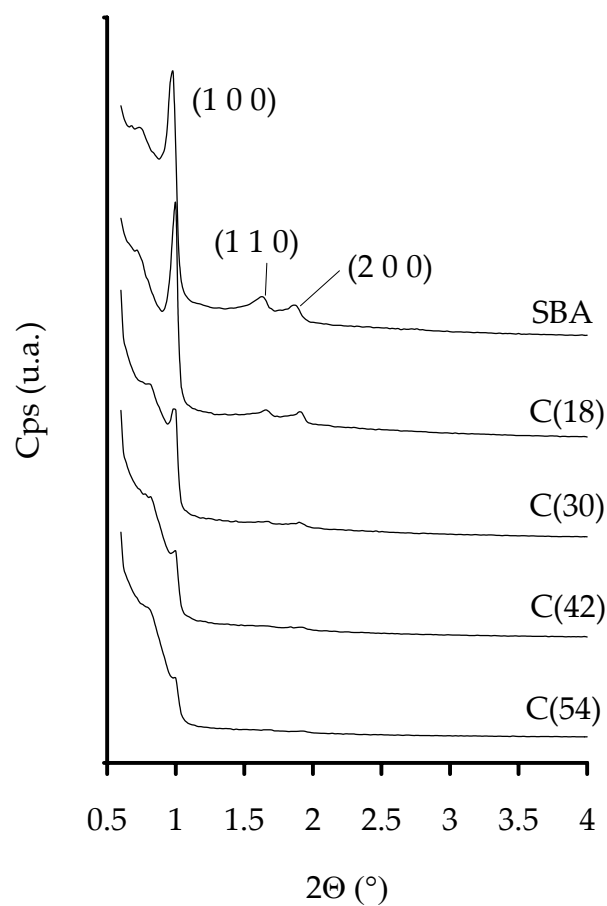


Figura 5.10. DRX a.b. de los soportes C(x).

Al calcular el espesor de pared ( $\delta = a_0 - D_p$ , con  $a_0 = 104$ ) para el SBA se obtuvo el valor de 4.6 nm, siendo reportado en la literatura valores entre 3.1 y 6.4 nm [31]. En los soportes se observó que a medida que la carga de titania es mayor, el espesor de pared aumentó (Tabla 5.5).

Tabla 5.5. Espesor de pared de poro calculado utilizando datos de DRX a.b. y fisisorción de  $N_2$  [51].

| Soporte | Espesor de pared (nm) |     |     |     |     |
|---------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|
|         | Soporte puro          | 18  | 30  | 42  | 54  |
| SBA     | 4.6                   | -   | -   | -   | -   |
| A(x)    | -                     | 4.8 | 6.1 | 6.7 | 7.1 |
| B(x)    | -                     | 6.1 | 6.5 | 6.6 | 6.8 |
| C(x)    | -                     | 5.6 | 6.1 | 6.6 | 6.8 |

### 5.4. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Con la difracción de rayos X se obtuvieron los datos sobre las distintas especies cristalinas presentes en los soportes, catalizadores de Mo y catalizadores de NiMo.

#### 5.4.1. Soportes

En las Figuras 5.11. y 5.12. se observan los difractogramas de los soportes A(x) y B(x) al ir variando la cantidad de titania presente en los soportes. Los difractogramas de los soportes C(x) presentan un comportamiento similar.

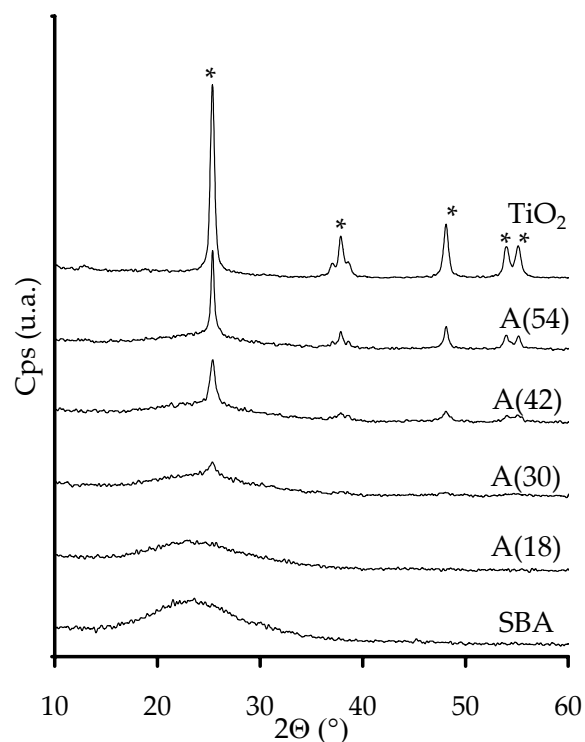


Figura 5.11. DRX de los soportes A(x) donde (\*) es la señal de la titania anatasa.

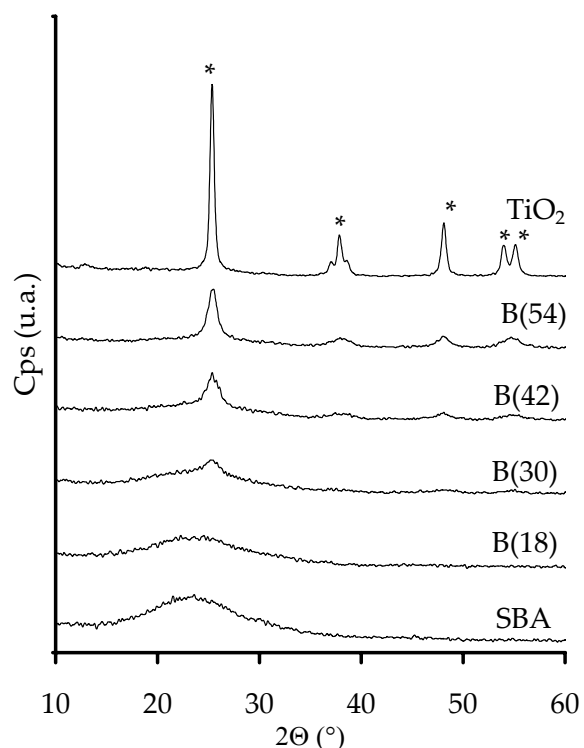


Figura 5.12. DRX de los soportes B(x) donde (\*) es la señal de la titania anatasa.

A partir de las señales obtenidas en los difractogramas, se determinó que la fase cristalina de la titania corresponde a la anatasa, y el tamaño de estos cristales aumenta a medida que se aumenta la carga de titania (Tabla 5.6.).

Tabla 5.6. Tamaño de los cristales de titania anatasa en los soportes calculado a partir de los resultados de DRX utilizando la ecuación de Scherrer.

| Soporte          | Tamaño de cristal (nm) |     |      |      |
|------------------|------------------------|-----|------|------|
|                  | Soporte puro           | 30  | 42   | 54   |
| A(x)             | -                      | 5.7 | 13.9 | 27.7 |
| B(x)             | -                      | 4.2 | 6.1  | 16.5 |
| C(x)             | -                      | 6.6 | 16.5 | 18.9 |
| TiO <sub>2</sub> | 21.6                   | -   | -    | -    |

#### 5.4.2. Catalizadores de Mo

En las Figuras 5.13. y 5.14. se observan los difractogramas de los catalizadores Mo/A(x) y Mo/C(x) al ir variando la cantidad de titania. Los difractogramas de los catalizadores Mo/B(x) presentan un comportamiento similar.

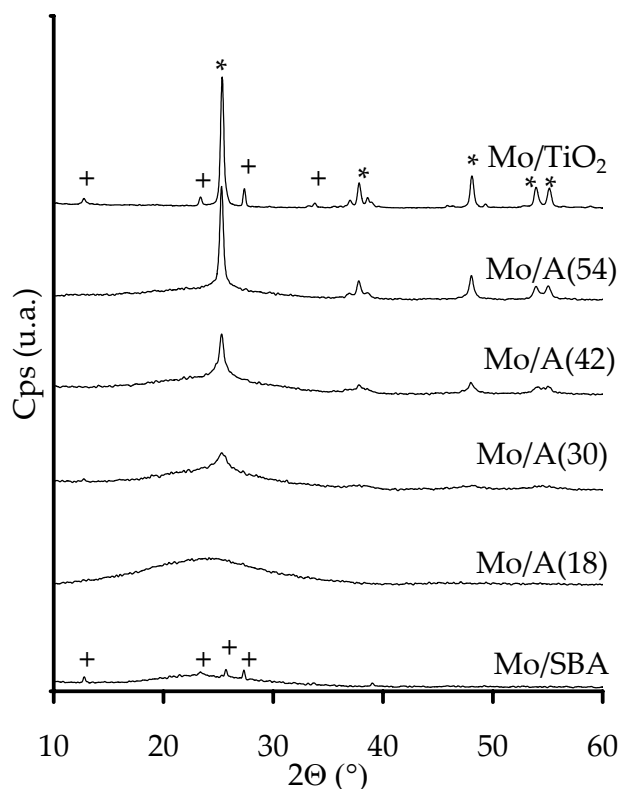


Figura 5.13. DRX de los catalizadores Mo/A(x) donde (\*) es la señal de la titania anatasa y (+) la de MoO<sub>3</sub>.

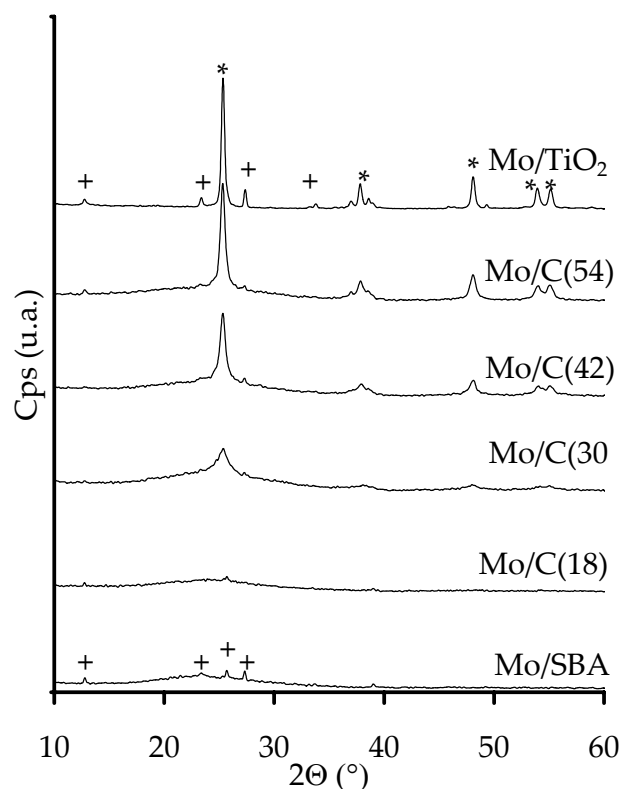


Figura 5.14. DRX de los catalizadores Mo/C(x) donde (\*) es la señal de la titania anatasa y (+) la de MoO<sub>3</sub>.

En los difractogramas de las Figuras 5.13. y 5.14. se pudo observar que la fase cristalina de la titania (anatasa) se mantuvo. En el catalizador Mo/SBA y Mo/TiO<sub>2</sub> se observó

la aparición de la fase cristalina  $\text{MoO}_3$ . El tamaño de los cristales de titania anatasa se incrementó ligeramente después de depositar las especies de Mo, probablemente debido a una calcinación adicional del material (Tabla 5.7.).

Tabla 5.7. Tamaño de los cristales de titania anatasa en los catalizadores Mo.

| Catalizador         | Tamaño de cristal (nm) |     |      |      |
|---------------------|------------------------|-----|------|------|
|                     | Soporte puro           | 30  | 42   | 54   |
| Mo/A(x)             | -                      | 6.3 | 14.4 | 27.7 |
| Mo/B(x)             | -                      | 4.6 | 6.3  | 17.7 |
| Mo/C(x)             | -                      | 6.7 | 17.7 | 19.4 |
| Mo/TiO <sub>2</sub> | 32.2                   | -   | -    | -    |

#### 5.4.3. Catalizadores de NiMo

En las Figuras 5.15. y 5.16. se muestran los difractogramas de los catalizadores NiMo/B(x) y NiMo/C(x) al ir variando la carga de titania presente en los soportes. Los difractogramas de los catalizadores NiMo/A(x) tiene un comportamiento similar.

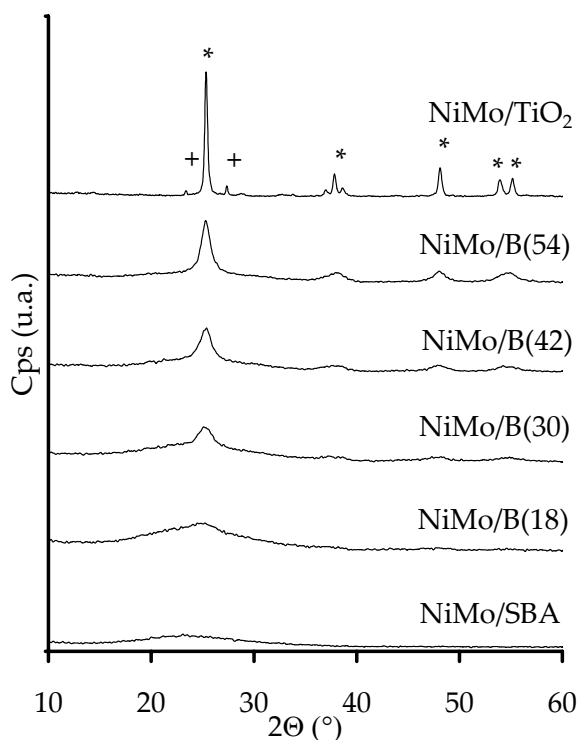


Figura 5.15. DRX de los catalizadores NiMo/B(x) donde (\*) es la señal de la titania anatasa y (+) la de  $\text{MoO}_3$ .

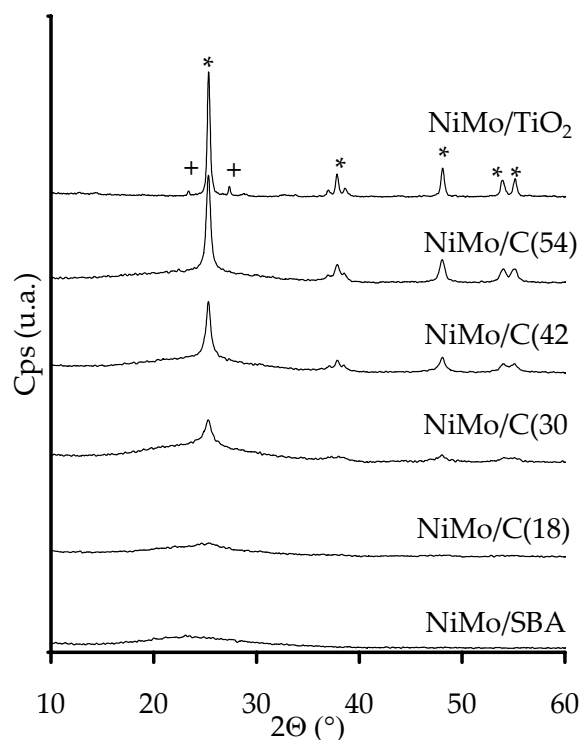


Figura 5.16. DRX de los catalizadores NiMo/C(x) donde (\*) es la señal de la titania anatasa y (+) la de  $\text{MoO}_3$ .

Las Figuras 5.15. y 5.16. corresponden a los difractogramas de los catalizadores NiMo/B(x) y NiMo/C(x), y se pudo observar la permanencia de la fase anatasa en los catalizadores de NiMo. En el catalizador NiMo/TiO<sub>2</sub> permaneció visible la fase cristalina de MoO<sub>3</sub>, pero en el catalizador soportado en SBA (sin titania), la incorporación de Ni hizo que los cristales de MoO<sub>3</sub> disminuyan su tamaño, es decir, se dispersaran mejor.

Tabla 5.8. *Tamaño de los cristales de titania anatasa calculados por DRX en los catalizadores NiMo.*

| Catalizador           | Tamaño de cristal (nm) |     |      |      |
|-----------------------|------------------------|-----|------|------|
|                       | Soporte puro           | 30  | 42   | 54   |
| NiMo/A(x)             | -                      | 6.3 | 15.0 | 29.8 |
| NiMo/B(x)             | -                      | 5.0 | 6.5  | 8.5  |
| NiMo/C(x)             | -                      | 7.8 | 18.5 | 19.4 |
| NiMo/TiO <sub>2</sub> | 35.1                   | -   | -    | -    |

El tamaño de los cristales de titania anatasa en los catalizadores de NiMo se incrementó ligeramente en comparación con los catalizadores de Mo y soportes correspondientes (Tabla 5.8.).

También se puede observar en la Tabla 5.9. que hubo una reducción en el tamaño de los cristales de MoO<sub>3</sub> al agregar el NiO.

Tabla 5.9. *Tamaño de los cristales de MoO<sub>3</sub> en los catalizadores de Mo y NiMo.*

| Catalizador      | Tamaño de cristal (nm) |                     |
|------------------|------------------------|---------------------|
|                  | Catalizador de Mo      | Catalizador de NiMo |
| SBA              | 66.0                   | -                   |
| TiO <sub>2</sub> | 147.9                  | 104.6               |

### 5.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV- Vis (DRS)

Este método espectroscópico se utilizó para la caracterización de las distintas especies de TiO<sub>2</sub> presentes en el soporte. A medida que la carga la titania aumenta en el soporte, aumenta el número de especies de TiO<sub>2</sub> que se registran en el espectro como señales a mayores longitudes de onda. A la longitud de onda 220 nm se encuentra el TiO<sub>2</sub> de forma aislada en coordinación tetraédrica. A mayor longitud de onda, se observa que el TiO<sub>2</sub> empieza a formar oligómeros y polímeros hasta formar especies cristalinas, donde la coordinación de la titania es octaédrica. A longitudes de onda de ~ 350 nm se encuentra la señal de titania anatasa

Las Figuras 5.17. y 5.18. corresponden a los espectros de reflectancia difusa de los soportes B(x) y C(x) respectivamente. Los espectros de los soportes A(x) presentan un comportamiento muy similar a los espectros de los soportes B(x).

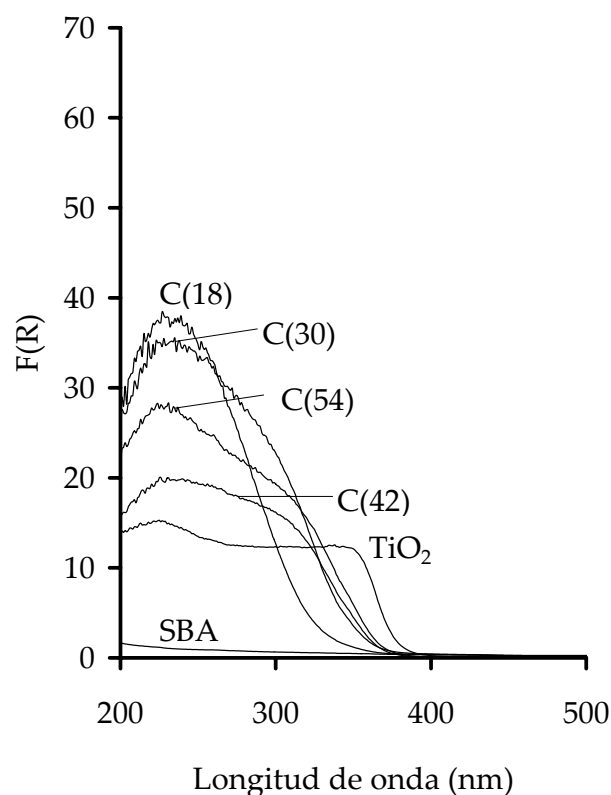
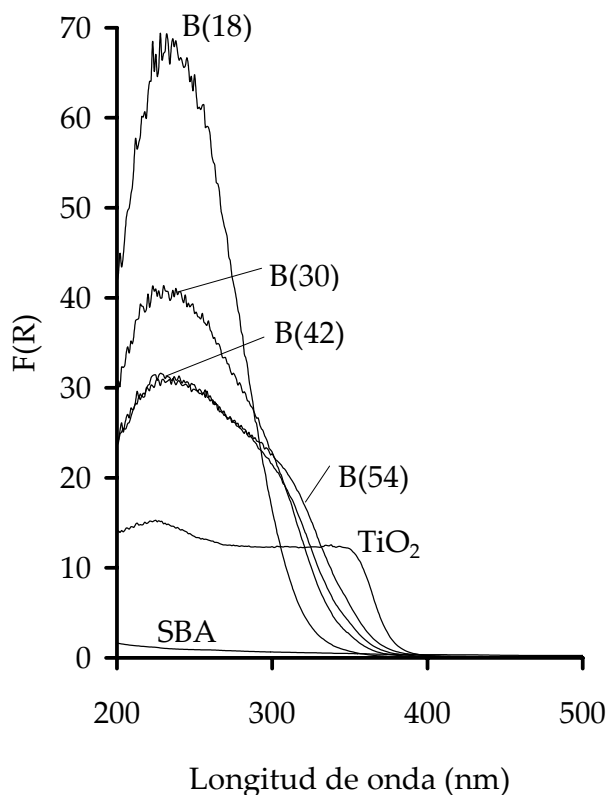


Figura 5.17. Espectro DRS UV-Vis de los soportes B(x). Figura 5.18. Espectro DRS UV-Vis de los soportes C(x).

En todos los soportes modificados con titania, se observó un máximo cercano a los 220 nm correspondiente al Ti<sup>4+</sup> en coordinación tetraédrica, pero no se puede descartar la presencia de especies en coordinación octaédrica, ya que las bandas de absorción llegan a longitudes de onda mayores a 300 nm.

Existe otro método dentro del análisis DRS que permite caracterizar a las especies de titania de menor energía, es decir, las especies que se encuentran a longitudes de onda mayores. Este método es el cálculo de la energía de borde de absorción [52].

Tabla 5.10. Energía de borde de absorción ( $E_g$ ) de los soportes.

| Soporte          | $E_g$ (eV)   |     |     |     |     |
|------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|
|                  | Soporte puro | 18  | 30  | 42  | 54  |
| A(x)             | -            | 4.3 | 4.0 | 3.8 | 3.6 |
| B(x)             | -            | 4.3 | 4.0 | 3.7 | 3.6 |
| C(x)             | -            | 4.2 | 3.8 | 3.6 | 3.5 |
| TiO <sub>2</sub> | 3.3          | -   | -   | -   | -   |

Las especies de  $Ti^{4+}$  aisladas en coordinación tetraédrica presentan una energía de borde de absorción de 4.7 eV, y a la titania anatasa en coordinación octaédrica (formando largas cadenas poliméricas (- Ti - O - Ti - O -)) corresponde la energía de borde de 3.3 eV.

La energía de borde de la titania presentó un valor de 3.3 eV, correspondiente a la titania anatasa en coordinación octaédrica. Las energías de borde presentadas en la Tabla 5.8. tienen valores intermedios, mostrando la tendencia de disminuir a medida que se incrementa la carga de la titania en la muestra. Lo anterior indica que en las muestras se tiene una mezcla de las especies de  $TiO_2$  aisladas en coordinación tetraédrica y con diferente grado de aglomeración en coordinación octaédrica. Las muestras preparada con 18% en peso de titania presenta una mayor proporción de especies de Ti tetraédrica aisladas y las muestras con carga de 54% de titania presentan una fracción significativa de las especies de Ti octaédrico poliméricas acercándose a la del óxido de titanio cristalino (anatasa).

### 5.6. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) es un técnica muy útil para la caracterización de las especies oxidadas de Ni y Mo presentes en los catalizadores. La reducción del Mo presenta dos etapas; de  $Mo^{6+}$  a  $Mo^{4+}$  ( $MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$ ) y posteriormente de  $Mo^{4+}$  a  $Mo^0$  ( $MoO_2 + 2H_2 \rightarrow Mo^0 + 2H_2O$ ). Por su parte, el Ni pasa de  $Ni^{2+}$  a  $Ni^0$  ( $NiO + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O$ ) en una sola etapa de reducción.

Tabla 5.11. Tipo de molibdeno en relación con su temperatura de reducción [27, 43, 54].

| Región | Tipo de Molibdeno                                                                                                                                                     | Temperatura de reducción<br>( $T_{max}$ ), °C |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|        |                                                                                                                                                                       | Catalizadores de Mo<br>y NiMo                 |
| 1      | Reducción del molibdeno en bicapas. Coordinación octaédrica (Mo (oh) disperso).                                                                                       | 380 a 450                                     |
| 2      | Reducción de especies poliméricas. Coordinación octaédrica (Mo (oh) polimérico).                                                                                      | 450 a 550                                     |
| 3      | Reducción $MoO_3$ cristalino ( $MoO_3$ cristalino).                                                                                                                   | 580 a 600                                     |
| 4      | Reducción de varias especies: segunda etapa de reducción de Mo octaédrico, polimérico y cristalino, así como la primera etapa de reducción del molibdeno tetraédrico. | 600 a 900                                     |

Como se mencionó anteriormente, la activación de los catalizadores de HDS se lleva a cabo mediante una sulfuración con una reducción parcial de  $Mo^{6+}$  a  $Mo^{4+}$  ( $Mo^{VI}O_3 + 2 H_2S + H_2 \rightarrow Mo^{IV}S_2 + 3 H_2O$ ). Por lo tanto, la facilidad que presenten los catalizadores para reducirse es una característica muy importante, ya que está íntimamente relacionada con su



habilidad de transformarse de la fase oxidada a la fase sulfurada. A la fecha se sabe que en los catalizadores de Mo en estado oxidado pueden estar presentes diferentes especies de Mo las cuales se reducen a diferentes condiciones. En la Tabla 5.11. se muestran los principales tipos de Mo que hay, así como la temperatura a la cual se lleva a cabo su reducción [43, 54].

### 5.6.1. Catalizadores de Mo

En la Figura 5.19. se muestran los termogramas de los catalizadores de Mo/SBA, Mo/A(54), Mo/B(54) y Mo/C(54) Mo/TiO<sub>2</sub>. A continuación se hace una descripción detallada de cada uno de los catalizadores de Mo:

- **Mo/SBA.** La reducción en este catalizador comienza a los 444°C. El primer pico aparece a 551°C, que corresponde a la reducción de especies de molibdeno poliméricas en coordinación octaédrica. El consumo de H<sub>2</sub> en el intervalo de temperatura entre 580°C y 600°C indica la reducción de MoO<sub>3</sub> cristalino. Los picos observados en 674 y 712°C corresponden a la segunda etapa de reducción de molibdeno octaédrico que pasa de Mo<sup>4+</sup> a Mo<sup>0</sup> y a la primera etapa de reducción de molibdeno tetraédrico.
- **Mo/A(54).** En este catalizador, la reducción empezó a los 330°C y presentó un solo máximo a los 471°C donde se reducen las especies de molibdeno poliméricas en coordinación octaédrica.
- **Mo/B(54).** A los 420°C comenzó la reducción y llegó a los 575°C, temperatura en la cual se lleva a cabo la reducción de algunas especies de molibdeno polimérico octaédrico y MoO<sub>3</sub> cristalino, y un segundo pico a los 900°C donde se lleva a cabo la reducción de distintas especies de molibdeno (primera reducción de molibdeno tetraédrico y segunda reducción de molibdeno octaédrico). El termograma de reducción de este catalizador resultó ser similar al de Mo/SBA.
- **Mo/C(54).** El comportamiento de este catalizador es muy similar al catalizador Mo/A(54). La reducción del molibdeno empezó a los 330°C, llegando a un máximo a los 484°C, correspondiente a especies de molibdeno en coordinación octaédrica con cierto grado de polimerización.
- **Mo/TiO<sub>2</sub>.** La reducción del molibdeno empezó a los 305°C, para llegar a un pico a los 483°C que corresponde a especies de molibdeno en coordinación octaédrica con distintos grados de polimerización, posteriormente se observa un pico a los 599°C correspondiente a la reducción del MoO<sub>3</sub> cristalino y la reducción del soporte [34]; el siguiente pico se presenta a los 737°C correspondiente a la segunda etapa de reducción de molibdeno octaédrico.

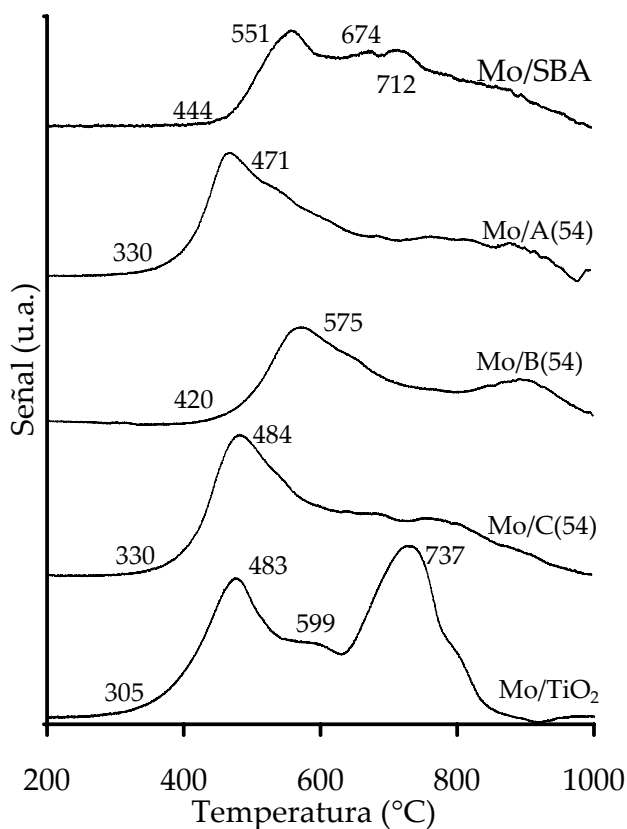


Figura 5.19. Termogramas de reducción de los distintos catalizadores de Mo.

La disminución de la temperatura de reducción de las especies de Mo en los catalizadores soportados en SBA modificados con  $\text{TiO}_2$  indica una mejor dispersión de estas especies que en el soporte sin modificar. En todos los catalizadores modificados con titanía, el inicio de la reducción se dio a una temperatura inferior a la que presentaba el catalizador Mo/SBA, pero superior a la que presenta el catalizador Mo/ $\text{TiO}_2$ . En relación con los picos de reducción, los catalizadores Mo/ $\text{TiO}_2$ , Mo/A(54) y Mo/C(54) tienen una reducción a temperaturas muy cercanas, y los catalizadores Mo/SBA y Mo/B(54) tienen picos de reducción con temperaturas superiores.

También se analizó el comportamiento de la titanía pura como referencia. En el caso de la titanía se observó que la reducción comienza a los  $310^\circ\text{C}$  y presenta un pico a los  $570^\circ\text{C}$ , temperatura en la cual la titanía se reduce.

### 5.6.2. Catalizadores de NiMo

En las Figuras 5.20. y 5.21. se muestran los termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo/SBA, NiMo/ $\text{TiO}_2$  y de los catalizadores NiMo/B(x) y NiMo/C(x).

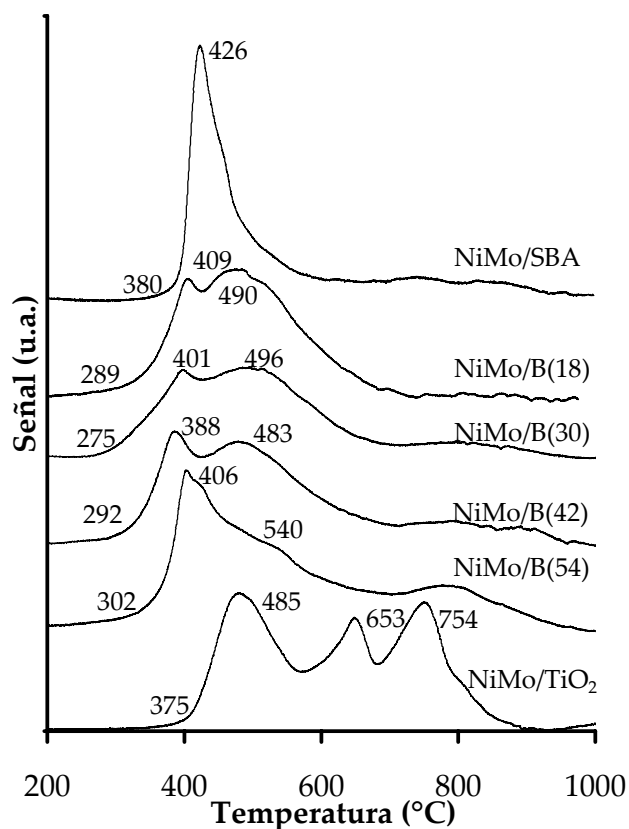


Figura 5.20. Termogramas de reducción de los distintos catalizadores NiMo/B(x).

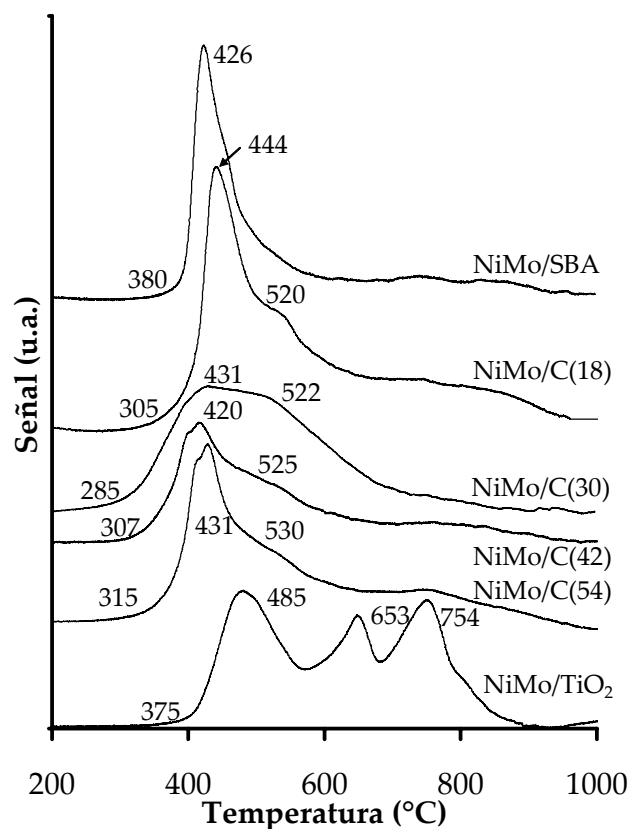


Figura 5.21. Termogramas de reducción de los distintos catalizadores NiMo/C(x).

La reducción del catalizador NiMo/SBA comenzó a los 380°C, con un marcado aumento en el consumo de H<sub>2</sub> hasta llegar al máximo a los 426°C, donde se reducen las especies de molibdeno dispersas en coordinación octaédrica. El hombro que se encuentra alrededor de 480°C corresponde a la reducción de especies de Mo octaédricas poliméricas. El pico que se encuentra alrededor de 580°C (reducción de especies de MoO<sub>3</sub> cristalino), desaparece después de adicionar del Ni a los catalizadores de Mo.

En cuanto al NiMo/TiO<sub>2</sub>, la reducción comenzó a una temperatura muy similar que el catalizador NiMo/SBA (375°C), presentando tres picos de reducción; el primero a los 485°C correspondiente a las especies de molibdeno octaédricas poliméricas, un segundo pico a los 653°C, y por último un pico a los 754°C correspondiente a la segunda etapa de reducción del molibdeno octaédrico, polimérico y cristalino, así como la primera etapa de reducción del molibdeno tetraédrico. El pico de reducción a ~ 650°C apareció en el TPR del catalizador de Mo/TiO<sub>2</sub> sólo después de adicionar Ni. Para poder asignar correctamente la señal, se realizó un estudio de TPR de una muestra de Ni/TiO<sub>2</sub> a modo de referencia.

Para la muestra Ni/TiO<sub>2</sub>, la reducción comenzó a los 260°C y presentó dos picos, el primero y más intenso a los 409°C, el cual corresponde a la reducción de especies de NiO con una interacción moderada con el soporte [56] y el segundo pico a los 550°C corresponde a la reducción de la titania. El resultado anterior permite confirmar que la señal que apareció

alrededor de 650°C no corresponde a la reducción de NiO o TiO<sub>2</sub> por lo tanto se puede corresponder a alguna fase mixta de tipo NiO•MoO<sub>3</sub>.

En el caso de los catalizadores NiMo/A(x), todos los catalizadores presentan una temperatura inicial de reducción más baja (entre 280°C y 312°C) que los catalizadores NiMo/SBA y NiMo/TiO<sub>2</sub>. La diferencia es de hasta 100°C. También presentan dos picos de reducción (el primero y más intenso entre 396°C y 443°C, y el segundo entre 475°C y 531°C) que corresponden a las reducciones de especies de molibdeno octaédricas más dispersas para el primer pico y especies de molibdeno octaédricas aglomeradas (poliméricas) para el segundo pico. A continuación se muestran la temperatura inicial de reducción así como los picos de reducción.

Tabla 5.12. Picos observados en los termogramas de reducción de los catalizadores NiMo/A(x).

| Catalizador | Temperatura (°C)    |          |          |
|-------------|---------------------|----------|----------|
|             | Inicio de reducción | 1° Señal | 2° Señal |
| NiMo/A(18)  | 280                 | 443      | 531      |
| NiMo/A(30)  | 285                 | 400      | 484      |
| NiMo/A(42)  | 290                 | 396      | 475      |
| NiMo/A(54)  | 312                 | 412      | 487      |

Los catalizadores NiMo/B(x) presentaron un comportamiento similar a los catalizadores NiMo/A(x), con temperaturas al inicio de la reducción entre 289°C y 302°C, así como la presencia de dos picos, el primero y más intenso entre 388°C y 409°C correspondiente a la reducción de especies de molibdeno octaédrico disperso y el segundo entre 483°C y 540°C (reducción de especies de molibdeno octaédrico aglomeradas). En la Tabla 5.13. se muestran las temperaturas iniciales de reducción, así como las temperaturas de las distintas señales de reducción.

Tabla 5.13. Picos observados en los termogramas de reducción de los catalizadores NiMo/B(x).

| Catalizador | Temperatura (°C)    |          |          |
|-------------|---------------------|----------|----------|
|             | Inicio de reducción | 1° Señal | 2° Señal |
| NiMo/B(18)  | 289                 | 409      | 490      |
| NiMo/B(30)  | 275                 | 401      | 496      |
| NiMo/B(42)  | 292                 | 388      | 483      |
| NiMo/B(54)  | 302                 | 406      | 540      |

La serie de catalizadores NiMo/C(x) presentó un comportamiento diferente a los catalizadores de las series NiMo/A(x) y NiMo/B(x). Los catalizadores NiMo/C(x) presentan

una temperatura inicial de reducción entre los 285°C y los 315°C, y dos picos principales entre 420°C y 444°C que corresponden al molibdeno octaédrico polimérico, y 520°C y 530°C para el segundo pico (Mo octaédrico polimérico). Una característica muy importante de estos catalizadores consiste en que la intensidad del segundo pico disminuye a medida que la cantidad de titania se incrementa en los catalizadores, provocando que la intensidad del primer pico sea mayor, es decir, al aumentar la carga de TiO<sub>2</sub> se aumenta la proporción de las especies más fáciles de reducir. La temperatura inicial de reducción así como los picos de reducción de los catalizadores NiMo/C(x) se muestran en la Tabla 5.14.

Tabla 5.14. Picos observados para los TPR de los catalizadores NiMo/C(x).

| Catalizador | Temperatura (°C)    |          |          |
|-------------|---------------------|----------|----------|
|             | Inicio de reducción | 1° Señal | 2° Señal |
| NiMo/C(18)  | 305                 | 444      | 520      |
| NiMo/C(30)  | 285                 | 431      | 522      |
| NiMo/C(42)  | 307                 | 420      | 525      |
| NiMo/C(54)  | 315                 | 431      | 530      |

### 5.6.3. Comparación entre catalizadores de Mo y NiMo

Los catalizadores de NiMo presentan una temperatura de reducción menor que los catalizadores de Mo. Esto se comprobó al comparar las temperaturas de reducción de los catalizadores con cargas de 54% en peso de titania. En la Tabla 5.15. se puede ver el efecto de la adición del níquel en los catalizadores de Mo.

Tabla 5.15. Temperaturas de reducción de los catalizadores Mo y NiMo.

| Muestra          | Temperatura (°C)    |          |          |          |                       |          |          |          |
|------------------|---------------------|----------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|----------|
|                  | Catalizadores de Mo |          |          |          | Catalizadores de NiMo |          |          |          |
|                  | Inicio de reducción | 1° Señal | 2° Señal | 3° Señal | Inicio de reducción   | 1° Señal | 2° Señal | 3° Señal |
| SBA              | 444                 | 551      | 674      | 712      | 380                   | 426      | -        | -        |
| A(54)            | 330                 | 471      | -        | -        | 312                   | 412      | 487      | -        |
| B(54)            | 420                 | 575      | 900      | -        | 315                   | 431      | 430      | 766      |
| C(54)            | 330                 | 484      | -        | -        | 302                   | 406      | 540      | 793      |
| TiO <sub>2</sub> | 305                 | 483      | 599      | 737      | 375                   | 485      | 653      | 754      |

En todos los catalizadores con SBA, al adicionar el óxido de níquel al catalizador de Mo la temperatura inicial de reducción se desplazó a temperaturas más bajas, exceptuando el catalizador de titania en donde no se observó un cambio significativo en las temperaturas

de reducción de las especies de Mo después de la adición de NiO. La temperatura del primer pico de reducción se bajó también para todos los catalizadores de NiMo soportados en SBA. Para el catalizador soportado en titania pura, esta temperatura no mostró ninguna variación.

Otro parámetro importante en el estudio de los TPR es la determinación del consumo de hidrógeno, el cual nos habla de la cantidad de especies que se pueden reducir. En la Tabla 5.16. se pueden ver los resultados obtenidos para el grado de reducción ( $\alpha$ ) de los catalizadores de Mo y NiMo.

Se puede observar que sólo 21% de las especies de Mo<sup>6+</sup> se reduce en el catalizador Mo/SBA, cuando sobre la titania se reduce una cantidad de Mo más de dos veces mayor. La adición de TiO<sub>2</sub> al soporte de SBA lleva a un incremento en la fracción de Mo reducido. La adición de Ni a los catalizadores de Mo produce un efecto similar, es decir, promueve la reducción de especies de Mo.

Tabla 5.16. Grado de reducción en la región de 200°C a 600°C de los catalizadores de Mo y NiMo.

| Precursor        | Grado de reducción ( $\alpha$ ) |                     |
|------------------|---------------------------------|---------------------|
|                  | Catalizador de Mo               | Catalizador de NiMo |
| SBA              | 0.21                            | 0.49                |
| A(54)            | 0.39                            | 0.68                |
| B(54)            | 0.21                            | 0.61                |
| C(54)            | 0.42                            | 0.65                |
| TiO <sub>2</sub> | 0.44                            | 0.42                |

Los catalizadores de Mo consumen menos hidrógeno que los catalizadores de NiMo, debido a la menor cantidad de especies reducibles que se encuentran en el catalizador.

### 5.7. Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM)

La microscopia electrónica de alta resolución se utilizó para analizar la estructura del SBA y la morfología (tamaño y grado de apilamiento) de las especies sulfuradas de molibdeno.

En la Figura 5.22. se pueden observar la simetría y estructura de los poros del SBA. El diámetro de poro y el espesor de pared que se pueden medir directamente de la micrografía del material obtenido por HRTEM concuerdan muy bien con los valores determinados por desorción de N<sub>2</sub> y DRX de ángulos bajos.

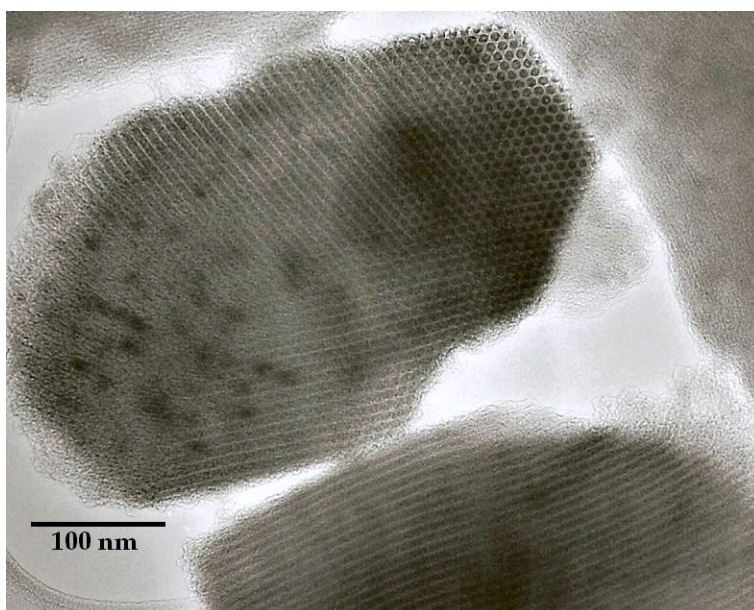


Figura 5.22. Estructura porosa del SBA.

La morfología de los cristales de sulfuro de molibdeno tiene efecto en la cantidad total de sitios activos para la HDS de 4,6-DMDBT y en la proporción de los sitios activos para las rutas de desulfuración directa e hidrogenación, razón por la cual se puede tener una idea de la reactividad de los catalizadores. Se analizaron de 8 a 10 micrografías tomadas por microscopía electrónica de alta resolución para los catalizadores en su estado sulfurado (activado), realizando un conteo de entre 150 y 200 cristales.

Al modificar un soporte como el SBA por medio de la adición de titania, se busca que exista una mayor dispersión de las especies de molibdeno, ya que los sitios disponibles están en función del grado de apilamiento y de la longitud que presentan los sulfuros de molibdeno como se muestra en la Figura 5.23.

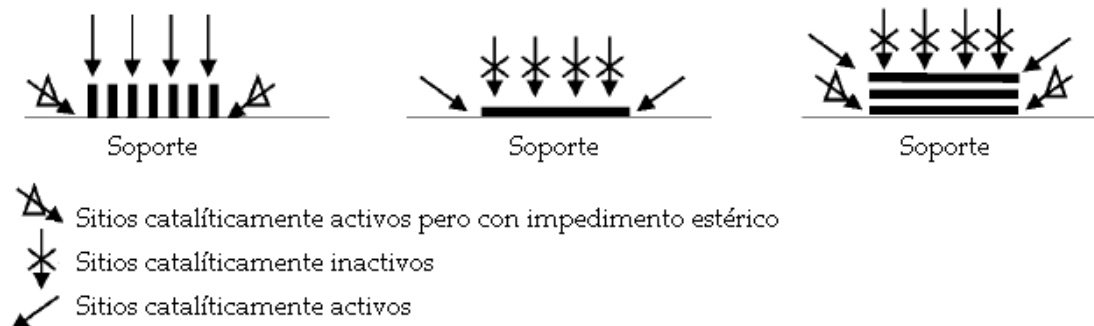


Figura 5.23. Morfología y orientación de cluster de  $\text{MoS}_2$  soportados; (a) cluster de  $\text{MoS}_2$  ligados en orilla, (b) cluster de  $\text{MoS}_2$  de monocapa unido por la base al soporte y (c) cluster de  $\text{MoS}_2$  en multicapas unido por la base al soporte [57].

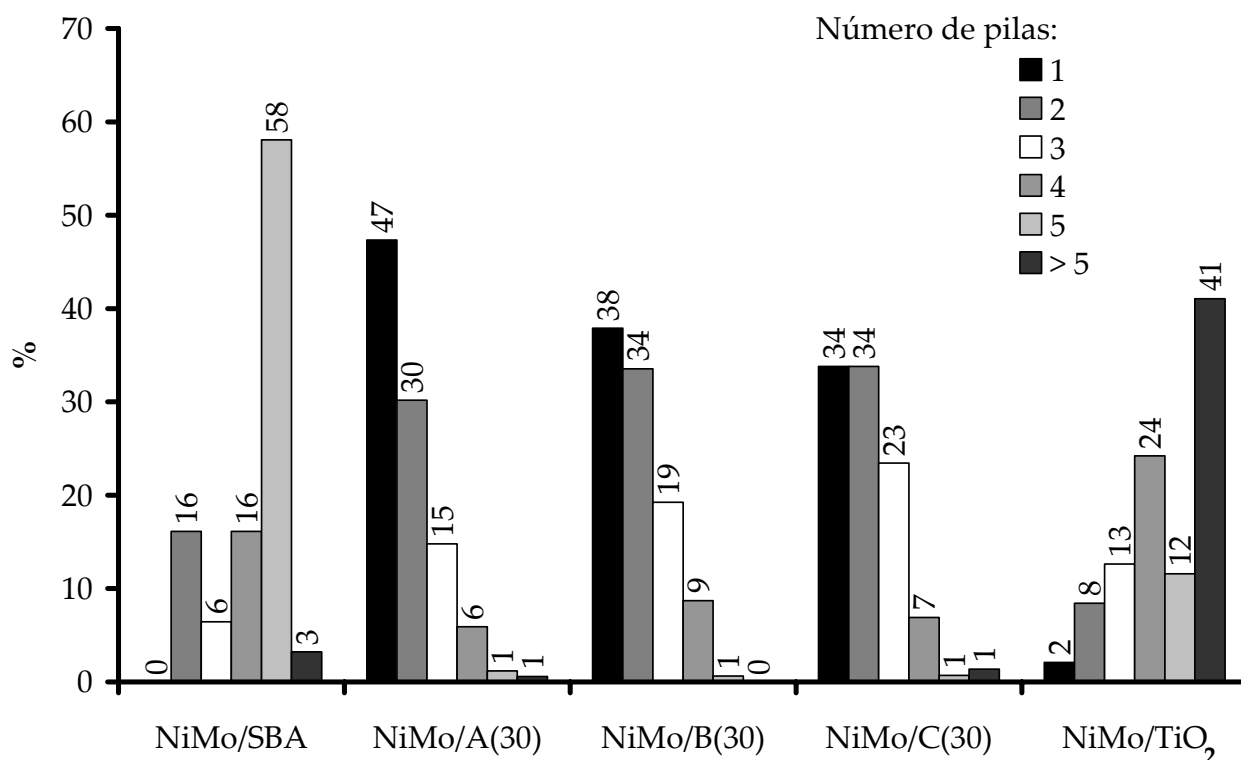


Figura 5.24. Distribución de los cristales de MoS<sub>2</sub> según su grado de apilamiento.

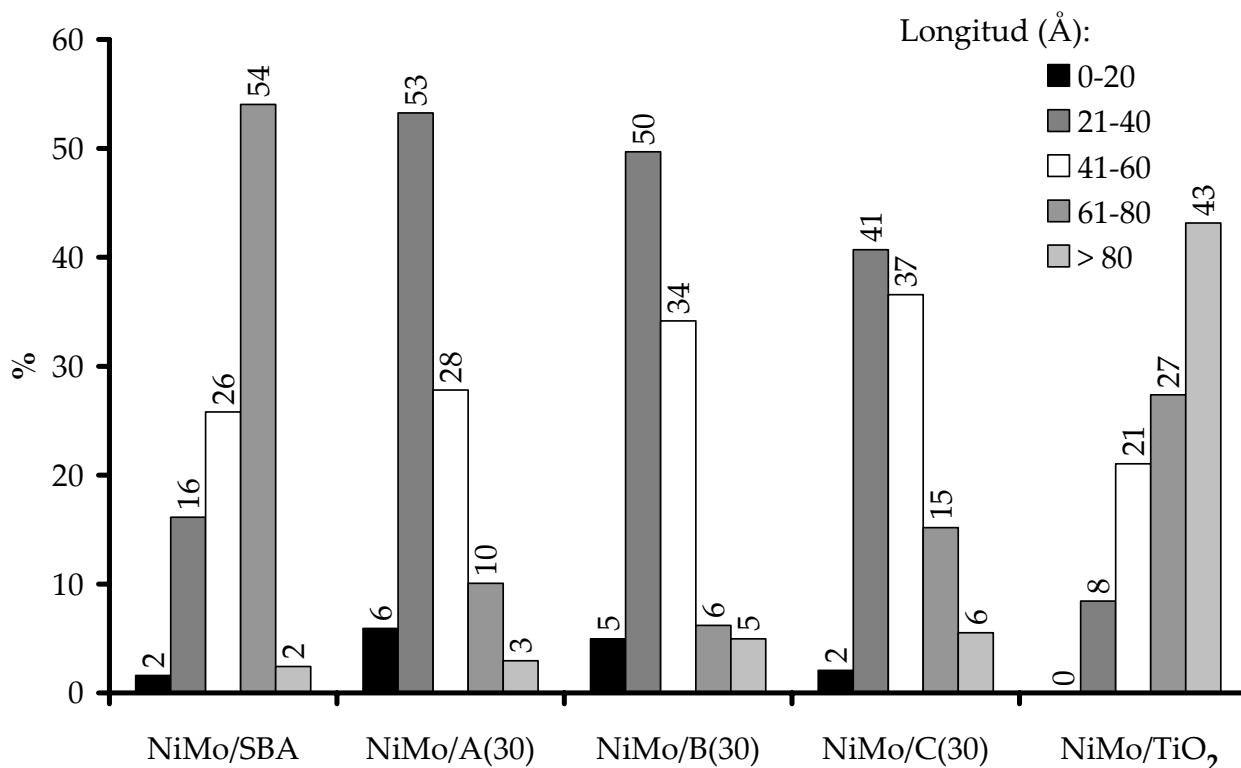


Figura 5.25. Distribución de los cristales de MoS<sub>2</sub> según su longitud.

En la Figura 5.24. se puede observar que los soportes de SBA modificados con titania lograron una mejor dispersión de los cristales de sulfuro de molibdeno, reduciendo el grado



de apilamiento y fomentando la dispersión de los cristales de sulfuro de molibdeno de una a tres capas. En el caso del catalizador NiMo/TiO<sub>2</sub>, los cristales de sulfuro de molibdeno se aglomeran debido a la baja área específica que tiene la titania y la elevada carga de molibdeno y níquel que se adicionó a la titania.

En cuanto a la longitud de los cristales (Figura 5.25.), se puede observar que la adición de la titania en el soporte de SBA fomenta la aparición de cristales de sulfuro de molibdeno de tamaños menores a 60 Å.

El grado de apilamiento y la longitud promedio se encuentran en la Tabla 5.17. Se puede observar que en los catalizadores con titania, la longitud promedio del sulfuro de molibdeno se mantiene constante y que el grado de apilamiento se reduce más de un 50% en comparación del catalizador NiMo/SBA.

Tabla 5.17. Grado de apilamiento promedio y longitud promedio de los sulfuros de molibdeno.

| Catalizador           | Grado promedio de apilamiento | Longitud promedio (Å) |
|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|
| NiMo/SBA              | 4.2                           | 58                    |
| NiMo/A(30)            | 1.9                           | 40                    |
| NiMo/B(30)            | 2                             | 41                    |
| NiMo/C(30)            | 2.1                           | 47                    |
| NiMo/TiO <sub>2</sub> | 4.6                           | 71                    |

A continuación se muestra la micrografía del catalizador sulfurado NiMo/B(30). Los sulfuros de molibdeno se presentan como líneas oscuras con separación cercana a 6.12 Å que corresponde a la distancia interplanar del plano (002) de MoS<sub>2</sub> [58].

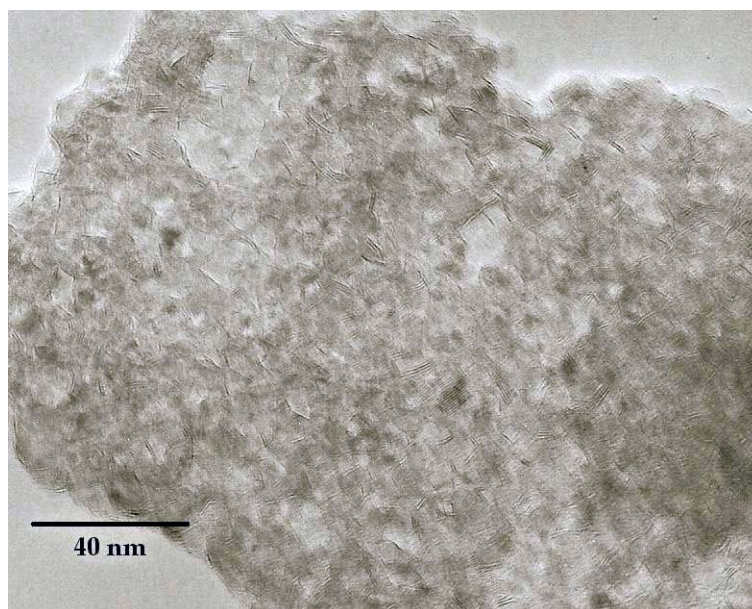


Figura 5.26. Sulfuros de molibdeno en el catalizador NiMo/B(30).

### 5.8. Reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT

La conversión se expresa como la fracción de un reactivo limitante que es consumido para generar todos los productos de la reacción. En este caso se calculó el porcentaje de conversión ( $x$ ) de 4,6-DMDBT (4,6-dimetildibenzo[*b,d*]tiofeno) con la siguiente fórmula;

$$x = \frac{\text{moles de 4,6-DMDBT consumidos}}{\text{moles de 4,6-DMDBT iniciales}} \times 100\% \quad [15].$$

En la Tabla 5.18. se puede ver el desempeño de los catalizadores preparados con base en la conversión de 4,6-DMDBT a lo largo de las 8 horas de reacción.

El catalizador de sílice (NiMo/SBA) presentó una mejor actividad que el catalizador de titania (NiMo/TiO<sub>2</sub>) en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Los catalizadores preparados con soportes de SBA modificados con titania presentan una mayor conversión que el catalizador soportado en SBA de sílice no modificada.

Tabla 5.18. Porcentaje de conversión de 4,6-DMDBT a lo largo de la reacción.

| Catalizador           | % de conversión de 4,6-DMDBT (h) |    |    |    |    |    |    |    |
|-----------------------|----------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|
|                       | 1                                | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| NiMo/SBA              | 10                               | 16 | 27 | 35 | 43 | 53 | 62 | 70 |
| NiMo/A(18)            | 20                               | 28 | 37 | 53 | 63 | 74 | 82 | 86 |
| NiMo/A(30)            | 18                               | 30 | 47 | 63 | 73 | 82 | 88 | 92 |
| NiMo/A(42)            | 27                               | 38 | 48 | 58 | 65 | 76 | 84 | 87 |
| NiMo/A(54)            | 13                               | 24 | 35 | 48 | 60 | 67 | 75 | 82 |
| NiMo/B(18)            | 18                               | 28 | 42 | 53 | 62 | 71 | 79 | 86 |
| NiMo/B(30)            | 20                               | 33 | 47 | 60 | 71 | 79 | 85 | 88 |
| NiMo/B(42)            | 29                               | 34 | 42 | 54 | 65 | 73 | 79 | 84 |
| NiMo/B(54)            | 13                               | 21 | 35 | 45 | 62 | 74 | 81 | 87 |
| NiMo/C(18)            | 14                               | 27 | 42 | 56 | 67 | 76 | 84 | 90 |
| NiMo/C(30)            | 18                               | 33 | 50 | 65 | 79 | 86 | 91 | 95 |
| NiMo/C(42)            | 10                               | 22 | 37 | 58 | 71 | 80 | 87 | 95 |
| NiMo/C(54)            | 16                               | 26 | 41 | 55 | 66 | 76 | 83 | 89 |
| NiMo/TiO <sub>2</sub> | 8                                | 11 | 13 | 16 | 18 | 19 | 21 | 24 |

En la serie de catalizadores preparados por el método A(x), se pudo observar que el catalizador NiMo/A(30) es el que presentó el mejor desempeño con un 92% de conversión de 4,6-DMDBT a 8 horas de reacción. Para cargas mayores de titania, la actividad catalítica se

redujo de manera considerable hasta llegar al 82% de conversión para el catalizador NiMo/A(54).

Los catalizadores preparados por el método B(x) fueron los que presentaron la menor actividad en HDS en comparación con los catalizadores de las series A y C. En esta serie, el catalizador NiMo/B(30) fue el que presentó la mayor actividad con el 88% de conversión.

La serie de catalizadores preparados por el método C(x) fueron los que presentaron la mayor actividad catalítica entre las tres series de catalizadores (A, B y C). Los catalizadores NiMo/C(30) y NiMo/C(42) lograron una conversión del 95% de 4,6-DMDBT a las 8 horas de reacción. En las Figuras 5.28. y 5.29. se pueden ver ejemplos de la distribución del porcentaje área normalizada de los productos obtenidos a lo largo de 8 horas para los catalizadores NiMo/SBA y NiMo/C(30).

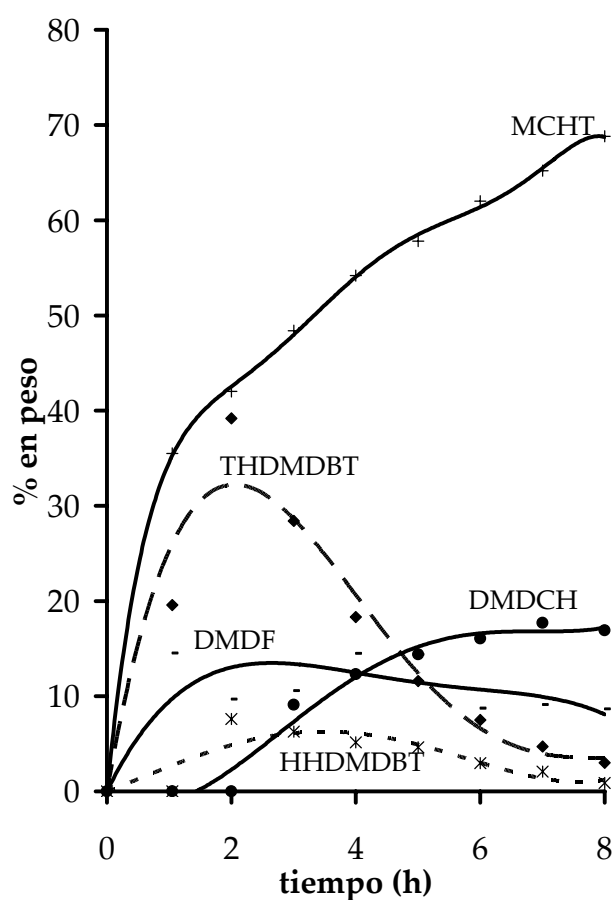


Figura 5.27. Porcentaje de área normalizada de los productos obtenidos a lo largo de 8 horas de reacción para el catalizador NiMo/SBA.

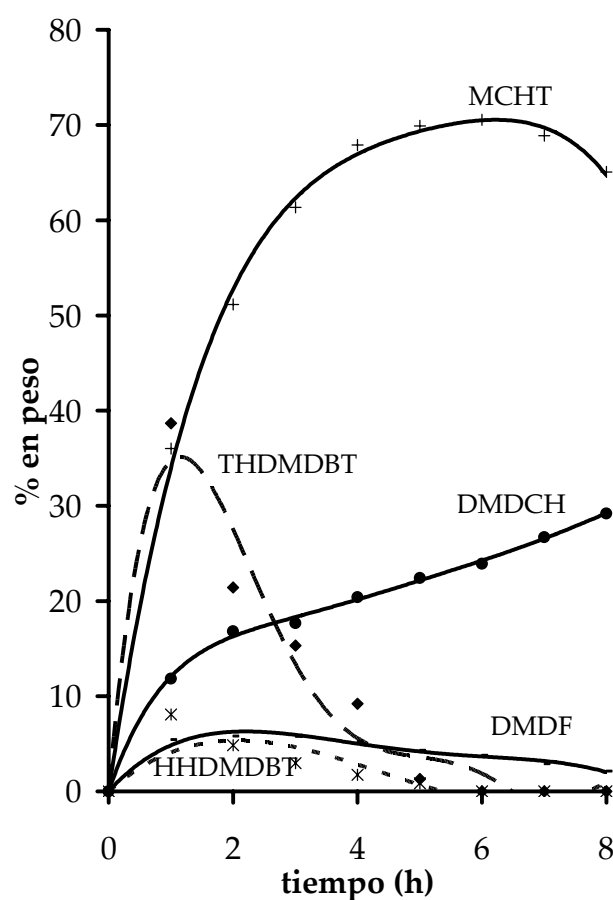


Figura 5.28. Porcentaje de área normalizada de los productos obtenidos a lo largo de 8 horas de reacción para el catalizador NiMo/C(30).

Como se puede ver en las Figuras 5.27. y 5.28., los productos primarios de la reacción son el DMDF (3,3'-dimetil-1,1'-difenilo) y el THDMDBT (4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzo[b,d]tiofeno). Pasado un poco de tiempo, el THDMDBT empieza a consumirse y se genera el HHDMDBT (4,6-dimetil-1,2,3,4,4a,9b-hexahidrodibenzo

[*b,d*]tiofeno), periodo en el cual la concentración del DMDF se mantiene constante. Después se genera el DMDCH (3,3'-dimetil-1,1'-di(ciclohexilo)) y la concentración del HHDMDBT baja. El MCHT (1-metil-3-(3-metilciclohexil)benceno) se generó a lo largo de la reacción y es el producto mayoritario.

Otro criterio importante es el tiempo en el cual el 50% de 4,6-DMDBT presente se transforma a los diferentes productos ya sea por la ruta de desulfuración directa (DDS) dando DMDF como producto o por la ruta de desulfuración vía hidrogenación HYD que da HHDMDBT, THDMDBT, DMDCH y MCHT como productos. Este tiempo habla de la actividad del catalizador, además la relación de productos obtenidos por la ruta de HYD y DDS caracteriza su selectividad, mostrando cual es la ruta preferida para llevar a cabo la reacción. La Figura 5.29. muestra el esquema de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, identificando 2 rutas.

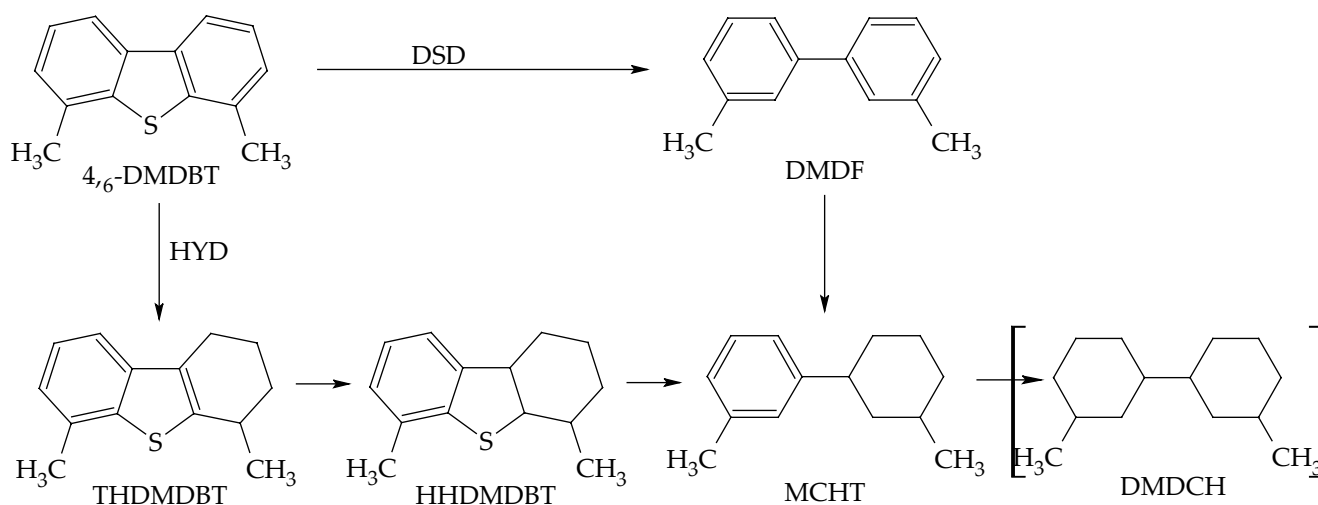


Figura 5.29. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT vía hidrogenación y desulfuración directa [24].

En la Tabla 5.19. se puede ver el tiempo en el cual se llega al 50% de conversión de 4,6-DMDBT, así como la distribución de los productos obtenida a esa conversión y la relación entre las rutas (Selectividad). La relación entre las rutas se calculó como la relación de la suma de todos los productos hidrogenados (HHDMDBT, THDMDBT, DMDCH Y MCHT) entre el DMDF.

Los resultados presentados en la Tabla 5.19. muestran que el camino preferido para llevar a cabo la reacción de HDS es la hidrogenación (HYD). El catalizador que llegó al 50% de conversión de 4,6-DMDBT en el menor tiempo fue el catalizador NiMo/C(30) en 3 horas de reacción, también es el que tiene la mayor selectividad hacia la ruta de HYD (18). El catalizador NiMo/B(54) es el que más tiempo tardó en llegar al 50% de conversión. Los catalizadores con las partículas de titanio de mayor tamaño son los que lograron una mayor conversión en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Tabla 5.19. Tiempo para llegar al 50% de conversión de 4,6-DMDBT, distribución de productos y selectividad.

| Catalizador | tiempo<br>(h) | Distribución de productos (% en peso) |         |       |      |      | HYD  |  |
|-------------|---------------|---------------------------------------|---------|-------|------|------|------|--|
|             |               | HHDMDBT                               | THDMDBT | DMDCH | MCHT | DMDF | DDS  |  |
| NiMo/SBA    | 5.8           | 3.4                                   | 9.2     | 16.2  | 62.0 | 9.2  | 9.9  |  |
| NiMo/A(18)  | 3.8           | 2.0                                   | 10.7    | 14.7  | 64.2 | 8.3  | 11.1 |  |
| NiMo/A(30)  | 3.2           | 1.9                                   | 8.8     | 17.4  | 65.7 | 6.2  | 15.2 |  |
| NiMo/A(42)  | 3.3           | 1.8                                   | 9.7     | 13.9  | 66.8 | 7.9  | 11.7 |  |
| NiMo/A(54)  | 4.2           | 1.9                                   | 8.2     | 16.3  | 66.4 | 7.2  | 12.9 |  |
| NiMo/B(18)  | 3.8           | 2.2                                   | 10.3    | 15.5  | 64.6 | 7.3  | 12.7 |  |
| NiMo/B(30)  | 3.2           | 2.2                                   | 9.8     | 17.0  | 64.8 | 6.2  | 15.2 |  |
| NiMo/B(42)  | 3.7           | 2.1                                   | 9.8     | 17.5  | 64.0 | 6.6  | 14.2 |  |
| NiMo/B(54)  | 4.3           | 2.5                                   | 9.8     | 15.5  | 65.0 | 7.2  | 12.9 |  |
| NiMo/C(18)  | 3.6           | 2.5                                   | 10.4    | 18.4  | 62.2 | 6.4  | 14.5 |  |
| NiMo/C(30)  | 3.0           | 1.8                                   | 7.3     | 17.9  | 67.8 | 5.3  | 18.0 |  |
| NiMo/C(42)  | 3.6           | 2.8                                   | 11.0    | 17.5  | 63.3 | 5.4  | 17.5 |  |
| NiMo/C(54)  | 3.6           | 2.3                                   | 10.7    | 15.4  | 63.5 | 8.1  | 11.3 |  |

# 6. Discusión de resultados

---

En el presente trabajo se sintetizó un sólido mesoporoso de SiO<sub>2</sub> llamado SBA-15 siguiendo el procedimiento de Zhao y col. [31, 32], posteriormente se le incorporaron diferentes cantidades de TiO<sub>2</sub> para obtener una serie de materiales tipo Ti-SBA-15. Los materiales Ti-SBA-15 fueron evaluados como soportes para catalizadores de HDS de 4,6-DMDBT con base en NiMo. La incorporación de TiO<sub>2</sub> a la estructura de SiO<sub>2</sub> se llevó a cabo mediante tres procedimientos; i) la impregnación incipiente (A) [37], ii) la hidrólisis interna (B) [38], y iii) el injertado-hidrolizado (C) [39] con cargas de 18%, 30%, 42% y 54% en peso de titania.

El objetivo general de este trabajo de tesis fue estudiar el efecto del método de incorporación y la cantidad adicionada de titania, evaluando las características de los soportes y estableciendo una relación entre la estructura, la morfología y la composición de los soportes con la actividad de los catalizadores de HDS. Por lo anterior, mediante la discusión de resultados se pretende analizar cada uno de los efectos que se observan en las distintas etapas de preparación de los soportes y catalizadores, integrándolos para establecer una relación entre la estructura y la actividad.

## 6.1. Soportes

Para analizar los cambios en la estructura y textura de los soportes modificados con titania con respecto al precursor SBA de sílice pura, se analizaron los sólidos sintetizados por medio de fisisorción de N<sub>2</sub> y DRX de ángulos bajos.

La simetría del SBA sintetizado es  $p6mm$  [31, 32], la cual se mantiene aun después de incorporar la titania. El SBA cuenta con arreglo hexagonal de poros y un espesor de pared elevado (~46 Å) dándole estabilidad, lo cual es importante para su aplicación industrial. Se confirmó la presencia de microporos en el SBA, los cuales se generan por la interacción durante la síntesis de la parte hidrofílica del surfactante Pluronic P123 con el precursor de sílice [31, 59].

Al evaluar las características texturales de los soportes con la titania incorporada se observó que el diámetro de poro disminuyó a medida que la carga de titania aumentó, lo cual es un indicio de que el TiO<sub>2</sub> se encuentra depositado en el interior de los poros. La forma característica de las isothermas de los soportes con titania se mantuvo, con lo que se pudo afirmar que la estructura porosa del SBA conservó sus características principales.

El análisis de DRX de ángulos bajos muestra que con la adición de altas cargas de titania se pierde un poco la periodicidad del SBA. Esto se refleja en que la intensidad de los picos disminuye a medida que hay una mayor cantidad de titania depositada en el soporte, siendo los soportes de la serie B(x) los que presentan la mayor disminución en la intensidad del pico. La disminución del grado de ordenamiento de los poros del soporte SBA después de la incorporación del TiO<sub>2</sub> detectada por DRX de ángulos bajos puede deberse a dos razones. Primero, la adición de la titania en el soporte SBA produce una disminución de la fracción del precursor de sílice mesoporosa ordenada que originó la aparición de la señal de difracción en DRX de ángulos bajos (el TiO<sub>2</sub> al no ser un soporte con la porosidad ordenada,

no da señales en DRX de ángulos bajos). Segundo, es posible que algunos de los poros del SBA se tapen con las especies de  $\text{TiO}_2$  aglomeradas.

Las especies de titania depositadas en los soportes se estudiaron por DRX de polvos y DRS. Los soportes A(18), B(18) y C(18) presentan una buena dispersión de la titania en la superficie, ya que no se observó la presencia de alguna fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  en los difractogramas de rayos X de polvos. Por otro lado, los difractogramas de rayos X de polvos de los soportes A(x), B(x) y C(x) con cargas de titania mayores a 30% en peso presentan las señales características de la fase cristalina de titania anatasa. Los soportes preparados por los métodos A(x) y B(x) presentan una mejor dispersión de la titania que en los soportes preparados con el método C(x), donde se observa en la superficie una mayor cantidad de cristales de titania, esto se observó al calcular el porcentaje de cristales de titania que se encuentran fuera de los poros siguiendo el método de Gedanken y col. [61].

Tabla 6.1. Porcentaje en peso de cristales de titania anatasa fuera de los poros del SBA.

| Soporte | % en peso de $\text{TiO}_2$<br>cristalina |    |    |
|---------|-------------------------------------------|----|----|
|         | 30                                        | 42 | 54 |
| A(x)    | 4                                         | 9  | 12 |
| B(x)    | 4                                         | 7  | 15 |
| C(x)    | 6                                         | 16 | 24 |

Con los diámetros de poro (Tabla 5.1.) obtenidos por fisisorción de nitrógeno y los tamaños de cristal (Tabla 5.6.) obtenidos por DRX de polvos, se puede ver que los cristales de titania anatasa se encuentran fuera de los poros del SBA (para que se pueda observar un cristal de titania por DRX de polvos, el tamaño mínimo del cristal debe ser aproximadamente de 5 nm) ya que los cristales presentan tamaños promedio mayores al diámetro de poro (diámetro de poro entre 33 y 58 Å). Se observó que a medida que la carga de la titania aumenta, la cantidad y el tamaño de los cristales de titania anatasa presentes en la superficie del soporte aumentan. La cantidad de cristales de titania que se encuentran afuera de los poros en el caso del soporte C(54) es del 24% en peso, por lo que el resto de la titania (30% en peso) se encuentra depositada dentro de los poros del SBA.

Al analizar los espectros de DRS UV-VIS de los soportes, se observó que a medida que se aumenta la carga de titania en el SBA, se presenta un corrimiento en la energía de borde (Tabla 5.8.) desde 4.3 eV para el soporte con carga de 18% a 3.5 eV para el soporte con mayor carga (54%), lo que indica un aumento en el grado de aglomeración de las partículas de titania hasta obtener titania anatasa en coordinación octaédrica (3.3 eV). Este resultado está de acuerdo con las observaciones de DRX.

Para poder comparar si el método de incorporación de titania afecta las características de las especies de la titania depositadas sobre el SBA, se compararon los soportes que

corresponden a los catalizadores que presentaron la máxima actividad catalítica en sus respectivas series con 30% en peso de titanía.

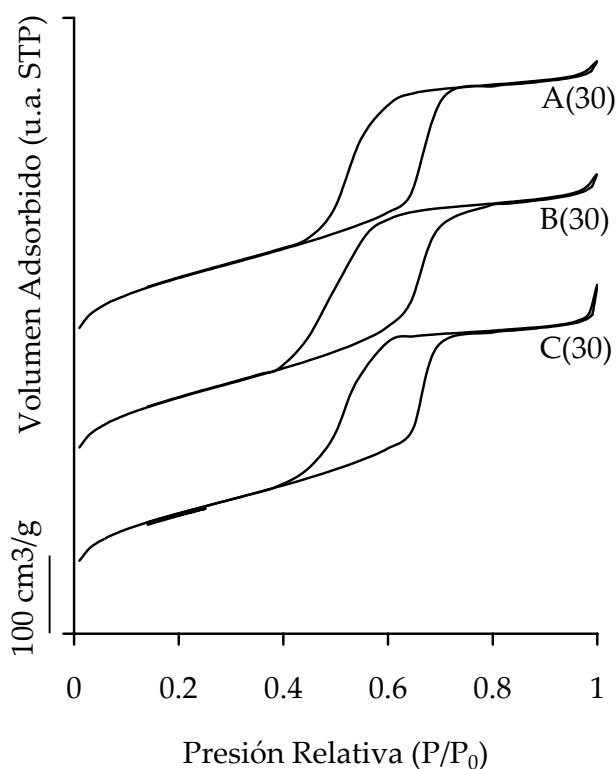


Figura 6.1. Isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  de los soportes con carga de 30% de titanía.

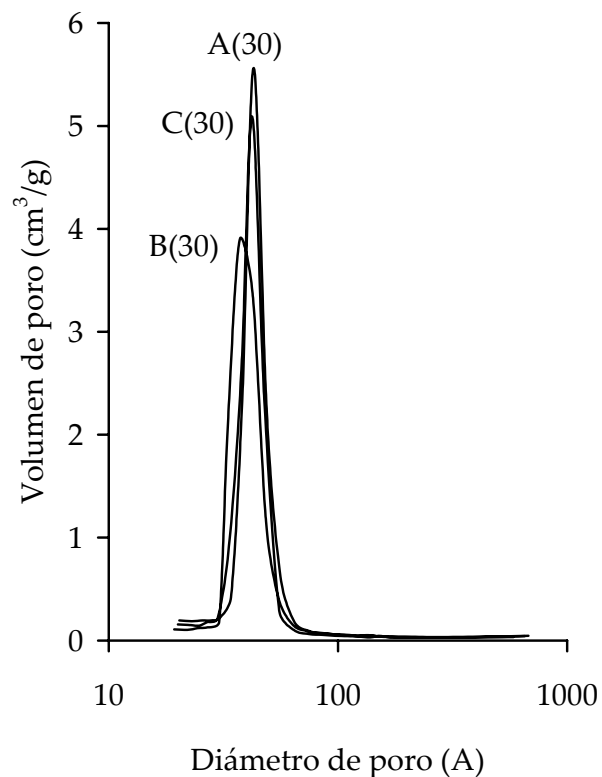


Figura 6.2. Distribución de diámetro de poro de los soportes con carga de 30% de titanía.

Lo primero que se observó fue que el método de incorporación no afecta la forma de la isoterma de adsorción y desorción (Figura 6.1.), presentando en todos los casos una histerénesis del tipo H1 lo que indica la presencia de canales cilíndricos atravesados o formados por agregados o aglomerados de partículas esféricas con tamaño y forma homogéneos [44].

La distribución del diámetro de poro muestra (Figura 6.2.) que el diámetro de poro promedio se reduce en mayor proporción en el soporte B(30), pasando de 58 Å en el SBA a 37 Å. Con estos datos se puede concluir que los poros no se destruyen al agregar la titanía a la malla molecular y las especies de  $TiO_2$  se depositan en el interior de los mesoporos disminuyendo su tamaño.

Por medio del DRX de polvos (Figura 6.3.) y el DRS (Figura 6.4.) se pudo comparar las especies de titanía que se encuentran presentes en los tres soportes analizados.

El difractograma de rayos X muestra que la intensidad y ancho del pico principal de la titanía anatasa (ubicado en  $\sim 25.4^\circ$  en la escala de  $2\theta$ ) varía según el método de



incorporación de la titania. Se calculó con la intensidad del pico el tamaño del cristal de titania anatasa (Tabla 6.2.).

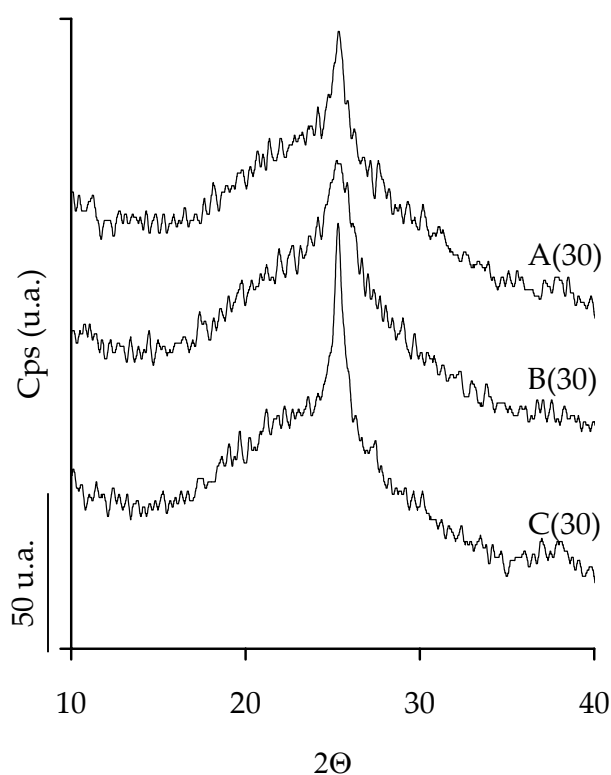


Figura 6.3. DRX de polvos de los soportes con carga de 30% de titania.

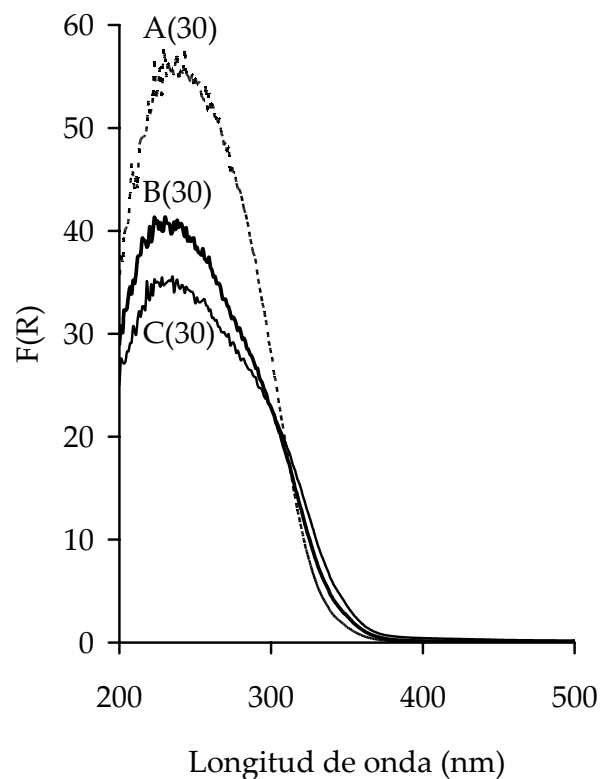


Figura 6.4. DRS de los soportes con carga de 30% de titania.

Con los espectros de reflectancia difusa de los soportes se calculó la energía de borde de los soportes con una carga de 30% en peso de titania para poder comparar las propiedades electrónicas de la titania que está presente en los catalizadores. Las especies de  $\text{Ti}^{4+}$  aisladas en coordinación tetraédrica presentan una energía de borde de absorción de 4.7 eV, y a la titania anatasa en coordinación octaédrica (formando largas cadenas poliméricas ( $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$ )) corresponde la energía de borde de 3.3 eV.

Tabla 6.2. Tamaño de los cristales de titania anatasa y la energía de borde de los soportes con 30% en peso de carga de titania.

| Soporte | Tamaño de cristal<br>nm | $E_g$<br>eV |
|---------|-------------------------|-------------|
| A(30)   | 6.3                     | 4.0         |
| B(30)   | 4.6                     | 4.0         |
| C(30)   | 6.7                     | 3.8         |

Se observó que el soporte B(30) tiene los cristales de titania anatasa más chicos (4.6 nm) y su energía de borde es de 4.0 eV (mezcla de las especies de  $\text{TiO}_2$  aisladas en coordinación tetraédrica y con diferente grado de aglomeración en coordinación octaédrica), lo cual indica que la titania presente en este soporte se encuentra bien dispersa. En el caso de los soportes A(30) y C(30) el tamaño de los cristal de titania anatasa son mayores.

### 6.2. Catalizadores de Mo y NiMo

Una vez incorporado 12% en peso de  $\text{MoO}_3$  a los soportes (0.12 g de  $\text{MoO}_3$  por gramo de catalizador,  $8 \times 10^{-4}$  mol), se observó que la disminución del área específica y del volumen de poro (con respecto a cada soporte) es entre 24% y 29% (26% en promedio). Debido a que el porcentaje de disminución de estos parámetros resulta mayor al esperado, se puede hablar de que hay cierto taponamiento de los poros del SBA. Sin embargo, la disminución del área de microporos ( $S_\mu$ ) y su volumen ( $V_\mu$ ) fue mayor que la ocurrida en los mesoporos, lo que indica que los poros de menor tamaño (microporos) se tapan con mayor facilidad que los mesoporos. El diámetro de los mesoporos también disminuyó cuando se incorporó el  $\text{MoO}_3$ , indicando que estas especies se encuentran recubriendo las paredes de los poros. Al adicionar el 3% en peso de NiO a los catalizadores de Mo (0.03 g de NiO por gramo de catalizador,  $4 \times 10^{-4}$  mol), se observó que la disminución del área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) con respecto a los catalizadores de Mo es alrededor del 10% (entre 5% y 14%), indicando que la adición del NiO afecta en menor medida la textura de los catalizadores que la adición del  $\text{MoO}_3$ .

La forma que presentaron las isotermas de los catalizadores de Mo y NiMo fue similar a la de los soportes, con lo que se pudo confirmar que la estructura porosa del soporte original del SBA se mantuvo en los catalizadores.

La incorporación de la titania en los soportes de SBA fomentó una mayor dispersión de las fases de Ni (entre 0.6 y 1.0 moléculas de  $\text{NiO}/\text{nm}^2$ ) y Mo (entre 1.2 y 2.0 moléculas de  $\text{MoO}_3/\text{nm}^2$ ) en los catalizadores, ya que en los difractogramas no se observan señales de las fases cristalinas de NiO o  $\text{MoO}_3$ . Los catalizadores Mo/ $\text{TiO}_2$  (60 moléculas de  $\text{MoO}_3/\text{nm}^2$ ) y NiMo/ $\text{TiO}_2$  (46 moléculas de  $\text{MoO}_3/\text{nm}^2$ ) preparados en este trabajo presentan la señal de la fase cristalina de Mo por la alta carga de Mo. Cuando se tiene una carga baja de molibdeno sobre la titania (1.3 moléculas de  $\text{MoO}_3/\text{nm}^2$ ), no se observan señales de las fases cristalinas de los óxidos de Ni o Mo en los difractogramas [60]. El soporte de SBA pura presenta una débil interacción con las fases metálicas, lo que indica que a pesar de presentar una elevada área específica, la señal de la fase cristalina de  $\text{MoO}_3$  se observe, indicando una mala dispersión del  $\text{MoO}_3$  sobre el SBA [28].

Al realizar los TPR del  $\text{TiO}_2$  y del SBA se obtuvieron señales poco intensas, indicando un bajo consumo de  $\text{H}_2$ , por lo que se puede decir que las señales obtenidas en los termogramas de los catalizadores corresponden exclusivamente a la reducción del  $\text{Mo}^{6+}$  o del  $\text{Ni}^{2+}$ .

En el catalizador Mo/SBA se presentan dos picos de reducción, el primero corresponde a especies de Mo octaédrico (551°C) y el segundo de Mo tetraédrico (712°C).

Con la adición de la titania se siguen observando los dos picos máximos de reducción, pero la señal correspondiente al Mo tetraédrico se redujo.

Los perfiles de TPR de los catalizadores NiMo mostraron que al adicionar el Ni se promovió la aparición de especies de Mo más fáciles de reducir, disminuyendo la temperatura inicial de reducción y la temperatura del pico de reducción. Hay un aumento en el consumo de H<sub>2</sub> hasta del 70% en el catalizador NiMo/B(54) con respecto al catalizador Mo/B(54), lo que indica que la adición de Ni también aumenta el grado de reducción de las especies de Mo presentes en el catalizador, fomentando con el níquel la formación de especies de molibdeno más fáciles de reducir (Mo octaédrico disperso).

Las micrografías obtenidas por HRTEM mostraron la presencia de partículas de titania anatasa en la superficie del soporte. La presencia de la titania ocasionó la disminución del grado de apilamiento de los sulfuros de molibdeno. El apilamiento pasó de 4.3 capas de sulfuro de molibdeno con longitud de 57 Å en el catalizador NiMo/SBA a un promedio de 1.9 capas de sulfuro de molibdeno en el catalizador NiMo/A(30) con una longitud de 40 Å. En el caso del soporte de titania pura se presenta el mayor apilamiento (4.6 capas) y longitud promedio de los cristales de sulfuro de molibdeno (71 Å), esto se debe a la elevada carga de las especies activas y a la baja área específica que presenta la titania. En el trabajo de Dzwigaj y col. [62] en la titania con una carga de 4 moléculas de MoO<sub>3</sub>/nm<sup>2</sup>, se tienen cristales de sulfuros de molibdeno de 1.7 capas y longitud promedio de 29 Å.

### 6.3. Actividad catalítica

Todos los catalizadores que tienen titania presentaron una mejor actividad catalítica que el catalizador soportado sobre el SBA original (Figura 6.5.). Esto confirma la hipótesis de que "Al incorporar TiO<sub>2</sub> a la superficie poco reactiva de la malla molecular de sílice SBA-15, se debe obtener una mejor dispersión de la fase activa de molibdeno, lo que llevará a una mayor actividad de los catalizadores con base en NiMo en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT".

Al normalizar la actividad de los catalizadores por molécula de MoO<sub>3</sub>, se evaluó el comportamiento por medio de la velocidad inicial de reacción ( $r_0$ ), presentándose estos resultados en la Tabla 6.3. Se observó que la velocidad inicial de reacción para los catalizadores de SBA modificados con titania es superior a los catalizadores de SBA pura y de TiO<sub>2</sub> pura. La velocidad inicial de reacción de los catalizadores modificados con titania depende esencialmente de la dispersión y accesibilidad de la titania [63]. Al tener partículas de titania aglomeradas se favorece la dispersión del MoO<sub>3</sub> sobre la superficie del soporte, esto se debe a que se presenta una mayor interacción entre el soporte y las fases activas [34].

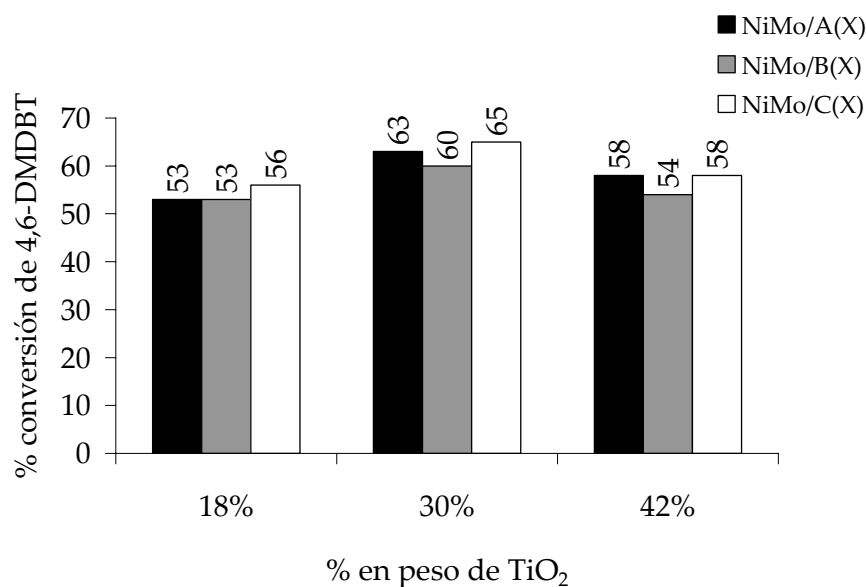


Figura 6.5. Efecto del contenido de TiO<sub>2</sub> en el soporte sobre la actividad del catalizador de NiMo en HDS de 4,6-DMDBT (Conversión a las 4 horas de reacción).

Tabla 6.3. Velocidad inicial de reacción para los distintos catalizadores.

| Catalizador           | $r_o \cdot 10^4$<br>$\left( \frac{\text{moléculas de 4,6 - DMDBT}}{\text{molécula de MoO}_3 \cdot \text{s}} \right)$ |     |     |     |     |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                       | Soporte puro                                                                                                         | 18  | 30  | 42  | 54  |
| NiMo/SBA              | 1.8                                                                                                                  | -   | -   | -   | -   |
| NiMo/A(x)             | -                                                                                                                    | 2.7 | 3.8 | 3.4 | 2.3 |
| NiMo/B(x)             | -                                                                                                                    | 2.7 | 3.5 | 2.9 | 2.4 |
| NiMo/C(x)             | -                                                                                                                    | 2.4 | 3.8 | 3.1 | 2.1 |
| NiMo/TiO <sub>2</sub> | 0.9                                                                                                                  | -   | -   | -   | -   |

Los catalizadores con 30% en peso de titania son los que presentan la máxima velocidad inicial de reacción, siendo también los que presentan la máxima conversión dentro de su serie de catalizadores (Figura 6.5. y Tabla 6.3.). Para determinar si la titania y el método de incorporación de la titania afectan la reactividad de los catalizadores, se compararon los resultados obtenidos en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT en los catalizadores de NiMo con 30% en peso de titania.

La adición de titania en los catalizadores favorece la ruta de hidrogenación sobre la ruta de desulfuración directa. Esto se puede comprobar al comparar los valores de la selectividad (Figura 6.6.). La selectividad se calculó como el cociente de los productos obtenidos por la ruta de desulfuración vía hidrogenación (HHDMDBT, THDMDBT,

DMDCH y MCHT) entre el producto obtenido por la ruta de la desulfuración directa (DMDF).

Tabla 6.4. Porcentaje de conversión, selectividad al 50% de conversión y velocidad inicial de reacción para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

| Catalizador | % conversión<br>(8 horas de<br>reacción) | Selectividad<br>$\left(\frac{HYD}{DDS}\right)$ | $r_o * 10^4$<br>$\left(\frac{\text{moléculas de 4,6 - DMDBT}}{\text{molécula de MoO}_3 * s}\right)$ |
|-------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NiMo/SBA    | 70                                       | 9.85                                           | 1.8                                                                                                 |
| NiMo/A(30)  | 92                                       | 15.20                                          | 3.8                                                                                                 |
| NiMo/B(30)  | 88                                       | 15.23                                          | 3.5                                                                                                 |
| NiMo/C(30)  | 95                                       | 18.00                                          | 3.8                                                                                                 |

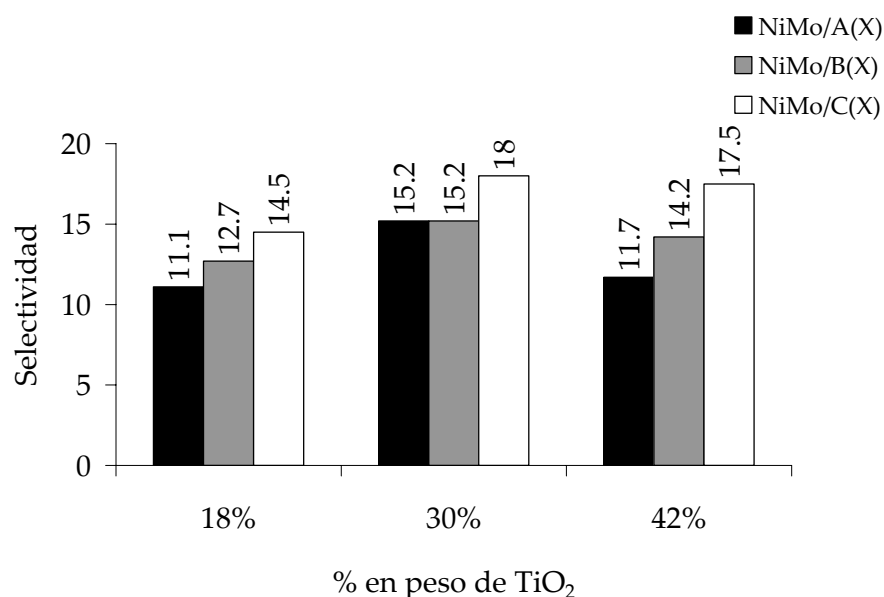


Figura 6.6. Efecto del contenido de TiO<sub>2</sub> en el soporte sobre la selectividad de los catalizadores de NiMo en HDS de 4,6-DMDBT a 50% de conversión de 4,6-DMDBT.

La selectividad obtenida en los catalizadores modificados con titania confirma que la presencia de titania en los catalizadores aumenta la actividad al aumentar la desulfuración por la ruta de la hidrogenación.

Ramírez y col. [34] sugieren que la presencia de especies de titania aislada no incrementa de manera significativa la actividad de los catalizadores de HDS. En nuestro caso, al adicionar 18% en peso de TiO<sub>2</sub> en la superficie del SBA se ha obtenido una mayor selectividad y conversión de 4,6-DMDBT. A pesar que en este caso las especies de titania presentes en los soportes fueron aisladas, tal como lo indican los espectros de DRS UV-Vis y los difractogramas de rayos X de polvos.

# 7. Conclusiones

---

Al finalizar este trabajo experimental y una vez discutidos los resultados obtenidos de las distintas pruebas, se lograron establecer las siguientes conclusiones:

- Las propiedades texturales del SBA-15 lo convierten en un buen soporte catalítico, ya que tiene una mayor estabilidad estructural que la del MCM-41, debido a sus paredes más gruesas. También cuenta con una elevada área específica y volumen de poro aun después de depositar titania en la superficie que favorecen la dispersión de las fases metálicas de Ni y Mo.
- La incorporación de titania en la superficie de los soportes provoca una ligera disminución en la periodicidad estructural del SBA-15 a medida que se aumenta la carga de la titania.
- La incorporación de titania por los métodos post-sintéticos (impregnación incipiente (A), hidrólisis interna (B) y de injertado-hidrolizado (C)) permitió la incorporación de altas cargas de titania al SBA-15, formándose nanopartículas de titania en la superficie de los soportes. Sin embargo, para cargas mayores del 18% en peso de  $\text{TiO}_2$ , la titania se comienza a depositar fuera de los poros.
- Las propiedades de la titania dependen del método de incorporación de la titania, siendo los soportes B(x) los que presentan cristales de titania anatasa más dispersos.
- Los cristales de titania depositados en la superficie del SBA-15 por el método de hidrólisis interna (B) son de menor tamaño que los preparados por el método de impregnación incipiente (A), pero el porcentaje en peso de cristales de titania en la superficie es similar. El método de hidrólisis interna (B) controla de mejor manera el crecimiento de los cristales de titania incorporados en la superficie del SBA-15.
- Los soportes presentan una mezcla de especies de titania aisladas en coordinación tetraédrica y titania con diferente grado de aglomeración en coordinación octaédrica. El grado de aglomeración de las especies de titania aumenta con la carga de titania y el método de incorporación utilizado.
- La incorporación de la titania al SBA-15 por el método de injertado-hidrolizado (C) promueve la formación de especies de titania de mayor tamaño, ocasionando que se encuentran preferentemente fuera de los poros del SBA-15.
- La adición del 12% de  $\text{MoO}_3$  y el 3% de NiO vía impregnación incipiente provoca una leve disminución en el área específica por taponamiento en los poros, sin embargo, la estructura y periodicidad de los poros se mantienen.

- La adición de la titania a los soportes fomenta la dispersión de las especies oxidadas de Mo en el soporte, favoreciendo la presencia de Mo en coordinación octaédrica (disperso y polimérico).
- La adición de Ni fomenta la aparición de especies de Mo más fáciles de reducir (especies de Mo dispersas en coordinación octaédrica), por lo que la reducción de estos catalizadores se lleva a cabo a menor temperatura y de manera más eficiente.
- La incorporación de la titania en el SBA-15 fomenta la dispersión de las especies sulfuradas de MoS<sub>2</sub> en el soporte.
- Todos los catalizadores soportados en SBA-15 modificados con TiO<sub>2</sub> presentan mayor actividad en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, obteniendo hasta un 95% de conversión para el catalizador NiMo/C (30).
- El catalizador que presenta la mayor velocidad inicial de reacción y la mayor conversión (95%) es el catalizador NiMo/C(30). Su velocidad inicial y actividad hacia la desulfuración se debe a la buena dispersión de la fase activa, lo que es favorecido por las interacciones electrónicas de la titania con el molibdeno.
- La presencia de titania en el catalizador favorece la ruta de hidrogenación sobre la desulfuración directa. Los catalizadores más activos presentaron la mayor habilidad hidrogenante.
- Al comparar los catalizadores con 30% en peso de titania, se observó que el catalizador más activo NiMo/C(30), es el que presenta el mayor tamaño de los cristales de titania y la menor energía de borde de absorción por lo que se puede ver que el tamaño y el grado de aglomeración de los cristales de titania afectan la actividad catalítica.
- El uso de los soportes de tipo SBA-15 modificados con TiO<sub>2</sub> para catalizadores de HDS profunda con base en NiMo representa una alternativa promisorio para los soportes convencionales de alúmina.

# 8. Apéndices

## 8.1. Cálculos para la obtención de los diferentes soportes

### 8.1.1. Cantidad a pesar de isopropóxido de titanio (Ti(i-PrO)<sub>4</sub>) para la preparación de 1.5 g de soporte Ti-SBA-15 con 54% en peso de TiO<sub>2</sub>

$$1.5 \text{ g de Ti - SBA} * \left( \frac{0.46 \text{ g de SiO}_2}{1 \text{ g de Ti - SBA (54)}} \right) = 0.69 \text{ g de SiO}_2$$

$$1.5 \text{ g de Ti - SBA} * \left( \frac{0.54 \text{ g de TiO}_2}{1 \text{ g de Ti - SBA(54)}} \right) = 0.81 \text{ g de TiO}_2$$

$$0.81 \text{ g de TiO}_2 * \left( \frac{1 \text{ mol de TiO}_2}{79.9 \text{ g de TiO}_2} \right) = 1.0137 * 10^{-2} \text{ mol de TiO}_2$$

$$1.0137 * 10^{-2} \text{ mol de TiO}_2 * \left( \frac{1 \text{ mol de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4}{1 \text{ mol de TiO}_2} \right) = 1.0137 * 10^{-2} \text{ mol de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$$

$$1.0137 * 10^{-2} \text{ mol de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 * \left( \frac{284.26 \text{ g de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4}{1 \text{ mol de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4} \right) = 2.8817 \text{ g de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$$

$$2.8817 \text{ g de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 * \frac{100\%}{97\% \text{ de pureza}} = 2.9708 \text{ g de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$$

$$2.9708 \text{ g de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 * \frac{1 \text{ ml de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4}{0.955 \text{ g de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4} = 3.1108 \text{ ml de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$$

#### 8.1.1.1. Preparación del soporte A(54)

$$0.69 \text{ g de SBA} * \frac{6 \text{ ml de EtOH absoluto}}{1 \text{ g de SBA}} = 4.14 \text{ ml de EtOH absoluto}$$

$$4.14 \text{ ml de EtOH absoluto} - 3.1108 \text{ ml Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 = 1.0292 \text{ ml de EtOH absoluto}$$

$$1.0292 \text{ ml de EtOH absoluto} * \frac{0.789 \text{ g de EtOH absoluto}}{1 \text{ ml de EtOH absoluto}} = 0.8120 \text{ g de EtOH absoluto}$$

Se preparó una solución de 8.9124 g Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> en 2.436 g de EtOH absoluto (se preparó el triple de la solución requerida), se impregnó el SBA con 4.14 ml de solución y dejó reposar por 24 horas. Posteriormente se destapó por 30 minutos y se metió a la estufa por 24 horas a 100°C para calcinarlo.

#### 8.1.1.2. Preparación del soporte B(54)

$$0.69 \text{ g SBA} * \frac{6.3 \text{ ml de heptano}}{1 \text{ g de SBA}} = 4.347 \text{ ml de heptano}$$



$$4.347 \text{ ml de heptano} - 3.1108 \text{ ml Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 = 1.2362 \text{ ml de heptano}$$

$$1.2362 \text{ ml de heptano} * \frac{0.684 \text{ g de heptano}}{1 \text{ ml de heptano}} = 0.8456 \text{ g de heptano}$$

Se preparó una solución con 8.9124 g Ti $[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  en 2.5368 g de heptano (se preparó el triple de la solución requerida), se impregnó el SBA con 4.347 ml de solución y dejó tapado por 1 hora. Posteriormente adicionaron 350 ml de agua destilada y dejó en agitación constante por 24 horas. Se secó al vacío para calcinarlo.

### 8.1.1.3. Preparación del soporte C(54)

$$2.9708 \text{ g de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 * \frac{8 \text{ g de 1-Propanol}}{1 \text{ g de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4} = 23.3766 \text{ g de 1-Propanol}$$

$$1.0137 * 10^{-2} \text{ mol de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 * \frac{160 \text{ mol de Agua}}{1 \text{ mol de Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4} = 1.6219 \text{ mol de Agua}$$

$$1.6219 \text{ mol de Agua} * \left( \frac{18 \text{ g de Agua}}{1 \text{ mol de Agua}} \right) = 29.1945 \text{ g de Agua}$$

Se pesaron 2.9708 g de Ti $[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  y se le adicionaron 23.3766 g de 1-Propanol, se adicionó el SBA y se dejó en agitación por 45 minutos. Se adicionaron los 29.1945 g de Agua por goteo y se dejó en agitación por 45 minutos. Se filtró al vacío para posteriormente calcinarlo.

## 8.2. Preparación de los catalizadores

### 8.2.1. Preparación del catalizador (Mo/A(54))

$$1 \text{ g de A(54)} * \left( \frac{0.12 \text{ g de MoO}_3}{0.85 \text{ g de A(54)}} \right) = 0.1412 \text{ g de MoO}_3$$

$$0.1412 \text{ g de MoO}_3 * \left( \frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g de MoO}_3} \right) = 9.808 * 10^{-4} \text{ mol de MoO}_3$$

$$9.808 * 10^{-4} \text{ mol de MoO}_3 * \left( \frac{1 \text{ mol de HMA}}{7 \text{ mol de MoO}_3} \right) = 1.4011 * 10^{-4} \text{ mol de HMA}$$

$$1.4011 * 10^{-4} \text{ mol de HMA} * \left( \frac{1235.86 \text{ g de HMA}}{1 \text{ mol de HMA}} \right) = 0.1732 \text{ g de HMA}$$

$$0.1732 \text{ g de HMA} * \frac{100\%}{99\% \text{ de pureza}} = 0.1749 \text{ g de HMA}$$

Por el volumen de impregnación:

$$1 \text{ g de A(54)} * \frac{1.5 \text{ ml de Agua}}{1 \text{ g de A(54)}} = 1.5 \text{ ml de Agua}$$

$$10 \text{ ml de Agua} * \left( \frac{0.1749 \text{ g de HMA}}{1.5 \text{ ml de Agua}} \right) = 1.166 \text{ g de HMA}$$

Se preparó una solución de 1.166 g de HMA (HMA =  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en 10 ml de Agua, se impregnó el soporte A(54) con 1.5 ml de la solución. Se dejó secar por 8 h y se calcinó.

### 8.2.2. Preparación del catalizador (NiMo/A(54))

$$0.7 \text{ g de Mo/A(54)} * \left( \frac{0.03 \text{ de NiO}}{0.97 \text{ de Mo/A(54)}} \right) = 2.1649 * 10^{-2} \text{ g de NiO}$$

$$0.1412 \text{ g de MoO}_3 * \left( \frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.9 \text{ g de NiO}} \right) = 2.8904 * 10^{-4} \text{ mol de NiO}$$

$$2.8904 * 10^{-4} \text{ mol de NiO} * \left( \frac{1 \text{ mol de NN}}{1 \text{ mol de NiO}} \right) = 2.8904 * 10^{-4} \text{ mol de NN}$$

$$2.8904 * 10^{-4} \text{ mol de HMA} * \left( \frac{290.81 \text{ g de NN}}{1 \text{ mol de HMA}} \right) = 8.4057 * 10^{-2} \text{ g de HMA}$$

Por el volumen de impregnación:

$$0.7 \text{ g de Mo/A(54)} * \frac{1 \text{ ml de Agua}}{1 \text{ g de A(54)}} = 0.7 \text{ ml de Agua}$$

$$10 \text{ ml de Agua} * \left( \frac{8.4057 * 10^{-2} \text{ g de HMA}}{0.7 \text{ ml de Agua}} \right) = 1.2008 \text{ g de NN}$$

Se preparó una solución de 1.2008 g de NN (NN =  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en 10 ml de Agua, se impregnó el catalizador Mo/A(54) con 1 ml de la solución. Se dejó secar por 8 h y se calcinó.

### 8.3. Calculo de la densidad superficial de átomos en la superficie de los catalizadores

#### 8.3.1. Calculo de la densidad superficial de átomos de Mo en la superficie del catalizador NiMo/A(54)

$$1 \text{ g de NiMo/A(54)} * \left( \frac{0.12 \text{ g de MoO}_3}{1 \text{ g de NiMo/A(54)}} \right) = 0.12 \text{ g de MoO}_3$$

$$\frac{0.12 \text{ g de MoO}_3}{1 \text{ g de NiMo/A(54)}} * \left( \frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g de MoO}_3} \right) * \left( \frac{1 \text{ mol de Mo}}{1 \text{ mol de MoO}_3} \right) * \left( \frac{6.022 * 10^{23} \text{ átomos de Mo}}{1 \text{ mol de Mo}} \right) =$$

$$\frac{5.0204 * 10^{20} \text{ átomos de Mo}}{1 \text{ g de NiMo/A(54)}}$$

$$\frac{5.0204 * 10^{20} \text{ átomos de Mo}}{1 \text{ g de NiMo/A(54)}} * \left( \frac{1 \text{ g de NiMo/A(54)}}{249 \text{ m}^2} \right) * \left( \frac{1 * 10^{-18} \text{ m}^2}{1 \text{ nm}^2} \right) = 2.02 \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{nm}^2}$$

### 8.3.2. Calculo de la densidad superficial de átomos de Ni en la superficie del catalizador NiMo/A(54)

$$1 \text{ g de NiMo/A(54)} * \left( \frac{0.03 \text{ g de NiO}}{1 \text{ g de NiMo/A(54)}} \right) = 0.03 \text{ g de NiO}$$

$$\frac{0.03 \text{ g de NiO}}{1 \text{ g de NiMo/A(54)}} * \left( \frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.7 \text{ g de NiO}} \right) * \left( \frac{1 \text{ mol de Ni}}{1 \text{ mol de NiO}} \right) * \left( \frac{6.022 * 10^{23} \text{ átomos de Ni}}{1 \text{ mol de Ni}} \right) =$$

$$\frac{2.4185 * 10^{20} \text{ átomos de Ni}}{1 \text{ g de NiMo/A(54)}}$$

$$\frac{2.4185 * 10^{20} \text{ átomos de Ni}}{1 \text{ g de NiMo/A(54)}} * \left( \frac{1 \text{ g de NiMo/A(54)}}{249 \text{ m}^2} \right) * \left( \frac{1 * 10^{-18} \text{ m}^2}{1 \text{ nm}^2} \right) = 0.97 \frac{\text{átomos de Ni}}{\text{nm}^2}$$

## 8.4. Tarjetas de las fases cristalinas presentes en los soportes y catalizadores preparados

### 8.4.1. Tarjeta (TiO<sub>2</sub>) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)

21-1272

\*

| d                | 3.52                                                | 1.89             | 2.38                            | 3.52      | TiO <sub>2</sub> |       |        |                  |     |           |                  |          |
|------------------|-----------------------------------------------------|------------------|---------------------------------|-----------|------------------|-------|--------|------------------|-----|-----------|------------------|----------|
| I/I <sub>1</sub> | 100                                                 | 35               | 20                              | 100       | Titanium Oxide   |       |        |                  |     | (Anatase) |                  |          |
| Rad.             | CuKα <sub>1</sub>                                   | λ                | 1.54056                         | Filter    | Mono.            | Dia.  | d Å    | I/I <sub>1</sub> | hkl | d Å       | I/I <sub>1</sub> | hkl      |
| Cut off          |                                                     | I/I <sub>1</sub> | Diffraction                     |           |                  |       | 3.52   | 100              | 101 | 1.0436    | 4                | 321      |
| Ref.             | National Bureau of Standard, Mono. 25, Sec 7 (1969) |                  |                                 |           |                  |       | 2.431  | 10               | 103 | 1.0182    | 2                | 109      |
|                  |                                                     |                  |                                 |           |                  |       | 2.378  | 20               | 004 | 1.0070    | 2                | 208      |
|                  |                                                     |                  |                                 |           |                  |       | 2.332  | 10               | 112 | 0.9967    | 2                | 323      |
|                  |                                                     |                  |                                 |           |                  |       | 1.892  | 35               | 200 | 0.9555    | 4                | 316      |
| Sys.             | Tetragonal                                          |                  | S.G. I4 <sub>1</sub> /amd (141) |           |                  |       | 1.6999 | 20               | 105 | 0.9464    | 4                | 400      |
| a <sub>0</sub>   | 3.7852                                              | b <sub>0</sub>   | c <sub>0</sub>                  | 9.5139    | A                | C     | 1.6665 | 20               | 211 | 0.9246    | <2               | 307      |
| α                | β                                                   | γ                | Z                               | 4         | D <sub>x</sub>   | 3.893 | 1.4930 | 4                | 213 | 0.9192    | 2                | 325      |
| Ref.             | Ibid.                                               |                  |                                 |           |                  |       | 1.4808 | 14               | 204 | 0.9138    | 2                | 411      |
| εα               | ηωβ                                                 | εγ               | Sign                            |           |                  |       | 1.3641 | 6                | 116 | 0.8966    | 4                | 219,1110 |
| 2V               | D                                                   | mp               | Color                           | Colorless |                  |       | 1.3378 | 6                | 220 | 0.8890    | 2                | 228      |
| Ref.             | Ibid.                                               |                  |                                 |           |                  |       | 1.2795 | <2               | 107 | 0.8819    | <2               | 413      |
|                  |                                                     |                  |                                 |           |                  |       | 1.2649 | 10               | 215 | 0.8793    | 2                | 404      |
|                  |                                                     |                  |                                 |           |                  |       | 1.2509 | 4                | 301 | 0.8464    | 2                | 420      |
|                  |                                                     |                  |                                 |           |                  |       | 1.1894 | <2               | 008 | 0.8308    | <2               | 327      |
| Pattern at 25°C  |                                                     |                  |                                 |           |                  |       | 1.1725 | 2                | 303 | 0.8268    | 4                | 415      |
|                  |                                                     |                  |                                 |           |                  |       | 1.1664 | 6                | 224 | 0.8102    | 2                | 309      |
|                  |                                                     |                  |                                 |           |                  |       | 1.1608 | 4                | 312 | 0.7974    | 4                | 424      |
|                  |                                                     |                  |                                 |           |                  |       | 1.0600 | 2                | 217 | 0.7928    | 2                | 0012     |
|                  |                                                     |                  |                                 |           |                  |       | 1.0517 | 4                | 305 |           |                  |          |

Form T-2

8.4.2. Tarjeta 35-609 (MoO<sub>3</sub>) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)

35-609

C

| MoO <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                        |                           |                        |                 | d Å    | Int | hkl | d Å    | Int | hkl  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------|--------|-----|-----|--------|-----|------|
| Molybdenum Oxide                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                        |                           |                        |                 | 6.921  | 36  | 020 | 1.7203 | 2   | 240  |
| Molybdenite, syn                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                        |                           |                        |                 | 3.808  | 77  | 110 | 1.6932 | 5   | 221  |
| <b>Rad.</b> CuKα <sub>1</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | λ 1.540598             | <b>Filter</b>             | <b>d-sp</b> Calculated |                 | 3.464  | 38  | 040 | 1.6626 | 10  | 112  |
| <b>Cut off</b> 22.1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>Int.</b> Calculated | <b>I/I<sub>cor.</sub></b> |                        |                 | 3.440  | 31  | 120 | 1.6301 | 9   | 042  |
| <b>Ref.</b> Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 20 118 (1984)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                        |                           |                        |                 | 3.259  | 100 | 021 | 1.6285 | 9   | 122  |
| <b>Sys.</b> Orthorhombic                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                        | <b>S.G.</b> Pbnm (62)     |                        |                 | 3.008  | 7   | 130 | 1.5969 | 12  | 171  |
| <b>a</b> 3.9630                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | <b>b</b> 13.856        | <b>c</b> 3.6966           | <b>A</b> 0.2860        | <b>C</b> 0.2668 | 2.703  | 15  | 101 | 1.5869 | 3   | 180  |
| <b>α</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>β</b>               | <b>γ</b>                  |                        |                 | 2.653  | 26  | 111 | 1.5745 | 2   | 132  |
| <b>Ref.</b> Ibid.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                        |                           |                        |                 | 2.608  | 3   | 140 | 1.5682 | 11  | 081  |
| <b>D<sub>x</sub></b> 4.710                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <b>D<sub>m</sub></b>   | <b>mp</b>                 |                        |                 | 2.5267 | 7   | 041 | 1.5079 | 1   | 142  |
| This pattern is calculated from published crystal structure data of Kihlberg. L., Ark. Kemi, 21. 357 (1963). CAS#; 1313-27-5. The peak intensities differ from those on PDF card 5-508, especially at hkl's 0 4 0. and 0 6 0. Experimental intensity measurements for a spray-dried sample support the intensity values in this calculated pattern. The original published values (a = 3.9628, b = 13.855 and c = 3.6964) that were used by Kihlberg (op. cit.) in his structure determination were altered to make them consistent with the revised value of lambda (CuKα <sub>1</sub> ) = 1.540598. I/I <sub>corundum</sub> (calculated) = 4.80, for the scale reflection hkl = 0 2 1. F <sub>30</sub> = 127.7(0.007.34). |                        |                           |                        |                 | 2.3329 | 8   | 131 | 1.5039 | 3   | 260  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 2.3088 | 21  | 060 | 1.4776 | 10  | 251  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 2.2707 | 13  | 150 | 1.4585 | 1   | 181  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 2.1311 | 7   | 141 | 1.4432 | 7   | 062  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 1.9952 | 2   | 160 | 1.4337 | 8   | 152  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 1.9812 | 8   | 200 | 1.4004 | 4   | 270  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 1.9585 | 12  | 061 | 1.3931 | 1   | 261  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 1.9349 | 1   | 151 | 1.3854 | 3   | 0100 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 1.9051 | 1   | 220 | 1.3558 | 1   | 162  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 1.8483 | 15  | 002 | 1.3518 | 3   | 202  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 1.8206 | 9   | 230 | 1.3453 | 3   | 212  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 1.7860 | 2   | 022 | 1.3380 | 1   | 191  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 1.7705 | 2   | 170 | 1.3096 | 1   | 271  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 1.7559 | 4   | 161 | 1.2975 | 8   | 232  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                        |                           |                        |                 | 1.7324 | 13  | 211 | 1.2788 | 1   | 172  |

© JCPDS 1985

354

## 8.5. Cálculo de la energía de borde de absorción de los soportes

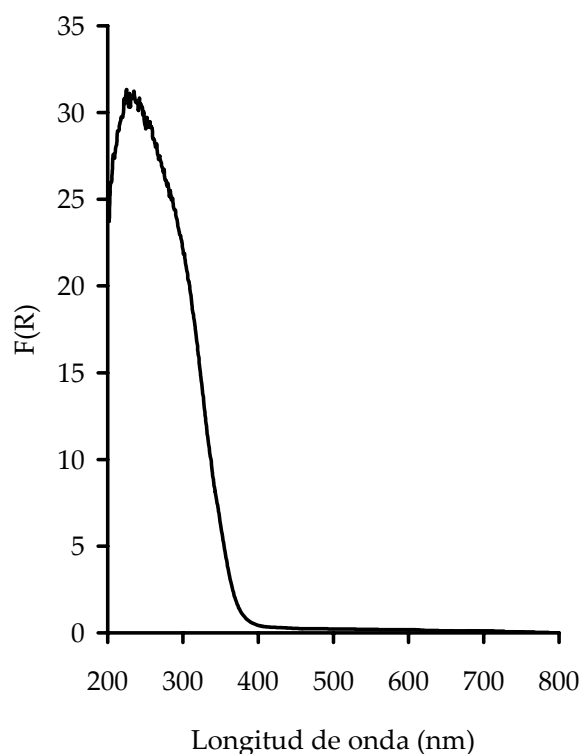


Figura 8.1. Espectro DRS UV-Vis del soporte C(54).

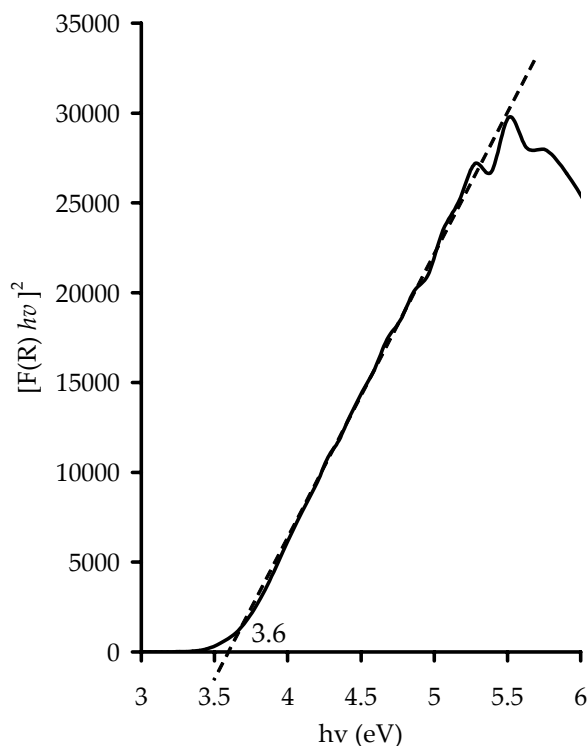


Figura 8.2. Determinación de la energía de borde.

Al graficar  $[F(R) h\nu]^2$  contra  $h\nu$  se puede leer el valor la energía de borde en el eje de las abscisas. Donde  $h$  es la constante de Planck ( $h = 4.135732 \times 10^{-5}$  J s),  $\nu$  es la frecuencia definida como  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío ( $c = 2.9972 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>) y  $\lambda$  es la longitud de onda en m.

### 8.6. Cálculo del grado de reducción (TPR)

Se realiza una integración numérica del área bajo la curva de los termogramas de reducción de los catalizadores de Mo y NiMo en la región de 200°C a 600°C.

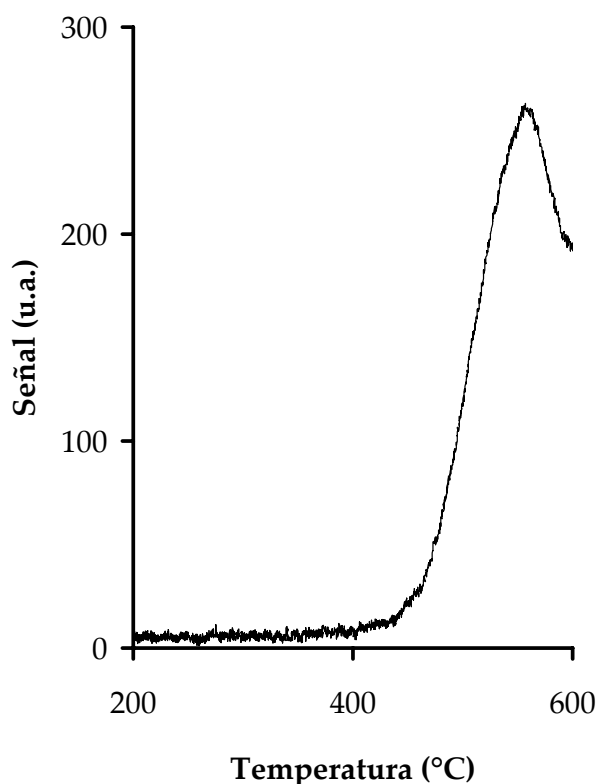


Figura 8.3. Termograma de reducción del catalizador Mo/SBA.

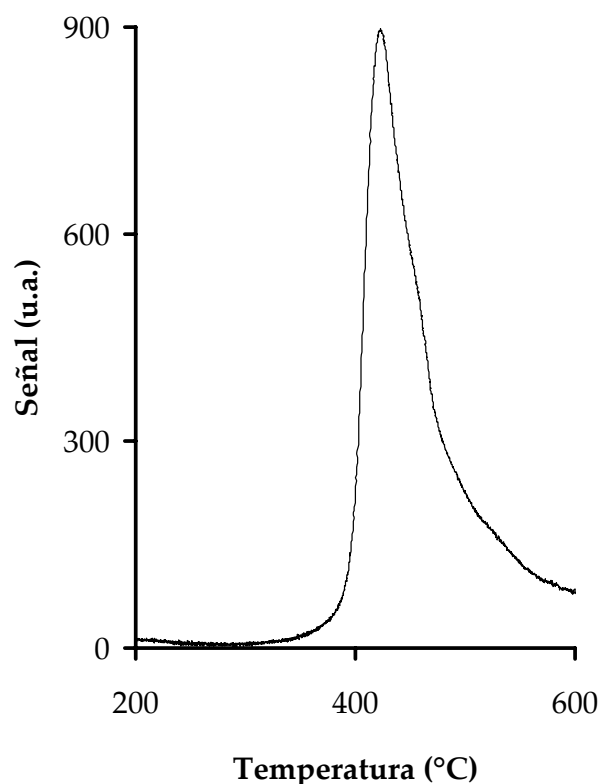


Figura 8.4. Termograma de reducción del catalizador NiMo/SBA.

Tabla 8.1. Resultados de la integración numérica de las señales de reducción de los catalizadores soportados sobre SBA.

|                                        | Mo/SBA  | NiMo/SBA |
|----------------------------------------|---------|----------|
| Área integrada (u.a.)                  | 25979.8 | 69777.8  |
| Temperatura del pico de reducción (°C) | 551     | 426      |

Se utiliza la siguiente ecuación empírica para calcular el consumo de H<sub>2</sub> de cada catalizador (ecuación propia del aparato):

$$\text{Consumo de H}_2 (\mu\text{mol de H}_2) = (5.08223 \cdot 10^{-4}) * \text{área de integración}$$

Para calcular el grado de reducción ( $\alpha$ ) del catalizador, se divide el consumo de  $H_2$  entre el consumo teórico de  $H_2$  (para catalizadores de Mo el consumo teórico de  $H_2$  es de  $62.7 \mu\text{mol } H_2$  y para catalizadores de NiMo es de  $72.7 \mu\text{mol } H_2$ ).

$$\alpha = \frac{\text{Consumo de } H_2}{\text{Consumo teórico de } H_2}$$

### 8.7. Calculo del porcentaje en peso de los cristales de titanía anatasa que se encuentran fuera de los poros del SBA

Se elaboró una curva de calibración con cantidades conocidas de titanía anatasa (5, 10, 15 y 20 % en peso) y SBA siguiendo el método de Gedanken y col. [61]. Se realizó el estudio de DRX de polvos corriendo el difractograma a la misma velocidad a la cual se corrieron las muestras ( $3$  a  $60^\circ$ ,  $2\theta$ ;  $1^\circ(2\theta)/\text{min}$ ). Se utilizó el pico principal ubicado en el plano 101 ( $\sim 25.8^\circ$  de  $2\theta$ ), al cual se le determina el área bajo la curva. Se grafica el % en peso de titanía anatasa vs. el área del pico.

Una vez que se obtienen las áreas de las muestras, se puede determinar la cantidad de la titanía anatasa presente en los soportes preparados.

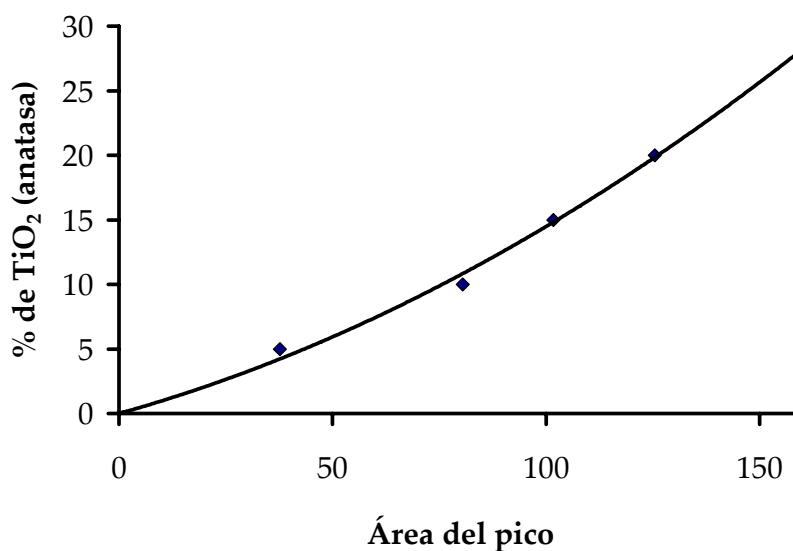


Figura 8.4. Curva de calibración para la determinación del porcentaje en peso de titanía cristalina presente en los soportes fuera de los poros.

### 8.8. Calculo de la velocidad inicial y la constante de velocidad de reacción

Se utiliza una solución de 1 g de 4,6-DMDBT en 190 ml de hexadecano, la cual tiene la siguiente concentración.

$$1 \text{ g de 4,6 - DMDBT} * \frac{1 \text{ mol de 4,6 - DMDBT}}{212.32 \text{ g de 4,6 - DMDBT}} = 4.710 * 10^{-3} \text{ mol de 4,6 - DMDBT}$$

$$4.710 * 10^{-3} \text{ mol de 4,6 - DMDBT} * \frac{97\% \text{ de pureza}}{100\%} = 4.569 * 10^{-3} \text{ mol de 4,6 - DMDBT}$$

$$\frac{4.568 * 10^{-3} \text{ mol de 4,6 - DMDBT}}{0.19 \text{ l de hexadecano}} = 2.405 * 10^{-2} \frac{\text{mol de 4,6 - DMDBT}}{\text{l de solución}}$$

Se ponen a reaccionar 40ml de la solución con 0.15 g de catalizador.

$$C_0 = 2.405 * 10^{-2} \frac{\text{mol de 4,6 - DMDBT}}{\text{l de solución}} * 0.04 \text{ l de solución} = 9.618 * 10^{-4} \text{ mol de 4,6 - DMDBT}$$

Se determina el porcentaje de 4,6-DMDBT que ha reaccionado en una hora, posteriormente se pasa a moles reaccionadas utilizando la  $C_0$ .

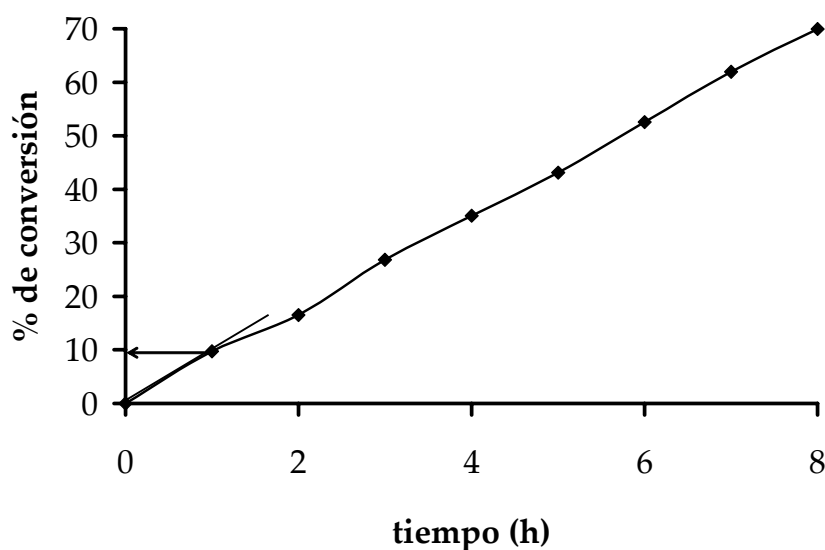


Figura 8.4. Porcentaje de conversión de 4,6-DMDBT a lo largo de 8 horas de reacción.

$$10.32\% \text{ de reacción} * 9.618 * 10^{-4} \text{ mol de 4,6 - DMDBT} = 9.928 * 10^{-5} \text{ mol de 4,6 - DMDBT}$$

Cálculo de la velocidad de reacción ( $r_0$ ) y la constante de velocidad de reacción ( $k$ ).

$$r_0 = \frac{9.928 * 10^{-5} \text{ mol de 4,6 - DMDBT}}{1 \text{ h} * 0.15 \text{ g}_{\text{cat}} * 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}} = 1.839 * 10^{-7} \frac{\text{mol de 4,6 - DMDBT}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}}$$

$$k = \frac{1.839 * 10^{-7} \frac{\text{mol de 4,6 - DMDBT}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}}}{2.405 * 10^{-2} \frac{\text{mol de 4,6 - DMDBT}}{\text{l de solución}}} = 7.646 * 10^{-6} \frac{\text{l de solución}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}}$$

Para calcular por mol de  $\text{MoO}_3$ , sacamos las moles que tienen 0.15 g de catalizador y las multiplicamos por la velocidad y constante de reacción calculadas.

$$1 \text{ g}_{\text{cat}} * 15\% \text{ en peso de } \text{MoO}_3 = 0.15 \text{ g de } \text{MoO}_3$$

$$0.15 \text{ g de MoO}_3 * \frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g de MoO}_3} = 1.042 * 10^{-3} \text{ mol de MoO}_3$$

Entonces:

$$r_o = 1.839 * 10^{-7} \frac{\text{mol de 4,6 - DMDBT}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}} * \frac{1 \text{ g}_{\text{cat}}}{1.042 * 10^{-3} \text{ mol de MoO}_3} = 1.764 * 10^{-4} \frac{\text{mol de 4,6 - DMDBT}}{\text{mol de MoO}_3 \text{ s}}$$

$$r_o = 1.764 * 10^{-4} \frac{\text{mol de 4,6 - DMDBT}}{\text{mol de MoO}_3 \text{ s}} = 1.764 * 10^{-4} \frac{\text{molécula de 4,6 - DMDBT}}{\text{molécula de MoO}_3 \text{ s}}$$

$$k = 7.646 * 10^{-6} \frac{\text{l de solución}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}} * \frac{1 \text{ g}_{\text{cat}}}{1.042 * 10^{-3} \text{ mol de MoO}_3} = 7.337 * 10^{-3} \frac{\text{l de solución}}{\text{mol de MoO}_3 \text{ s}}$$



# 9. Bibliografía

---

- [1] Material Safety Data Sheets, "Sulphur Dioxide". Document # 001047.
- [2] S. Brunet, D. Mey, G. Perot, C. Bouchy, F. Diehl, *Appl. Catal. A: Gen.* **278** (2005) 143.
- [3] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A: Gen.* **189** (1999) 205.
- [4] NOM-086-ECOL-1994. "Contaminación atmosférica-Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquido y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles".
- [5] A.N. Stratsev, I.I. Zakharov, *Russian Chem. Rev.* **72**(6) (2003) 517.
- [6] S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova, *Appl. Catal.* **125** (1995) 257.
- [7] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, *Appl. Catal. A : Gen.* **240** (2003) 29.
- [8] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, "Hydrotreating catálisis, Science and technology", Springer-Verlag, 1996.
- [9] C. Song, *Catal. Today.* **86** (2003) 211.
- [10] B.C. Gates, "Catalytic chemistry", John Wiley & Sons, 1992.
- [11] C.N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Book Company, 1980.
- [12] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* **42** (1998) 345.
- [13] B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron.* **16** (1997) 3213.
- [14] J.H. Kim, X. Ma, C. Song, Y.K. Lee, S.T. Oyama, *Energy fuels.* **19** (2005) 353.
- [15] J.J. Carberry, "Chemical and catalytic reaction engineering", McGraw Hill Chemical Engineering series, 1976.
- [16] B. Van der Linde, R. Menon, D. Dave, S. Gustas, "Syn technology an attractive solution for meeting future diesel specifications", Criterion Catalyst Company LTD, 1999.
- [17] S.K. Bej, S.K. Maity, U.T. Turaga, *Energy fuels.* **18** (2004) 1227.
- [18] J. M. J. G. Lipsch, G. C. A. Shuit, *J. Catal.* **15** (1969) 163.
- [19] R. J. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuiver, *J. Catal.* **23** (1971) 228.
- [20] P. Baeza, M.S. Ureta-Zañartu, N. Escalona, J. Ojeda, F.J. Gil-Llambías, B. Delmon, *Appl. Catal. A: Gen.* **274** (2004) 303.
- [21] N. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* **84** (1983) 386.
- [22] P. Ratnasamy, S. Sivasanker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **22** (1980) 401.
- [23] S. Eijsbouts, *Appl. Catal. A.* **158** (1997) 53.
- [24] M. Vrinat, R. Bicaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez, *Catal. Today,* **107-108** (2005) 570.
- [25] H. Kwart, G. C. A. Schuit, B. C. Gates *J. Catal.* **61** (1980) 128.
- [26] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, *J. Catal.* **191** (2000) 409.
- [27] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, *Appl. Cat. A : Gen.* **240** (2003) 29.
- [28] J.C. Amezcua, L. Lizama, C. Salcedo, I. Puente, J.M. Domínguez, T. Klimova, *Catal. Today.* **107-108** (2005) 578.
- [29] T. Linsen, K. Cassiers, P. Cool, E.F. Vansant, *Adv. Coll. & Inter. Science.* **103** (2003) 121.
- [30] A. Taguchi, F. Schüth, *Micro. & Meso. Mat.* **77** (2005) 1.

- [31] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrikson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*. **279** (1998) 548.
- [32] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6024.
- [33] G.J.A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **102** (2002) 4093.
- [34] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez, R. Cuevas, P. Castillo, *Catal. Today*. **98** (2004) 19.
- [35] Y. Ji, P. Afanasiev, M. Vrinat, Wenzhao Li, Can Li, *Appl. Catal. A: Gen.* **257** (2004) 157.
- [36] J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, *J. Catal.* **170** (1997) 108.
- [37] Z. Luan, E.M. Maes, P.A.W. van der Heide, D. Zhao, R.S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3680.
- [38] M.V. Landau, L. Vradman, X. Wang, L. Titelman, *Micro. & Meso. Mat.* **78** (2005) 117.
- [39] R. van Grieken, J. Aguado, M.J. López-Muñoz, J. Marugán, *J. Photochem. & Photobio. A: Chem.* **148** (2002) 315.
- [40] C.C. Wang, J.Y. Ying, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3113.
- [41] J.C. Amezcua Kosterlitz, "Desarrollo de nuevos materiales SBA modificados con titanio para catalizadores de HDS", Tesis de licenciatura, UNAM, 2003.
- [42] I.E. Wachs, L.E. Fitzpatrick (editors), "Characterization of catalytic materials" Materials characterization series, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [43] D.H. Everett, L.K. Koopal, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, IUPAC, 2001.
- [44] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*. **41** (1998) 207.
- [45] I. Levine, "Físico Química", McGraw-Hill, España, 1991.
- [46] Gas sorption analysis, Micromeritics publication, 2001.
- [47] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- [48] G.W. Castellan, "Físicoquímica", Addison Wesley Longman, 1998.
- [49] B.C. Lippens, J.H. DeBoer, *J. Catal.* **4** (1965) 319.
- [50] D.A. Skoog, F.J. Holler, T. A. Nieman, "Principios de análisis instrumental" McGraw-Hill.
- [51] V.B. Fenelov, V.N. Romannikov, A.Y. Derevyankin, *Micro. & Meso. Mat.* **28** (1999) 57.
- [52] R.S. Weber, *J. Catal.* **151** (1995) 470.
- [53] S. Klein, B. Weckhuysen, J. Martens, W. Maier, P. Jacobs, *J. Catal.* **163** (1996) 489.
- [54] P. Atanasova, R. López Cordero, L. Mintchev, T. Halachev, A. López Agudo, *Appl. Catal. A: Gen.* **159** (1997) 269.
- [55] A. Sayari, B.H. Han, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 14348.
- [56] T. Wu, Q. Yan, H. Wan, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **226** (2005) 41.
- [57] Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.* **207** (2002) 361.
- [58] H. Shimada, *Catal. Today*. **86** (2003) 17.
- [59] A. Galarneau, H. Cambon, F. DiRenzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.* **27** (2003) 73.
- [60] O. Espinosa Julio, "Estudio del efecto del soporte sobre la actividad intrínseca de Mo en catalizadores de NiMo/TiSBA-15", Tesis de licenciatura, UNAM, 2006.

- [61] M.V. Landau, L. Vradman, M. Herskowitz, Yu. Koltypin, and A. Gedanken, *J. Catal.* **201** (2001) 22.
- [62] S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breysse, M. Cattenot, V. Bellière, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura, *Appl. Catal. B: Env.* **41** (2003) 181.
- [63] A. Truel, L.G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Catal.* **217** (2003) 343.