

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

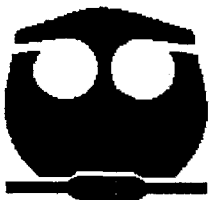
“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
CATALIZADORES NiMoP SOPORTADOS  
EN MCM-41 Y SBA-15 Y EVALUACIÓN DE  
SU ACTIVIDAD EN HDS DE DBT”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA  
(PROCESOS)

PRESENTA:

JOSÉ MANUEL HERRERA ALONSO



MÉXICO, D.F.

2005



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.

---

Autorizo a la Dirección General de Estadística de la UNAM a difundir esta tesis electrónica e impreso el contenido de mi trabajo profesional.

NOMBRE: José Manuel Herrera Alonso

FECHA: 15 agosto 2005

FIRMA: 

**JURADO ASIGNADO:**

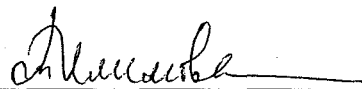
Presidente	Dr. Tomás Viveros García	UAM-I
Vocal	Dr. Pedro Roquero Tejeda	F.Q.
Secretario	Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita	UAM-I
Primer Suplente	Dra. Margarita Viniegra Ramírez	UAM-I
Segundo Suplente	Dr. José Merced Martínez Rosales	U de Gto.

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

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

**ASESOR DEL TEMA:**

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva



**SUSTENTANTE:**

I.Q. José Manuel Herrera Alonso



---

## INDICE

Resumen	i
1. Introducción	1
2. Antecedentes	
2.1 Importancia Global de los Procesos de Hidrotratamiento	5
2.2 Reactividad de Diferentes Compuestos de Azufre	7
2.3 Nuevos Materiales Mesoestructurados	10
2.4 SBA-15	12
2.5 Las Fases Activas en la reacción de HDS	15
2.6 Mecanismo de Reacción de HDS	18
3. Objetivos	22
4. Desarrollo Experimental	
4.1 Síntesis de los soportes y catalizadores	
4.1.1 Síntesis del MCM-41	23
4.1.2 Síntesis del SBA-15	24
4.1.3 Síntesis del Soporte Ti-SBA-15	25
4.1.4 Preparación de los Catalizadores	26
4.2 Métodos de Caracterización	
4.2.1 Fisisorción de N <sub>2</sub>	27
4.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)	32
4.2.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Visible (DRS)	34
4.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	35
4.2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) y de Barrido (SEM)	36
4.2.6 HDS de DBT	38
5. Resultados	
5.1 Soluciones de Impregnación	
5.1.1 pH	41
5.1.2 DRX del Precipitado	43
5.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido SEM-EDX	44
5.2 Propiedades Texturales	
5.2.1 MCM-41	45
5.2.2 SBA-15	47
5.2.3 Ti-SBA-15	50

5.3	DRX	
5.3.1	Catalizadores NiMoXP/MCM-41	52
5.3.2	Catalizadores NiMoXP/SBA-15	52
5.3.3	Catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15	53
5.4	DRX Ángulos Bajos	54
5.5	DRS	57
5.5.1	DRS para la obtención de Energías de Borde	59
5.6	TPR	60
5.7	Microscopía Electrónica	
5.7.1	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	65
5.7.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)	71
5.8	Reacción de HDS de DBT	
5.8.1	MCM-41	74
5.8.2	SBA-15	77
5.8.3	Ti-SBA-15	80
6.	Discusión de Resultados	
6.1	El efecto del Fósforo en las soluciones de impregnación	84
6.2	MCM-41	85
6.3	SBA-15 vs MCM-41	92
6.4	Ti-SBA-15	95
7.	Conclusiones	99
8.	Anexo	101
9.	Bibliografía	111

## Resumen

Hoy en día el consumo de combustible es un tema de importancia mundial. Para poder obtener estos combustibles, existe la necesidad de tratar crudos cada vez más pesados con altos contenidos de moléculas refractarias como Dibenzotiofeno, y 4,6-Dimetildibenzotiofeno para obtener combustibles más limpios. Para remover estas moléculas refractarias se utilizan catalizadores compuestos de molibdeno, níquel (cobalto) y soportados en materiales mesoporosos, con el fin de aumentar los valores de conversión para estos compuestos refractarios la industria ha utilizado al fósforo como un aditivo que permite aumentar la dispersión de las fases activas con lo cual se promueve una mejor actividad catalítica.

Con base en los puntos anteriores, la hipótesis de este trabajo consiste en evaluar el efecto que tiene la adición de diferentes cantidades de fósforo en las soluciones de impregnación sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores de NiMo soportados en sílices ordenadas tipo MCM-41, SBA-15, así como un soporte catalítico de SBA-15 injertado con  $\text{TiO}_2$ . Para cumplir este objetivo se prepararon tres series de catalizadores, utilizando como soportes catalíticos a MCM-41, SBA-15 y Ti-SBA-15 y variando la concentración de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en los catalizadores. La concentración de  $\text{P}_2\text{O}_5$  fue de 1% en peso y de 5% en peso.

Los resultados obtenidos, mostraron que el fósforo permitió la formación de soluciones estables para la impregnación de catalizadores y homogenizó las especies de molibdeno que se encontraban presentes. Las soluciones de impregnación fueron estables únicamente cuando la concentración de  $\text{P}_2\text{O}_5$  fue de 5% en peso, a concentraciones altas de fósforo se encontró que el pH de las soluciones de impregnación llegó a ser cero, lo cual afecta directamente a la deposición de las fases activas. Por otro lado, se determinó que 1% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  fue la cantidad óptima para obtener conversiones altas de DBT, aunque no produce una solución estable. Relacionando la actividad catalítica y los soportes, se determinó que las mejores conversiones se obtuvieron cuando se modificó químicamente al SBA-15 con  $\text{TiO}_2$ , los resultados de la conversión de DBT para toda la serie de catalizadores soportados en Ti-SBA-15 fueron mayores a 80%. Comparando los otros dos soportes, se observó que el SBA-15 genera catalizadores más activos que el soporte MCM-41.

La protección ambiental es uno de los temas que tienen mayor importancia en la actualidad. Los aspectos ambientales son un motor importante para la unificación de la ciencia a favor de los seres humanos como una especie, por lo cual este ámbito nos concierne a todos, desde el ingeniero de procesos hasta la persona que va a cargar gasolina. Analizando la protección del medio ambiente podemos notar que desde 1989 se ha regulado el contenido de azufre en la gasolina y como se puede observar en la Tabla 1, el contenido del mismo ha ido disminuyendo conforme han avanzado los años.

Categoría	Año			
	1989	1993	2006	2010
Gasolina (ppmw)	5000	500	15	15
Diesel (ppmw)	20000	5000	500	15
Combustible para aviones (ppmw)	3000	3000	3000	<3000

Tabla 1, Cambio de la concentración de azufre en los combustibles [1]

Para la año 2006 la EPA (Environmental Protection Agency) ha propuesto bajar el contenido de azufre en el diesel a 15 ppm [1], lo que al comparar con el nivel actual que es de 500 ppm implica una reducción drástica.

Uno de los efectos nocivos que llega a producir el contenido de azufre en los combustibles es la "lluvia ácida". Este un término muy amplio que se emplea para describir las diversas maneras en que los ácidos caen de la atmósfera. Un término más preciso es deposición ácida, la cual consta de dos partes: húmeda y seca. La deposición húmeda se refiere a la lluvia, la niebla y la nieve ácidas. Al fluir sobre el suelo y a través de éste, esa agua ácida afecta a una variedad de plantas y animales. La magnitud de dichos efectos depende de muchos factores, entre ellos el grado de acidez del agua, la composición química y la capacidad de tamponación de los suelos en cuestión, así como las clases de peces, árboles y otros seres vivientes que dependen del agua. La deposición seca se refiere a los gases y partículas ácidos. Aproximadamente la mitad de la acidez que hay en la atmósfera vuelve a la tierra en forma de deposición seca. El viento sopla estas partículas y gases ácidos sobre los edificios, automóviles, casas y árboles. Los gases y partículas depositados en seco pueden ser lavados de los árboles y otras superficies por las tormentas de lluvia. Cuando así sucede, el agua que se escurre sobre el terreno suma dichos ácidos a la lluvia ácida, produciendo una combinación más ácida que la lluvia por sí sola. Los vientos predominantes soplan los compuestos que causan la deposición tanto

húmeda como seca a través de las fronteras tanto estatales como nacionales, y a veces a lo largo de cientos de millas.

Debido a todas estas razones el tratamiento de los combustibles es una necesidad para todos los seres humanos, y una responsabilidad de la industria de la refinación.

Existen diferentes maneras en las cuales se puede disminuir la concentración de azufre en la gasolina y éstas son:

- ❖ Mejorar la actividad catalítica mediante la generación de nuevos catalizadores para HDS.
- ❖ Ajustar las condiciones de reacción, así como los procesos.
- ❖ Reconfiguración de los reactores actuales.
- ❖ Desarrollar de nuevos procesos.

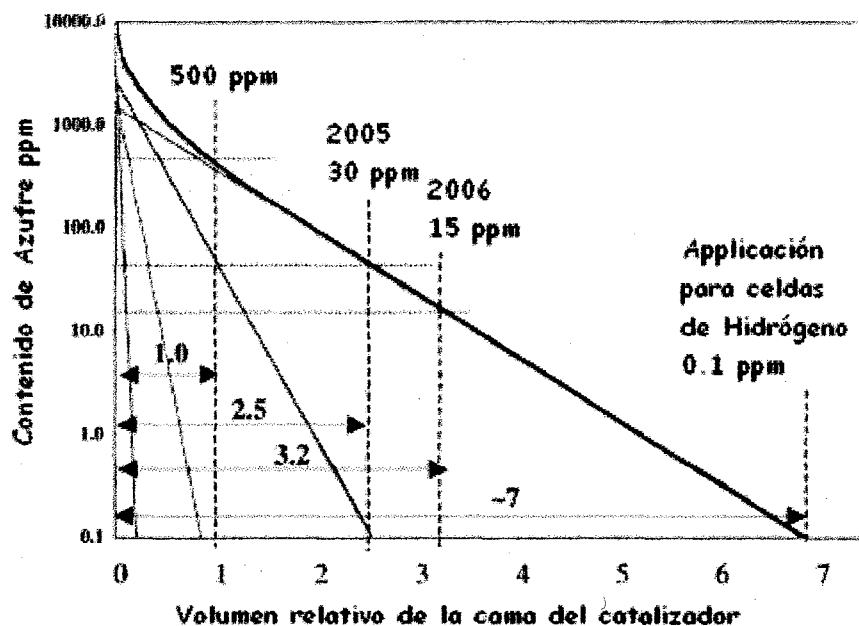


Figura 1. Contenido de azufre en la gasolina vs volumen de catalizador que se utiliza para obtener la concentración deseada [6].

En la Figura 1 podemos apreciar que la reducción del contenido de azufre en las corrientes de proceso de los combustibles implica que la cama del catalizador aumente, y por ende el costo de la misma tiende a subir. También podemos apreciar que este problema no se limita únicamente a la gasolina, diesel, o combustible para aviones, sino que también involucra a los combustibles del futuro, como es el H<sub>2</sub> que se usa en las celdas de combustible H<sub>2</sub>, como se puede observar en la figura 1.



Debido a las aplicaciones que tiene el petróleo y sus derivados en un sin fin de procesos industriales es necesario poder transformar la materia prima en productos que tengan usos en diferentes áreas de interés. Con base en estudios previos se ha podido obtener una lista de catalizadores que ayudan en la transformación del petróleo, los cuales son:

Proceso	Catalizador Típico
Alquilación de Hidrocarburos	$H_2SO_4(l)$ , HF (l), $AlCl_3+HCl$ , $H_3PO_4$
Desintegración de Hidrocarburos	$SiO_2-Al_2O_3$
Cloración de Hidrocarburos	$CuCl_2/Al_2O_3$
Deshidratación	$Al_2O_3$ , $SiO_2-Al_2O_3$ , $WO_3$
Deshidrogenación	$Cr_2O_3/Al_2O_3$ , Fe, Ni, Co, ZnO, $Fe_2O_3$
Desulfuración de Fracciones de Petróleo	Mo- $Al_2O_3$ , NiMo- $Al_2O_3$ sulfurado
Proceso de Fisher-Tropsch	Ni, Fe + $Fe_2C$ + $Fe_3O_4$
Hidrógeno de Nafta y Carbón	Ni
Hydrogenación	Ni, NiO, Ni-Al, Pt/ $Al_2O_3$ , Pd/ $Al_2O_3$ , Ru
Hydrocracking	NiS, $Co_2O_3-MoO_3/Al_2O_3$ , $ZnCl_2$
Isomerización	$AlCl_3 + HCl$ , Pt/ $Al_2O_3$
Oxidaciones	Pt, $V_2O_5$ , Rh, Co + Cu, Pd, Ag
Polimerizaciones	Ti (metálico), $MoO_3$ , $CrO_3/(SiO_2-Al_2O_3)$

Tabla 2. Catalizadores utilizados para diferentes procesos

Actualmente los catalizadores comerciales que se utilizan para el proceso de Hidrodesulfuración contienen Ni (Co), Mo y P, están soportados sobre alumina. Es sabido que el Ni funciona generalmente como un promotor de la fase activa del catalizador, el cual es el Mo. El rol que ha jugado el fósforo en estos catalizadores va desde:

- ⊗ Impedir la formación de aluminatos de Níquel.
- ⊗ Mejorar la dispersión de Fases Activas.
- ⊗ Cambiar la relación Reducción/Sulfuración de las especies de Molibdeno presentes.

- ⊙ Disminuye o Aumenta, de acuerdo a la proporción de  $P_2O_5$  en el catalizador, el apilamiento de las especies de  $MoS_2$ .
- ⊙ Cambia la morfología de las especies activas
- ⊙ Participa directamente en la fase activa.

El propósito principal de este trabajo de investigación es estudiar nuevos catalizadores soportados en materiales mesoporosos ordenados con base en silice [9-10,37] que puedan presentar una alternativa a los catalizadores actuales, este tipo de soportes han adquirido importancia debido a que permiten la obtención de catalizadores con áreas superficiales grandes, pues presentan arreglos de poros ordenados, una distribución de poros homogénea, una buena dispersión de las fases activas, impidiendo así que estas fases se aglomeren y además permiten una disminución en la temperatura de reducción de estas.

De igual manera es una pequeñísima contribución al mundo de la ciencia así como a nuestro planeta para tratar de hacer mejor este lugar donde habitamos.

### 2.1 Importancia Global de los Procesos de Hidrotratamiento

En las últimas 3 décadas la demanda de combustibles para transporte ha aumentado de manera notoria. En 1971 se tuvo un consumo de 49.42 millones de barriles diarios; para el año 2001 el consumo aumentó a 77.12 millones de barriles diarios, esto implica un aumento de 56% [1]. EUA es el país que tiene la demanda mas grande del hidrocarburo, este consume 19.59 millones de barriles diarios, lo cual representa el 25% del consumo mundial. México le exporta a los EUA alrededor de 1.8 millones de barriles diarios. La mayoría del petróleo que se extrae en México es crudo Maya. La importancia que tiene el crudo Maya para la industria extractiva mexicana se muestra a continuación:

El crudo maya representa el 43% de las reservas totales de crudo que se estima es de 41 mil 495 millones de barriles. En 1999 se produjeron 2 millones 906 mil barriles por día, de los cuales el crudo Maya representó el 52% de la producción total. México exportó 1 millón 553 mil barriles por día, de los cuales 919 mil fueron de crudo Maya. En el sistema de refinerías se trataron 460 mil barriles por día de crudo Maya, que fue el 36% del total tratado. La gran mayoría de estos millones de barriles diarios se tienen que tratar de modo que cumplan con normas ambientales. Para poder cumplir con estas normas se tienen que llevar a cabo una serie de procesos los cuales se denominan Hidrotratamiento.

El hidrotratamiento es una serie de procesos que se utilizan en la industria de la refinación para tratar las corrientes de petróleo, para que éstas se puedan utilizar en procesos subsecuentes. Estos procesos se dividen en dos corrientes principales: **Hidropurificación e Hidroconversión.**

La Hidropurificación corresponde a eliminar partículas de S, N, O, V, Ni, etc. Aquí se encuentran localizados los procesos de: **Hidrodesulfuración (HDS)** Eliminación de Azufre, **Hidrodesnitrogenación (HDN)** Eliminación de Nitrógeno, **Hidrodesoxigenación (HDO)** Eliminación de Oxígeno, **Hidrodesmetalización (HDM)** Eliminación de Níquel, Vanadio, etc.

La Hidroconversión permite cambiar el peso molecular y estructura de compuestos orgánicos, los cuales son: **Hidrogenación (HYD)**, **Hidrodesaromatización (HDA)**, **Isomerización (ISM)**, **Hidrocracking (HCG)**

Estos procesos no se pueden llevar a cabo sin la ayuda de catalizadores. En el presente estudio se trabajó con catalizadores de Hidrodesulfuración (HDS). El nacimiento de la catálisis como ciencia data desde el siglo XIX. En 1835, Berzelius acuñó el término Catálisis, para describir la influencia de ciertas sustancias en diferentes reacciones. La inspiración iluminó a Berzelius para poder afirmar que estas sustancias despertaban el potencial de reacción entre diferentes compuestos, que bajo condiciones normales no reaccionarían en ausencia del catalizador.

Un análisis económico de los catalizadores de hidrodesulfuración y su posición en el mercado mundial se presenta en la tabla 1. La demanda de catalizadores de HDS en años recientes ha aumentado debido los cambios en las normas ambientales. Las ventas totales de catalizadores en el mundo para el año 1997 fueron de 7400 mdd, 2070 mdd fueron utilizados en catalizadores para la industria de la refinación, lo cual representa el 28% del mercado total. En años subsecuentes se ha podido observar que el crecimiento de esta industria ha sido constante. Para el año 2000 las ventas totales capitalizaron un valor de 10160 mdd. Para el año 2005 se espera que el mercado crezca todavía un 10% más [2]. Los catalizadores de hidrodesulfuración han desplazado a los catalizadores de Cracking Catalítico/FCC como los de mayor venta, Tabla 1.

Categoría	Año			
	1992	1997	2001	2005
Mercado Total		7400	10160	
Mercado de catalizadores para refinación	2200	2070	2320	2680
Por sector en la refinación				
Hydrotratamiento/desulfuración	265 (12%)	723 (34%)	789 (34%)	965 (36%)
Cracking Catalítico/FCC	900 (41%)	944 (45%)	696 (30%)	804 (30%)
Nafta	90 (4%)	124 (6%)	139 (6%)	134 (5%)
Hidrocracking	200 (9%)	155 (7%)	116 (5%)	134 (5%)
otros	34%	125 (6%)	580 (25%)	643 (24%)
Por región Mundial				
Norte América (%)			40	38
Europa Occidental (%)			20	19
Asia/Pacífico (%)			19	20
Resto del Mundo (%)			21	23

Tabla 1 Mercado Mundial de Catalizadores, valores en mdd [2]

### 2.2 Reactividad de Diferentes Compuestos de Azufre

Al existir diferentes especies sulfuradas en el petróleo, las reactividades varían de acuerdo con las especies, lo cual hace más difícil el proceso de HDS. Se han encontrado 42 benzotiofenos alquilados y 29 dibenzotiofenos alquilados [3]. En diferentes trabajos [1, 3-6] se ha afirmando que las reactividades de los anillos sulfurados varían de la siguiente manera: Tiofeno > Benzotiofeno > Dibenzotiofeno.

Las reactividades del 4-metildibenzotiofeno y del 4,6-dimetildibenzotiofeno son menores en comparación con el resto de las especies que contienen azufre. Gates y Topsøe [4] señalaron en 1997 que el 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-DMDBT (4,6-dimetildibenzotiofeno), son moléculas modelo para estudiar la reacción de HDS a nivel laboratorio. Este tipo de moléculas se denominan refractarias, ya que son resistentes al proceso de HDS. Como consecuencia directa de este fenómeno la conversión de estas moléculas se torna en la clave de las condiciones de reacción. Se puede decir que las condiciones gobernantes son las del compuesto más refractario, en este caso del 4,6-DMDBT.

Gracias a estudios recientes, se ha podido clasificar a los compuestos organosulfurados en 4 grandes grupos de acuerdo con sus reactividades [6], estos grupos son:

- 1) Alquilo Benzotiofenos
- 2) Dibenzotiofenos
- 3) Dibenzotiofenos alquilados con un sustituyente en la posición 4 o 6
- 4) Dibenzotiofenos alquilados con sustituyentes en las posiciones 4 y 6

A continuación se muestran los grupos, sus estructuras y las constantes de velocidad de reacción para HDS. Cabe recordar que la reacción de hidrodesulfuración es una reacción de pseudo primer orden.

## 2. Antecedentes



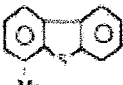

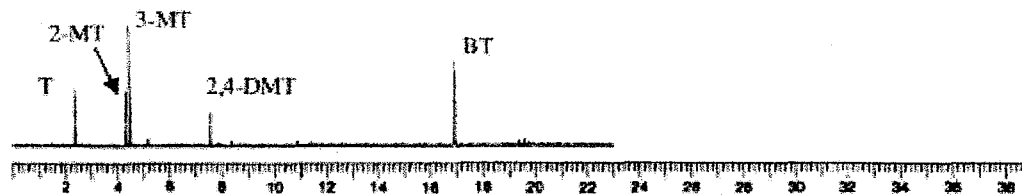
Grupo	Estructura	% presente en los combustibles	k (min <sup>-1</sup> )
1		39	0.250
2		20	0.058
3		26	0.020
4		15	0.007

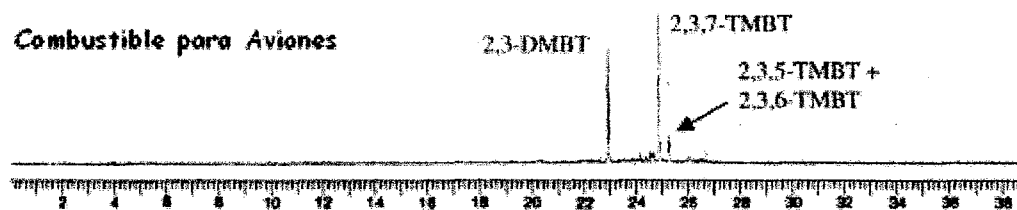
Tabla 2. Moléculas más refractarias en la refinación de gasolinas [6]

Existen refinерías que producen 3 grandes productos: Gasolina, Combustible para aviones y Diesel, los cuales tienen diferentes compuestos y propiedades. En la figura 1 [1] se pueden observar los diferentes tiempos de retención que tienen las gasolinas, combustibles para aviones y el diesel. En la fracción de la gasolina, se puede observar que la gasolina tiene mercaptanos (RSH), sulfatos (R<sub>2</sub>S), tiofenos (T) y sus derivados alquilados (2-MT, 3-MT), así como benzotiofenos (BT).

### Gasolina



### Combustible para Aviones



### Diesel

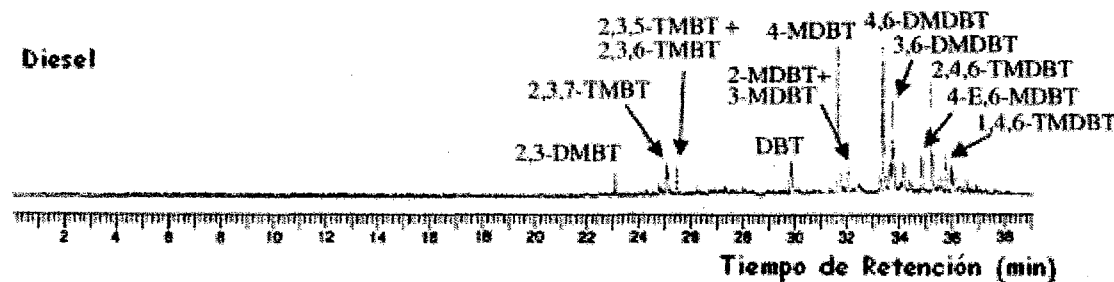


Figura 1. Cromatogramas de gasolina, combustible para aviones y diesel [1,6].

Los combustibles para aviones tienen presentes benzotiofenos (BT) y sus derivados alquilados. Como se puede observar en la figura 1, el diesel tiene el mayor número de especies sulfuradas presentes, aquí se puede observar que están presentes benzotiofenos (BT) alquilados, dibenzotiofenos (DBT) y sus alquilados derivados. En la figura 2 se puede observar la reactividad de estas especies organo-sulfuradas, así mismo se puede visualizar las especies organo-sulfuradas que se encuentran en los diferentes combustibles.

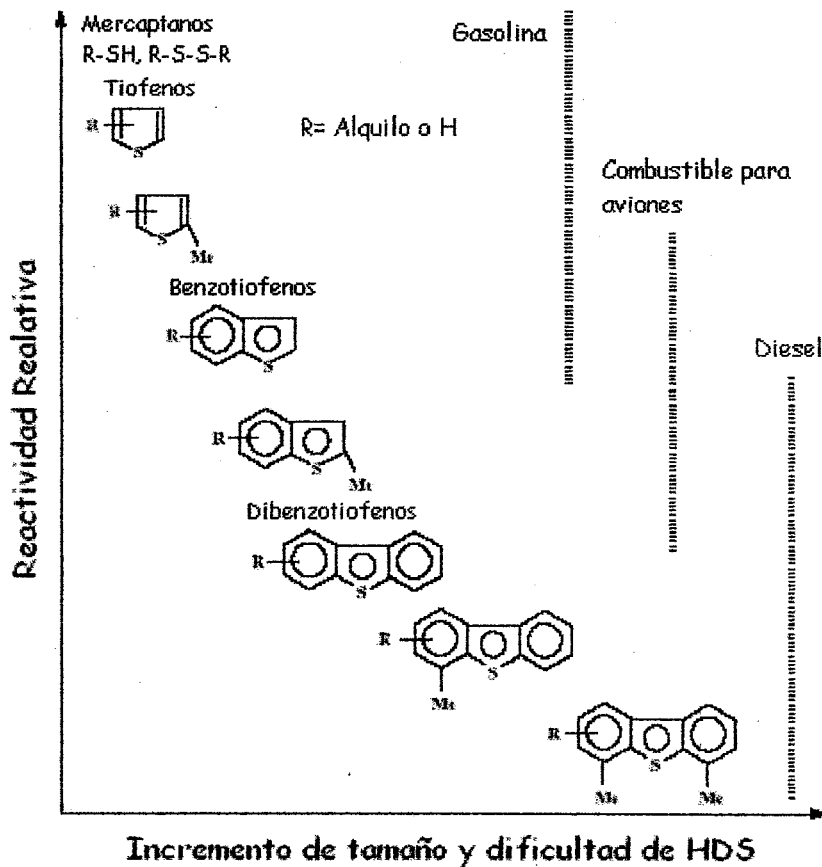


Figura 2. Relación de Reactividades de compuestos Organo-Sulfurados vs dificultad de HDS [1,6]

Para poder reducir el contenido de azufre en los combustibles se utilizan catalizadores. Los catalizadores que se utilizan en la actualidad para el hidrotratamiento no son nuevos al mundo de la ciencia; éstos fueron desarrollados entre los años de 1920 y 1930 en Alemania. Lo que se buscaba en aquella época eran métodos de licuefacción del carbón para combustibles. Estos catalizadores estaban compuestos por Molibdeno o Tungsteno y promovidos por Níquel o Cobalto [6], los cuales han sido soportados tradicionalmente en alúmina. En la pasada década, se sintetizaron una serie de

nuevos materiales mesoporosos ordenados que tienen una serie de ventajas en comparación con los soportes catalíticos tradicionales. Estos materiales se describen a continuación.

### 2.3 Nuevos Materiales Mesoestructurados

Los sólidos porosos usualmente sirven como adsorbentes, soportes catalíticos o catalizadores, debido a su gran área superficial. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC los materiales porosos se dividen en 3 clases de acuerdo al tamaño de poro: Microporosos (<2 nm), Mesoporosos (2-50 nm) y Macroporosos (>50 nm).

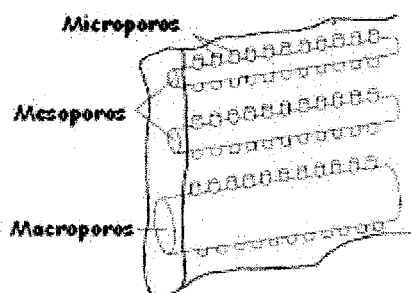


Figura 3. Esquema Gráfico de los diferentes tipos de poros

En 1992 se realizó la síntesis del MCM-41 (Mobil Composition of Matter), este material vino a revolucionar la industria de la catálisis. El MCM-41 fue el primer sólido mesoporoso sintetizado que presentaba un arreglo de poros ordenado y una distribución de poros homogénea. El MCM-41 original se sintetizó en un medio básico, como las zeolitas. Por medio de la calcinación se eliminó el tensoactivo que se encontraba presente en el arreglo poroso del silicato. Pero en contraste con las zeolitas, el agente director de la estructura (tensoactivo) no fue una sola molécula orgánica, sino un cristal líquido de moléculas tensoactivas auto ensambladas. La formación del compuesto orgánico-inorgánico se basa en las interacciones electrostáticas entre el tensoactivo que se encuentra cargado positivamente, y las especies de silicato presentes en la solución, las cuales tienen una carga negativa. Beck et al. [9] plantearon un modelo donde la adición del silicato resulta en el ordenamiento micelar por parte del tensoactivo. El MCM-41 se puede sintetizar con concentraciones de tensoactivos mayores o iguales a la concentración micelar crítica. En la figura 3, se observa el proceso por el cual se sintetiza el MCM-41.



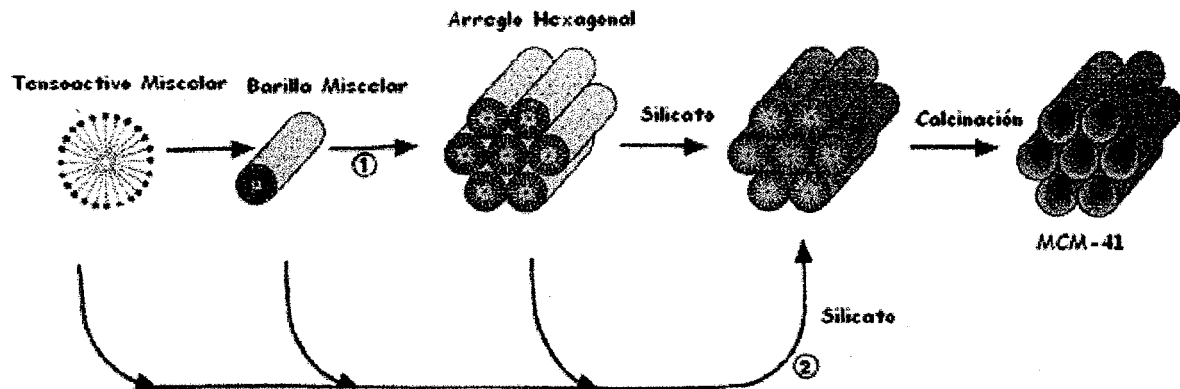


Figura 3. Formación del MCM-41 [9,11]

El MCM-41 es el miembro más investigado de la familia M41S. La familia de materiales mesoporosos se ha separado en 4 grandes grupos; dos de estos grupos se han descrito como estructuras de MCM-41 térmicamente estables, que tienen un arreglo de poros hexagonal unidimensional y el otro es el MCM-48 el cual demuestra una estructura porosa cúbica tridimensional. Las otras dos estructuras, son el MCM-50, el cual tiene una estructura laminar y un Octámero orgánico, ambos son estructuras inestables [11].

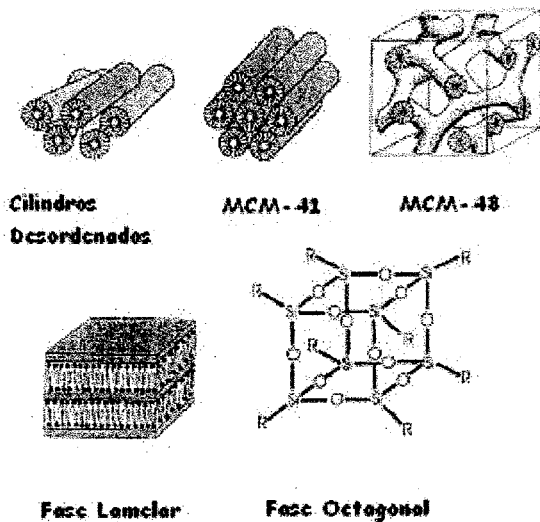


Figura 4. Diferentes Materiales Mesoporosos

El MCM-41 es un modelo perfecto para el estudio fundamental de propiedades de adsorción, tamaño de poro e histéresis. Los rasgos característicos que presenta el MCM-41, así como la mayoría de los materiales mesoporosos ordenados son los siguientes:

- ⊗ Estructuras porosas bien definidas (arreglo hexagonal de poros cilíndricos)
- ⊗ Distribución uniforme de tamaños de poros
- ⊗ Volumen de poros grandes
- ⊗ Confección del tamaño de poro
- ⊗ Áreas superficiales grandes
- ⊗ Estabilidad térmica, química, mecánica

El área superficial es un parámetro muy importante en la catálisis heterogénea debido a que determina qué tan accesibles son los sitios activos y esto a su vez está relacionado con la actividad catalítica. Debido a que el fenómeno difusivo en algunos casos puede llegar a controlar la reacción catalítica, la arquitectura de los catalizadores puede determinar la selectividad de los mismos mediante la determinación del tamaño de poro.

#### 2.4 SBA-15

En 1998 Stucky et al. [12], propusieron un nuevo método de síntesis de materiales mesoporosos el cual utilizaba tensoactivos oligoméricos no-iónicos como el Oxido de Polietileno PEO y co-polímeros de bloque en un medio ácido. Los polímeros anfifílicos contienen un grupo hidrofóbico, un bloque de Oxido de Polipropileno (PO), y dos grupos hidrofílicos, bloques de Óxidos de Polietileno (EO), los cuales se pueden escribir como  $(EO_n-PO_m-EO_n)$ .

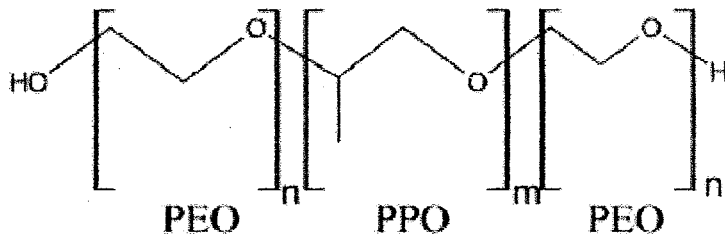


Figura 5. Cadena  $EO_n-PO_m-EO_n$  [13]  $H(-OCH_2CH_2-)_x[-OCH(CH_3)CH_2-]_y(-OCH_2CH_2-)_z-OH$

Estos compuestos, que se denominan Pluronic® ( Poli(etilenglicol) - bloque - poli(propilenglicol) - bloque - poli(etilenglicol) ), pueden variar en su peso molecular, en su relación EO/PO. De acuerdo con el estudio que realizó Stucky se obtuvieron 3 diferentes estructuras mesoporosas ordenadas;

- ⊗ Laminar (Pluronic L121)
- ⊗ Hexagonal (Pluronic P123)
- ⊗ Cúbica (Pluronic F127)

Los bloques de co-polímeros que contienen PO y EO demuestran propiedades anfifílicas en soluciones acuosas. La fase de homopolímero PO se separa del agua a temperaturas relativamente bajas (aproximadamente 5°C), a diferencia del homopolímero EO que es soluble en agua. Un bloque de co-polímero que contenga un bloque central de PO, rodeado por dos bloques de EO, que se encuentren en una solución acuosa formará micelas que contengan un centro de PO y una corona de segmentos de EO hidratados.

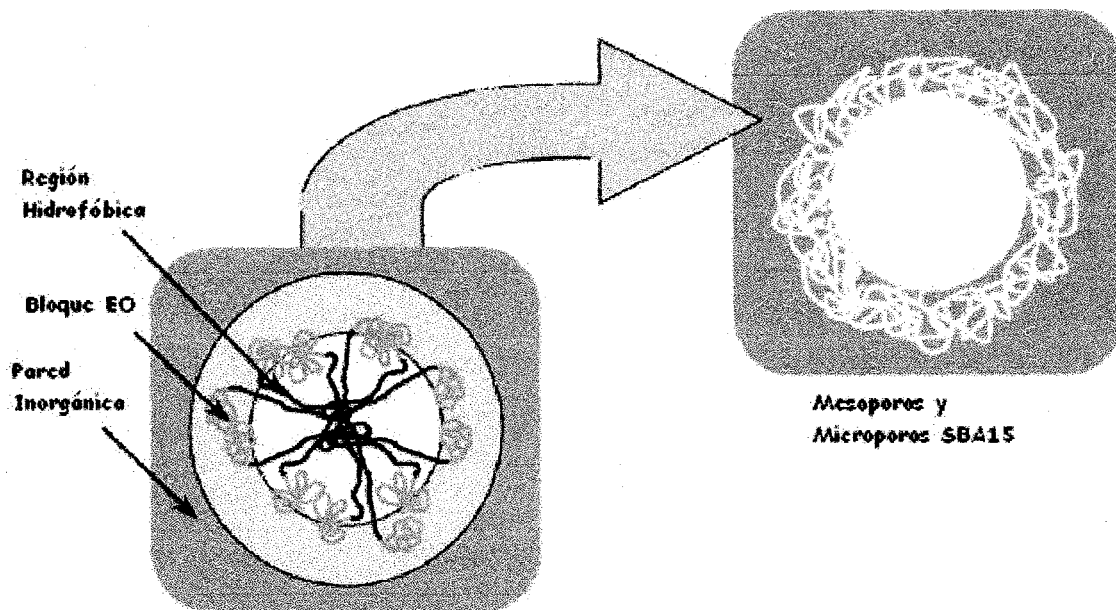


Figura 6. Formación de Micro/Mesoporos en el SBA-15 [13]

El comportamiento anfifílico del  $EO_n-PO_m-EO_n$  es dependiente de la temperatura, ya que al aumentar la temperatura los bloques de EO se vuelven menos solubles en agua y por lo tanto la molécula se torna más hidrofóbica, lo cual afecta directamente el tamaño de poro deseado. Un incremento en la temperatura causa una deshidratación parcial del grupo EO lo que disminuye el volumen de la corona hidrofílica. Generalmente existen muchos métodos para controlar el tamaño de poro de los materiales mesoporosos en un proceso de síntesis sol-gel. Existen tres modos principales [14]:

- ⊗ Introducir un agente hinchante que aumenta el diámetro del núcleo hidrofóbico de la miscela del agente que dirige la estructura.
- ⊗ Condensar el marco de la estructura
- ⊗ Método de Control Micelar

La microporosidad es una propiedad importante del SBA-15, los microporos representan una conexión entre mesoporos, como se presenta en la figura 7, estos microporos no tienen un arreglo definido.

Estas conexiones de los microporos se pueden explicar como las interacciones de los bloques EO entre las micelas del tensoactivo Pluronic. Las interacciones entre las micelas del tensoactivo no-iónico son algo común entre estas moléculas.

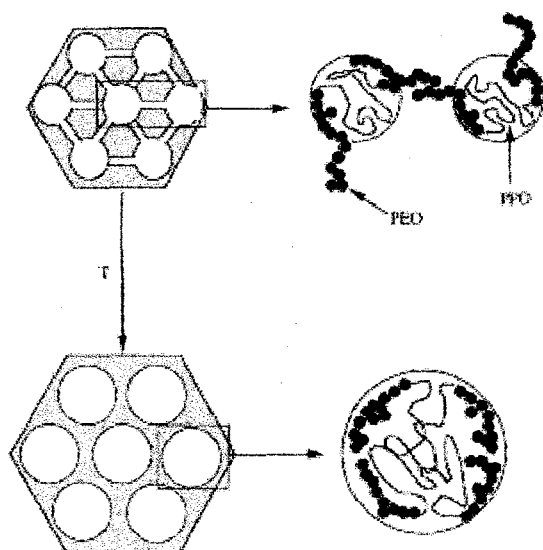


Figura 7. Conexiones de los microporos y los mesoporos en el SBA-15 [28]

En fechas recientes se han reportado varios trabajos donde han utilizado catalizadores para HDS soportados en MCM-41 y se han obtenido resultados promisorios. En 1999 Song y Reddy [15] compararon catalizadores de Co-Mo soportados en MCM-41 y en Alúmina. Para el soporte MCM-41 impregnado con Co-Mo obtuvieron mejores conversiones para DBT que con el clásico soporte de Alúmina, siguiendo esta misma línea de investigación Turaga y Song publicaron [16] un estudio donde utilizaron MCM-41 como soporte catalítico, y lo compararon contra catalizadores comerciales soportados en alúmina. Turaga y Song encontraron que los catalizadores para HDS soportados en MCM-41 mostraron muy buena actividad catalítica para remover compuestos refractarios como DBT y 4,6-DMDBT. Wang et al. también estudiaron el efecto de los soportes catalíticos para la reacción de HDS. En comparación con Song et al. Wang [17-18] utilizó Ni-Mo, como sus fases activas. En los dos artículos que publicó Wang [17-18], se observó un mejor desempeño por parte de los catalizadores de NiMo/MCM-41, en comparación con los catalizadores CoMo/MCM-41. Sin embargo, se ha encontrado que estos catalizadores son

mecánicamente inestables durante la reacción y se destruyen. Por lo tanto, los sólidos tipo SBA-15, presentan una alternativa para este tipo de catalizadores debido a su espesor de pared mas grueso y presentan una mayor estabilidad mecánica e hidrotérmica. Dhar et al. [19] compararon el soporte de Alúmina contra el SBA-15 y determinaron que los catalizadores de NiMo soportados en SBA-15 promueven una mayor actividad catalítica que los soportados en alúmina.

### 2.5 Las Fases Activas en la reacción de HDS

Los catalizadores de HDS están compuestos por un soporte catalítico y una fase activa. La fase activa es la que lleva a cabo la catálisis. Todos los catalizadores industriales que se usan en las reacciones de Hidrotratamiento contienen al menos dos elementos de los grupos VI (Mo y W) y VIII (Ni y Co) de la tabla periódica. Los componentes del grupo VI son fases activas del catalizador, los compuestos del grupo VIII son promotores. La relación que existe entre el promotor y la fase activa es aproximadamente de 1:4, para cualquiera de las fases activas. El origen de la sinergia entre estos dos componentes de la fase activa es el problema central para los científicos que desarrollan catalizadores para hidrotratamiento. Se ha podido observar que la actividad catalítica de las combinaciones de fases es la siguiente: Co-Mo > Ni-Mo > Ni-W > Co-W. En la figura 8, se observa las conversiones que se obtuvieron para DBT en HDS, para los elementos de los grupos VI, VI y VIII.

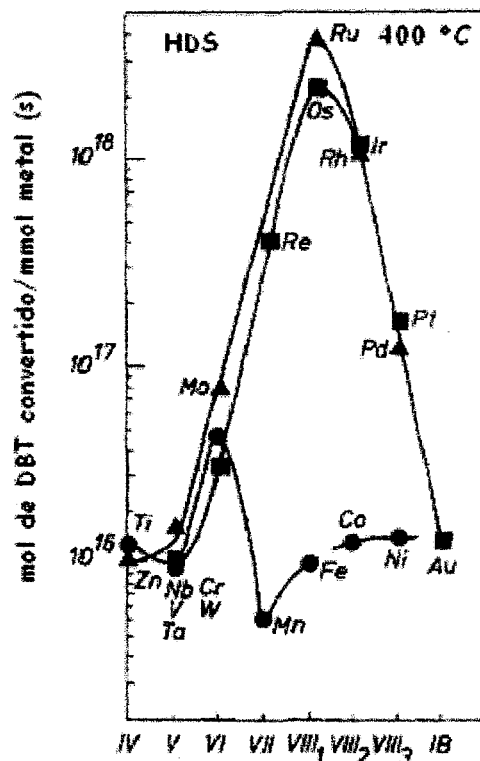


Figura 8. Tendencias periódicas observadas por Chianelli para HDS de DBT [8,23]

En las pasadas 2 décadas se hizo un esfuerzo importante para entender la causa de los efectos sinérgicos del promotor (Ni) Cobalto [20]. Voorhoeve y Struiver [21], así como Farragher y Cossee [22], fueron los primeros en proponer un modelo de estructuras sulfuradas. Voorhoeve y Struiver [21] basaban su modelo en intercalaciones de los metales de transición de la primera fila del grupo VIII de la tabla periódica (Fe, Co, Ni), en la estructura de la fase activa. Este estudio inicial lo cambiaron Farragher y Cossee asumiendo que únicamente los sitios localizados en las orillas de los cristales de  $\text{MoS}_2$  eran ocupados por iones de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ . Ellos denominaron este modelo "Pseudo-Intercalación." [23] En su estudio de hidrogenación del benceno y ciclohexano en presencia de  $\text{CS}_2$ , los autores describieron los sitios activos de  $\text{W}^{3+}$ . De acuerdo con su modelo la naturaleza de los sitios activos no cambian después de ser promovidos con Ni, únicamente incrementa su número. Este trabajo tiene una gran importancia ya que introdujo el concepto de sitios activos que se encuentran en las orillas del cristal de  $\text{MoS}_2$  [22-23].

Utilizando el concepto que propusieron Farragher y Cossee [22], Topsøe [24] propuso un modelo para poder explicar este comportamiento catalítico de la mezcla de metales el cual radica en un modelo tridimensional (Figura 9.) que

explica la reacción de HDS, la cual se lleva a cabo mediante una asociación estructural CoMoS o NiMoS. De acuerdo con lo postulado por Topsøe [24]; este indica que la fase mixta NiMoS tiene dos tipos de sitios activos en la reacción de HDS.

La idea de Topsøe fue el fundamento para el modelo "rim-edge" propuesto por Daage y Chianelli [21]. Ellos fueron los primeros en plantear un modelo que relacionaba la morfología de los cristales de  $\text{MoS}_2$  con la reacción de HDS. La idea que plantearon fue la de dos sitios de reacción; el primer sitio se denomina "rim site", o sitios de esquina los cuales son responsables por la desulfuración directa, a su vez el segundo sitio que plantearon fue el "edge site" o sitios de borde, estos últimos son responsables de la hidrogenación de la molécula azufrada.

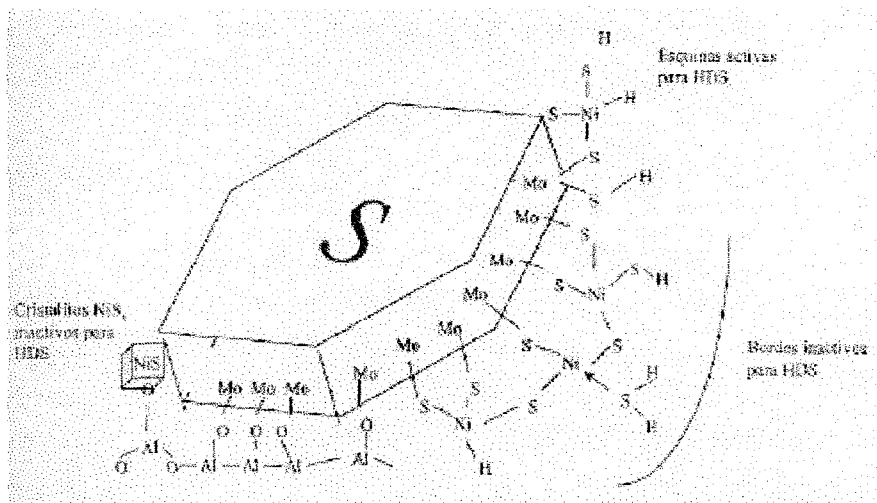


Figura 9. Sitios activos en el catalizador  $\text{MoS}_2$  [25].

En la figura 10 se puede observar cada uno de los diferentes sitios activos propuestos, así mismo se puede entender que al existir un apilamiento de especies cristalinas de  $\text{MoS}_2$  esto provoca una disminución de sitios de esquina, lo cual tiene relación directa con el aumento del número de sitios de borde. Con esto se puede inferir que la monocapa favorece a los sitios de esquina y la multicapa favorece a los sitios de borde. Daage y Chianelli hacen especial énfasis en la relación que existe entre el grado de apilamiento y las diferentes rutas de desulfuración.

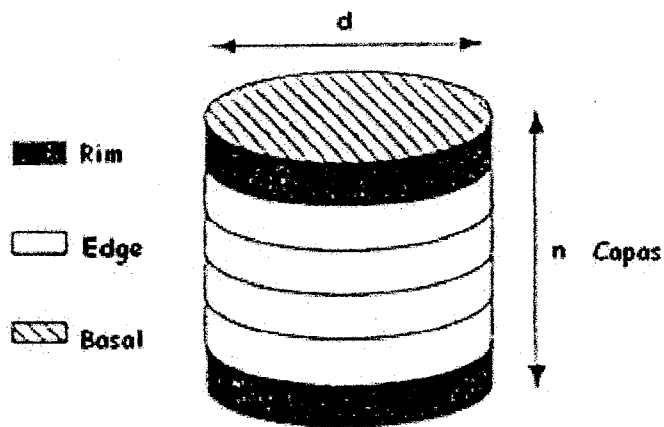


Figura 10 Modelo "Rim-Edge" planteado por Chianelli-Daage [21]

## 2.6 Mecanismo de Reacción de HDS

La reacción de HDS o Hidrodesulfuración para los compuestos tiofénicos procede de acuerdo a dos rutas paralelas como se puede observar en la figura 11:

- ⊗ Desulfuración Directa (DDS)
- ⊗ Hidrogenación (HYD)



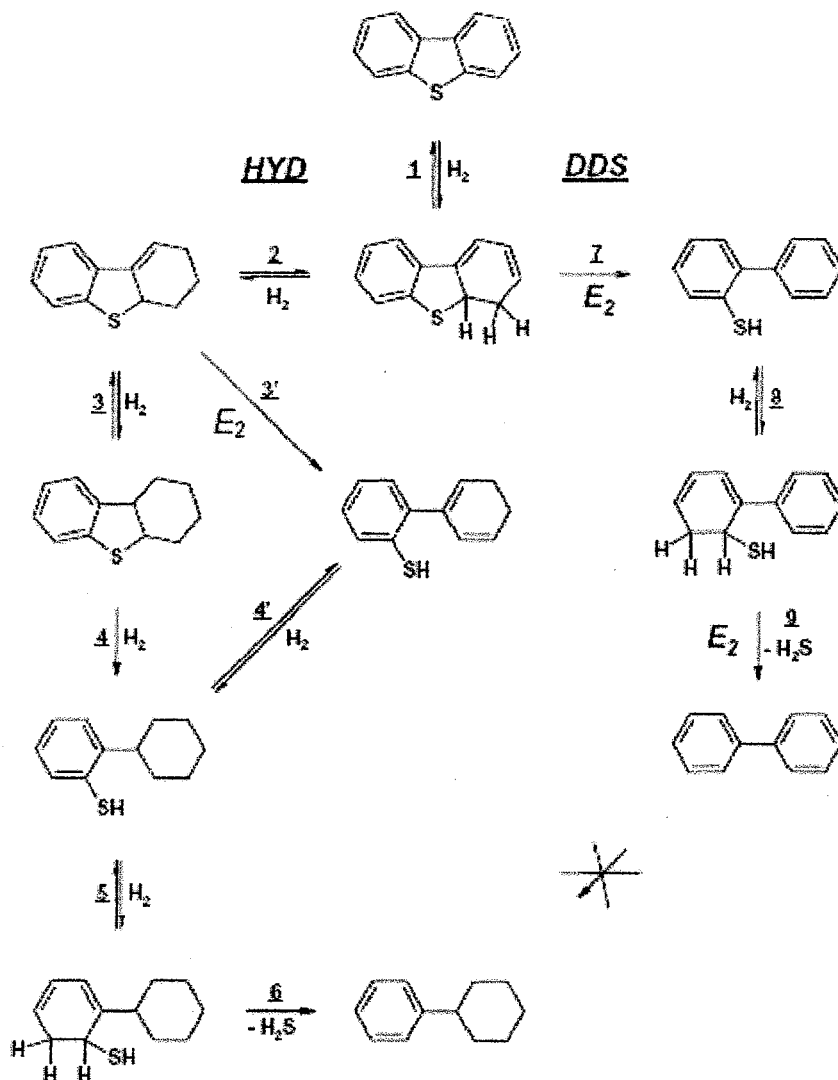


Figura 11. Mecanismo de reacción de HDS de DBT, mediante las dos rutas DDS e HYD [26-27].

Siguiendo la ruta de DDS, para obtener el rompimiento del enlace C-S, se hidrogena uno de los enlaces dobles en la cercanía de los átomos de azufre para obtener un producto dihidrogenado y después se abre el enlace C-S mediante un proceso de eliminación E2. La partición del segundo enlace C-S que lleva a la formación de Difenilo ocurre de la misma manera.

La reacción de HYD implica que se hidrogene un anillo aromático donde el proceso comienza con la hidrogenación del sustrato a un intermediario dihidrogenado, por lo cual la reacción de DDS e HYD tienen un mismo intermediario. En la reacción de hidrogenación para partir el segundo enlace C-

S no se necesita hidrogenar completamente el anillo aromático, y este proceso puede ocurrir a través de un proceso tipo DDS que lleva a la producción de Ciclohexilbencilo.

Los catalizadores tienen sitios activos que llevan a cabo la reacción de HDS, estos sitios activos deben tener las siguientes características:

- ⊗ Activar (adsorber) el sustrato para poder hacer la hidrogenación y desulfuración posibles.
- ⊗ Adsorber y Disociar Hidrógeno
- ⊗ El centro catalítico debe poder retener átomos de S que son resultado de la desulfuración de la molécula.

Por lo tanto los centros catalíticos deben presentar:

DDS	HYD
Un sitio vacante para adsorber el intermediario	Un sitio vacante para adsorber el sustrato a través de uno de los anillos aromáticos
Un sitio vacante para activar y retener el átomo de azufre	Una vacante para adsorber un átomo de Hidrógeno
Un átomo $S^{2-}$ que actúa como sitio básico	Un átomo de $S^{2-}$ vecino para adsorber a un átomo de hidrógeno como protón

Antes de la adsorción de los reactivos, los sitios para las dos rutas catalíticas deben poseer las mismas propiedades, por lo menos deben tener dos vacancias y un átomo de azufre vecino. Estos centros catalíticos se pueden obtener quitando átomos de azufre de las orillas y las esquinas de una conformación de  $MoS_2$  apiladas.

Como se había mencionado con anterioridad, existen diferencias entre los sitios activos que llevan a cabo la DDS e la HYD.

La reacción de DDS se basa en una eliminación  $E_2$  donde se rompe el enlace C-S, para que esto suceda se debe tener un sitio vacío tal como el que se muestra en la figura 12a, mientras que el sitio catalítico que se refiere a la hidrogenación debe ser capaz de entregar 2 átomos de hidrógeno Figura 12b.

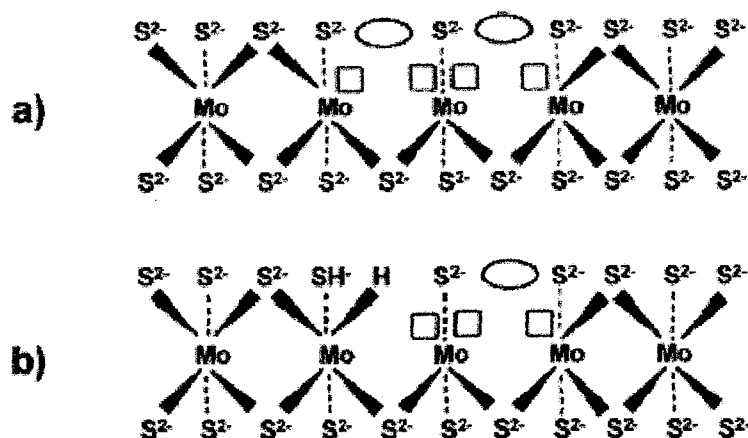


Figura 12. Sitios activos para: a) DDS b) HYD [27]

Aparte de los tres componentes básicos que tiene un catalizador (soporte, fase activa y promotor) existen otros elementos llamados aditivos que forman parte de los catalizadores comerciales de hidrotratamiento [28]. Algunos de estos aditivos son el fósforo, el boro, el flúor y el cloro, los cuales tienen influencia sobre las propiedades catalíticas y mecánicas de la formulación catalítica. El fósforo se utiliza frecuentemente como aditivo, debido a que este elemento llega a cambiar el funcionamiento que tienen los catalizadores de hidrotratamiento [28]. Stanislaus [29] y Prada-Silvy [30] observaron que el fósforo mejora la resistencia mecánica y térmica del soporte; Colgan et al. [31] encontraron que el fósforo mejora la solubilidad de las sales de metales utilizadas en la preparación de catalizadores además de incrementar la estabilidad de la solución de impregnación y permite una distribución homogénea de la fase activa sobre el soporte [32]. Se ha observado que el fósforo, al modificar las propiedades del soporte provoca que diferentes especies de la fase activa sean depositadas [33]. Griboval et al. [34,66] reportaron que la disolución de heptamolibdato de amonio en presencia de ácido fosfórico es comúnmente utilizada para preparar soluciones de impregnación. En estas soluciones de impregnación fue determinada la presencia de diferentes especies de molibdeno como:  $\text{MoO}_4^{2-}$ ;  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ;  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ;  $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ ;  $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ .

#### OBJETIVO GENERAL

El objetivo de este trabajo de investigación consistió en la evaluación del efecto que tiene la adición del fósforo en las soluciones de impregnación sobre las características de los catalizadores de NiMo soportados en sílices mesoestructurados tipo MCM-41, SBA-15 y su comportamiento catalítico en HDS de DBT.

#### Objetivos Particulares

1. Definir la cantidad de fósforo necesaria para que exista una solución estable para la impregnación de las fases activas (Níquel y Molibdeno).
2. Preparar y caracterizar los catalizadores soportados en MCM-41 y SBA-15 por los siguientes métodos:
  - ⊗ Fisorción de N<sub>2</sub>.
  - ⊗ Difracción de Rayos X de polvos y de Ángulos Bajos (DRX).
  - ⊗ Espectroscopía UV-Visible de Reflectancia Difusa (DRS).
  - ⊗ Reducción a Temperatura Programada (TPR).
  - ⊗ Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM) de catalizadores sulfurados.
  - ⊗ Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)
3. Evaluar la actividad de los catalizadores sintetizados en la reacción de HDS con DBT
4. Seleccionar el soporte de sílice mesoestructurado que tenga las mejores propiedades para el uso en HDS, con los catalizadores NiMoXP.
5. Preparar soportes injertados con TiO<sub>2</sub> y evaluar el efecto que tienen estos soportes sobre los catalizadores de HDS.
6. Relacionar el comportamiento catalítico con las características de los catalizadores en su estado oxidado y sulfurado.

### 4.1 Síntesis de los soportes y catalizadores

#### 4.1.1 Síntesis del MCM-41

En un vaso de propileno se vaciaron 19.26 g de Ludox AS-41 (Dupont 40% en peso de silica coloidal en agua) y se agitaron a una velocidad de 1200 rpm con un agitador magnético.

Al recipiente de propileno se agregaron 18.52 g de solución de Hidróxido de Tetraetilamonio (Merck 20% en peso en solución acuosa) y 48 g de Cloruro de Hexadeciltrimetilamonio (25% en peso en solución acuosa).

Agitación a 1000 rpm por 5 minutos [9,62,64].

Después de haber cumplido el periodo de agitación la mezcla se puso en un autoclave donde se dejó por 24 horas a 104 ° C con agitación lenta de 150 rpm.

El sólido que se obtuvo del autoclave, se recuperó por filtración y se lavó con 200 ml de agua y 100 ml de etanol. Se dejó filtrar a condiciones ambientales por 1 hora.

El sólido seco se vació en 300 ml de una solución de HCl y alcohol etílico para su lavado. La mezcla del sólido con la solución se agitó vigorosamente durante 1 hr, posteriormente se filtró y se dejó secando a condiciones ambientales. Este proceso se repitió 4 veces. Una vez realizados los lavados, se dejó secar a 100 °C durante 24 horas y posteriormente se calcinó a una temperatura de 600 ° C durante 22 horas con una rapidez de calentamiento de 3 °C/min.

### 4.1.2 Síntesis del SBA-15

Se disolvieron 4 g de Pluronic P123 en 30 ml de agua durante 30 minutos. Después del tiempo transcurrido se adicionaron 120 ml de Ácido Clorhídrico 2M. La agitación se mantuvo constante durante todo el proceso. Una vez que se adicionó la solución de HCl se disolvió todo el polímero [46].

La solución se transfirió a un vaso de teflón. Este vaso se encontraba contenido dentro del autoclave, donde se ajustó la temperatura a 35 °C y se mantuvo una agitación baja. Una vez que se alcanzaron los 35 °C se añadieron 8.5 g de Tetraetilortosilicato (TEOS) gota a gota e un intervalo que tuvo como cota inferior 30 min, y cota superior 1 hora, la agitación en esta etapa del proceso debe ser alta.

Una vez añadido el TEOS, se disminuyó la agitación. La solución se dejó en el autoclave por un espacio de 20 horas a una temperatura de 35°C.

Cumplidas las 20 horas a 35°C se retiró el agitador magnético y se procedió a cerrar el autoclave. Las condiciones bajo las cuales se trabajó el autoclave cambian a 80°C durante un espacio de 48 horas.

Al terminar el ciclo en el autoclave, se filtró el producto obtenido y se lavó con 250 ml de agua. Una vez filtrado el producto se dejó secar por un espacio de 7 horas, después de las cuales se procedió a calcinar el sólido filtrado.

Antes de poder calcinar el soporte catalítico, se tiene que moler el soporte en un mortero, para posteriormente calcinar.

La calcinación se llevó a cabo en una mufla y tuvo varias rampas de calentamiento, las cuales se indican a continuación:

- ☉ Primera Rampa: 100 °C , 1 hora, 1 °C/min
- ☉ Segunda Rampa: 300 °C , 30 minutos , 1 °C/min
- ☉ Tercera Rampa: 550 °C , 6 horas, 0.8 °C/min

### 4.1.3 Síntesis del Soporte Ti-SBA-15

La técnica que se utilizó para incorporar el  $\text{TiO}_2$  al soporte catalítico SBA-15 fue por medio de Injertado Químico.

Se parte de la base que se tiene sintetizado el SBA-15 [46]. Una vez que se tiene el soporte de sílice puro se le dió un pre-tratamiento en el cual se secó por un espacio de 15 horas a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

En 300 ml de Etanol Absoluto se agregó 1.9 ml de Isopropóxido de Titanio. La solución se agitó a velocidad media por un espacio de 20 min.

El soporte pretratado se añadió a la solución de EtOH e Isopropóxido de Titanio y se dejó por un espacio de 8 h con agitación media.

Cumplidas las 8 horas de agitación, se filtró el sólido para posteriormente lavarlo con 100 ml de alcohol etílico absoluto. El filtrado se secó a vacío por un espacio de 8 horas y se calcinó. La calcinación del soporte injertado se realizó a una temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por un espacio de 5 h, y la velocidad de calentamiento fue de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  [78].

Una vez que se calcinó el soporte catalítico injertado con  $\text{TiO}_2$  se impregnó con las fases activas de Níquel, Molibdeno y Fósforo.

### 4.1.4 Preparación de los Catalizadores

Los catalizadores que se prepararon en este trabajo tienen diferentes soportes catalíticos, así como porcentaje de  $P_2O_5$ , por lo cual es necesario tener una nomenclatura adecuada para ellos. A continuación se enlistan los diferentes catalizadores:

- ⊙ NiMo XP/MCM-41
- ⊙ NiMo XP/SBA-15
- ⊙ NiMo XP/Ti-SBA-15

La X se refiere a la concentración de  $P_2O_5$  que se encuentra presente en el catalizador, este valor va a variar de 0 a 5% en peso.

Todos los catalizadores se sintetizaron de la misma forma. El método que se utilizó para obtenerlos fue la Impregnación Incipiente. El método de preparación fue el siguiente:

- ⊙ **Impregnación:**
  1. Se midió el volumen de impregnación para cada soporte.
  2. Se realizó la impregnación incipiente simultánea con una solución acuosa de Heptamolibdato de Amonio Tetrahidratado  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  de Merck, Nitrato de Níquel Hexahidratado  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  de Aldrich y Ácido Fosfórico  $H_3PO_4$  de Aldrich.
- ⊙ **Maduración:** Se dejó reposar el catalizador durante 24 h a temperatura ambiente.
- ⊙ **Secado:** El catalizador se secó durante 24 h a  $100^\circ C$
- ⊙ **Calcinación:** la Calcinación se llevó a cabo para obtener las fases oxidadas del catalizador  $MoO_3$ ,  $NiO$ ,  $P_2O_5$ . Este proceso se llevó a cabo a una temperatura de  $400^\circ C$  durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de  $3^\circ C/min$ .

Los cálculos que se llevaron a cabo para poder hacer los catalizadores se encuentran en la sección de Anexos.



## 4.2 Métodos de Caracterización

### 4.2.1 Fisorción de $N_2$

En 1916 Langmuir señaló que el área de un sólido poroso era difícil de calcular ya que las ecuaciones que se habían desarrollado para superficies lisas no deberían ser utilizadas para determinar el área superficial de compuestos porosos como el carbón. El trabajo de Langmuir cambió de manera radical la interpretación del fenómeno de adsorción. La gran aportación que tuvo Langmuir fue la de evidenciar el concepto de la formación de la monocapa en la adsorción, que se puede observar en la figura 1.



Figura 1. Formación de la monocapa de moléculas adsorbidas en la superficie de los sólidos.

Para el año de 1938 Brunauer, Emmett y Teller [38] propusieron un modelo de adsorción con la formación de capas multimoleculares, es decir, donde ocurre la formación de muchas capas moleculares adsorbidas sobre la superficie en lugar de una sola, como lo había propuesto Langmuir (figura 2). Presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción (figura 2). Las fuerzas de Van der Waals se consideran como las fuerzas dominantes del proceso y la adsorción se considera física y no química. Desde el punto de vista experimental la ecuación de BET es fácil de utilizar y los resultados que arroja son considerablemente consistentes. La ecuación se ha convertido en un estándar para las determinaciones prácticas de las áreas superficiales, cuando se utiliza nitrógeno como adsorbente. La precisión del método, así como su reproducibilidad, es una de las razones por las cuales este método se utiliza de una manera muy amplia.

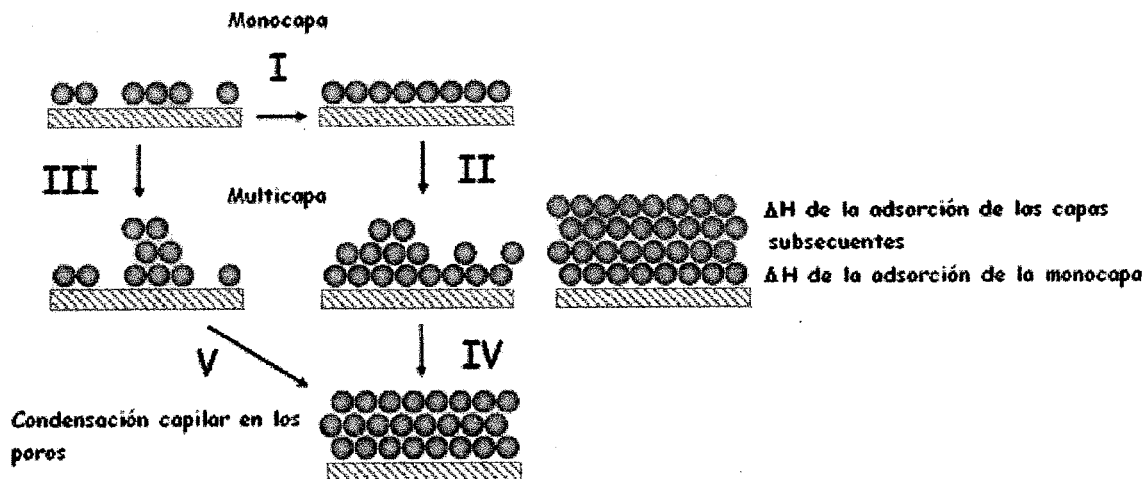
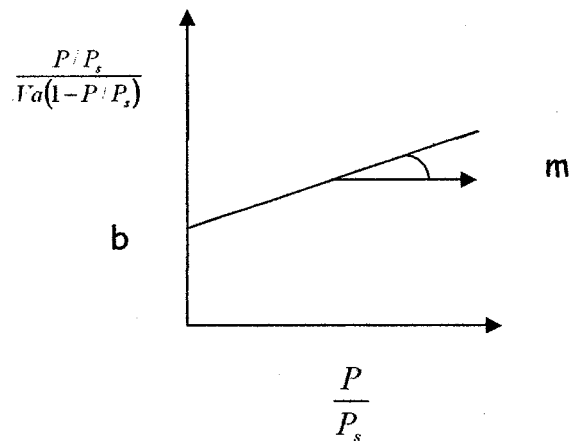


Figura 2. Representación gráfica del fenómeno de adsorción según B. E. T

La ecuación de B.E.T. linearizada, se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{P/P_s}{Va(1-P/P_s)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)}{cV_m} \left( \frac{P}{P_s} \right) \quad (1)$$



$$m = \frac{(c-1)}{cV_m}$$

$$b = \frac{1}{cV_m}$$

En donde:

$V_a$  = Volumen de gas adsorbido a la presión  $P$  en condiciones STP.

$V_m$  = Volumen de gas que se necesita para cubrir la superficie con una monocapa a condiciones STP.

$P_s$  = Presión de saturación del adsorbato

$c$  = Es una constante que depende de la temperatura. Esta constante se puede expresar de la siguiente manera:

$c = K_1/K$  ; en esta ecuación  $K_1$  es la constante de equilibrio de adsorción de la primera capa y  $K$  es la constante de equilibrio de licuefacción.

El volumen de la monocapa se puede calcular como

$$V_m = \frac{1}{m+b} \quad (2)$$

### ÁREA ESPECÍFICA

De la información que se obtuvo mediante la utilización de la forma lineal de la ecuación de BET pudimos obtener el área específica de los catalizadores y soportes usando la fórmula:

$$A = \frac{\sigma Na Vm}{V} \quad (3)$$

Donde:

$A$  = Área específica en  $m^2/g$

$\sigma$  = Área transversal de la molécula de nitrógeno ( $16.2 \cdot 10^{-20} m^2/molécula$  o  $16.2 \text{ \AA}^2/molécula$ ) a la temperatura de  $N_2$  líquido.

$Na$  = Número de Avogadro,  $6.022 \cdot 10^{23}$  moléculas/mol

$Vm$  = Volumen de una monocapa completa de  $N_2$  en mL/g

$V$  = Volumen molar del gas adsorbido a STP (en mL/mol)

La ecuación (3) se puede reorganizar con los datos conocidos para el  $N_2$ , y se obtiene:

$$A = \frac{4.35}{\left(\frac{1-c}{Vm c}\right) + \left(\frac{1}{Vm c}\right)} \quad (4)$$

## DISTRIBUCIÓN DEL DIÁMETRO DE POROS

En 1951 Barret, Joyner y Halenda publicaron un artículo en el cual establecieron un modelo para determinar la distribución del volumen de poros, y se conoce como modelo BJH [39]. La esencia del modelo radica en la modificación de la ecuación de Kelvin. El radio del capilar que aparece en la ecuación de Kelvin se sustituye por el radio del poro menos el grosor de la película condensada.

Este modelo supone que todos los poros son cilíndricos, de una misma longitud y de diferente diámetro. Asimismo supone que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas es retenido por el adsorbente mediante dos mecanismos, la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros. La cantidad de gas adsorbido o desorbido como función de la presión relativa es la manera más común para determinar la distribución de poros.

La ecuación de Kelvin relaciona la variación de la presión de vapor con el radio de superficies curvas en el capilar de un tubo cerrado. Es la curvatura para una superficie de dos dimensiones.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\tau \omega \cos\alpha}{RT \rho r_k} \quad (5)$$

De la ecuación (5) se puede hacer la siguiente consideración: Un sólido poroso en contacto con un vapor a una presión  $P/P_0$ , con el vapor mojando la superficie como lo hace el  $N_2$ , y se tiene un valor de  $\cos\alpha = 1$ ; se presenta una capa de grosor  $t$  adsorbida sobre la superficie de los capilares que no están llenos. Este valor  $t$ , se utiliza para corregir el radio  $r_k$  de los poros que no están llenos, en lo cual resulta la ecuación (6):

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

La ecuación de Kelvin para la adsorción de  $N_2$  en los poros, queda de la siguiente manera:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\tau \omega \cos\alpha}{RT \rho (r_c - t)} \quad (7)$$

Despejando  $r_c - t$ , queda:

$$r_c - t = -\frac{2 \tau \omega \cos \alpha}{R T \rho \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (8)$$

Donde:

$\tau$  = Tensión superficial del adsorbato

$\omega$  = Peso molecular del adsorbato

$\alpha$  = Ángulo de contacto

R = Constante Universal de Gases

T = Temperatura absoluta

$\rho$  = Densidad del adsorbato

$r_c$  = Radio físico del poro cilíndrico

t = Grosor de la capa adsorbida de  $N_2$

Si el adsorbato es  $N_2$ , la expresión queda de la siguiente manera:

$$r_c - t = \frac{-9.53}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (9)$$

Para obtener el valor de t se utiliza la siguiente relación empírica entre la presión relativa y el espesor de la capa adsorbida de  $N_2$ :

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

Para la determinación de las propiedades se utilizó el equipo ASAP 2000 de Micromeritics.

### 4.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

En el estado sólido las sustancias están formadas por partículas que ocupan posiciones más o menos fijas. Si estas posiciones se repiten en intervalos regulares en todas direcciones del espacio, se dice que la sustancia es cristalina, pero si la ordenación es irregular y a poca distancia se dice que es amorfa. Los estados cristalino y amorfo son los límites de una serie de estados intermedios los cuales se encuentran en un sólido.

Con el fin de simplificar la descripción de una estructura, cualquiera sea su grado de complejidad, la cristalografía o ciencia de los cristales, aporta una base de conceptos geométricos, que permiten establecer en forma adecuada las características de ordenamiento atómico en el espacio. El primero de ellos es el concepto de "red cristalina", que se define como un arreglo tridimensional de puntos, de tal modo que cada punto tiene idénticos alrededores. La estructura del cristal se describe, luego, por asociatividad de los átomos a cada punto de la red. Dado que todas las celdas que componen la red son idénticas, basta elegir una de ellas, por ejemplo, aquella marcada con línea gruesa en la figura 3, para conocer el arreglo en su totalidad. Esta celda, que es la "unidad de repetición" en la red, se denomina "celda unitaria". La celda se define, en general, mediante parámetros denominados "parámetros reticulares del cristal". Los ejes  $a$ ,  $b$  y  $c$  se llaman ejes cristalográficos de la celda. Es posible ordenar puntos en el espacio de muchas maneras, para generar celdas unitarias de variadas formas. Si los ejes  $a$ ,  $b$  y  $c$  son iguales, por ejemplo, y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son a su vez iguales a  $90^\circ$ , se obtiene una celda cúbica, cuyos vértices son los puntos de la red. Los cristales se pueden describir sólo con siete tipos de celdas, las que dan origen a la clasificación en sistemas cristalinos.

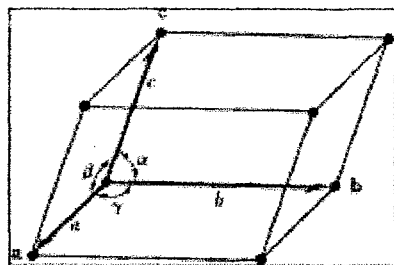


Figura 3. Celda Unitaria y Parámetros Reticulares

El fenómeno de difracción de los rayos X por la materia fue postulado y luego confirmado experimentalmente por el físico alemán Max von Laue en 1912, quien utilizó para estos fines un cristal de sulfato de cobre. Von Laue consideró que si los cristales se componían de átomos regularmente espaciados a distancias comparables con la longitud de onda de la radiación, podría actuar como centros de dispersión de rayos X, al igual que el fenómeno de difracción de la luz visible por rendijas finas. El éxito del experimento demostró dos efectos de gran importancia, como son la naturaleza ondulatoria de los rayos X, y la periodicidad del arreglo atómico en un cristal. El descubrimiento atrajo el interés de los físicos ingleses W.H. Bragg y W.L. Bragg, quienes sobre la base de los resultados de von Laue, establecieron las condiciones necesarias para difracción, de una manera matemáticamente simple, que condujo a la "ley de Bragg". Al mismo tiempo, la magnitud de los conocimientos adquiridos permitió la primera determinación exacta de una estructura cristalina, como fue el caso del NaCl. La ley de Bragg representa los cristales contruidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de Rayos X ocurre el proceso de la difracción, el cual se representa muy apropiadamente por uno de "reflexión." La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos debe estar en fase. Si el espaciamiento interplanar se denomina  $d$  esta condición se expresa por:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg, donde  $n$  equivale a un número entero,  $d$  la distancia interplanar,  $\theta$  el ángulo de Bragg, y  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X incidentes.

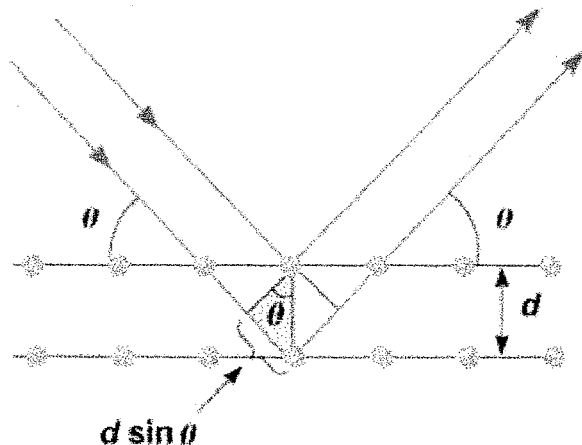


Figura 4. Visualización de la ley de Bragg

El análisis de las muestras por medio de DRX se llevó a cabo en un equipo SIEMENS D 5000 de 35kV y 30mA. La radiación empleada para el análisis es radiación de  $K\alpha\text{Cu}$  ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ) con filtro de níquel. El barrido se realizó en un intervalo de  $0.5-10^\circ$  para ángulos bajos y de  $3-80^\circ$  para la difracción de polvos en una escala de  $2\theta$ .

#### 4.2.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Visible (DRS)

Cualquier radiación enfocada a una superficie puede ser absorbida, reflejada directamente (reflexión especular), reflejada internamente, o difundirse en todas direcciones. Este último efecto es el objeto de estudio de la Espectroscopia de Reflectancia Difusa. Una de las grandes ventajas de este método radica en la habilidad de obtener un espectro de materiales sólidos sin una gran modificación a las características del material.

La radiación infrarroja puede ser reflejada directamente gracias a la superficie de la muestra, lo cual causa una reflexión especular. Esta misma radiación puede estar sometida a reflexiones múltiples que ocurren en la superficie de las partículas. La radiación que penetra la superficie de la muestra rebota contra las partículas que se encuentran en la misma y sale del catalizador sin relación directa con el ángulo de incidencia con respecto al haz infrarrojo. Este tipo de efecto se conoce como la Reflectancia Difusa especular (figura 5). El componente Difuso contiene información con respecto a las propiedades de absorción de la muestra. Gracias a este método se puede obtener información de tipos de enlaces químicos presentes, coordinación y grados de oxidación de sólidos con iones metálicos de transición.

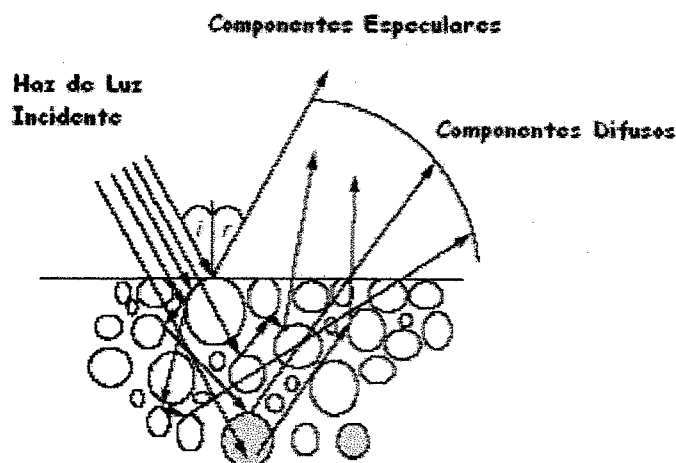


Figura 5. Generación de un espectro de reflectancia difusa en polvos.



La Reflectancia Difusa tiene lugar en todas direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión. Predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda. Este tipo de reflexión es la base de las medidas que se realizan en espectroscopia por reflectancia.

Debido a su gran complejidad no hay teorías sobre la reflectancia difusa. En cambio si se han propuesto un conjunto de teorías empíricas de entre las cuales la más popular en la teoría de Kubelka-Munk (KM). Esta teoría propone que la intensidad de la radiación reflejada en una capa de grosor infinito completamente opaca ( $R_\infty$ ) puede describirse como:

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s}$$

Donde  $k$  y  $s$  son las llamadas constantes de dispersión y absorción, respectivamente. La función  $(1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$  se conoce como la función Kubelka-Munk y usualmente se escribe como  $f(R_\infty)$ .

La ecuación de Kubelka-Munk requiere medir la reflectancia absoluta. Pero en la practica se utiliza la reflectancia relativa ( $R = R_\infty$ ), la cual se refiere a cociente que existe entre la intensidad de la luz reflejada por la muestra y la intensidad de la luz reflejada por un estándar o referencia.

$$R_\infty = \frac{\text{Intensidad de la luz reflejada de la muestra}}{\text{Intensidad de la luz reflejada de la referencia}}$$

### 4.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La importancia de esta técnica radica en encontrar la temperatura a la cual se reduce un sólido por medio de un gas.

En la técnica de TPR, el catalizador en su forma de óxido es expuesto a un incremento lineal de temperatura, simultáneamente al incremento de temperatura existe la alimentación de una corriente de gas ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ ) al reactor la cual motiva la reducción de las especies metálicas en el catalizador. Las reducciones que presentan las fases activas en el catalizador se monitorean de manera continua al comparar la concentración de Hidrógeno a la salida del reactor con una corriente de referencia.

Esta técnica es sencilla ya que permite obtener información acerca del número de especies reducibles, las cantidades en las cuales se encuentran presentes y la temperatura a la cual se lleva a cabo la reducción de estas especies. Asimismo indica la facilidad de activación que tienen los catalizadores para la reacción de HDS, por lo cual podemos utilizar la técnica de TPR como un análisis cuantitativo y cualitativo.

### 4.2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) y de Barrido (SEM)

Los microscopios electrónicos son instrumentos científicos que utilizan un rayo de electrones para examinar objetos en una escala muy pequeña. Gracias a estos aparatos se puede obtener la siguiente información:

- ⊙ Topográfica
- ⊙ Morfología
- ⊙ Composición
- ⊙ Información Cristalográfica

El nacimiento de los Microscopios Electrónicos se debió a las limitaciones que tienen los microscopios basados en la luz ya que únicamente se puede aumentar la imagen de 500 a 1000 veces el tamaño, y la resolución que tienen este tipo de microscopios es de 0.2 micrómetros. Los límites de este tipo de microscopios fueron alcanzados en 1930, en estas fechas nació la necesidad de examinar el interior de la célula y observar las mitocondrias, ribosomas y el núcleo, pero para poder examinar esto se necesita magnificar la imagen hasta 10000 su tamaño. Esto no lo pueden hacer los microscopios que funcionan con luz.

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) fue el primer microscopio basado en electrones y fue desarrollado exactamente como los microscopios basados en la luz, con la excepción de que un rayo de electrones se utilizó en lugar de la luz para ver a través de la muestra. Este microscopio fue desarrollado por Max Knoll y Ernst Ruska en Alemania en el año de 1931.

El primer microscopio electrónico de Barrido (SEM) fue construido en 1942 y se utilizó de manera comercial hasta 1965.

En un microscopio electrónico de barrido, el barrido se lleva a cabo mediante un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Las señales que se llegan a producir incluyen electrones absorbidos, retrodispersos, secundarios y de Auger, asimismo se tiene la presencia de fotones debidos a la fluorescencia de Rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más utilizadas para el microscopio electrónico de barrido son los electrones retrodispersos y electrones secundarios. En la figura 6 se observa el microscopio electrónico de barrido. Se puede notar que los sistemas de lentes de condensador magnético y objetivo sirven para reducir la imagen en la zona de paso a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5-200 nm. El sistema de lentes condensadoras, que pueden constar de una o más lentes es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes objetivo y éstas determinan el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra. El barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivos. Uno de los pares desvía el haz en la dirección X a lo largo de la muestra y el otro la desvía en dirección Y. El barrido se controla mediante aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido. Variando en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas, el haz de electrones se mueve describiendo una línea recta a lo largo de la muestra y entonces retorna a su posición inicial. Después de realizar este barrido lineal, se utiliza el otro par de bobinas (bobinas Y en este caso) para desviar ligeramente el haz y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas X. Así mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones. En la figura 6, se puede observar una representación gráfica de este tipo de microscopio.

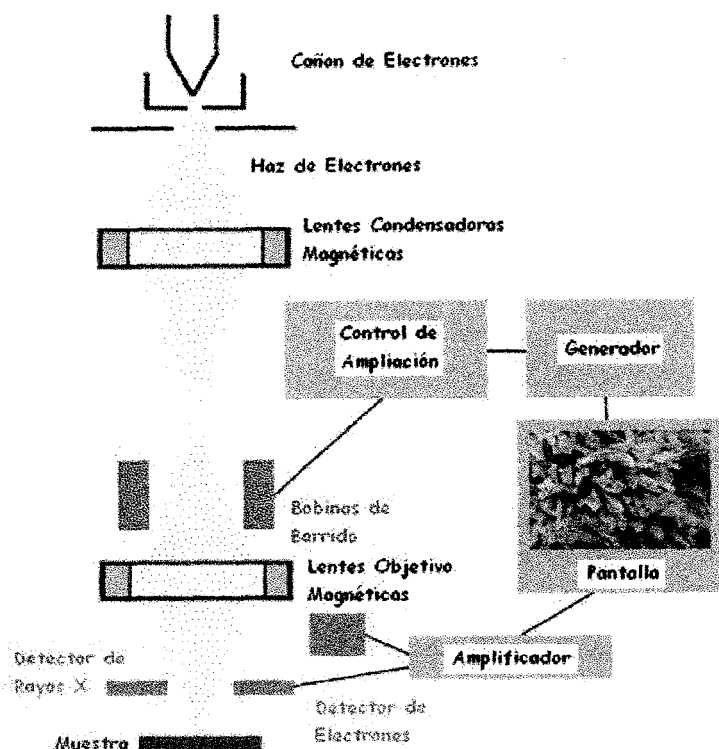


Figura 6. Microscopio Electrónico de Barrido

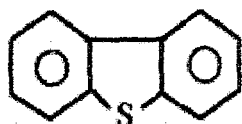
El equipo de barrido que se utilizó para poder realizar este trabajo fue un microscopio Jeol LV5900 equipado con un equipo Oxford de análisis elemental. La caracterización de las muestras por microscopía electrónica de transmisión se realizó en el equipo Jeol 2010 con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

#### 4.2.6 HDS de DBT

La reacción de Hidrodesulfuración se llevó a cabo con el uso del DBT (Dibenzotiofeno) como molécula modelo. Como se había discutido en el capítulo de antecedentes de este trabajo, es una molécula refractaria y se encuentra presente en las corrientes de gasolina que se desean tratar. De acuerdo con sus propiedades, esta molécula junto con el 4,6 Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), se consideran moléculas modelo para este tipo de estudio. La reacción de Hidrodesulfuración (HDS) se lleva a cabo mediante dos rutas principales, la primera es la Desulfuración Directa (DDS), la cual tiene como producto el Difenilo (DF). La segunda ruta se conoce como hidrodesulfuración via Hidrogenación previa (HYD), este mecanismo tiene como principio la

hidrogenación de un anillo aromático, antes que de que suceda la desulfuración. Esta ruta tiene como producto principal el Ciclohexilbencilo (CHB) [62].

Para la reacción de HDS se utilizaron 2.2418 g de DBT, los cuales se disolvieron en 190 ml de Hexadecano.



DBT

Figura 7. Molécula de DBT

Las condiciones en las cuales se realizó la hidrodesulfuración de DBT fueron las siguientes:

Tiempo de Reacción: 8 horas

Temperatura de Reacción: 300 °C

Presión Inicial del Reactor: 700 psi

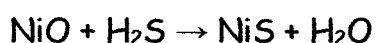
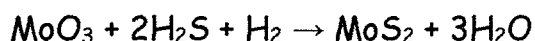
Para poder analizar y cuantificar los productos, así como el avance de la reacción se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud.

Durante el periodo de reacción se tomó una muestra por hora, hasta completar ocho horas. Se determinó el tiempo cero cuando el reactor alcanzara la temperatura de 300 °C.

Antes de poder llevar a cabo la reacción de HDS del DBT, el catalizador que se va a utilizar tiene que ser activado. El proceso de activación del catalizador de NiMo se explica a continuación.

Los catalizadores que se preparan para la reacción de HDS tienen una forma inicial de Óxidos de Molibdeno y de Níquel. La premisa de estos catalizadores radica en especies altamente dispersas en soportes catalíticos de áreas superficiales altas. Para la activación de los catalizadores y obtención de las fases activas, se realiza la sulfuración. Típicamente este proceso se lleva a cabo en un medio que contenga una mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> y a temperaturas de 300-400°C.

Las reacciones que se llevan a cabo durante la sulfuración de los catalizadores son las siguientes:



El proceso de activación de los catalizadores se llevó a cabo en un reactor tubular de vidrio en forma de U, con un plato poroso, donde se deposita el catalizador, este reactor se opera en modo continuo. El sistema de calentamiento y de control de temperatura está automatizado para este proceso.

El procedimiento experimental es el siguiente:

- ⊙ Se pesó 0.15 g del catalizador, que fue secado por 24 horas antes de activarlo
- ⊙ Se colocó el catalizador en el reactor.
- ⊙ Se verificó que las válvulas estuviesen cerradas, y se colocó el termopar en el termopozo del reactor.
- ⊙ Se hizo fluir una corriente de  $\text{N}_2$  por el reactor a razón de 20 ml/min.
- ⊙ Una vez que se alcanzó una temperatura de 150 °C se cerró el flujo de  $\text{N}_2$ , se dejó fluir la mezcla del gas de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  a razón de 40 ml/min, hasta que se alcanza la temperatura de 400°C.
- ⊙ El reactor se mantiene a 400 °C por un espacio de 4 h.
- ⊙ Concluido el ciclo de calentamiento, el reactor se enfría hasta temperatura ambiente.

La mezcla gaseosa de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ , utilizada contiene 14.99% de  $\text{H}_2\text{S}$  y 85.01% de  $\text{H}_2$ .

## 5.1 Soluciones de Impregnación

Dentro de los lineamientos de este trabajo experimental, se decidió estudiar las soluciones de impregnación utilizadas para preparar los catalizadores de Níquel, Molibdeno y Fósforo. En esta sección nos vamos a referir a las pruebas que se les realizan a estas soluciones.

### 5.1.1 pH

De acuerdo con las propiedades de los soportes catalíticos es necesario estudiar el pH de las soluciones de impregnación, ya que estas soluciones pueden llegar a modificar las propiedades texturales y la carga de la superficie de los soportes catalíticos. Esto es importante ya que cuando los soportes se encuentran en contacto con la solución de impregnación dan lugar al catalizador mismo. Y de haber modificación en estas propiedades texturales y de carga el desempeño de los catalizadores puede verse comprometido.

Como ya se describió en el punto anterior, las fases activas ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) que se depositaron en los soportes catalíticos en una sola impregnación, lo cual indica que tienen que estar combinados en la solución. Al tener la presencia de Ácido Fosfórico en la solución, éste da a las soluciones un pH ácido, por lo cual es importante saber el valor del mismo. El agua destilada que se utilizó para la impregnación tuvo un valor de pH de 5.1. A continuación se presentan los resultados obtenidos con esta prueba.

Solución de Impregnación	pH inicial
NiMo	4.623
NiMoP	4.261
NiMo5P	pH < 1

Tabla 1. Valores de pH para las soluciones de Impregnación

Al preparar las soluciones de impregnación se observó que al dejar pasar más de 20 min estas precipitaban, lo cual puede llegar a afectar los soportes catalíticos si se impregnan con soluciones precipitadas. Considerando este efecto se evaluó el pH de las soluciones con respecto del tiempo, para poder obtener un tiempo de precipitación. Para disolver de manera satisfactoria el

Heptamolibdato de Amonio Tetrahidratado ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) se tuvo que esperar alrededor de 30 minutos, en los cuales se midió el pH. El valor que se obtuvo una vez transcurrido este periodo de tiempo fue de 4.623.

Al observar que este valor se mantuvo constante se añadieron las especies de Nitrato de Níquel Hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y Ácido Fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la solución de impregnación de NiMo/SBA-15.

Tiempo (min)	pH
0	4.623+ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	3.927
3	3.921
4	3.913
5	3.904
6	3.895
7	3.886
8	3.877
9	3.866
10	3.859
11	3.851
12	3.842
17	3.799
18	3.791 Precipitación
19	3.782
20	3.774
21	3.764
22	3.756
32	3.661
42	3.581
52	3.506
62	3.432

Tabla 2. Valores de pH VS tiempo para la solución NiMo/SBA-15

Como se observa en la tabla 2, la precipitación de esta solución ocurrió a los 18 minutos, así mismo con la solución de impregnación NiMoP, el tiempo en el cual ocurrió la precipitación fue de 23 minutos. Esa precipitación únicamente ocurrió con soluciones que tenía un porcentaje en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  bajo, ya que la



solución de NiMo5P nunca precipitó, lo cual indica la estabilidad de la solución de impregnación.

### 5.1.2 DRX del Precipitado

El precipitado que se obtuvo al hacer las soluciones de impregnación fue filtrado y se secó durante 24 horas a 100 °C. Una vez que se secó el filtrado, se dividió en dos partes, la primera fue sujeta al mismo proceso de calcinación que los catalizadores, este proceso se describe en la sección anterior y fue posteriormente llevado a analizar mediante Difracción de Rayos X de Polvos para poder identificar las fases que se forman una vez calcinado el precipitado. La segunda fue sujeta únicamente al proceso de secado, y posteriormente también se analizó por DRX de polvos.

Los resultados que se obtuvieron en este estudio se muestran a continuación:

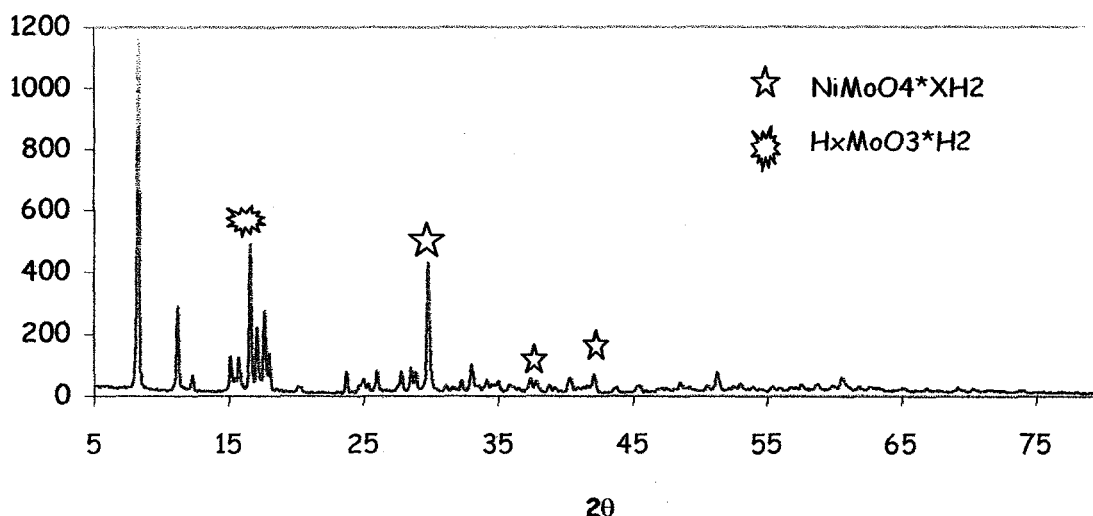


Figura 1. DRX de polvos para el Filtrado seco obtenido de la solución de impregnación utilizada para preparar el catalizador NiMo/SBA-15

En la figura 1 se puede observar que algunas fases se pudieron identificar con el método de DRX de polvos. No se pudieron encontrar más fases cristalinas porque se tiene una mezcla de fases, en la cual existen Hidróxidos de Molibdeno y Níquel presentes en el precipitado. En el difractograma de la

figura 2 se observa que al calcinar el filtrado que se obtiene en la solución, los productos que se logran identificar son las fases cristalinas de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiO}$ .

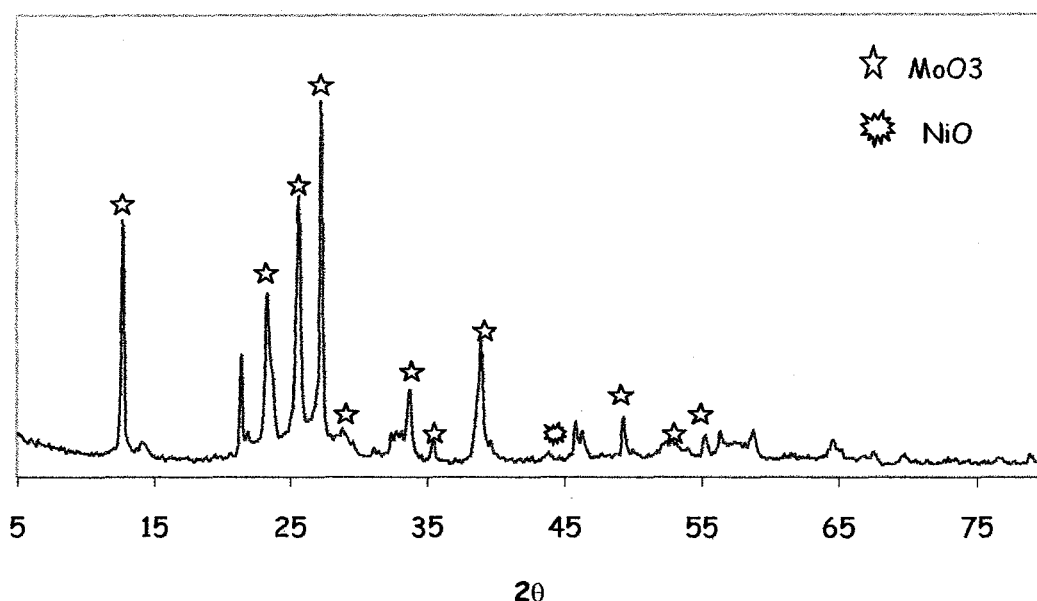


Figura 2. DRX de polvos del precipitado calcinado obtenido a partir de la solución utilizada para preparar el catalizador NiMo/SBA-15

### 5.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido SEM-EDX

Con este método se pudo saber las proporciones moleculares que tuvo el filtrado. Las relaciones entre los elementos que se identificaron (Ni, Mo y O) se presentan a continuación:

Elemento	Porcentaje Molar
Ni	4.67
Mo	23.04
O	72.28

Tabla 3. Porcentajes molares de los componentes del precipitado calcinado obtenido a partir de la solución utilizada para preparar el catalizador NiMo/SBA-15.

## 5.2 Propiedades Texturales

### 5.2.1 MCM-41

Las propiedades texturales de los soportes catalíticos, así como de los catalizadores se determinaron mediante la Fisisorción de Nitrógeno.

En esta primera serie analizamos los resultados referentes a los catalizadores que tienen como soporte el MCM-41. En la tabla 4, se puede observar la variación que existió en las propiedades texturales conforme se aumentó la concentración de  $P_2O_5$ . Se puede observar una disminución del área del catalizador, así como del volumen de poro con el aumento del contenido de fósforo. El área de los catalizadores que se impregnaron simultáneamente con especies de níquel y molibdeno disminuyó en el catalizador NiMo/MCM-41 en 35% y llegó hasta una disminución del 43% en el catalizador NiMo5P/MCM-41.

Catalizador	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{PORO}$ ( $cm^3/g$ )	Diámetro de Poro ( $\text{Å}$ )
MCM-41	777	0.71	32
NiMo/MCM-41	508	0.4	31
NiMoP/MCM-41	507	0.38	30
NiMo5P/MCM-41	442	0.38	35

Tabla 4. Propiedades texturales para el soporte catalítico y los catalizadores NiMoXP/MCM-41

El MCM-41 como se puede observar en la figura 3 tiene una isoterma característica de los materiales mesoporosos ordenados con poros cilíndricos. Este tipo de isoterma es de tipo IV [37,40-42,45], a presiones altas ( $P/P_0 > 0.25$ ), la adsorción en los mesoporos lleva a la formación de multicapas hasta que se logra la condensación, lo cual da un incremento brusco en el volumen de adsorción. Cuando se llenan los mesoporos la adsorción continua, pero en la superficie externa. Cualitativamente el escalón que se observa en las isotermas a valores de  $P/P_0 \approx 0.2-0.4$ , refleja una distribución de poros uniformes y angostos, como lo que se puede observar en la figura 4, mientras que la altura del escalón indica el volumen de poros de este tamaño. El fenómeno de la desorción que se lleva a cabo en el proceso de caracterización textural ocurre mediante la evaporación del  $N_2$  de los mesoporos, usualmente se lleva a cabo a presiones menores que la condensación capilar, lo cual puede dar como resultado Histéresis. En la región de 0.2-0.4 de  $P/P_0$  no se alcanza a observar histéresis debido a la presencia de poros de tamaño uniforme. Únicamente se observa histéresis en la región de 0.7-1 de  $P/P_0$  lo que indica una presencia de

poros de forma irregular entre las partículas de MCM-41. La histéresis en general se atribuye a las diferencias que existen entre los tamaños de los poros y el tamaño del cuerpo del poro, o la diferencia que presenta los poros en el fenómeno de la adsorción y desorción. En el caso del soporte MCM-41 y catalizadores NiMoXP/MCM-41, la histéresis no se observa, lo que confirma que estos materiales tienen poros cilíndricos de tamaño uniforme.

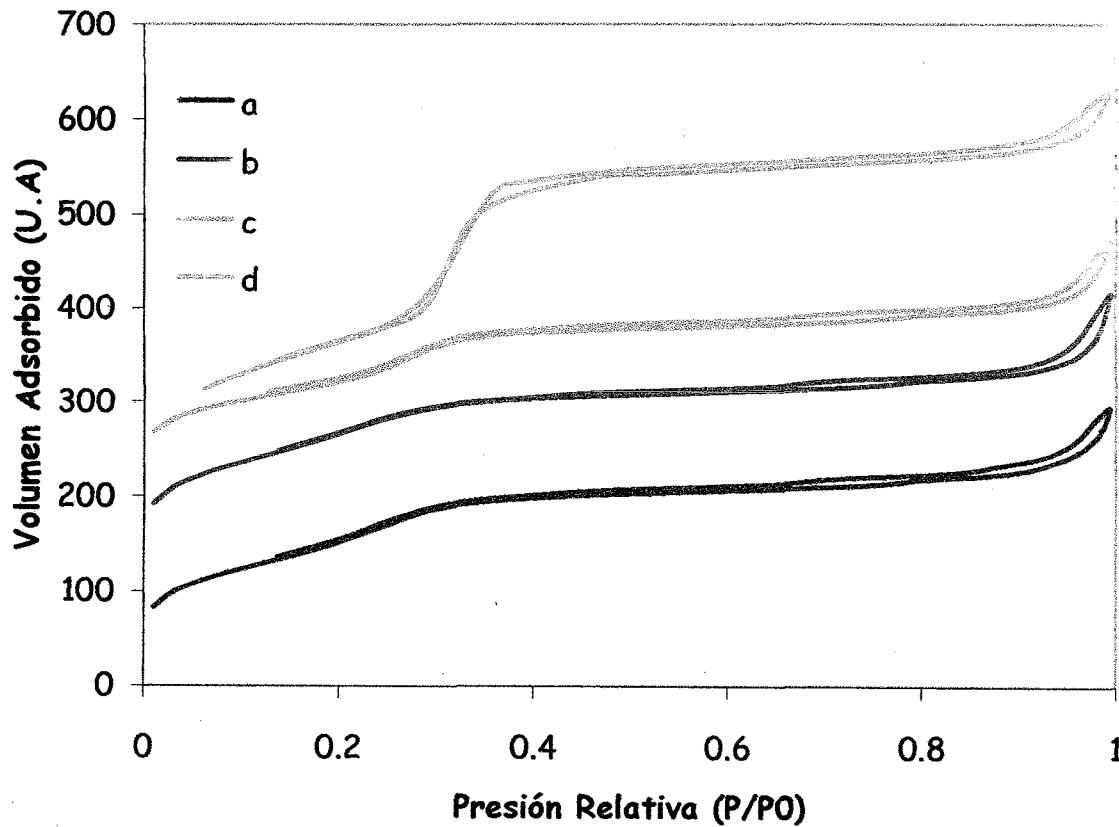


Figura 3. Isothermas de Adsorción y Desorción de  $N_2$  para el soporte MCM-41 y los catalizadores NiMoXP/MCM-41; a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

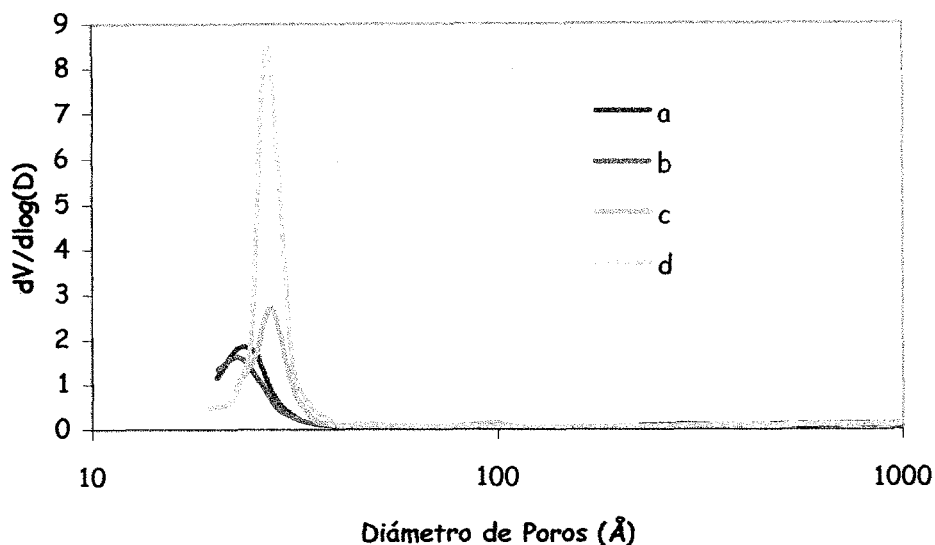


Figura 4. Distribución de Tamaño de Poros para el soporte MCM-41 y los catalizadores NiMoXP/MCM-41; a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

### 5.2.2 SBA-15

A continuación se presentan los resultados procedentes de los catalizadores que tienen al SBA-15 como soporte catalítico.

En la tabla 5 se puede observar que al impregnar simultáneamente las especies de Níquel, Molibdeno y Fósforo el área superficial, así como el volumen de poro disminuyeron. Por ejemplo, se puede observar que el área BET disminuyó hasta en un 33% con el catalizador NiMo5P/SBA-15. Así mismo cabe mencionar, que este soporte catalítico tiene microporos, y que también se observó que con la impregnación de las especies de Níquel, Molibdeno y Fósforo se disminuyó el área de microporos desde 27% con el catalizador NiMo/SBA-15, hasta 33% con el catalizador NiMo5P/SBA-15. La disminución del volumen de microporos en este último catalizador fue de aproximadamente 32%.

Catalizadores	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)		Volumen de Poros (cm <sup>3</sup> /g)		Diámetro de poro Promedio (Å)
	S <sub>BET</sub>	S <sub>μporos</sub>	BJH	μporos	
SBA-15	853	112	1.155	0.042	56
NiMo/SBA-15	619	92	0.82	0.036	56
NiMoP/SBA-15	618	93	0.83	0.036	55
NiMo5P/SBA-15	573	83	0.79	0.032	54

Tabla 5. Propiedades texturales para el soporte catalítico SBA-15 y los catalizadores NiMoXP/SBA-15

El diámetro de poro de esta serie de catalizadores no mostró cambios notables con la impregnación de especies metálicas y de fósforo. El decremento e incremento máximo sufrido por algún soporte fue de  $\pm 1\%$  en cada dirección, lo cual es parte del orden de error experimental de determinación de esta técnica.

En la figura 5 podemos observar las isotermas de los catalizadores NiMoXP/SBA-15. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, estos materiales mesoporosos tienen una isoterma característica tipo IV [40-45], a su vez es posible observar una región de histéresis en la región de 0.6-0.8. Tal como se ha reportado [40-45], la forma de la histéresis es de tipo I, y se presenta en sólidos que tienen canales cilíndricos hechos por agregados o aglomerados moleculares de partículas esféricas. En nuestro caso tenemos un arreglo de cilindros uniforme. La histéresis se atribuye a la diferencia entre el tamaño de poro y el cuerpo del poro, o a un diferente comportamiento en la adsorción y la desorción a través de poros casi cilíndricos.

En la figura 6 se agrupan las curvas de distribución de poros que tienen estos catalizadores, se puede observar que esa distribución es angosta, lo cual nos indica que el catalizador tiene una distribución uniforme de poros, y que no existe una variación significativa en los tamaños de poros del catalizador después de incorporación de Níquel, Molibdeno y Fósforo.

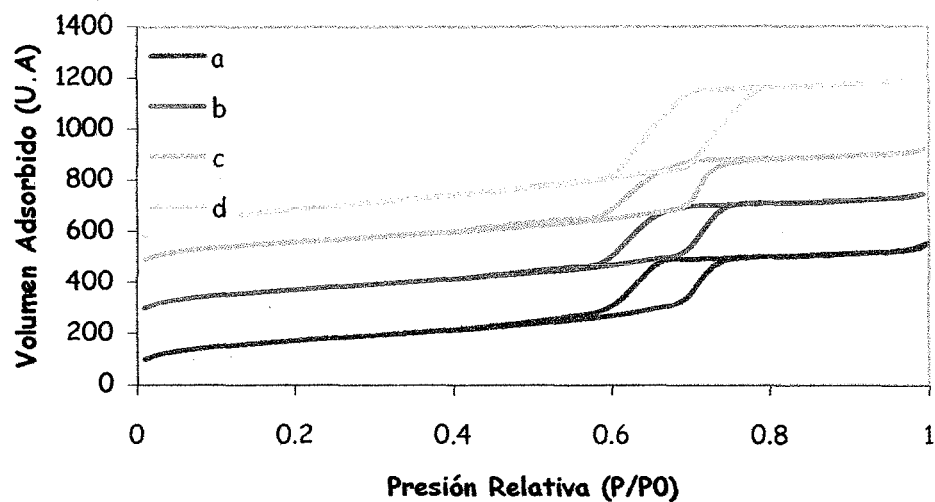


Figura 5. Isothermas de Adsorción y Desorción de  $N_2$  para el soporte SBA-15 y los catalizadores NiMoXP/SBA-15; a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5, d) SBA-15

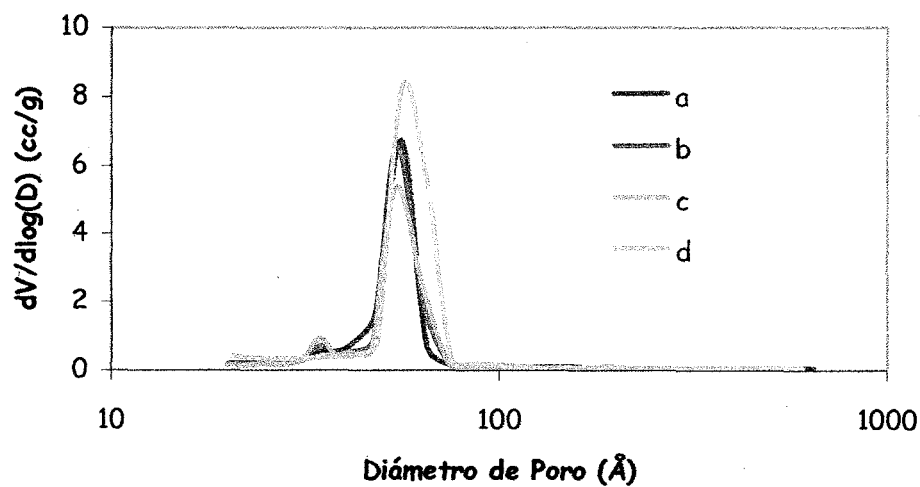


Figura 6. Distribución de Tamaño de Poros para el soporte SBA-15 y los catalizadores NiMoXP/ SBA-15; a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5, d) SBA-15

## 5.2.3 Ti-SBA-15

Tomando en cuenta los resultados que tenemos del soporte SBA-15 de sílice puro podemos ver que pasó con este soporte después de modificarlo con Titania. Se puede observar que después de incorporar  $\text{TiO}_2$ , el área del soporte catalítico disminuyó en 29% con respecto al SBA-15 inicial. De igual manera se observa una tendencia a la baja del volumen total de poros, en este caso observamos una disminución del 26% con respecto al volumen de poros del soporte inicial de sílice puro. Los microporos, también presentan una tendencia a la baja (ver Tabla 6).

Al depositar las especies metálicas del NiO y  $\text{MoO}_3$ , se puede observar que estas causaron una disminución del área superficial, del volumen de poros así como del volumen de microporos. Únicamente se rompió el molde de la tendencia decreciente en el área superficial con el catalizador NiMoP/Ti-SBA-15 ya que presentó un área de  $445 \text{ m}^2/\text{g}$  y el catalizador NiMo/Ti-SBA-15 tuvo un área superficial del  $420 \text{ m}^2/\text{g}$ . En las demás categorías en las cuales se evaluaron las propiedades texturales del catalizador muestran las mismas tendencias a la baja (Tabla 6).

Catalizadores	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		Volumen de Poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )		Diámetro de poro Promedio (Å)
	$S_{\text{BET}}$	$S_{\mu\text{poros}}$	BJH	$\mu\text{poros}$	
SBA-15	853	112	1.155	0.042	56
Ti-SBA-15	611	98	0.86	0.038	56
NiMo/Ti-SBA-15	420	68	0.68	0.026	55
NiMoP/ Ti-SBA-15	445	64	0.66	0.024	54

Tabla 6. Propiedades texturales para el soporte catalítico y los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15

En la figura 7 podemos observar los isotermas que se obtuvieron de los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15. Las isotermas que se pueden observar en esta figura son de tipo IV y muestran una Histéresis de tipo I [43, 44], lo cual es característico de los materiales mesoporosos que tienen poros grandes y uniformes. Este dato a su vez también concuerda con la distribución de poros que se puede observar en la figura 8, ya que se puede apreciar una distribución de poros muy angosta lo cual indica que los poros de estos materiales son un su gran mayoría de un solo diámetro.



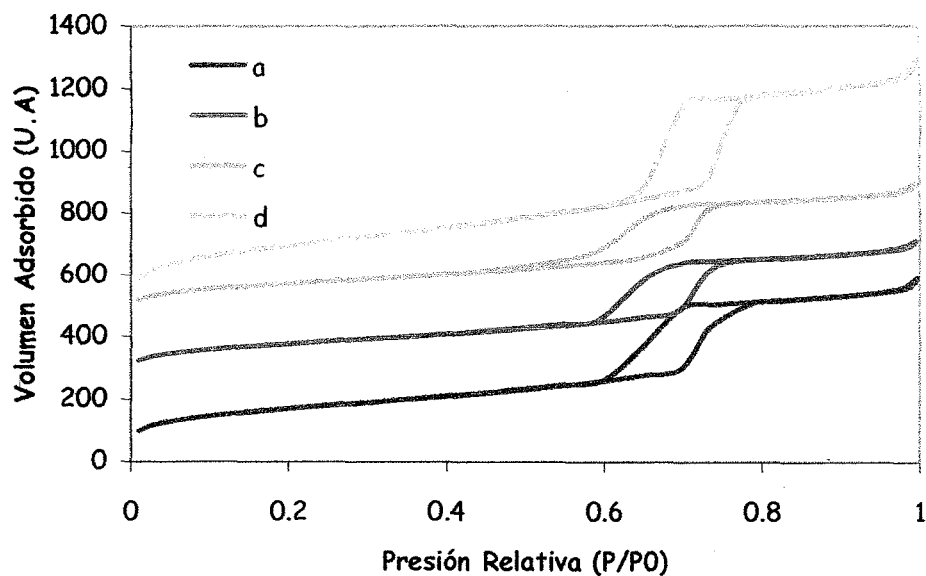


Figura 7. Isothermas de Adsorción y Desorción de  $N_2$  para el soporte Ti-SBA-15 y los catalizadores NiMoXP/ Ti-SBA-15; a) Ti-SBA-15, b) X = 0, c) X = 1, d) SBA-15

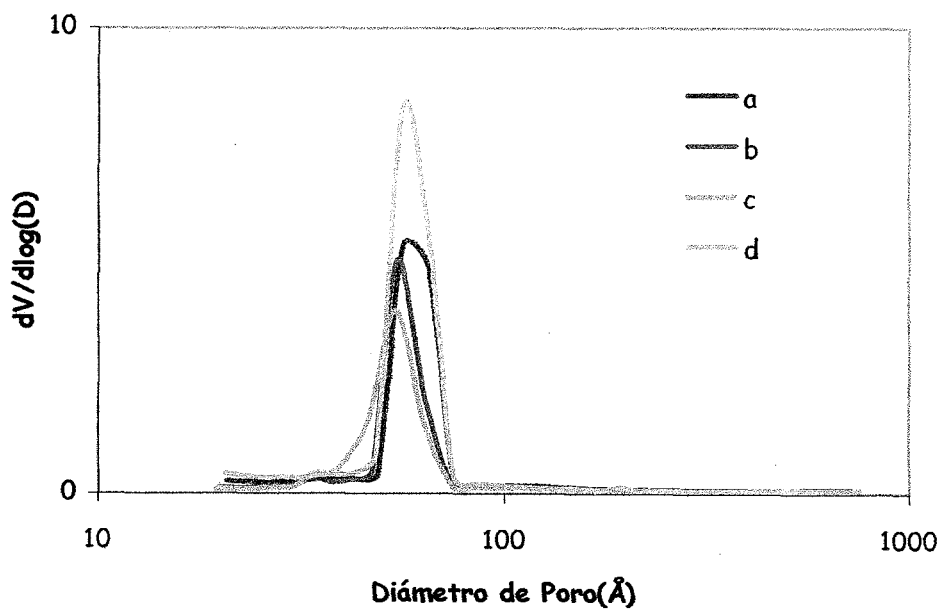


Figura 8. Distribución de Tamaño de Poros para el soporte Ti-SBA-15 y los catalizadores NiMoXP/ Ti-SBA-15. a) Ti-SBA-15, b) X = 0, c) X = 1, d) SBA-15

### 5.3 DRX

#### 5.3.1 Catalizadores NiMoXP/MCM-41

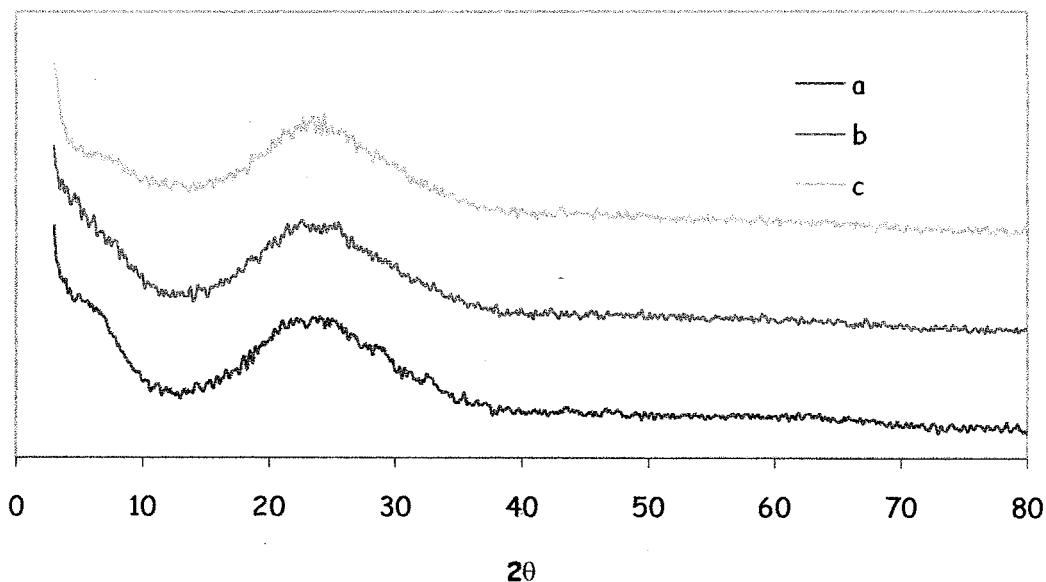


Figura 9. Difractogramas DRX para catalizadores NiMoXP/MCM-41; a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

En la figura 9 se pueden observar los difractogramas de DRX de Polvos que se obtuvieron para los catalizadores NiMoXP/MCM-41, en ninguno de los catalizadores que se analizaron se pudieron identificar las especies de NiO, MoO<sub>3</sub>, ni P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Al no poder identificar ninguna de las especies cristalinas indica que en ningún caso se formaron aglomerados de tamaño mayor de 50Å detectables por DRX, lo cual es favorable para los catalizadores.

#### 5.3.2 Catalizadores NiMoXP/SBA-15

En la figura 10 podemos ver los difractogramas de DRX que se obtuvieron con los catalizadores NiMoXP/SBA-15. En este difractograma, no se pudieron identificar las especies metálicas de NiO ni MoO<sub>3</sub>, ni tampoco se pudo identificar el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

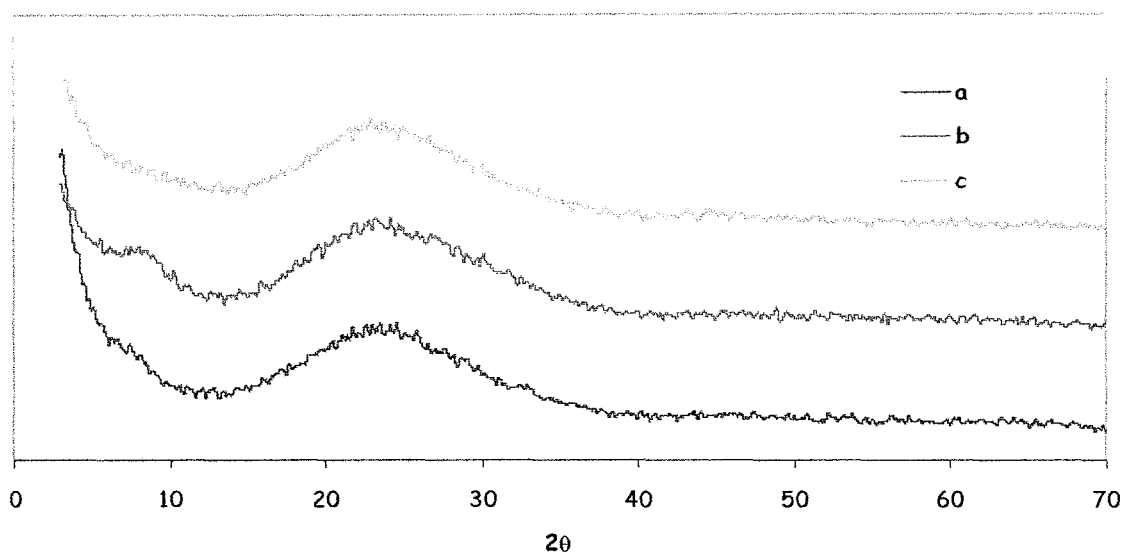


Figura 10. Difractogramas DRX para catalizadores NiMoXP/SBA-15; a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

### 5.3.3 Catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15

En los difractogramas que se obtuvieron para estos catalizadores no se observó la formación de las fases cristalinas de NiO, MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ni TiO<sub>2</sub>.

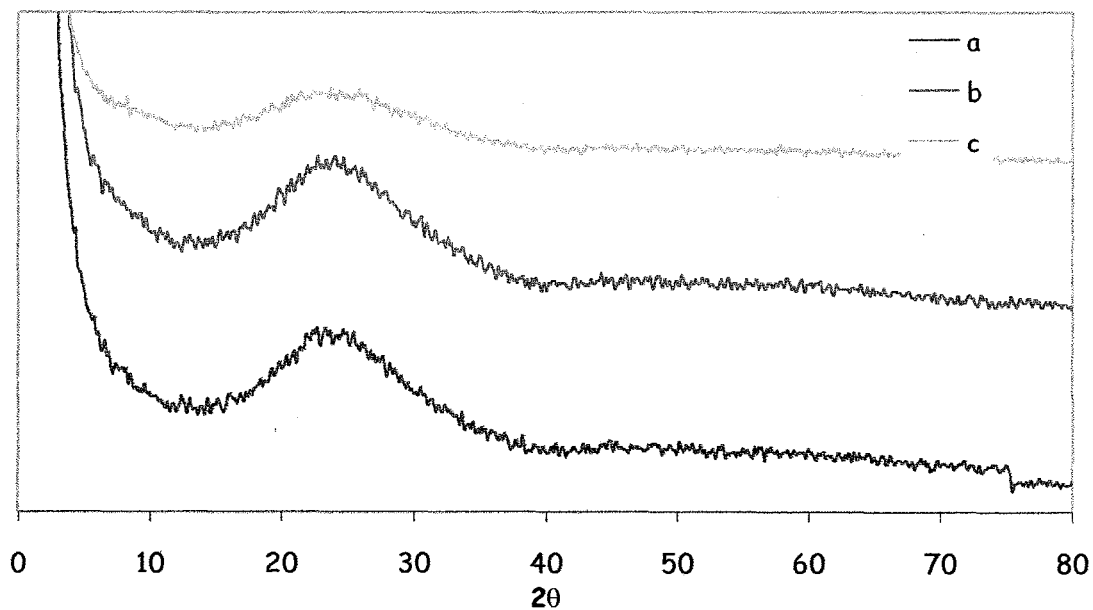


Figura 11. Difractogramas DRX para catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15; a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

### 5.4 DRX Ángulos Bajos

Para los soportes y catalizadores soportados en MCM-41, SBA-15 y Ti-SBA-15, se pudieron obtener difractogramas de ángulos bajos, los cuales comprenden el intervalo desde  $0.5-8^\circ$  en la región de  $2\theta$ . Estos datos caracterizan el ordenamiento de los poros en los catalizadores y soportes y permiten obtener el espesor de pared de las muestras. A continuación se presentan los difractogramas correspondientes:

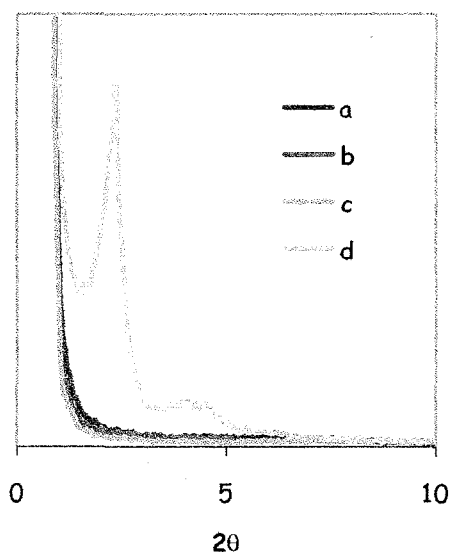


Figura 12. Difractogramas de Ángulos Bajos para los catalizadores NiMoXP/MCM-41, a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5, d) MCM-41

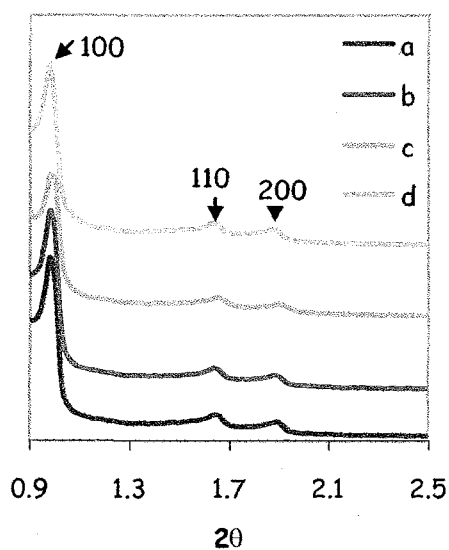


Figura 13. Difractogramas Ángulos Bajos para los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15, Picos (100), (110), (200): a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5, d) Ti-SBA-15

En la figura 12 se puede observar que únicamente en el soporte catalítico MCM-41 se pudo indexar el pico correspondiente a 100. En los catalizadores se pierde el ordenamiento debido al taponamiento de los poros por el impregnado de las fases activas.

En la figura 13, se puede identificar 3 picos bien definidos, los cuales podemos designar como reflexiones (100), (110) y (200) del arreglo ordenado de poros. Estos patrones de difracción nos sirven para poder establecer que los catalizadores tienen un arreglo de poros bien definido, ordenado hexagonal bidimensional simétrico tipo p6mm, así mismo sabemos que es una estructura de canales unidimensionales, los cuales llegan a ser semejantes al arreglo de una colmena de abejas [11-12,45-46]. Se observó que la estructura se mantuvo aunque se hayan depositado las fases activas de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Utilizando los difractogramas de los catalizadores con soportes SBA-15 y Ti-SBA-15, se puede obtener el espesor de pared, y así poder observar como va cambiando este parámetro con la impregnación de Fósforo en diferentes concentraciones. Corma et al. [47] determinaron que era posible calcular el espesor de pared de los poros mediante la resta del parámetro de celda  $a_0$  y el valor del diámetro de poro determinado por el método de Fisisorción de  $\text{N}_2$ . Gracias al arreglo hexagonal que tiene el soporte SBA-15 el parámetro de celda se obtiene de la siguiente manera:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{100}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{l^2}{a^2} \right)$$

$$a^2 = \frac{4}{3} d_{100}^2$$

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

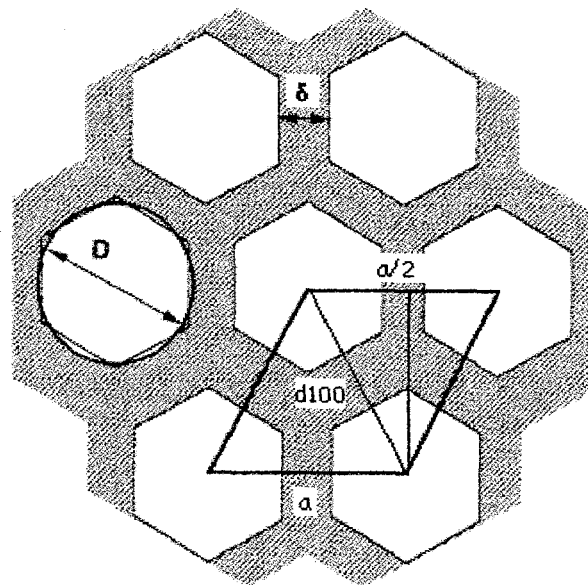


Figura 14. Arreglo hexagonal de poros SBA-15 y desarrollo de la ecuación mediante la cual se puede determinar el parámetro de celda unitaria ( $a$ ) [45]

Ya teniendo el valor de  $a_0$ , el espesor de pared se calcula de la siguiente manera:

$$\delta = a_0 - D_{\text{poro promedio}}$$

### MCM-41

	$D_{\text{mesoporos}} (\text{Å})$	$d_{100} (\text{Å})$	$a_0 (\text{Å})$	$\delta$
MCM-41	32	37.40	43.18	11.18

Tabla 7. Propiedades estructurales del soporte MCM-41

### SBA-15

	$D_{\text{mesoporos}} (\text{Å})$	$d_{100} (\text{Å})$	$a_0 (\text{Å})$	$\delta$
SBA-15	56	88	102	46
NiMo/SBA-15	56	90	104	48
NiMoP/SBA-15	54	82	94	40
NiMo5P/SBA-15	54	83	96	42

Tabla 8. Propiedades estructurales del soporte SBA-15 y los catalizadores NiMoXP/SBA-15

### Ti-SBA-15

	$D_{\text{mesoporos}} (\text{Å})$	$d_{100} (\text{Å})$	$a_0 (\text{Å})$	$\delta$
SBA-15	56	88	102	46
Ti-SBA-15	56	90	104	48
NiMoP/Ti-SBA-15	55	90	104	49
NiMo5P/Ti-SBA-15	54	90	104	50

Tabla 9. Propiedades estructurales del soporte Ti-SBA-15 y los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15

La tabla 7, indica que únicamente se pudo determinar el espesor de pared de MCM-41.

### 5.5 DRS

Las Figuras 15.1, 15.2 y 16 corresponden a los espectros de DRS que se obtuvieron para los catalizadores NiMoXP/MCM-41, NiMoXP/SBA-15 y NiMoXP/ Ti-SBA-15 respectivamente.

De acuerdo con la bibliografía que se consultó [48,49], se pudieron asignar las siguientes señales que corresponden a las diferentes especies de Molibdeno que se encuentran en los catalizadores. Fournier et al. encontraron que entre la región de 250-280 nm se encontraba el molibdeno tetraédrico  $\text{Mo}^{6+}$ , así mismo mencionan que la banda que se encuentra entre 300-330 nm corresponde al molibdeno octaédrico  $\text{Mo}^{6+}$ . El  $\text{MoO}_3$  cristalino da la señal a 330 nm.

Los picos característicos de NiO tetraédrico se encuentran en 625 nm [50,51]. El NiO octaédrico que esta en la región de 380-450 nm y en 730 nm [52] no se puede distinguir de manera precisa por la presencia de las especies de Molibdeno que se encuentran en los catalizadores.

En las figuras 15.1 y 15.2 se observan los espectros que corresponden a los catalizadores NiMo5P/MCM-41 y NiMo5P/SBA-15, estos espectros muestran un pico en la región de 250nm que no se había observado con los demás catalizadores. Este pico corresponde a la presencia de molibdenos tetraédricos en la superficie de los catalizadores.

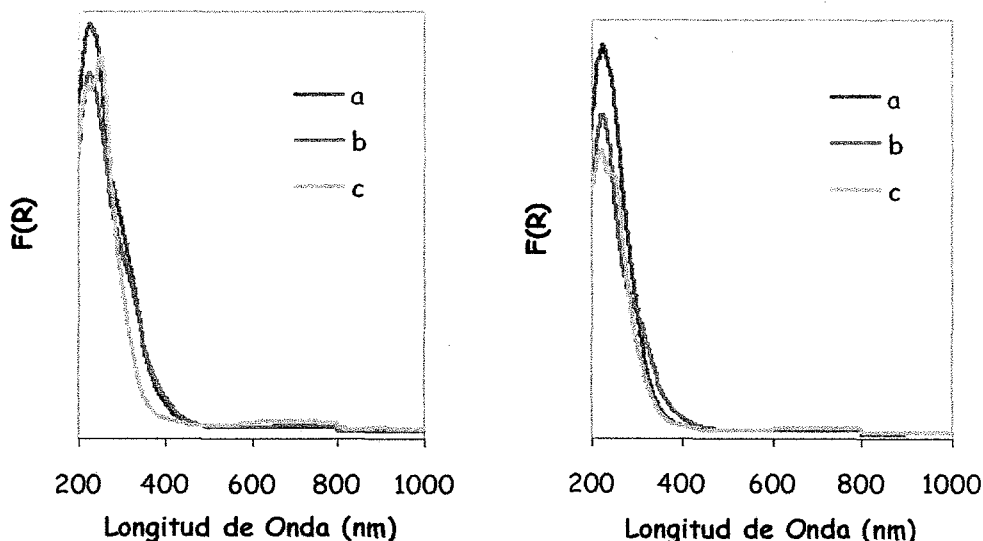


Figura 15, Espectros DRS UV-Vis para los catalizadores 15.1) NiMoXP/MCM-41 y 15.2) NiMoXP/SBA-15. a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

En la figura 16 podemos apreciar el espectro correspondiente a los catalizadores con soporte NiMoXP/Ti-SBA-15. El espectro 16.1 corresponde al soporte Ti-SBA-15. Con la reflectancia difusa de UV-Vis se ha podido determinar 2 bandas características para materiales que contienen Titanio, una banda entre 200-220 nm que corresponde al Titanio en coordinación tetraédrica [43,44]. La banda en 330 nm que corresponde a la anatasa no se encontraba presente. El segundo espectro corresponde a la serie de catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15. Se puede observar que presentan las bandas características de catalizadores con especies de Molibdeno que se traslapan con las señales de especies de  $\text{TiO}_2$ .

Especie de Titanio	Banda de Absorción (nm)
Titanio Tetraédrico	200-220
Anatasa	330

Tabla 10. Regiones de Absorción de las especies de Titanio.

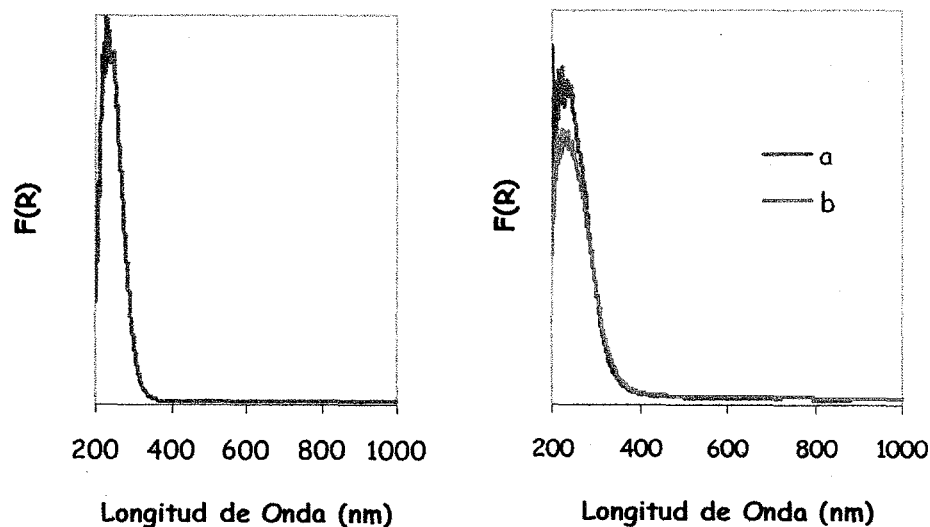


Figura 16, Espectros DRS UV-Vis para: 16.1) Soporte Ti-SBA-15, 16.2) Catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15 a)  $X = 0$ , b)  $X = 1$ .



## 5.5.1 DRS para la obtención de Energías de Borde

Gracias a la Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS UV-Vis) se pudieron calcular las energías de borde para cada uno de los catalizadores. Las energías de borde se obtuvieron mediante el método propuesto en la referencia bibliográfica [63]. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Catalizador	Energía de Borde
NiMo/MCM-41	3.1
NiMoP/MCM-41	3.5
NiMo5P/MCM-41	3.8
NiMo/SBA-15	3.3
NiMoP/SBA-15	3.5
NiMo5P/SBA-15	3.7
NiMo/Ti-SBA-15	3.7
NiMoP/Ti-SBA-15	3.8

Tabla 11. Valores de Las Energías de Borde para todos los Catalizadores

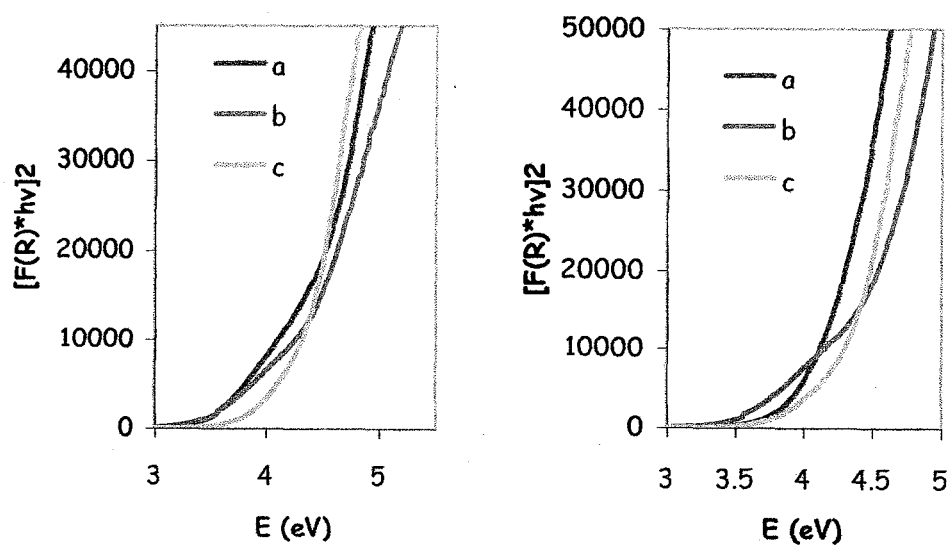


Figura 17 Diagramas para la obtención de energías de Borde para los catalizadores 17.1) NiMoXP/MCM-41 y 17.2) NiMoXP/SBA-15. a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

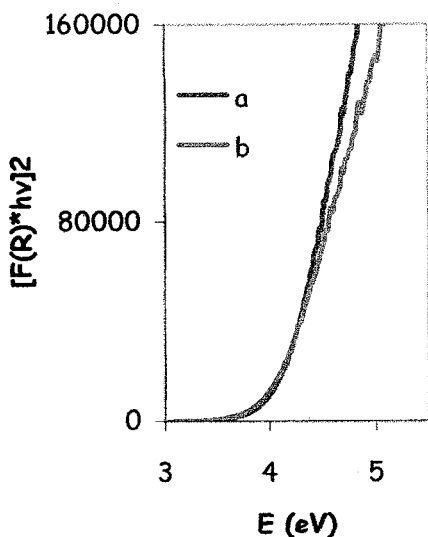


Figura 18 Diagramas para la obtención de energías de Borde para los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15. a) X = 0, b) X = 1.

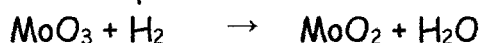
De acuerdo a las energías de borde que se obtuvieron con este método de caracterización, se pudo confirmar la presencia de especies de molibdeno octaédrico [63]. Para los catalizadores NiMo5P/MCM-41 y NiMo5P/SBA-15 se encontró que la energía de borde fue mayor, por lo cual según la referencia bibliográfica [63], estos catalizadores tienen especies de molibdeno tetraédrico tipo  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

### 5.6 TPR

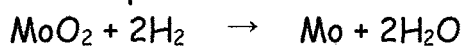
La caracterización de los catalizadores por Reducción a Temperatura Programada (TPR), se llevó a cabo para todos los catalizadores. A continuación se presentan los resultados que se obtuvieron con el uso de esta técnica.

Las etapas de reducción del Molibdeno 6+ se presentan a continuación:

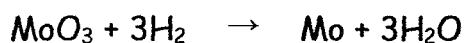
1era Etapa de Reducción



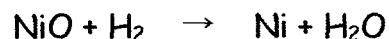
2da Etapa de Reducción



Reducción Global



La etapa de reducción del Níquel se presenta a continuación:



En la figura 19.1 observamos el termograma que se obtuvo para los catalizadores NiMoXP/MCM-41. Se puede observar que conforme se aumentó la concentración de Fósforo en el catalizador el pico que se encontraba en 425 °C se fue corriendo a valores más altos, 450 y 480 °C. El corrimiento del pico se observa que es una tendencia proporcional a la concentración del P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que existe en el catalizador. De acuerdo con Rajagopal et al. y demás autores, este pico corresponde a la reducción de especies de molibdeno octaédrico (Mo<sub>Oct</sub>), dispersas [53-58]. En soportes de SiO<sub>2</sub> se ha podido observar que la primera reducción de Mo<sub>Oct</sub> ocurre a 400 °C [54,56]. En el catalizador NiMo/MCM-41 se observa un hombro a 479 °C, este hombro nos confirma la presencia de especies de Mo<sub>Oct</sub> más aglomeradas, así como la presencia de NiMoO<sub>4</sub>. Estas dos especies se reducen en un intervalo de temperatura de 475-480 °C.

En los termogramas que se obtuvieron para los catalizadores NiMo/MCM-41 y NiMoP/MCM-41 se pudo observar un segundo pico, el cual engloba la segunda reducción de todas las especies de molibdeno octaédrico, incluyendo multicapas de óxidos de molibdeno y MoO<sub>3</sub> microcristalino [53], la bibliografía nos indica que esta reducción ocurre a 690 °C. Para los catalizadores NiMo/MCM-41 y NiMoP/MCM-41 se observa una diferencia entre las temperaturas de reducción de acuerdo con el catalizador, así como del número de especies presentes en esta segunda región.

El termograma correspondiente al catalizador NiMo5P/MCM-41 tiene dos picos de reducción, el primer pico de reducción se encuentra a 480 °C y corresponde a las especies de molibdeno octaédrico que se encuentran en la superficie del catalizador. El segundo pico de reducción que muestra este catalizador se refiere a la segunda etapa de reducción de las especies de molibdeno octaédrico y la reducción de las especies de molibdeno tetraédrico; el método de DRS también confirma la presencia de este tipo de especies en los catalizadores que tiene 5% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Louis et al. [59] mencionan que en catalizadores de molibdeno soportados en SiO<sub>2</sub> se puede llegar a obtener molibdenos tetraédricos de acuerdo con el método de síntesis.

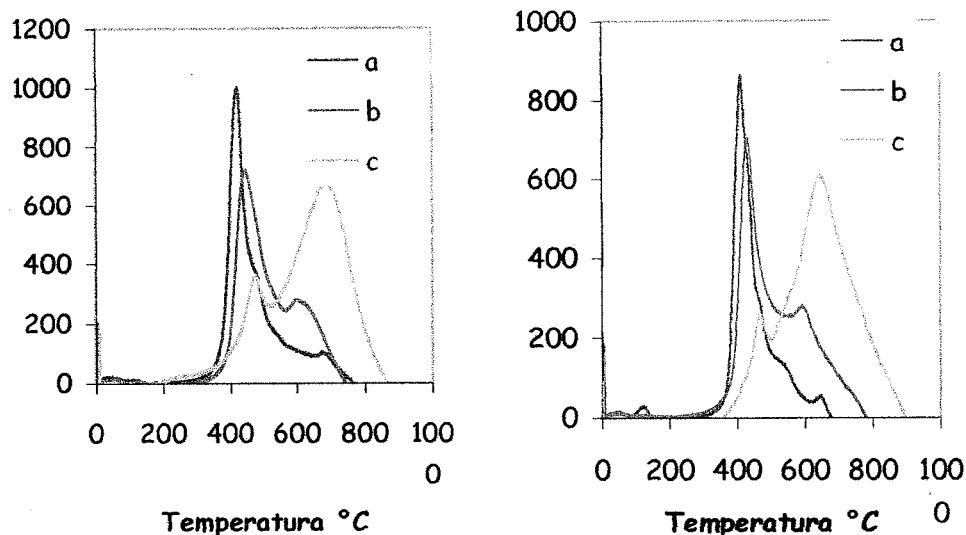


Figura 19. Termogramas para los catalizadores 19.1) NiMoXP/MCM-41 y 19.2) NiMoXP/SBA-15. a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

Los catalizadores correspondientes a la serie NiMoXP/SBA-15 exhiben un comportamiento similar a los catalizadores NiMoXP/MCM-41, ya que también tiene dos picos principales en los termogramas, los cuales ya hemos podido asignar, de acuerdo con las especies que se encuentran presentes. Se observó que las temperaturas de reducción del primer pico disminuyeron para los catalizadores que tenían como soporte SBA-15 en comparación con los soportes de MCM-41, de 425 °C para el catalizador NiMo/MCM-41, a 416 °C para el catalizador NiMo/SBA-15.

Es posible observar en la figura 19.2 que el catalizador NiMo/SBA-15 tiene pequeños hombros a diferentes temperaturas. Observamos el primer pico de reducción de las especies de  $\text{Mo}_{\text{Oct}}$  a 416 °C, pero después es posible identificar un primer hombro a 437 °C el cual corresponde a reducción de especies de  $\text{Mo}_{\text{Oct}}$  más aglomeradas. En la región de 460-475 °C observamos un segundo hombro el cual corresponde a la región de la reducción de las especies de  $\text{NiMoO}_4$  a 475 °C. En 655 °C se observa la segunda etapa de reducción de las especies de molibdeno tetraédrico presentes.

Comparando el catalizador NiMo/MCM-41 con el catalizador NiMoP/SBA-15 observamos que el último tiene especies de Molibdeno más homogéneas. El primer pico de reducción está a 437 °C, pero después de esa reducción no se

logra apreciar ninguna otra reducción de especies significativa. El segundo pico, como sucedió en los catalizadores con soporte MCM-41, tuvo una disminución de temperatura, ya que el valor máximo obtenido para esta reducción ocurrió a 601 °C, lo cual indica que la presencia de 1% de  $P_2O_5$  tuvo un efecto benéfico en la segunda reducción.

Para el catalizador NiMo5P/SBA-15, se observa que tuvo la misma tendencia que el catalizador que estuvo soportado en MCM-41. Las temperaturas de reducción del primer pico no variaron de manera notable, ya que el catalizador NiMo5P/SBA-15 tuvo una temperatura de reducción de 478 °C y su contraparte de NiMo5P/MCM-41 tuvo una temperatura de reducción de 480°C. En el segundo pico de reducción si muestra una variación en la temperatura, ya que el catalizador NiMo5P/SBA-15 tuvo una temperatura de 650 °C, lo cual implica una disminución de 40 °C en comparación del catalizador soportado en MCM-41. En este catalizador también se encontraron especies de molibdeno tetraédrico.

El termograma correspondiente al catalizador NiMo/ Ti-SBA-15 tiene un pico de reducción a 428 °C que corresponde a la temperatura de reducción de las especies de molibdeno octaédrico. Se observa que este termograma se extiende hasta 1000 °C. No se alcanzan a distinguir la segunda etapa de reducción del Molibdeno, ya que se traslapan esta etapa con la reducción del  $TiO_2$ .

En el termograma que corresponde al catalizador NiMoP/Ti-SBA-15 se observó que existe un corrimiento de la temperatura de reducción del primer pico, la temperatura de este pico fue de 446 °C. El catalizador NiMoP/Ti-SBA-15 también cuenta con el hombro que presenta el catalizador sin fósforo a 514 °C, pero con la diferencia de que este incremento con la adición de fósforo al catalizador. En la región de 660-680 °C se observa la segunda etapa de reducción de las especies de molibdeno tetraédrico. En el termograma que se obtuvo para el catalizador NiMo5P/Ti-SBA-15 se observó que tuvo un incremento en el número de especies de molibdeno octaédrico que se reducen en la primera región de reducción en comparación con los catalizadores soportados en SBA-15 y MCM-41. La temperatura de reducción de estos dos picos fue de 557 °C y 631 °C.

En el catalizador de NiMo5P/Ti-SBA-15, la adición de Ti al soporte SBA-15 incrementó la proporción de especies de Mo reducibles a temperaturas bajas.

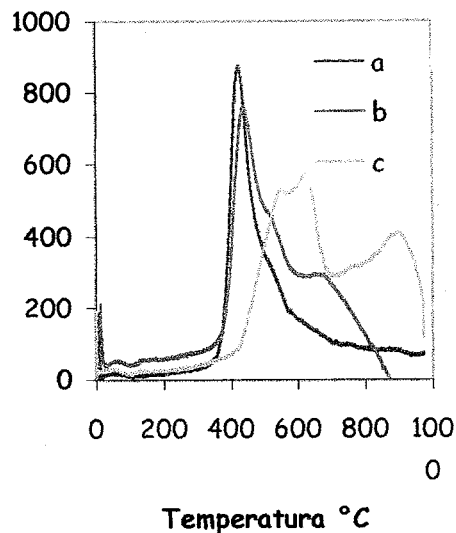


Figura 20. Termogramas de reducción para los Catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15 a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

TPR Temperatura de Reducción (°C)	NiMo		
	MCM-41	SBA-15	Ti-SBA-15
T1	425	416	427
T2	683	653	-

Tabla 12. Comparación de las temperaturas de reducción para los catalizadores NiMo/MCM-41, NiMo/SBA-15 y NiMo/Ti-SBA-15

TPR Temperatura de Reducción (°C)	NiMoP		
	MCM-41	SBA-15	Ti-SBA-15
T1	450	437	446
T2	607	600	676

Tabla 13. Comparación de las temperaturas de reducción para los catalizadores NiMoP/MCM-41, NiMoP/SBA-15 y NiMoP/Ti-SBA-15

TPR Temperatura de Reducción (°C)	NiMo5P		
	MCM-41	SBA-15	Ti-SBA-15
T1	480	478	555
T2	693	650	629

Tabla 14. Comparación de las temperaturas de reducción para los catalizadores NiMo5P/MCM-41, NiMo5P/SBA-15 y NiMo5P/Ti-SBA-15

### 5.7.1 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución nos indicaron el grado de apilamiento que tuvieron las especies sulfuradas de molibdeno en los catalizadores de acuerdo con su soporte y la cantidad de  $P_2O_5$  presente. Los resultados obtenidos se analizaron determinando el número de capas (apilamiento) y la longitud de los cristales de  $MoS_2$  que se pudieron observar. Este método indica de manera visual la facilidad de sulfuración que tienen los catalizadores, así como la interacción que tienen las fases activas con los soportes, de igual manera este método nos muestra las características de dispersión de las fases activas.

La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo en su fase activa ( $MoS_2$ ), por lo cual los catalizadores tenían que ser activados como si se utilizaran para la reacción de HDS. El proceso de activación se explica en la sección 4.10.

Para los catalizadores que están soportados en MCM-41 se obtuvieron los siguientes resultados.

Numero de Pilas	NiMo/MCM-41		NiMoP/MCM-41		NiMo5P/MCM-41	
	% Total	Longitud (nm)	% Total	Longitud (nm)	% Total	Longitud (nm)
1	3.4	3.3	1.8	2.0	3.8	5.0
2	25.0	4.7	37.2	3.7	46.2	3.9
3	27.3	5.0	43.4	3.6	42.5	3.6
4	18.2	5.8	16.8	3.6	7.5	3.5
5	10.2	8.1	0.9	2.0		
6	7.4	8.0				
7	4.0	11.0				
8	4.0	8.1				
9	0.6	6.0				

Tabla 15. Resultados de caracterización de la morfología de la fase activa ( $MoS_2$ ) en los catalizadores NiMoXP/MCM-41

	NiMo/MCM-41	NiMoP/MCM-41	NiMo5P/MCM-41
Pilas Promedio	3.7	2.8	2.5
Longitud Promedio (nm)	5.9	3.6	3.8

Tabla 16. Resultados de caracterización de la morfología de la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ) Pilas Promedio y Longitud Promedio de los catalizadores NiMoXP/MCM-41

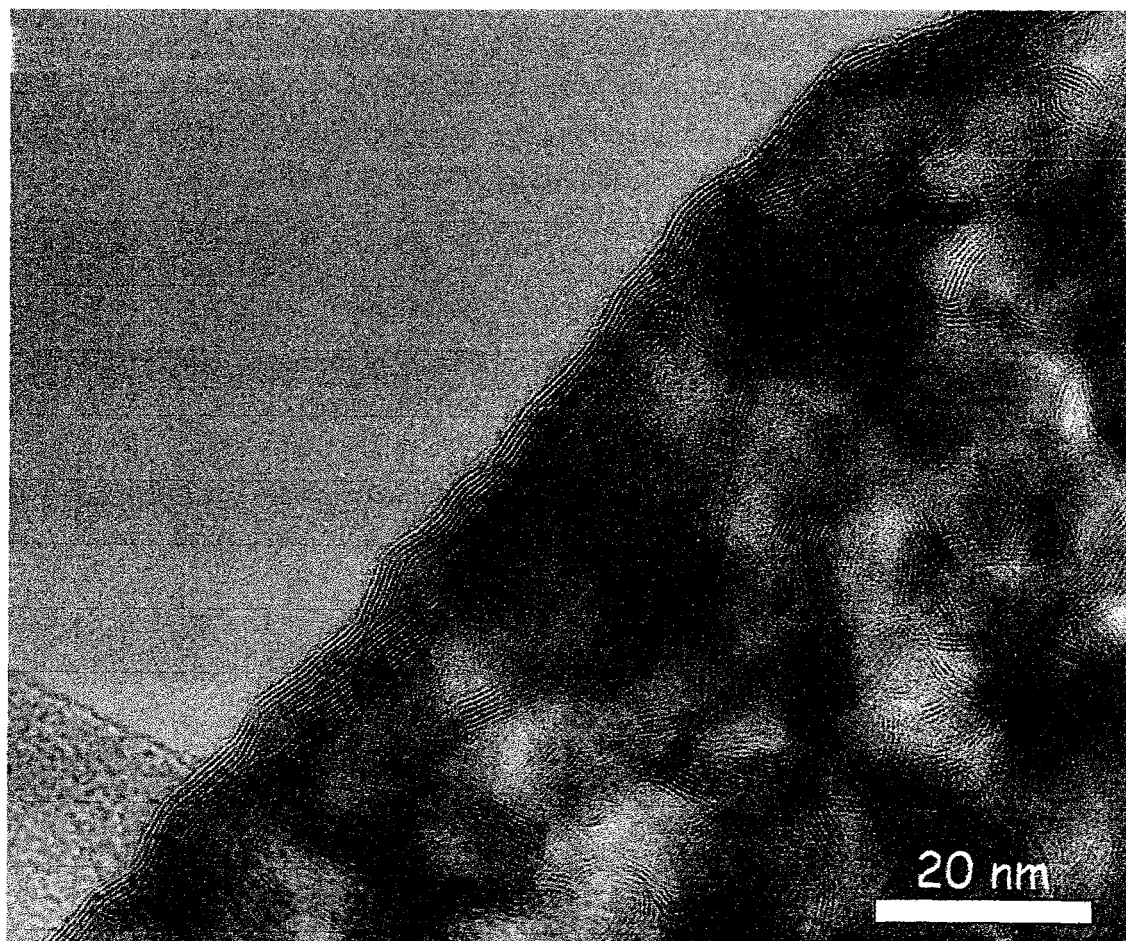


Figura 21. Micrografía del catalizador sulfurado NiMo/MCM-41



Los resultados obtenidos por este método para el soporte SBA-15 se presentan en la siguiente tabla.

Numero de Pilas	NiMo/SBA-15		NiMoP/SBA-15		NiMo5P/SBA-15	
	% Total	Longitud Promedio (nm)	% Total	Longitud Promedio (nm)	% Total	Longitud Promedio (nm)
1	2.8	3.6	4.0	3.9	8.7	3.8
2	20.2	3.4	31.8	4.2	48.5	3.6
3	38.5	4.2	43.0	3.9	32.0	3.5
4	25.7	6.0	14.6	4.3	5.8	2.8
5	1.8	4.8	2.6	6.7	2.9	4.1
6	6.4	8.6	2.6	3.9	1.9	3.4
7	0.9	9.2	1.3	4.4		
8	3.7	8.3				

Tabla 17. Resultados de caracterización de la morfología de la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ) en los catalizadores NiMoXP/SBA-15

	NiMo/SBA-15	NiMoP/SBA-15	NiMo5P/SBA-15
Pilas Promedio	3.4	2.9	2.5
Longitud Promedio (nm)	5.1	4.1	3.5

Tabla 18. Resultados de caracterización de la morfología de la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ) Pilas Promedio y Longitud Promedio de los catalizadores NiMoXP/SBA-15

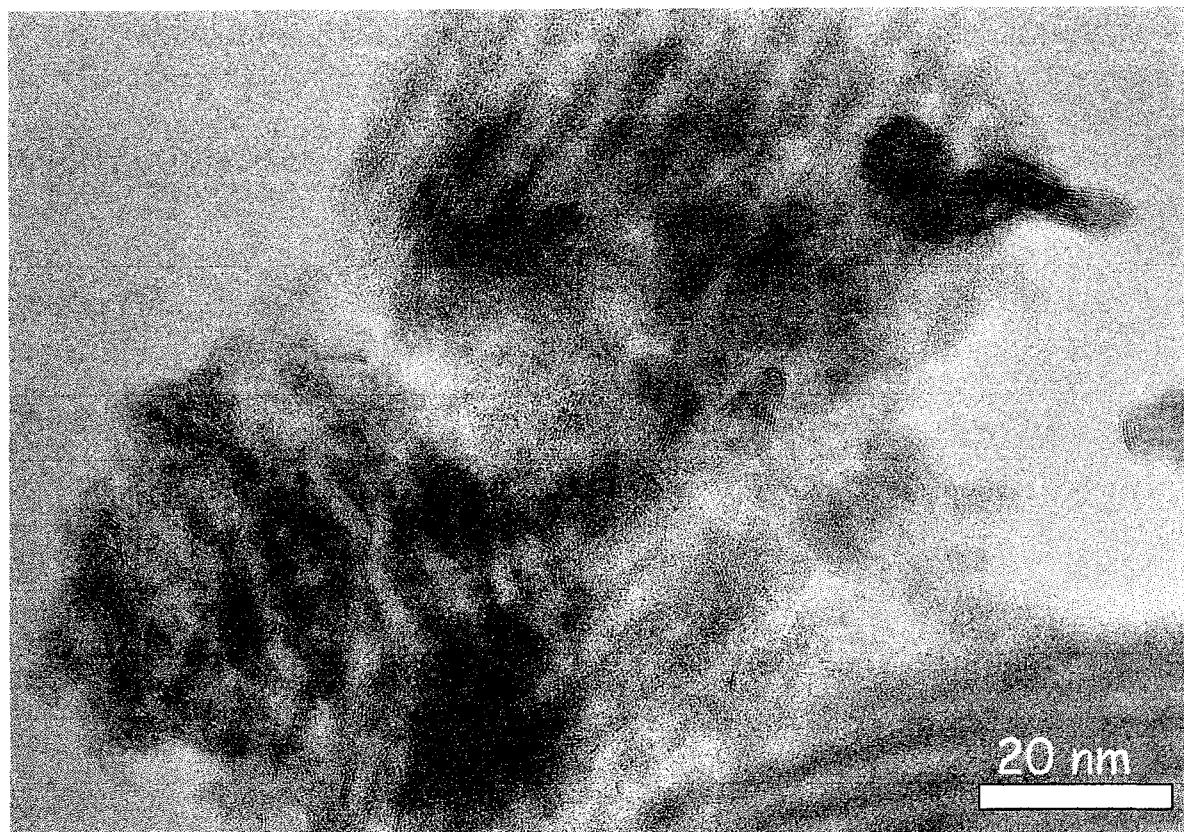


Figura 22. Micrografía del catalizador sulfurado NiMo/SBA-15

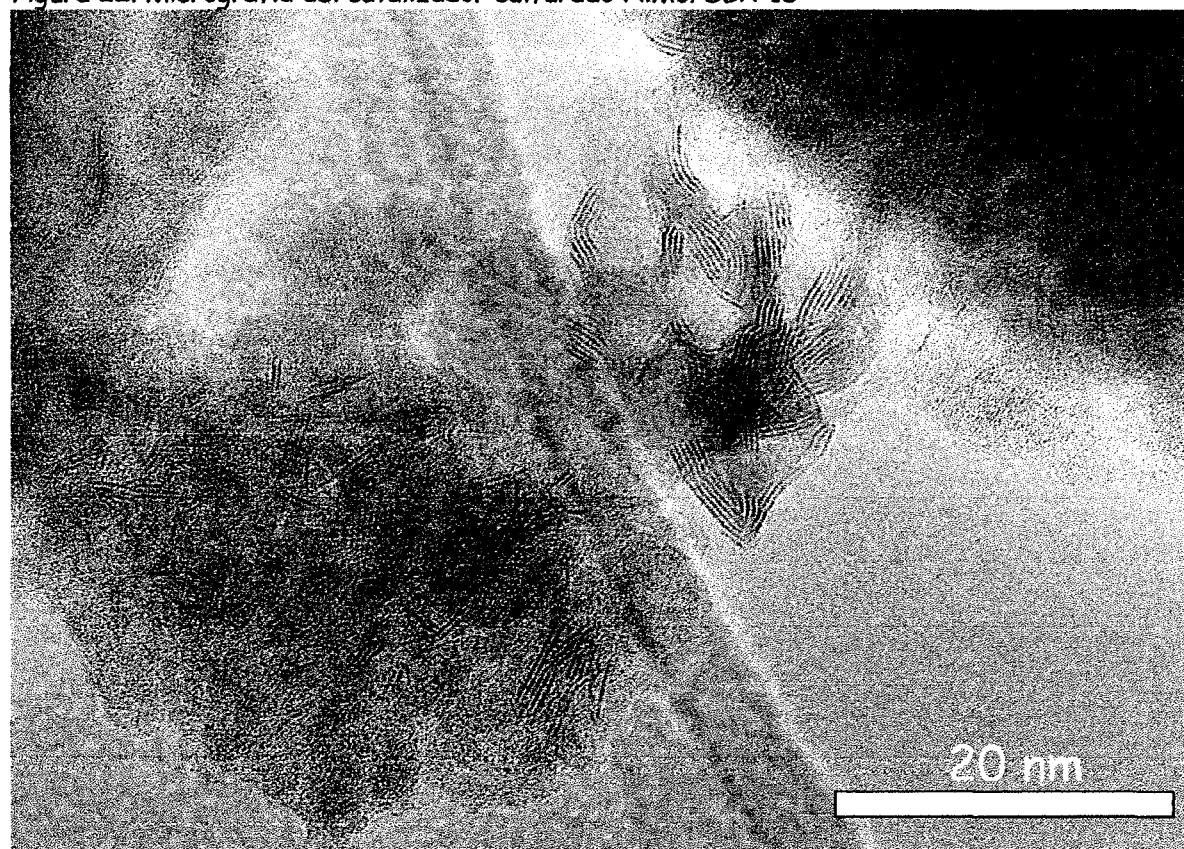


Figura 23. Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP/SBA-15

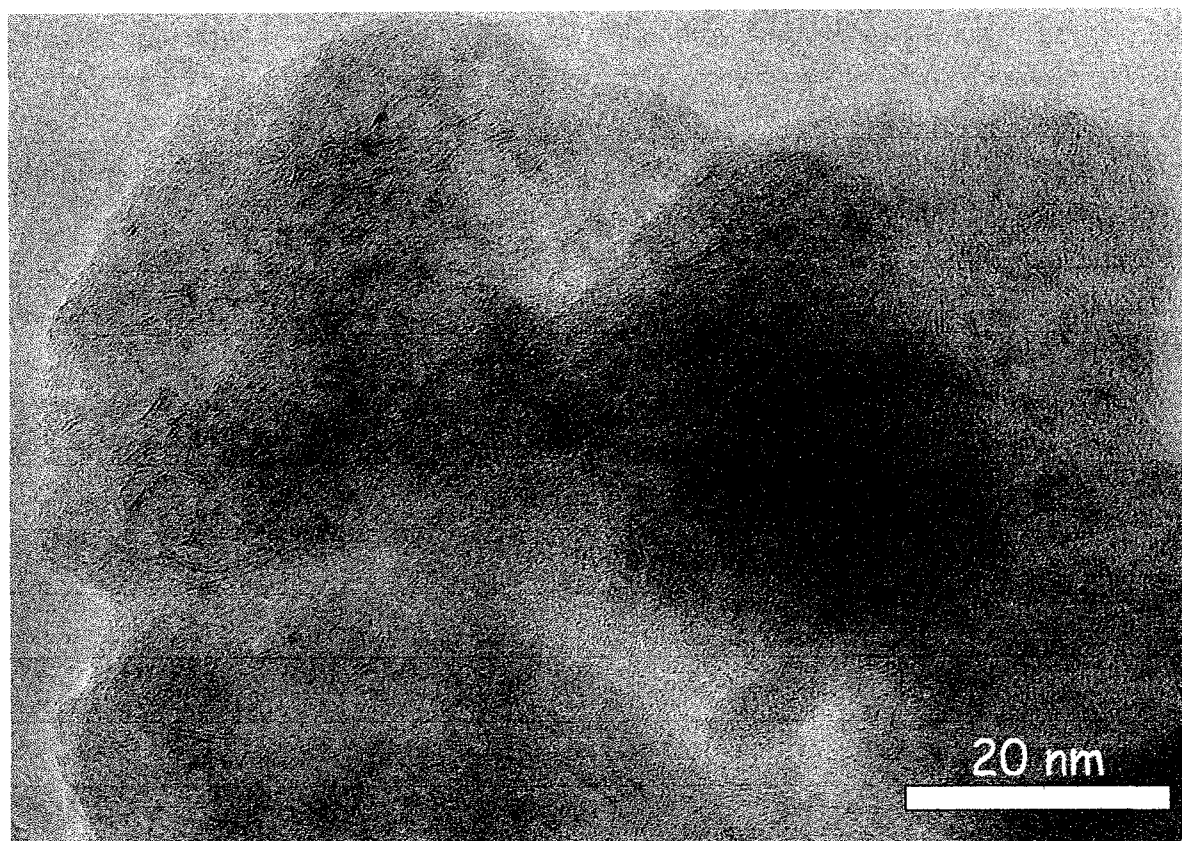


Figura 24. Micrografía del catalizador sulfurado NiMo5P/SBA-15

Para los catalizadores soportados en SBA-15 modificados con  $\text{TiO}_2$  los resultados del análisis por Microscopía Electrónica fueron los siguientes:

Numero de Pilas	NiMo/Ti-SBA-15		NiMoP/Ti-SBA-15		NiMo5P/Ti-SBA-15	
	% Total	Longitud Promedio (nm)	% Total	Longitud Promedio (nm)	% Total	Longitud Promedio (nm)
1	7.6	3.0	9.2	3.1		
2	38.2	3.3	39.7	3.2		
3	28.2	3.0	34.8	3.4		
4	16.8	3.4	13.0	3.5		
5	6.1	4.7	2.2	2.8		
6	1.5	5.2	1.1	4.6		
7	0.8	4.0				
8	0.8	2.0				

Tabla 19. Resultados de caracterización de la morfología de la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ) en los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15

	NiMo/Ti-SBA-15	NiMoP/Ti-SBA-15	NiMo5P/Ti-SBA-15
Pilas Promedio	2.9	2.6	-
Longitud Promedio (nm)	3.3	3.3	-

Tabla 20. Resultados de caracterización de la morfología de la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ) Pilas Promedio y Longitud Promedio de los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15

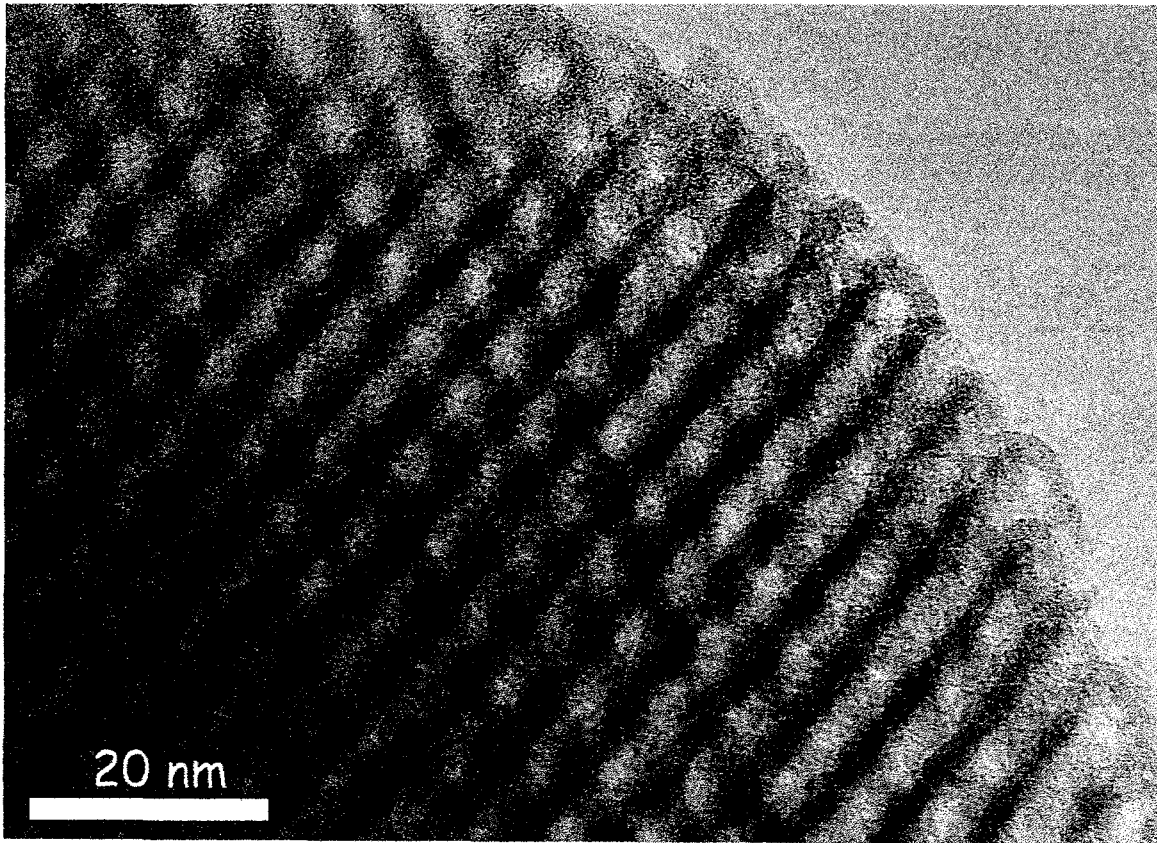


Figura 25. Micrografía del catalizador sulfurado NiMo/Ti-SBA-15



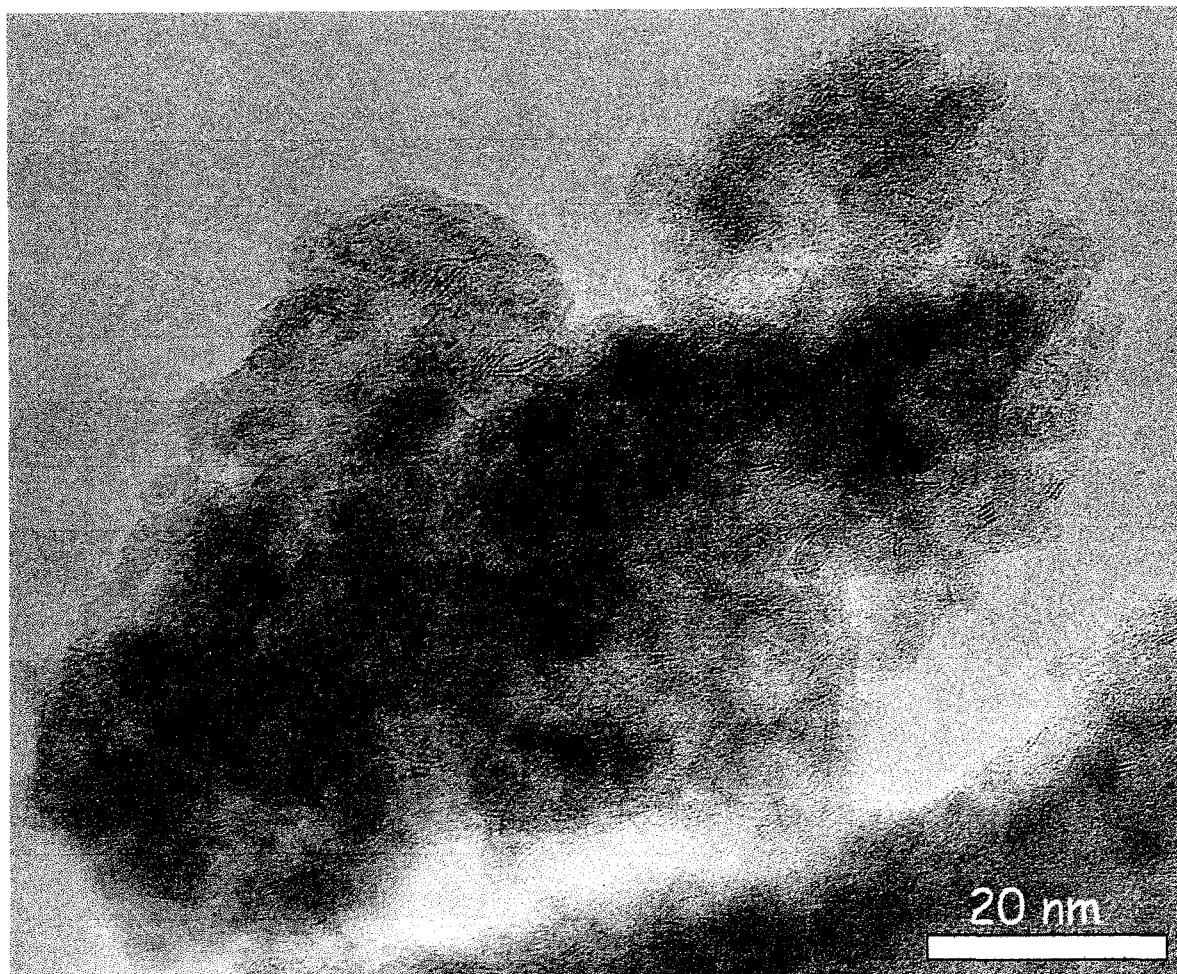


Figura 26. Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP/Ti-SBA-15

### 5.7.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

Con este método se pudo comprobar la composición química de los catalizadores y así se pudo establecer y corroborar que los porcentajes en peso que se había establecido en los cálculos teóricos se mantuvieron en la práctica. Asimismo, este método nos permite tener una idea de la relación molar que existe entre el Molibdeno y el Fósforo. A continuación se presentan resultados obtenidos, estos se clasificaron de acuerdo al soporte catalítico.

**Catalizadores NiMoXP/MCM-41**

Catalizador	Compuesto	Valor Teórico % en peso	Valor Experimental % en peso	Relación Molar Mo:P Exp.
NiMo/MCM-41	SiO <sub>2</sub>	85	84.6	
	NiO	3	3.9	
	MoO <sub>3</sub>	12	11.4	
NiMoP/MCM-41	SiO <sub>2</sub>	84	83.1	7.70
	NiO	3	3.5	
	MoO <sub>3</sub>	12	12.5	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	0.8	
NiMo5P/MCM-41	SiO <sub>2</sub>	80	73	1.23
	NiO	3	5	
	MoO <sub>3</sub>	12	15.7	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	6.3	

Tabla 21. Composición de los catalizadores NiMoXP/MCM-41 determinados por SEM-EDX

**Catalizadores NiMoXP/SBA-15**

Catalizador	Compuesto	Valor Teórico % en peso	Valor Experimental % en peso	Relación Molar Mo:P Exp.
NiMo/SBA-15	SiO <sub>2</sub>	85	85.6	
	NiO	3	2.7	
	MoO <sub>3</sub>	12	11.5	
NiMoP/SBA-15	SiO <sub>2</sub>	84	79.5	5.57
	NiO	3	4.4	
	MoO <sub>3</sub>	12	14.7	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	1.3	
NiMo5P/SBA-15	SiO <sub>2</sub>	80	78.7	1.21
	NiO	3	3.8	
	MoO <sub>3</sub>	12	12.3	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	5	

Tabla 22. Composición de los catalizadores NiMoXP/SBA-15 determinados por SEM-EDX

## Catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15

Para los catalizadores que tienen como soporte Ti-SBA-15, los cálculos que se realizaron se encuentran en la sección de anexo. El soporte se preparó con una monocapa de  $\text{TiO}_2$ , lo que correspondió a 18% en peso de  $\text{TiO}_2$  en Ti-SBA-15. Esta preparación se realizó de acuerdo con la metodología experimental desarrollada en nuestro laboratorio con anterioridad.

Catalizador	Compuesto	Valor Teórico % en peso	Valor Experimental % en peso	Relación Molar Mo:P Exp.
NiMo/Ti-SBA-15	$\text{SiO}_2$	70	64.7	
	$\text{NiO}$	3	3.5	
	$\text{MoO}_3$	12	16.5	
	$\text{TiO}_2$	15	15.2	
NiMoP/Ti-SBA-15	$\text{SiO}_2$	69	63.6	5.88
	$\text{NiO}$	3	3.1	
	$\text{MoO}_3$	12	16.7	
	$\text{P}_2\text{O}_5$	1	1.4	
	$\text{TiO}_2$	15	15	

Tabla 23. Composición de los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15 determinados por SEM-EDX

## 5.8 Reacción de HDS de DBT

## 5.8.1 MCM-41

En la figura 27 se presenta la conversión de DBT obtenida con los catalizadores de la serie NiMoXP/MCM-41.

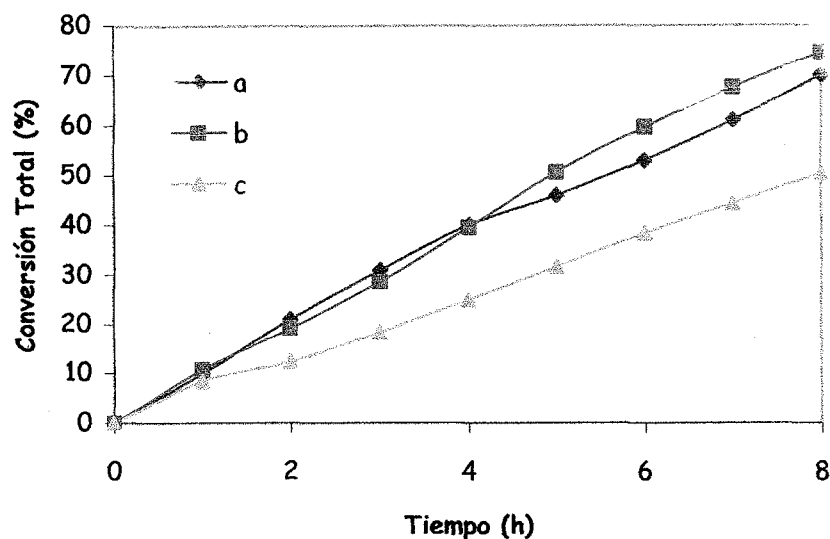


Figura 27. Conversión de DBT obtenida con los catalizadores NiMoXP/MCM-41; a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

Tiempo, h	Conversión (%)		
	NiMo/MCM-41	NiMoP/MCM-41	NiMo5P/MCM-41
0	0	0	0
1	10	10	8
2	21	19	12
3	31	29	18
4	40	40	25
5	46	50	32
6	53	60	38
7	61	68	44
8	70	74	50

Tabla 24. Conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores NiMoXP/MCM-41

Por los resultados que arrojó la reacción con el soporte MCM-41, se observó que con el catalizador NiMoP/MCM-41 se obtuvo la mejor conversión de la



serie, (74%). El catalizador NiMo5P/MCM-41 fue el que tuvo el peor desempeño ya que dió una conversión de únicamente 50%, lo cual es 32% menor que el catalizador NiMoP/MCM-41. Estos resultados indican que para este tipo de catalizadores el porcentaje óptimo de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es 1% en peso. Haciendo la comparación con un trabajo publicado con anterioridad [62], se observó que de acuerdo con el método de impregnación empleado, se pueden presentar cambios en las conversiones que presentan los catalizadores en la reacción de HDS de DBT.

En este estudio se realizaron curvas de calibración para poder saber la concentración de los productos obtenidos en la reacción de HDS para el DBT. De acuerdo con estas curvas de calibración se pudo obtener la información que se presenta en la tabla 25, donde se observa que la reacción de HDS para DBT existió una selectividad mayor hacia la ruta de DDS. Esto va de acuerdo con la bibliografía consultada, Bataille et al. señalan [27] que la ruta de la DDS puede llegar a tener 75-80% de los productos de conversión en este tipo de reacción. En su estudio Bataille [27], así como Perot [26] señalan que la selectividad del catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hacia la ruta de DDS vs HYD llega a ser 13 veces mayor. En este trabajo se encontró que el Ciclohexilbencilo (CHB), producto principal de la reacción de HYD, llegó a constituir hasta un 41% de la mezcla de productos de la reacción obtenidos con el catalizador más activo. En nuestro caso los catalizadores soportados en materiales de sílice (MCM-41; SBA-15) presentan una mayor selectividad HDS mediante HYD, que los catalizadores similares soportados en alúmina.

Catalizador	HYD*		DDS		T <sub>50</sub> ** (h)	S <sub>HYD/DDS</sub>
	mol/L	%	mol/L	%		
NiMo/MCM-41	0.02	43	0.027	57	5.52	0.75
NiMoP/MCM-41	0.018	41	0.026	59	5.16	0.72
NiMo5P/MCM-41	0.019	43	0.025	57	7.93	0.75

Tabla 25. Relación de las rutas catalíticas determinadas a 50% de conversión de DBT para los catalizadores NiMoXP/MCM-41.

\* La aportación de la ruta HYD se calculó con base en la cantidad de CHB obtenido.

\*\*T<sub>50</sub> equivale al tiempo requerido para alcanzar 50% de conversión de DBT.

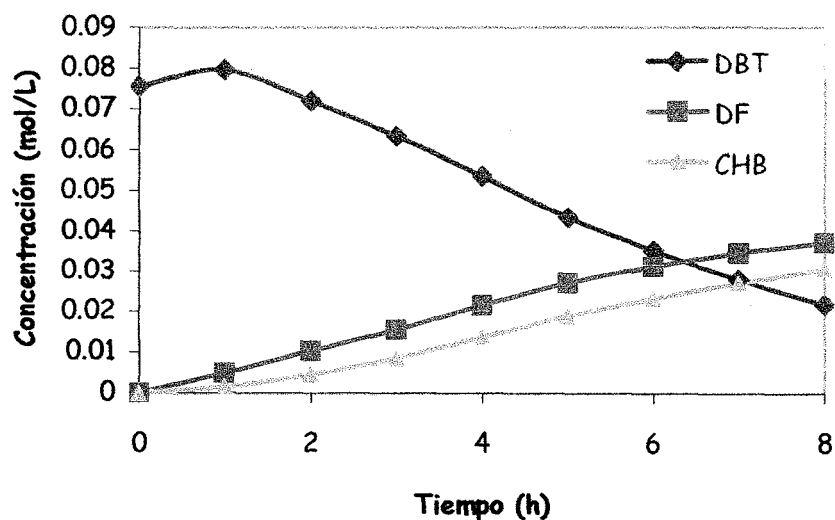


Figura 28. Variación en la concentración de productos (DF y CHB) y reactivos (DBT) en la reacción de HDS, para el catalizador NiMoP/MCM-41

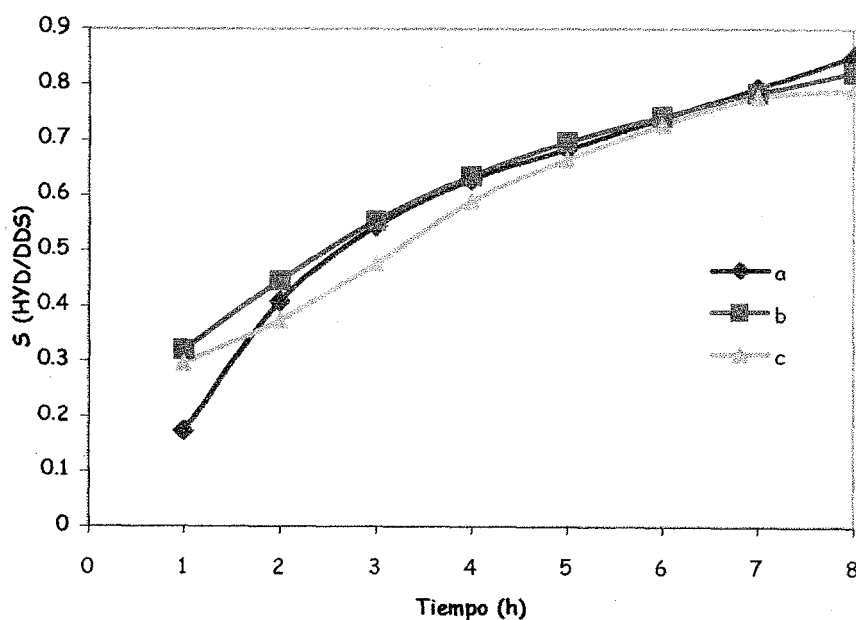


Figura 29. Variación de la selectividad con respecto del tiempo para los catalizadores soportados en MCM-41; a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

## 5.8.2 SBA-15

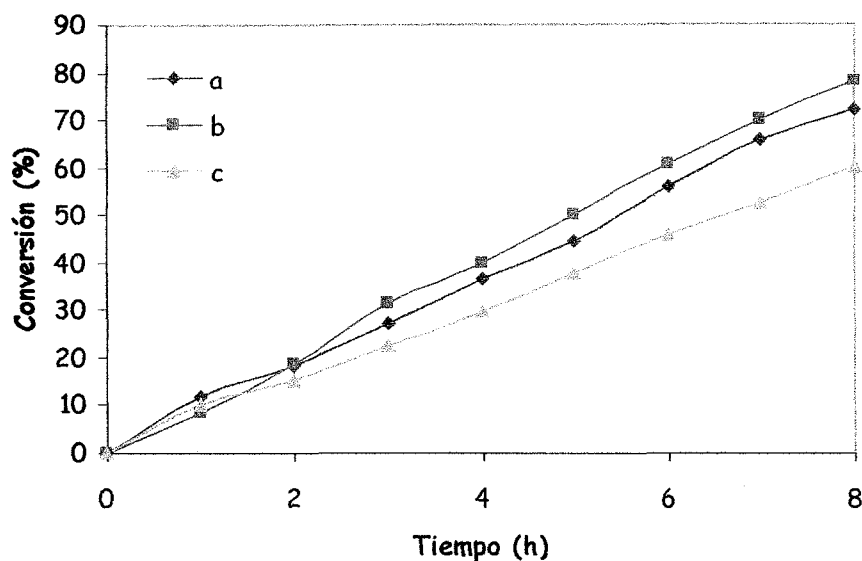


Figura 30. Conversión de DBT obtenida con los catalizadores NiMoXP/SBA-15; a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

Tiempo, h	Conversión (%)		
	NiMo/SBA-15	NiMoP/SBA-15	NiMo5P/SBA-15
0	0	0	0
1	12	9	10
2	18	19	15
3	27	31	22
4	37	40	30
5	44	50	38
6	56	61	46
7	66	70	53
8	72	78	60

Tabla 26. Conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores NiMoXP/SBA-15

Observando los resultados experimentales que arrojaron las pruebas de actividad hechas con los catalizadores NiMoXP/SBA-15, se nota un incremento en las conversión finales en comparación con los catalizadores NiMoXP/MCM-41, ya que el catalizador más activo de esta serie, NiMoP/SBA-15, dió una conversión final del 78% del DBT, lo cual representa un alza de 5% con respecto al catalizador NiMoP/MCM-41. El catalizador NiMoP/SBA-15 alcanzó

la conversión de 50% en 5.03 horas, y muestra una buena distribución de productos. La selectividad de la reacción mostró una preferencia hacia la ruta de DDS, pero solo en una relación 4:3 con respecto a los productos de HYD. En la figura 32 se observa la selectividad de acuerdo con los catalizadores de NiMoXP/SBA-15, y su variación con respecto del tiempo.

Se identifica una tendencia cuando se relacionan los contenidos de  $P_2O_5$  en el catalizador y los productos de la reacción de Hidrogenación. Así mismo, se logró determinar una concentración óptima de  $P_2O_5$  para este tipo de soportes catalíticos, el cual fue de 1% en peso. El uso de este tipo de soporte, (SBA-15) en lugar de MCM-41, disminuyó el tiempo en el cual se alcanzó la conversión de 50% en todos los catalizadores.

Catalizador	HYD		DDS		$T_{50}$ (h)	$S_{HYD/DDS}$
	mol/L	%	mol/L	%		
NiMo/SBA-15	0.019	43	0.025	57	5.45	0.75
NiMoP/SBA-15	0.021	44	0.027	56	5.03	0.76
NiMo5P/SBA-15	0.02	45	0.023	55	6.64	0.89

Tabla 27. Relación de las rutas catalíticas determinadas a 50% de conversión de DBT para los catalizadores NiMoXP/SBA-15.

Observando los resultados que se obtuvieron en las reacciones de HDS con los catalizadores soportados en MCM-41 y SBA-15, se concluye que no existió una variación notable en los productos obtenidos, por lo cual no existieron cambios apreciables en las rutas de conversión. La ruta de DDS mantiene la hegemonía en las conversiones observadas. Esto implica que la selectividad de la ruta no cambia con un cambio de soporte, pero la actividad se ve afectada.

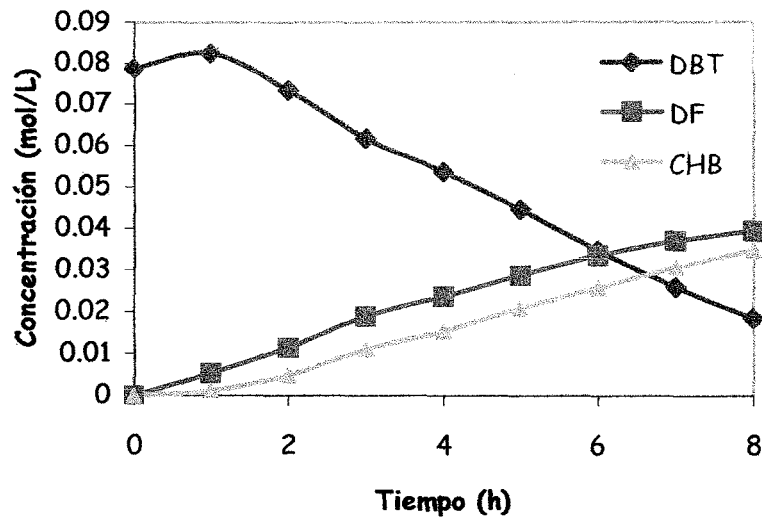


Figura 31. Variación en la concentración de productos (DF y CHB) y reactivos (DBT) en la reacción de HDS, para el catalizador NiMoP/SBA-15

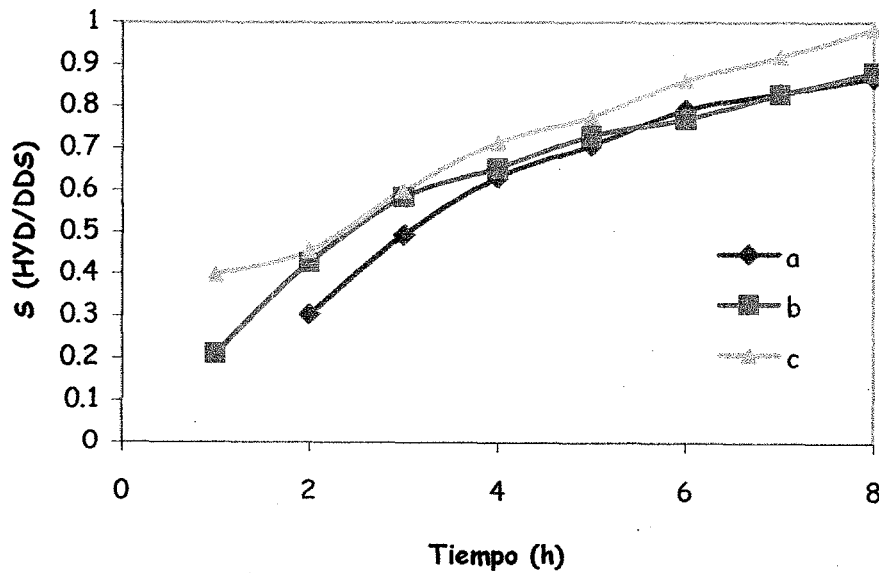


Figura 32. Variación de la selectividad con respecto del tiempo para los catalizadores soportados en SBA-15; a)  $X = 0$ , b)  $X = 1$ , c)  $X = 5$ .

## 5.8.3 Ti-SBA-15

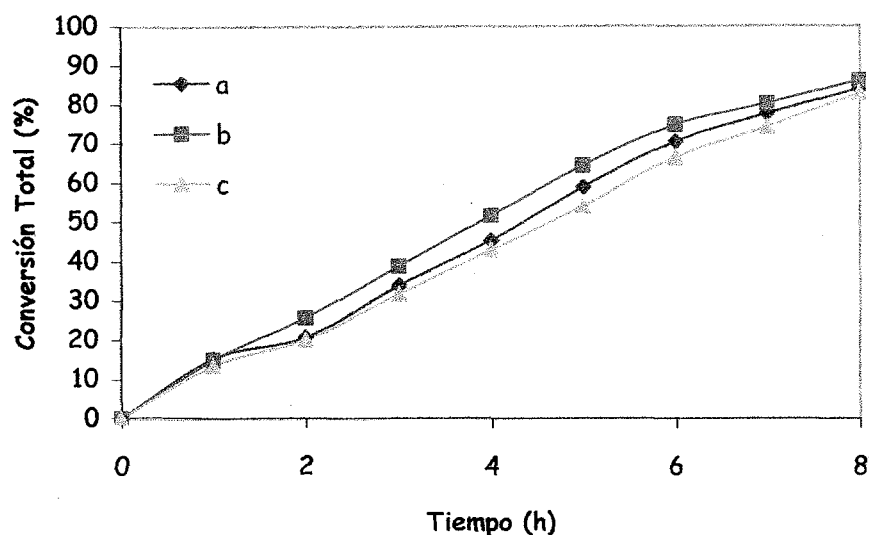


Figura 33. Conversión de DBT obtenida con los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15; a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

Tiempo, h	Conversión (%)		
	NiMo/Ti-SBA-15	NiMoP/Ti-SBA-15	NiMo5P/Ti-SBA-15
0	0	0	0
1	15	15	14
2	21	26	20
3	34	39	32
4	45	52	43
5	59	64	54
6	71	75	66
7	78	80	74
8	84	86	83

Tabla 28. Conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15

Esta serie de catalizadores dió la mejor conversión de todos los soportes catalíticos utilizados en este estudio. La conversión que se obtuvo con toda la serie de catalizadores fue mayor a 80%, y las conversiones que se observaron para toda la serie de catalizadores estuvieron en el intervalo de 83 a 86%.

El catalizador NiMoP/Ti-SBA-15 con 1% en peso de  $P_2O_5$  fue el que tuvo el mejor desempeño ya que la conversión de DBT alcanzó un 86%.

Se observó que el soporte catalítico modificado con  $TiO_2$  tuvo un efecto positivo, ya que los tiempos de conversión a 50% disminuyeron hasta en 41%

con respecto al soporte MCM-41 y 25% con respecto al soporte SBA-15. Observando los productos de la reacción de HDS, podemos notar que la modificación con  $\text{TiO}_2$  motivó un alza en la producción de CHB promoviendo así la ruta de HYD. Este soporte catalítico cerró aun más las diferencias entre las rutas de reacción, y hasta en el caso del catalizador que contenía 5% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  motivó una mayor concentración de CHB que de DF.

Catalizador	HYD		DDS		$T_{50}$ (h)	$S_{\text{HYD/DDS}}$
	mol/L	%	mol/L	%		
NiMo/Ti-SBA-15	0.02	48	0.022	52	4.45	0.91
NiMoP/ Ti-SBA-15	0.02	48	0.022	52	4.11	0.91
NiMo5P/ Ti-SBA-15	0.023	52	0.021	48	4.68	1.07

Tabla 29. Relación de las rutas catalíticas determinadas a 50% de conversión de DBT para los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15.

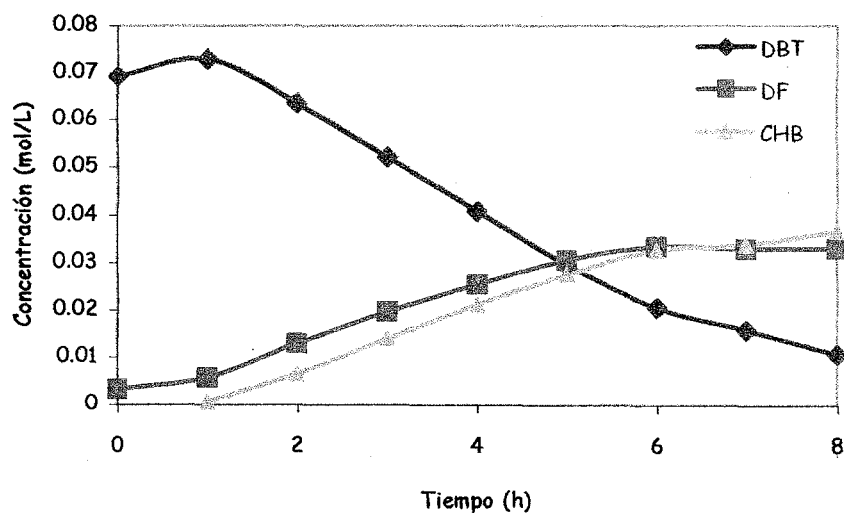


Figura 34. Variación en la concentración de productos (DF y CHB) y reactivos (DBT) en la reacción de HDS, para el catalizador NiMoP/SBA-15

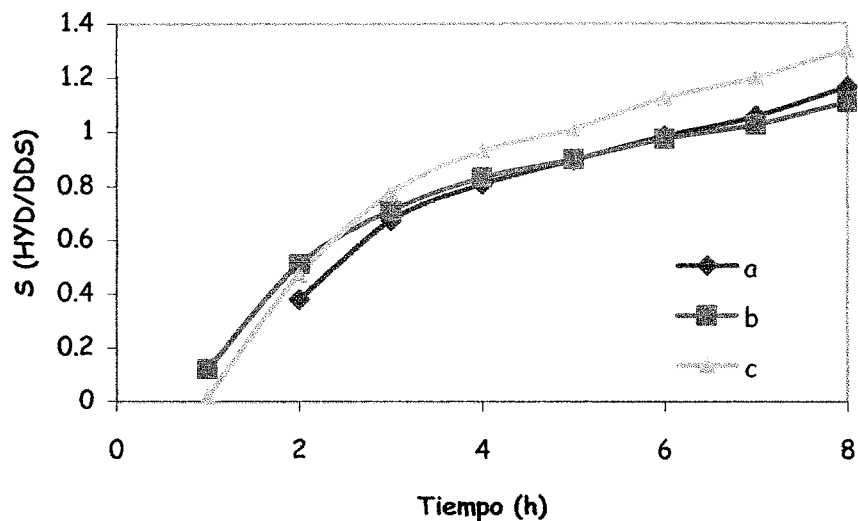


Figura 35. Variación de la selectividad con respecto del tiempo para los catalizadores soportados en Ti-SBA-15; a) X = 0, b) X = 1, c) X = 5.

Haciendo un balance global de las actividades que mostraron los catalizadores, se puede observar en la figura 36, que los catalizadores que estaban injertados con  $\text{TiO}_2$  tuvieron el mejor desempeño de toda la serie de catalizadores.

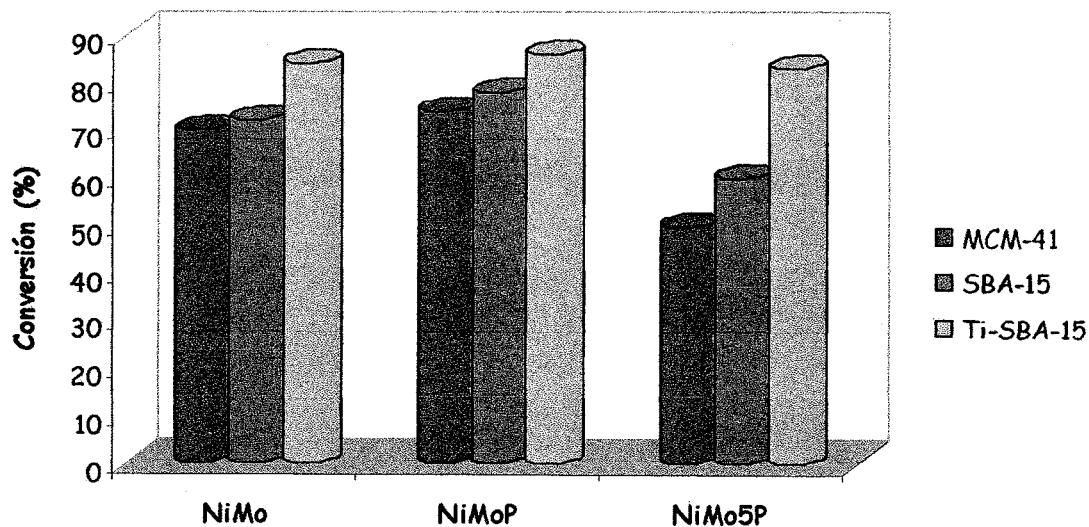


Figura 36. Comparación de la actividad catalítica para todos los catalizadores analizados en este trabajo experimental.



Utilizando los resultados experimentales se determinaron las constantes de velocidad de reacción de HDS de DBT. Analizando los resultados obtenidos se observó que los catalizadores que estuvieron promovidos con 1% en peso de  $P_2O_5$  tuvieron las constantes de velocidad más altas, esta tendencia se vio reflejada en todas las series de catalizadores utilizados. Comparando los resultados de las tablas 30, 31 y 32, se observó que las constantes de reacción de los catalizadores soportados en Ti-SBA-15 fueron las más altas. Los valores de las constantes de reacción van de acuerdo con los valores reportados por Houalla et al. [35] para una reacción de pseudo-primer orden a 300 °C [36].

Catalizador	$r_{inicial} * 10^7$ (mol DBT/ s $g_{cat}$ )	$k_{total} * 10^6$ (l / s $g_{cat}$ )
NiMo/MCM-41	5.5	6.5
NiMoP/MCM-41	5.7	6.8
NiMo5P/MCM-41	4.4	4.9

Tabla 30. Rapidez inicial de reacción de HDS de DBT y constante de velocidad de pseudo-primer orden para la serie de catalizadores soportados en MCM-41

Catalizador	$r_{inicial} * 10^7$ (mol DBT/ s $g_{cat}$ )	$k_{total} * 10^6$ (l / s $g_{cat}$ )
NiMo/SBA-15	5.9	6.6
NiMoP/SBA-15	6.3	7.0
NiMo5P/SBA-15	5.2	5.8

Tabla 31. Rapidez inicial de reacción de HDS de DBT y constante de velocidad de pseudo-primer orden para la serie de catalizadores soportados en SBA-15

Catalizador	$r_{inicial} * 10^7$ (mol DBT/ s $g_{cat}$ )	$k_{total} * 10^6$ (l / s $g_{cat}$ )
NiMo/Ti-SBA-15	6.7	7.4
NiMoP/Ti-SBA-15	12.5	13.9
NiMo5P/Ti-SBA-15	8.6	9.6

Tabla 32. Rapidez inicial de reacción de HDS de DBT y constante de velocidad de pseudo-primer orden para la serie de catalizadores soportados en Ti-SBA-15

### 6.1 El efecto del Fósforo en las soluciones de impregnación

Los catalizadores que actualmente se utilizan a nivel industrial contienen fósforo en su composición. Se sabe que la adición de fósforo puede llevar a una mejor actividad en HDS, y a la vez aumenta la estabilidad de las soluciones de impregnación. En el presente trabajo experimental se dio una importancia a las soluciones de impregnación ya que la naturaleza de las especies presentes en la solución está relacionada con las características de la fase activa del catalizador. El primer objetivo que se trazó fue el de conocer la concentración ideal de Fósforo en una solución para que esta fuera estable. Para la selección de concentración de fósforo adecuada para la impregnación de los soportes catalíticos, se hicieron pruebas con dos diferentes soluciones variando la concentración en peso de  $P_2O_5$ , los cuales fueron de 1% y 5% en peso. Las soluciones fueron caracterizadas mediante determinación de tiempo de precipitación cuando esto sucedió y medición de pH. Otro parámetro adicional que se tomó en consideración fueron los resultados de un estudio anterior donde se determinó una concentración óptima de  $P_2O_5$  en los catalizadores de NiMo soportados en MCM-41.

La solución más estable de las tres soluciones con diferentes cantidades de fósforo fue la de 5% en peso de  $P_2O_5$ , las otras dos soluciones presentaban precipitación al cabo de 18 y 23 minutos de haber mezclado los precursores de Ni y Mo.

Se formaban precipitados como  $NiMoO_4 \cdot H_2O$ ,  $H_xMoO_3 \cdot H_2O$  y otras fases cristalinas, las cuales a su vez se depositaban en la superficie del catalizador para posteriormente formar fases aglomeradas de  $MoO_3$ . En la bibliografía [66-67] se encontró que, la adición de ácido fosfórico en soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio puede llegar a generar especies de fosfomolibdatos estables, que no permiten la precipitación. La condición para la formación de estas especies va de acuerdo con los métodos de preparación y con las relaciones molares que se tengan entre molibdeno y fósforo. La bibliografía consultada [66-68] cita que cuando la relación molar P/Mo es alta en los catalizadores, se observa que no se precipitan especies cristalinas de la solución. En soluciones que tienen una relación molar P/Mo alta ( $\approx 1$ ) [66], se pueden llegar a formar diferentes especies de fósfomolibdatos, los cuales se presentan a continuación:

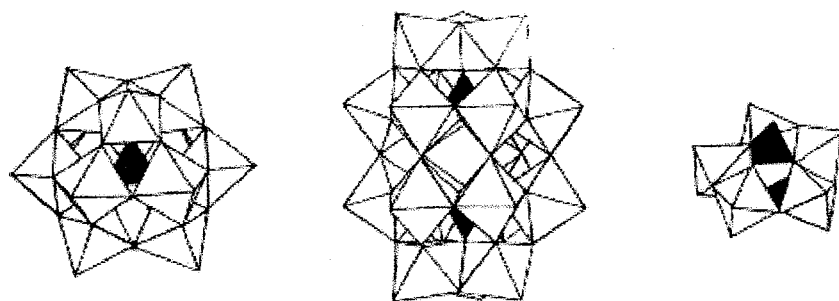


Figura 1. Estructuras de: a)  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ , b)  $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ ,  $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ . Las estructuras claras, representan las especies de Molibdeno en coordinación octaédrica y las oscuras representan el grupo  $\text{PO}_4$  en una coordinación tetraédrica.

En los catalizadores preparados en el presente estudio las relaciones molares P/Mo variaron desde 0.18 en los catalizadores con 1% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , hasta 0.862 en los catalizadores de 5% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

De acuerdo con la relación molar de P/Mo que se tiene, observamos que en las soluciones con 5% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , se puede tener un compuesto de tipo  $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$  [66]. El pH menor a uno de la solución se puede explicar por la presencia en solución de ácido fosfórico con grupos fosfato libres ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Es importante tener presente en la sección subsiguiente el pH ya que estos valores de pH llegan a afectar las propiedades de la sílice, y se puede dar el caso de que modifiquen su estructura mesoporosa.

## 6.2 MCM-41

El primer soporte catalítico con el cual se trabajó fue el MCM-41, que es una sílice mesoestructurada. Para adicionar las fases activas de los catalizadores (Ni, Mo y P) se impregnaron todas las especies en un solo paso. El principal parámetro que vamos a tomar en cuenta es la actividad de los catalizadores obtenidos en la reacción de HDS de DBT. Observando los resultados de la actividad catalítica notamos que el catalizador NiMo5P/MCM-41 tuvo el peor desempeño en la reacción de HDS de DBT. La estabilidad de la solución de impregnación alcanzada en presencia de 5% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , inesperadamente resultó en un pobre desempeño catalítico.

Para explicar el comportamiento catalítico observado vamos a hacer el análisis de lo que se pudo observar en los catalizadores gracias a los métodos de caracterización.

Uno de las posibles razones por las cuales este catalizador tuvo un pobre desempeño lo podemos relacionar con las especies de molibdeno que tenía en la superficie del catalizador. De acuerdo con los termogramas que se obtuvieron para esta serie de catalizadores se pudo notar que los catalizadores NiMo/MCM-41 y NiMoP/MCM-41 tuvieron un mayor número de especies de molibdeno octaédrico en la primera región de reducción que estuvo localizada entre los valores de 420-490 °C. Estos catalizadores tuvieron pocas especies de molibdeno tetraédrico en la segunda región de reducción (intervalo de 600-700 °C), y cuando se adicionó Fósforo en pequeñas cantidades, esto produjo un efecto positivo, ya que homogenizó las fases de Molibdeno que se tuvieron en el catalizador. El catalizador NiMo/MCM-41 tuvo una fase de NiMoO<sub>4</sub> la cual apareció en la región de 475-480 °C, esto se debe a una pobre dispersión de las fases activas de molibdeno y níquel en la impregnación. En comparación el catalizador NiMoP/MCM-41 no tuvo presente al NiMoO<sub>4</sub>, lo cual indica que la adición de fósforo mejoró la dispersión de las fases activas. Asimismo el fósforo en pequeñas cantidades promueve temperaturas menores en la segunda etapa de reducción, como se pudo apreciar con el catalizador NiMoP/MCM-41, ya que su temperatura de reducción para el segundo intervalo fue de 607 °C, lo cual es una diferencia notable con el catalizador NiMo/MCM-41, que tuvo una temperatura de reducción de 690 °C. En el TPR del catalizador preparado con 5% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se observaron dos picos de reducción, el primero a 460 °C y el segundo (pico principal) a 690 °C. Este segundo pico fue atribuido a la reducción de especies de molibdeno tetraédrico. Para explicar este cambio en las características de las especies de molibdeno al variar la cantidad de fósforo en la solución de impregnación hay que considerar lo siguiente. El pH de las soluciones de impregnación puede afectar de manera importante el proceso de despositación de las especies de molibdeno.

El pH de las soluciones de impregnación utilizadas en el presente trabajo tuvo un límite superior de 3.4 y un límite inferior menor a uno. El pH < 1 se refirió a la solución de 5% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, esta acidez pudo provocar un cambio en la carga superficial de las partículas de sílice. Esto a su vez, tiene un efecto que repercute en la coordinación de las especies de molibdeno que se encuentran en la superficie del catalizador una vez que son impregnadas y calcinadas. Para

poder explicar mejor los resultados que se obtuvieron es necesario referirnos al concepto de Punto Isoeléctrico.

Una partícula de un óxido mineral en suspensión y en una solución acuosa tiende a polarizarse y a cargarse electrónicamente. La mayoría de los óxidos son anfotéricos. De ahí radica la importancia de la carga como función del pH de la solución que rodea a la partícula. Considerando el principio de electroneutralidad, esto implica la presencia de una capa de iones con carga opuesta rodeando a la partícula, esto causaría que las dos cargas eléctricas se compensaran [83]. Podemos esquematizar el concepto anterior con la figura 2. Resumiendo el punto isoelectrico es el pH al que una sustancia anfótera tiene carga neta cero.

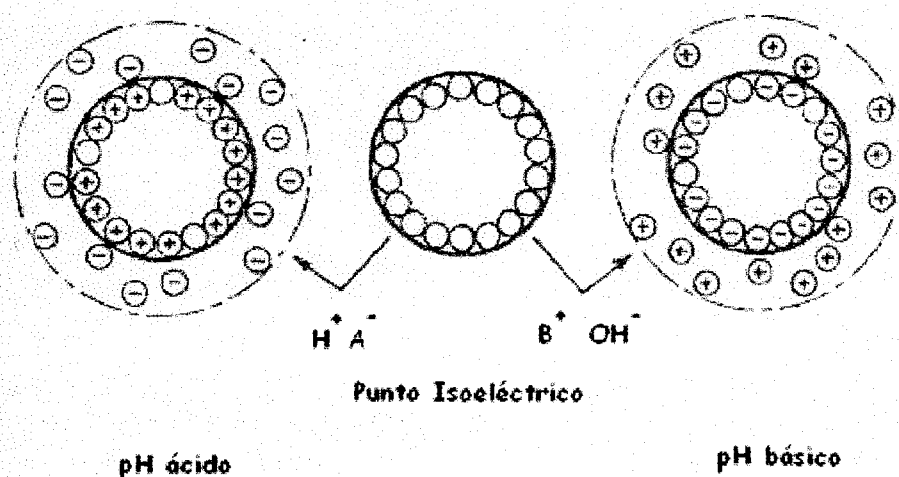


Figura 2. Representación esquemática de la polarización de la superficie de un óxido en función de su pH [74].

Existen curvas de pH vs potencial zeta en donde se pueden identificar los puntos isoelectricos para diferentes óxidos en solución [83]. La curva correspondiente a  $SiO_2$  se muestra en la figura 3. El punto isoelectrico del  $SiO_2$  corresponde al punto donde el potencial zeta equivale a cero, y de acuerdo con la gráfica, este valor es de  $\approx 1$ . Una polarización negativa ocurre a valores de pH mayores a 1, por lo cual interacciona con cationes. Pero en valores de pH menores a 1, la superficie del  $SiO_2$  se carga positivamente e interactúa con aniones.

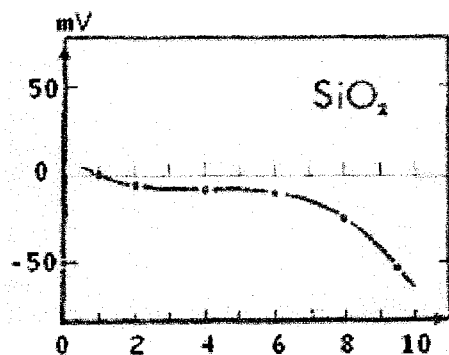


Figura 3. Variación del potencial zeta de  $\text{SiO}_2$  vs pH [83]

Louis et al. [59] hicieron un estudio donde se analizaron diferentes métodos de síntesis de catalizadores de molibdeno soportados en  $\text{SiO}_2$ . Según los resultados obtenidos por Louis y colaboradores, cuando la solución de impregnación tuvo un valor de  $\text{pH} < 1$ , la superficie del soporte de  $\text{SiO}_2$  se cargó positivamente. Observando que el pH de la solución de impregnación del catalizador NiMo5P/MCM-41 fue de 0.0 lo cual va más allá del punto isoeléctrico del  $\text{SiO}_2$ , esto ayudó a explicar la interacción del soporte catalítico MCM-41 con los grupos de molibdeno ( $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ) que se encontraban presentes en la solución de impregnación del catalizador NiMo5P/MCM-41. Debido a estas fuertes interacciones entre las especies oxidadas de molibdeno presentes en solución y cargadas negativamente y la superficie del soporte cargada positivamente, se puede llegar a formar especies del molibdeno tetraédricas, como las que se observan en la figura 4.

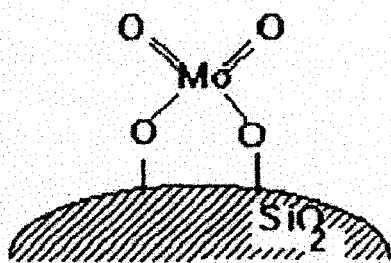


Figura 4. Estructura del molibdeno tetraédrico localizado en la superficie del catalizador [85].

La técnica de DRS nos confirmó la presencia de especies de molibdeno tetraédricas y octaédricas en la superficie del catalizador. Un posible mecanismo de formación de estas especies de molibdeno tetraédricas se presenta a continuación.

El molibdeno que se impregnó en la superficie del catalizador se encuentra enlazado mediante un enlace Si-O-Mo, lo cual lleva a tener estructuras tipo

$\equiv\text{SiOMo}^{\text{V}}(\text{OH})_4$  y  $\equiv\text{SiOMo}^{\text{VI}}(\text{OH})_5$ . Estos factores sugieren que el segundo enlace SiO-Mo se forma durante el proceso de calcinación. Para el proceso de calcinación se ha propuesto el mecanismo que aparece en la figura 5, así mismo una representación gráfica del este proceso aparece en la figura 6:

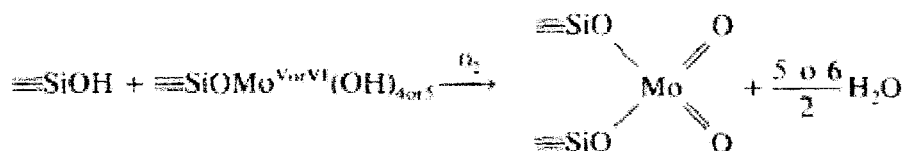


Figura 5. Mecanismo que explica la formación de molibdeno tetraédrico.

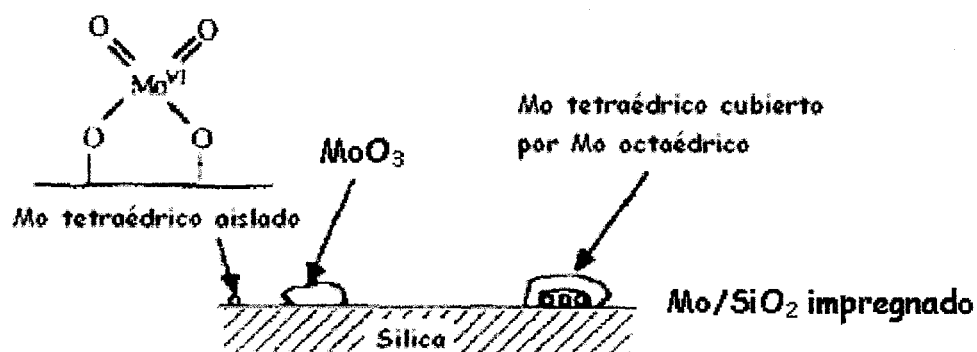


Figura 6. Representación gráfica de la formación de molibdeno tetraédrico.

La presencia del molibdeno tetraédrico en el catalizador NiMo5P/MCM-41 se observa también en el termograma correspondiente. Se nota que este catalizador NiMo5P/MCM-41 tuvo un segundo pico de reducción a una temperatura de 690 °C lo cual corresponde a la primera etapa de reducción del molibdeno tetraédrico. Estas mismas especies de molibdeno se identificaron en el estudio que realizó Louis et al. [59].

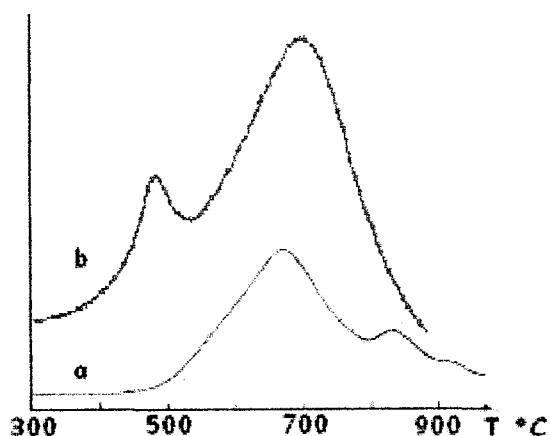


Figura 7. Termogramas de reducción para los catalizadores: a) Mo/SiO<sub>2</sub> (Louis) [59], b) NiMo5P/MCM-41

El cambio en el tipo de especies de Mo presentes en la superficie de los catalizadores NiMoXP/MCM-41 también se observó por DRX. Se notó el corrimiento de la energía de borde de absorción desde 3.1 eV para el catalizador NiMo/MCM-41 hasta 3.8 eV para NiMo5P/MCM-41. Estos valores concuerdan muy bien con la presencia de especies de Mo aglomeradas en coordinación octaédrica en el primer caso y especies de Mo en coordinación tetraédrica (como  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  y  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ) en el segundo caso.

Los catalizadores fueron caracterizados por DRX y no se pudieron observar los cristales de las fases activas ya que eran muy pequeños para ser detectados por esta técnica, lo cual indica que tuvieron una buena dispersión. Utilizando la técnica de caracterización HRTEM se puede apreciar la dispersión de las fases activas. Los sulfuros de molibdeno MoS<sub>2</sub> fueron identificados y caracterizados por HRTEM. El procedimiento de caracterización por este método fue midiendo la longitud de los sulfuros y el apilamiento que tuvieron. En los catalizadores NiMoP/MCM-41 y NiMo5P/MCM-41 se notó una buena dispersión. Aunque en la solución utilizada para preparar el catalizador NiMoP/MCM-41 no se tuvo una buena estabilidad, el efecto de la adición del fósforo fue notorio en las características de las especies de MoS<sub>2</sub> que se llegaron a observar.

Para caracterizar el ordenamiento y forma de poros del soporte MCM-41 se utilizaron el estudio de DRX de ángulos bajos y Fisisorción de N<sub>2</sub>. Para el soporte MCM-41 se pudo determinar el espesor de pared, así como el diámetro de poros, pero para los catalizadores que fueron impregnados con las especies activas, no se pudo determinar el espesor de pared, ya que en la técnica de DRX de ángulos bajos, no se observaron los picos característicos de este tipo



de material. Las causas de esto, puede ser que los poros fueron tapados por las fases aglomeradas de especies oxidadas de Mo y Ni del catalizador.

Observando las isothermas de los catalizadores NiMoXP/MCM-41, notamos que en la región de 0.2-0.3 de Presión Relativa ( $P/P_0$ ) se disminuyó el volumen adsorbido de los catalizadores en 43% para el catalizador NiMo/MCM-41 y 46% para el catalizador NiMo5P/MCM-41. Esta disminución es más grande que la esperada debido al crecimiento de la densidad del material en un 15% aproximadamente, lo que corresponde a la carga de especies de Ni, Mo y P depositadas. Por lo cual se deduce que existe un recubrimiento de las paredes de los poros por parte de las especies activas, o bien tiene lugar un taponamiento de los poros, razón por la cual bajó el volumen de poro, así como el área del catalizador.

El soporte catalítico, así como los catalizadores mostraron isothermas característicos de los materiales mesoporos, en este caso, el MCM-41 tiene una isoterma tipo IV, el cual se observa en la figura 8. Observando el soporte y los catalizadores, notamos que la forma característica de la isoterma no cambió después de depositar especies metálicas.

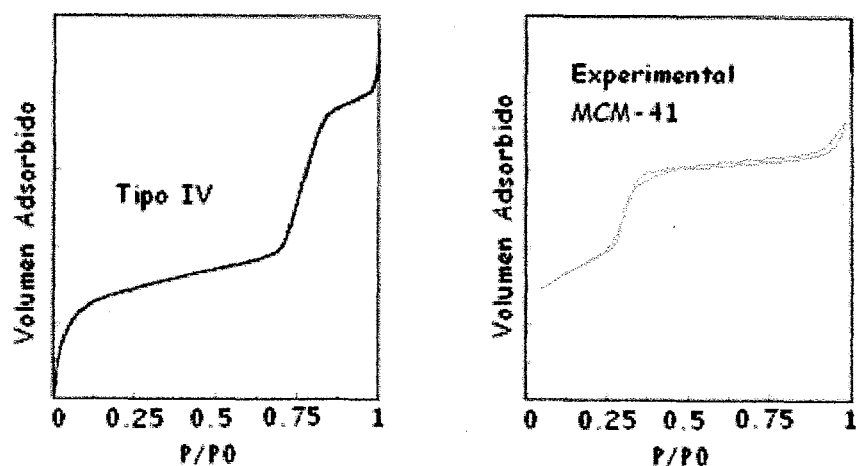


Figura 8. Isotherma Tipo IV [76-77], e isoterma de adsorción del soporte catalítico MCM-41 que se obtuvo en este trabajo experimental.

Con base en el análisis de resultados que se ha expuesto con anterioridad, podemos afirmar que aunque la solución utilizada para preparar el catalizador NiMo5P/MCM-41 tuviera buena estabilidad, el catalizador mostró un pobre desempeño catalítico debido a la formación de especies de Mo en coordinación tetraédrica difíciles de reducir y sulfurar.

### 6.3 SBA-15 vs MCM-41

Al ver el pobre desempeño que se obtuvo en la reacción de HDS de DBT con los catalizadores soportados en MCM-41, se decidió utilizar otro soporte catalítico de sílice, SBA-15 y observar la influencia que tiene el cambio de propiedades texturales de soporte en la actividad catalítica.

Observando la tabla 1 se llegan a apreciar ciertas diferencias que presentan catalizadores soportados en SBA-15 con respecto a los catalizadores soportados en MCM-41, y estas radican en las propiedades texturales de los soportes. De entrada el soporte catalítico SBA-15 tuvo un diámetro de poro de 56 Å vs los 32 Å del MCM-41, lo cual representa un aumento de 75%. El volumen total de poro para este tipo de soporte también incrementó, el soporte SBA-15 tuvo un volumen de poro de 1.15 cm<sup>3</sup>/g a diferencia de MCM-41 que tuvo un volumen de poro de 0.71 cm<sup>3</sup>/g, lo cual representa un incremento de 62%.

Fisisorsión de N <sub>2</sub>	NiMo		NiMoP		NiMo5P	
	MCM-41	SBA-15	MCM-41	SBA-15	MCM-41	SBA-15
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	508	619	507	618	442	573
V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0.4	0.82	0.38	0.83	0.38	0.79
D <sub>p</sub> (Å)	31	56	30	55	35	54

Tabla 1. Comparación de las propiedades texturales de MCM-41 vs SBA-15

Analizando el efecto que tuvieron las soluciones de impregnación sobre este nuevo soporte catalítico, se pudo notar que el pH de las soluciones no afecta de manera notable al soporte catalítico, ya que se pudieron observar las reflexiones características del SBA-15 (100), (110) y (200) en el estudio de DRX de ángulos bajos. Estos picos característicos ayudaron a confirmar la presencia de la estructura hexagonal mesoestructurada del SBA-15, así como a calcular el espesor de pared de los catalizadores, cosa que no sucedió con los catalizadores soportados en MCM-41. Si estos picos no se hubieran identificado, se hubiera podido hablar de un posible desarreglo por parte de la estructura del soporte. Asimismo, dado el tamaño de los poros que mostraron los catalizadores soportados en SBA-15 resulta poco probable que se hayan tapados los poros.

Con el estudio de DRX de ángulos bajos se observaron los cambios en el espesor de pared de SBA-15 después de depositar especies metálicas. El espesor de pared del catalizador NiMo/SBA-15 resultó ser ligeramente mayor que del soporte inicial (48 Å vs 46 Å, tabla 8 pag. 55). Este incremento confirma la impregnación de las especies activas en las paredes del soporte catalítico. Sin embargo, cuando en las soluciones de impregnación fue adicionado el P y la impregnación se realizó a un pH ácido, el espesor de pared del soporte SBA-15 disminuyó hasta 40-42 Å. Gracias a que el espesor de pared del soporte SBA-15 es mayor que el de MCM-41, el pH de las soluciones llega a afectar en menor escala a los soportes.

Aunados a este estudio, podemos considerar la Fisisorción de N<sub>2</sub>, se observó que la impregnación de fases metálicas no modificó la forma de las isotermas, tampoco la distribución de poros en los catalizadores, la variación en el diámetro de poro fue de 3%, es decir cambió de 56 Å para el catalizador NiMo/SBA-15 hasta 54 Å del catalizador NiMo5P/SBA-15. Se llega a apreciar que en la región de 0.6-0.8 de presión relativa (P/P<sub>0</sub>) existió una disminución en el volumen adsorbido, pero esto es normal, ya que se debe a la depositación de las especies activas.

Otro método que nos ayudó a visualizar la estructura del soporte catalítico, fue HRTEM, ya que se pudieron observar los soportes catalíticos como pequeños panales. Esto confirma, que a pesar del bajo pH de las soluciones de impregnación la estructura mesoporosa ordenada se mantuvo.

El estudio de TPR que se realizó para los catalizadores soportados en SBA-15 resultó con una tendencia parecida a los resultados obtenidos con el soporte MCM-41, pero con ciertas diferencias. El catalizador con 5% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dió un mayor número de especies de molibdeno tetraédricas que se redujeron en la segunda etapa de reducción, pero con la particularidad de que el máximo de esta temperatura se recorrió a 650 °C en comparación con el máximo de MCM-41 que fue a 693 °C.

De la tabla 2, podemos notar que al utilizar el soporte catalítico SBA-15, las temperaturas de reducción disminuyeron para todos los catalizadores. En el caso del catalizador NiMo/SBA-15 la temperatura de reducción en la segunda etapa fue de 653 °C lo cual fue una reducción de casi 30 °C en comparación del soporte MCM-41. Asimismo se observa que para el catalizador NiMoP/SBA-15,

la adición de fósforo a la solución de impregnación motivó a que se tuvieran especies de molibdeno octaédrico más homogéneas, ya que no aparece la fase mixta de  $\text{NiMoO}_4$  en la primera etapa de reducción (475-480 °C).

En términos generales se puede concluir que el soporte SBA-15 presentó una disminución de las temperaturas de reducción de las especies de molibdeno. Esto se puede atribuir a una mejor dispersión de estas especies en la superficie del soporte.

TPR	NiMo		NiMoP		NiMo5P	
	MCM-41	SBA-15	MCM-41	SBA-15	MCM-41	SBA-15
Temperaturas reducción (°C)						
T1	425	416	450	437	480	478
T2	683	653	607	600	693	650

Tabla 2. Comparación de las temperaturas de reducción para los catalizadores NiMoXP/MCM-41 y NiMoXP/SBA-15.

Gracias a los métodos de DRX de polvos y HRTEM, se pudo observar que las fases activas de los catalizadores tuvieron una buena dispersión. Por medio de DRX de polvos no fue posible detectar fases cristalinas de las especies oxidadas. A su vez, por medio del método de HRTEM se pudo observar que los sulfuros de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) estuvieron bien dispersos, conforme aumentó la concentración de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en los catalizadores disminuyeron el número de pilas, así como la longitud de los  $\text{MoS}_2$ .

HRTEM ( $\text{MoS}_2$ )	SBA-15		
Promedios	NiMo	NiMoP	NiMo5P
Número de Pilas	3.45	2.93	2.51
Longitud (nm)	5.05	4.13	3.54

Tabla 3. Comparación del número de pilas y la longitud de  $\text{MoS}_2$  para los catalizadores soportados en SBA-15

Como se puede observar en la tabla 4 la conversión de 60% alcanzada por parte del catalizador NiMo5P/SBA-15 significó un aumento de 20% en comparación con el resultado obtenido con el catalizador similar, soportado en MCM-41. Sin embargo esta conversión es menor que la obtenida con el catalizador NiMoP/SBA-15 donde se obtuvo una conversión de 78%. Al parecer la estabilidad de la solución no garantiza la obtención de una alta conversión de DBT con los catalizadores soportados en sílices mesoestructuradas.

Conversión DBT	NiMo		NiMoP		NiMo5P	
	MCM-41	SBA-15	MCM-41	SBA-15	MCM-41	SBA-15
	70	72	74	78	50	60

Tabla 4. Comparación entre las conversiones obtenidas a 8h de reacción para la serie de catalizadores soportados en SBA-15

Resumiendo se puede concluir que catalizadores soportados en SBA-15 tuvieron un mejor desempeño en la reacción de HDS de DBT. En los termogramas, así como en HRTEM se observó que las especies de molibdeno se dispersaron mejor en el soporte de SBA-15, que sobre el soporte MCM-41. Esto se debió a que el volumen de impregnación de los catalizadores soportados en SBA-15 fue mayor, lo cual implica que las soluciones de impregnación fueron más diluidas para una misma concentración de especies de Mo depositadas, lo que permitió dispersar mejor las especies metálicas en la superficie del soporte SBA-15 y disminuir pérdidas de área y volumen total de poros debido a su taponamiento.

#### 6.4 Ti-SBA-15

Debido al pobre desempeño catalítico que mostraron los catalizadores NiMo5P/MCM-41 y NiMo5P/SBA-15, existió la necesidad de encontrar una manera de aumentar la eficiencia del catalizador que se preparó utilizando una solución estable NiMo5P. El método por el cual se trató de incrementar la actividad catalítica fue injertando TiO<sub>2</sub> al soporte catalítico.

Como ya se ha analizado con anterioridad [78-80,86], el uso de óxidos mixtos (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) como soporte catalítico para catalizadores de hidrotratamiento es de interés debido a sus propiedades físico-químicas favorables. La modificación química del soporte SBA-15 de sílice pura por vía de injertado químico de TiO<sub>2</sub> aumentó la conversión de DBT obtenida con el catalizador NiMo5P/Ti-SBA-15 hasta 83%, lo cual significó un incremento de 38% en comparación con el catalizador NiMo5P/SBA-15. La serie de catalizadores que estuvieron soportados en SBA-15 modificados con TiO<sub>2</sub> presentaron la mejor actividad catalítica, y la diferencia en porcentaje de conversión entre todos los miembros de esta serie fue menor a 3%.

En el injertado químico el TiO<sub>2</sub> reacciona con los grupos OH de la superficie del precursor injertándose un titanio por cada grupo OH o por cada dos grupos OH

en la superficie del soporte. Con el método de injertado químico, se garantiza que las especies de  $\text{TiO}_2$  no se aglomeren, ya que están supeditadas al número de OH disponibles. En la figura 9, se observa un esquema de injertado.

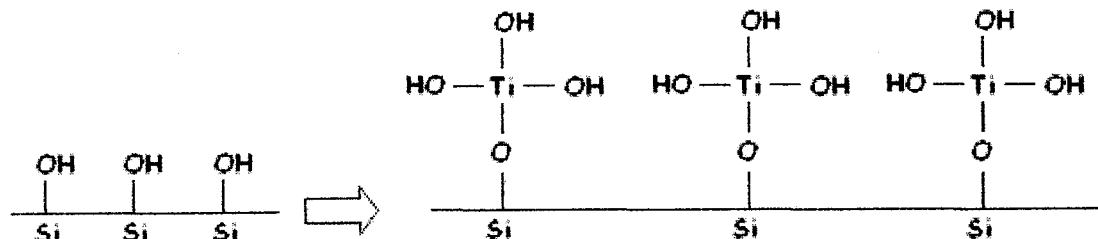


Figura 9. Esquema que ilustra la estructura del material SBA-15 modificado con Titanio mediante el injertado de isopropóxido de titanio.

Con los métodos de caracterización de DRX de polvos y DRS se observó que los soportes catalíticos no contenían la fase cristalina de titania anatasa.

Utilizando la técnica de DRX de ángulos bajos se pudo comprobar que la estructura hexagonal ordenada del soporte se mantuvo después del proceso de injertado químico, así como después de la depositación de las fases activas en la superficie del catalizador. Se pudieron indexar 3 diferentes picos (100), (110) y (200), los cuales corresponden a una celda unitaria hexagonal, que ayudó a confirmar que la estructura del soporte se mantuvo, después del injertado de  $\text{TiO}_2$  y la impregnación de las fases activas (figura 13, cap. 5). Con este método se confirmó que el pH de la solución de impregnación de 5% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , no causó efectos indeseables en el soporte.

Aunada a la técnica de DRX de ángulos bajos podemos considerar la Fisisorción de  $\text{N}_2$ . Debido a la técnica de injertado químico, al analizar las isotermas de adsorción se observó que el soporte SBA-15 disminuyó su área específica de  $852 \text{ m}^2/\text{g}$ , hasta  $611 \text{ m}^2/\text{g}$  para el soporte Ti-SBA-15, esto se debe a la depositación de 18% en peso del  $\text{TiO}_2$  en el soporte. Las especies de Titanio no taponean el poro del catalizador, gracias al método de injertado (figura 9), el  $\text{TiO}_2$  recubre las paredes del soporte catalítico. En la figura 10, se observa el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ .

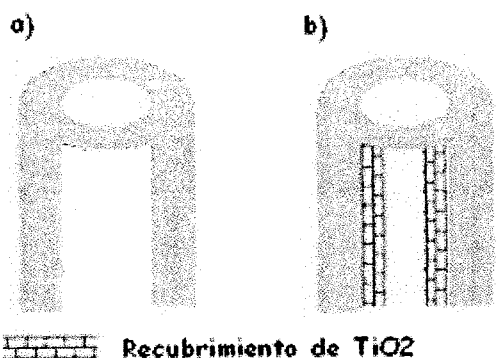


Figura 10. Diferencia gráfica entre: a) Poro de SBA-15, b) Poro de SBA-15 con  $\text{TiO}_2$  injertado en el interior [87]

De la tabla 5, se puede observar que el área y por consecuencia el volumen de poros de los catalizadores disminuye porque aumentó la densidad del material. Las isothermas que se lograron observar no cambian de forma, son de tipo IV y muestran una histéresis tipo I. La condensación capilar que se observa en la región de 0.6-0.8 de presión relativa disminuye en el soporte a causa de la incorporación del titanio. Esta disminución también se presenta cuando se depositan las especies activas en el catalizador.

Fisiorción de $\text{N}_2$	NiMo		NiMoP		NiMo5P	
	SBA-15	TiSBA-15	SBA-15	TiSBA-15	SBA-15	TiSBA-15
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	619	420	618	445	573	402
$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.82	0.68	0.83	0.66	0.79	0.55
$D_p$ ( $\text{Å}$ )	56	55	55	54	54	45

Tabla 5. Comparación de las propiedades texturales de SBA-15 vs Ti-SBA-15

En el termograma que se obtuvo para el catalizador NiMo5P/Ti-SBA-15, se observó que la adición de  $\text{TiO}_2$  al soporte catalítico mantuvo un balance entre las especies de molibdeno octaédricas y tetraédricas, ya que ninguna de las 2 especies predomina como en los termogramas obtenidos para los catalizadores NiMo5P/MCM-41 y NiMo5P/SBA-15. La explicación que se le puede dar a esta situación también radica en el pH de la solución de impregnación para el catalizador NiMo5P/Ti-SBA-15. El pH al cual se presenta el punto isoeléctrico del  $\text{TiO}_2$  según lo reportado en la bibliografía [88-89] es de 6.2. Al impregnar el  $\text{TiO}_2$  en sílice, el pH del punto isoeléctrico del soporte catalítico Ti-SBA-15 decrece hasta 3 [90].

Tomando en cuenta que el pH de la solución de impregnación fue de -0.8, esto implica que la superficie del soporte catalítico Ti-SBA-15 se cargó positivamente y favoreció la depositación de aniones. De acuerdo con Bourikas

et al. [91], a pH bajos, en la solución de impregnación se forman aniones tipo  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . La interacción de las especies de molibdeno con la superficie del soporte, en este caso Ti, va a ser fuerte, por lo cual se presentaron especies de molibdeno tetraédricas y octaédricas en el catalizador NiMo5P/Ti-SBA-15. De acuerdo con recientes estudios [92,93] se ha podido identificar especies monodentadas y bidentadas en la superficie de estos catalizadores (figura 11), y se ha notado que cuando el pH es bajo, predominan las especies bidentadas. Esto explica, porque el catalizador NiMo5P/Ti-SBA-15 tiene especies tetraédricas que se reducen a temperaturas cercanas a 900 °C, y a su vez, se observan especies octaédricas que se reducen a 550 °C.

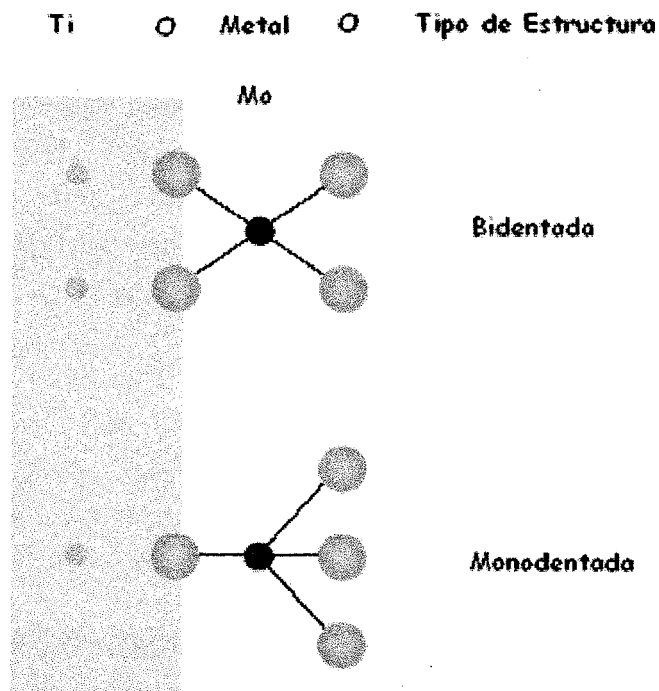


Figura 11. Representación esquemática de las posibles estructuras de  $\text{Mo}^{6+}$  en coordinación tetraédrica presentes en los catalizadores soportados en Ti-SBA-15 [93]



Gracias al trabajo experimental que se realizó, podemos concluir con los siguientes puntos:

- ⊙ Se determinó que la adición de fósforo en las soluciones de impregnación fomenta soluciones estables para la impregnación de catalizadores, homogeniza las especies de molibdeno que se encuentran presentes y promueve una mejor actividad catalítica.
- ⊙ Se determinó que la estabilidad de las soluciones que contenían un carga de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$  y 3% en peso de  $\text{NiO}$  únicamente se puede obtener cuando la concentración del  $\text{P}_2\text{O}_5$  es mayor a 5% en peso.
- ⊙ Los catalizadores con 1% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  mostraron una mayor actividad que los catalizadores sin fósforo o con 5% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Aunque cabe recordar que este por ciento en peso no fomentó una solución estable. La estabilidad de la solución de impregnación únicamente se obtuvo cuando la concentración del  $\text{P}_2\text{O}_5$  fue de 5% en peso. Sin embargo, la preparación de una solución de impregnación estable no garantiza la obtención de un catalizador activo. En el caso de sílices mesoestructurados el uso de la solución estable de precursores de Ni, Mo y P con  $\text{pH} < 1$ , resultó en la formación de especies de Mo en coordinación tetraédrica difíciles de reducir y sulfurar, que no mostraron una actividad catalítica alta.
- ⊙ Comparando dos diferentes soportes catalíticos mesoestructurados que fueron SBA-15 y MCM-41, se observó que los catalizadores soportados en SBA-15 mostraron una mejor actividad catalítica, mejor capacidad de dispersión de las fases activas y buena estabilidad para soluciones con pH menores de 3.
- ⊙ Para toda la serie de catalizadores que tuvieron 5% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , el catalizador que tuvo el mejor desempeño en la reacción de HDS, fue el que estuvo soportado en SBA-15 e injertado con  $\text{TiO}_2$ . Comparando las actividades, este catalizador aumento en 38% la actividad con respecto al catalizador NiMo5P/SBA-15, y 66% con respecto al catalizador NiMo5P/MCM-41. Este soporte, ayudó a generar conversiones

de 80% o más para los diferentes porcentajes en peso de  $P_2O_5$  que se trabajaron.

- ⊗ Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que el soporte catalítico, su textura y propiedades químicas, juegan un papel muy importante y determinan el desempeño catalítico de las formulaciones activas soportadas.
- ⊗ En comparación con un trabajo publicado con anterioridad [62], se observó que el método de síntesis de los catalizadores puede causar cambios en la conversión de DBT. Comprando la impregnación secuencial [62] contra la impregnación en una sola etapa, se observó que la impregnación consecutiva en el soporte MCM-41 provocó una disminución en la actividad catalítica.
- ⊗ Al hacerse la comparación de los catalizadores soportados en Ti-SBA-15 y promovidos con fósforo contra catalizadores soportados en  $\gamma$ -alúmina, se observó que los catalizadores de NiMoXP/Ti-SBA-15 mostraron una mejor actividad catalítica. Así mismo comparando los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15 contra los catalizadores NiMoXP/MCM-41 impregnados secuencialmente, también se observó una mejor actividad catalítica por parte de los catalizadores NiMoXP/Ti-SBA-15.
- ⊗ La actividad de los catalizadores obtenidos fue afectada más fuertemente por el soporte utilizado que por la cantidad de fósforo adicionada en la solución de impregnación.

A continuación se ejemplifican los cálculos que se llevaron a cabo para poder determinar los por cientos en peso de los catalizadores. Estos cálculos se separan de acuerdo con el soporte catalítico.

Soporte: MCM-41

Catalizador: NiMoP/MCM-41

Porcentajes en peso:

Compuesto	% en peso
MoO <sub>3</sub>	12
NiO	3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1
SiO <sub>2</sub>	84

Tabla 1. Por cientos en peso de los compuestos en el catalizador

Dado que se impregno 1 gramo de soporte MCM-41, se tuvo 0.14285g de MoO<sub>3</sub>, 0.0357g de NiO y 0.01904g de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Estos valores corresponden a los por cientos en peso que se establecieron en la tabla 1. El Heptamolibdato de Amonio Tetrahidratado (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O se va a abreviar en los cálculos como HMA. El volumen de impregnación para este soporte fue de 2.4 ml/g de soporte.

Contenido de Molibdeno en el catalizador.

$$0.14285 \text{ g MoO}_3 \times \left( \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{144 \text{ g MoO}_3} \right) \times \left( \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ moles MoO}_3} \right) \times \left( \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) = 0.17515 \text{ g HMA}$$

$$0.17515 \text{ g HMA} \times \left( \frac{100 \text{ ml}}{2.4 \text{ ml}} \right) = 7.2979 \text{ g HMA}$$

Contenido de Níquel en el catalizador.

$$0.0357 \text{ g NiO} \times \left( \frac{1 \text{ mol NiO}}{75 \text{ g NiO}} \right) \times \left( \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol NiO}} \right) \times \left( \frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2} \right) = 0.13848 \text{ g Ni(NO}_3)_2$$

$$0.13848 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \times \left( \frac{100 \text{ ml}}{2.4 \text{ ml}} \right) = 5.77003 \text{ g Ni(NO}_3)_2$$

Contenido de Fósforo en el catalizador.

$$0.011904 \text{ g } P_2O_5 \times \left( \frac{1 \text{ mol } P_2O_5}{142 \text{ g } P_2O_5} \right) \times \left( \frac{2 \text{ moles } H_3PO_4}{1 \text{ mol } P_2O_5} \right) \times \left( \frac{98 \text{ g } H_3PO_4}{1 \text{ mol } H_3PO_4} \right) = 0.01643 \text{ g } H_3PO_4$$

$$\frac{0.01643 \text{ g } H_3PO_4}{0.98} = 0.016767 \text{ g } H_3PO_4$$

$$0.016767 \text{ g } H_3PO_4 \times \left( \frac{100 \text{ ml}}{2.4 \text{ ml}} \right) = 0.69863 \text{ g } H_3PO_4$$

A continuación se presenta el cálculo que se realizó para los catalizadores que estuvieron soportados en SBA-15

Soporte: SBA-15

Catalizador: NiMo5P/SBA-15

Porcentajes en peso:

Compuesto	% en peso	g/g de soporte
MoO <sub>3</sub>	12	0.15
NiO	3	0.0375
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	0.0625
SiO <sub>2</sub>	80	

Tabla 2. Por cientos en peso de los compuestos en el catalizador

El volumen de impregnación para este soporte fue de 3.2 ml/g de soporte.

Contenido de Molibdeno en el catalizador.

$$0.15 \text{ g } MoO_3 \times \left( \frac{1 \text{ mol } MoO_3}{144 \text{ g } MoO_3} \right) \times \left( \frac{1 \text{ mol } HMA}{7 \text{ moles } MoO_3} \right) \times \left( \frac{1235.86 \text{ g } HMA}{1 \text{ mol } HMA} \right) = 0.183907 \text{ g } HMA$$

$$0.183907 \text{ g } HMA \times \left( \frac{100 \text{ ml}}{3.2 \text{ ml}} \right) = 5.74711 \text{ g } HMA$$

Contenido de Níquel en el catalizador.

$$0.0357 \text{ g NiO} \times \left( \frac{1 \text{ mol NiO}}{75 \text{ g NiO}} \right) \times \left( \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol NiO}} \right) \times \left( \frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2} \right) = 0.145405 \text{ g Ni(NO}_3)_2$$

$$0.145405 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \times \left( \frac{100 \text{ ml}}{3.2 \text{ ml}} \right) = 4.5439 \text{ g Ni(NO}_3)_2$$

Contenido de Fósforo en el catalizador.

$$0.0625 \text{ g P}_2\text{O}_5 \times \left( \frac{1 \text{ mol P}_2\text{O}_5}{142 \text{ g P}_2\text{O}_5} \right) \times \left( \frac{2 \text{ moles H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol P}_2\text{O}_5} \right) \times \left( \frac{98 \text{ g H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4} \right) = 0.0862676 \text{ g H}_3\text{PO}_4$$

$$\frac{0.0862676 \text{ g H}_3\text{PO}_4}{0.98} = 0.088028 \text{ g H}_3\text{PO}_4$$

$$0.088028 \text{ g H}_3\text{PO}_4 \times \left( \frac{100 \text{ ml}}{3.2 \text{ ml}} \right) = 2.75088 \text{ g H}_3\text{PO}_4$$

Los cálculos que se realizaron para obtener una monocapa de TiO<sub>2</sub> en el soporte SBA-15 fueron los siguientes:

$$2 \text{ g SiO}_2 \times \left( \frac{0.25 \text{ g TiO}_2}{0.75 \text{ g SiO}_2} \right) \times \left( \frac{1 \text{ mol TiO}_2}{79.867 \text{ g TiO}_2} \right) \times \left( \frac{1 \text{ mol IPropTi}}{1 \text{ mol TiO}_2} \right) \times \left( \frac{284.26 \text{ g IPropTi}}{1 \text{ mol IPropT}} \right) \times \left( \frac{100}{97} \right)$$

$$= 2.446162 \text{ g IPropT}$$

El Isoporpóxido de Titanio por términos prácticos se abrevió como IPropTi.

Para determinar la presencia de las fases cristalinas en los catalizadores se utilizaron unas tarjetas las cuales se obtuvieron por medio de la American Society of Testing Materials (ASTM), las cuales se encuentran en las base de datos del equipo de difracción. Algunas de las tarjetas utilizadas se muestran a continuación.

47-1049		Wavelength= 1.54060				
NiO		d(A)	Int	h	k	l
Nickel Oxide		2.412	61	1	1	1
		2.089	100	2	0	0
		1.4768	35	2	2	0
Bunsenite, syn		1.2594	13	3	1	1
		1.205	8	2	2	2
Rad.: CuKα1: 1.54058 Filter: Graph Mono d-sp: DIF.		1.044	4	4	0	0
Cut off: 15.0 Int: Diffract. / floor: 6.16		9563	3	3	3	1
Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-In-Aid, (1991)		924	7	4	2	0
Sys.: Cubic		S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)				
a:	4.1771(8)	b:		A:		C:
c:		r:		Z:	4	mp:
Ref: ibid.						
Dx:	6.606	Dm:	SS/FOM: F <sub>g</sub> = 259(.0039, 0)			
w:	2.27	sp:	Sign: 2V:			
Ref: Winchell, Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 58 (1964)						
Color: Green						
Sample obtained from J.T. Baker Chemical Corporation.						
CAS #: 1313-98-3. Sample annealed for 72 hours at 1100 C.						
Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1%.						
Validated by calculated pattern. Cl Na type. Halite Group, oxide Subgroup. Silicon used as an internal stand. PSC: rFB.						
To replace 4-935. Original data reference: Winchell, Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 58 (1964).						
Structural reference: Winchell, Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 58 (1964). Met: 74.70; Volume(CD): 72.88.						

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

29-0666		Wavelength= 1.5418				O
MoO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		d(A)	Int	h	k	l
Molybdenum Oxide Hydrate		5.32	100			
		4.71	20			
		3.57	80			
		3.52	60			
		3.41	100			
Rad.: CuKα: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:		3.16	20			
Cut off: Int: Estimation / floor:		3.00	20			
Ref: Gunter, J. Solid State Chem., 5, 354 (1972)		2.66	20			
		2.64	60			
		2.68	40			
		2.52	20			
		2.32	20			
Sys.:		S.G.:				
a:		b:		c:		A:
a:		β:		r:		Z:
Ref:						mp:
						1.84
						1.81
						1.78
Dx:		Dm:	SS/FOM: F =			
						1.71
						1.65
						1.62
Color: Yellow						
O assigned because undindexed. Met: 161.95.						

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

89-1554										Wavelength= 1.54060										C																																																																																																																																																																																																																																					
MoO <sub>3</sub>																																																																																																																																																																																																																																																									
d(A)					Int					h k l					d(A)					Int					h k l																																																																																																																																																																																																																																
Molybdenum Oxide										7.1184	1	1	0	0	2.1424	56	2	2	0	4.2849	1	1	1	0	2.0692	1	2	1	2	3.6621	999*	0	1	1	2.0440	1	3	1	1	3.5592	507	2	0	0	2.0136	2	2	2	1	3.4298	10	1	1	1	2.0001	1	3	1	1	3.3605	7	1	1	1	2.0001		2	1	2	2.9660	1	2	1	0	1.9853	1	2	2	1	2.7815	44	0	0	2	1.9310	52	0	2	2	2.6830	92	0	2	0	1.8752	18	1	2	2	2.6496	150	2	1	1	1.8523	15	1	2	2	2.6221	14	1	0	2	1.8373	2	3	0	2	2.5861	122	2	1	1	1.7796	51	4	0	0	2.5605	11	1	0	2	1.7796		3	2	0	2.5105	3	1	2	0	1.7747	29	3	0	2	2.4694	1	0	1	2	1.7526	4	0	1	3	2.4166	3	0	2	1	1.7347	3	1	3	0	2.3728	1	3	0	0	1.7150	49	1	1	3	2.3559	1	1	1	2	1.7150		2	2	2	2.3109	22	1	1	2	1.7028	41	0	3	1	2.2990	7	1	2	1	1.6888	29	4	1	0	2.2778	3	1	2	1	1.6888		1	1	3	2.2299	1	2	0	2	1.6849	19	3	1	2	2.1701	14	3	1	0	1.6802	16	3	2	1	2.1552	7	2	0	2	1.6802		2	2	2
Rad.: CuKa1: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated																																																																																																																																																																																																																																																									
Cut off: 12.7 Int: Calculated Wcor.: 5.70																																																																																																																																																																																																																																																									
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++																																																																																																																																																																																																																																																									
Ref: Parise, J.B et al., J. Solid State Chem., 93, 193 (1991)																																																																																																																																																																																																																																																									
Sys.: Monoclinic S.G.: P2 <sub>1</sub> /c (14)																																																																																																																																																																																																																																																									
a: 7.1228(7) b: 5.366(6) c: 5.5665(6) A: 1.3274 C: 1.0374																																																																																																																																																																																																																																																									
α: β: 92.01(1) γ: Z: 4 mp:																																																																																																																																																																																																																																																									
Ref: Ibid.																																																																																																																																																																																																																																																									
Dx: 4.496 Dm: ICSD #: 086428																																																																																																																																																																																																																																																									
Peak height intensity. R-factor: 0.057. PSC: mP16.																																																																																																																																																																																																																																																									
Structural reference: Parise, J.B et al., J. Solid State Chem., 93, 193 (1991). Mwt: 143.94. Volume[CD]: 212.63.																																																																																																																																																																																																																																																									

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
1.6520	1	1	3	1	1.2809	4	2	0	4	1.1139		5	3	0
1.6314	39	4	1	1	1.2722	5	2	1	4	1.1095	4	3	2	4
1.6015	32	4	1	1	1.2722		1	3	3	1.0660	1	5	3	1
1.5982	17	2	3	0	1.2699	3	4	1	3	1.0660		0	3	4
1.5425	18	2	3	1	1.2614	4	4	3	0	1.0916	1	4	1	4
1.5296	27	2	3	1	1.2614		1	3	3	1.0894	1	0	1	5
1.5254	15	0	2	3	1.2576	3	5	2	0	1.0894		1	3	4
1.5159	6	3	2	2	1.2553	13	2	4	0					
1.5044	2	0	3	2	1.2453	1	2	1	4					
1.5005	1	1	2	3	1.2389	5	4	3	1					
1.4830	24	4	2	0	1.2347	3	5	2	1					
1.4830		1	2	3	1.2347		0	2	4					
1.4802	14	3	2	2	1.2277	1	4	1	3					
1.4802		1	3	2	1.2277		2	4	1					
1.4757	7	4	0	2	1.2237	12	4	3	1					
1.4663	2	1	3	2	1.2237		1	2	4					
1.4663		4	1	2	1.2212	7	2	4	1					
1.4435	1	4	2	1	1.2212		2	3	3					
1.4326	12	3	1	3	1.2186	7	3	0	4					
1.4283	6	3	3	0	1.2186		5	2	1					
1.4226	1	4	1	2	1.2102	8	1	2	4					
1.4226		1	4	2	1.2093	4	0	4	2					
1.3952	1	2	3	2	1.2013	1	2	3	3					
1.3879	9	3	1	3	1.1942	1	1	4	2					
1.3879		2	2	3	1.1864	3	6	0	0					
1.3784	3	2	3	2	1.1819	3	3	0	4					
1.3784		3	5	1	1.1779	3	2	2	4					
1.3740	16	1	0	4	1.1750	1	4	2	3					
1.3550	8	1	0	4	1.1677	1	3	4	0					
1.3462	1	5	1	1	1.1594	1	5	2	2					
1.3462		0	1	4	1.1594		1	6	1	0				
1.3415	8	0	4	0	1.1554	1	2	2	4					
1.3311	1	1	1	4	1.1495	1	2	4	2					
1.3248	6	5	1	1	1.1468	2	3	4	1					
1.3248		4	2	2	1.1432	4	3	3	3					
1.3182	1	1	4	0	1.1419	4	4	2	3					
1.3147	1	1	1	4	1.1419		6	1	1					
1.3110	1	2	0	4	1.1389	3	2	4	2					
1.3041	1	0	4	1	1.1389		3	4	3	2				
1.3003	1	3	2	3	1.1328	1	5	2	2					
1.2930	3	4	2	2	1.1264	3	6	1	1					
1.2846	1	5	0	2	1.1234	4	5	1	3					
1.2846		1	4	1	1.1201	3	3	3	3					
1.2609	4	1	4	1	1.1139	1	4	0	4					

86-0362		Wavelength= 1.54056										C
NiMoO4		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	
Nickel Molybdenum Oxide												
Rad.: CuKα1: 1.54056 Filter:		d-sp: Calculated	2.8652	867	1	1	1	1.6574	154	2	2	1
Cut off: 17.7 Int.: Calculated Moor.: 3.17			2.8460	999*	1	1	1	1.6497	134	2	0	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)			2.8126	183	0	2	0	1.6338	5	1	3	1
Ref: Wiesmann, M et al., J. Magn. Magn. Mater., 150, L1 (1995)			2.4315	245	0	2	1	1.6302	12	1	3	1
			2.4189	234	0	0	2	1.5962	1	2	1	2
			2.3924	45	1	2	0	1.5830	3	2	1	2
Sys.: Monoclinic S.G.: P2/c (13)			2.2749	100	2	0	0	1.5501	9	0	1	3
a: 4.55(2) b: 5.6253(3) c: 4.838(2) A: 0.8088 C: 0.8600			2.2221	1	0	1	2	1.5166	2	3	0	0
α: β: 89.480(2) γ: Z: 2 mp:			2.1488	98	1	2	1	1.4819	10	0	3	2
Ref: Ibid.			2.1404	65	1	0	2	1.4712	84	1	1	3
			2.1404		1	2	1	1.4634	91	3	1	0
			2.1278	82	1	0	2	1.4634		1	1	3
			2.1089	3	2	1	0	1.4489	13	2	3	0
			2.0033	60	1	1	2	1.4326	32	2	2	2
Dx: 5.864 Dm: ICSD #: 081060			1.9902	71	1	1	2	1.4230	28	2	2	2
			1.9392	29	2	1	1	1.4114	92	1	3	2
			1.9273	14	2	1	1	1.4068	101	1	3	2
			1.8751	3	0	3	0	1.4068		0	4	0
Peak height intensity. C.D. Cell: a=4.838, b=5.625, c=4.550, β=90.52, α=0.8600, γ=0.8088, S.G.=P2/c(13). PSC: mP12. No R value given. At least one TF missing.			1.8339	93	0	2	2	1.4049	98	3	1	1
Structural reference: Wiesmann, M et al., J. Magn. Magn. Mater., 150, L1 (1995). Mwt: 218.64. Volume[CD]: 123.82.			1.7687	84	2	2	0	1.3989	140	0	2	3
			1.7483	18	0	3	1	1.3989		3	1	1
			1.7336	192	1	3	0	1.3884	4	2	3	1

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
1.3840	8	2	3	1	1.0921	11	1	5	0
1.3504	61	0	4	1					
1.3401	4	1	2	3					
1.3349	9	3	2	0					
1.3349		1	2	3					
1.2955	8	1	4	1					
1.2937	13	1	4	1					
1.2902	17	3	0	2					
1.2902		3	2	1					
1.2862	11	2	1	3					
1.2841	14	3	2	1					
1.2758	7	2	1	3					
1.2575	11	3	1	2					
1.2478	12	3	1	2					
1.2449	8	2	3	2					
1.2385	4	2	3	2					
1.2226	2	0	3	3					
1.2157	1	0	4	2					
1.2094	14	0	0	4					
1.1958	10	2	4	0					
1.1958		2	2	3					
1.1875	9	2	2	3					
1.1828	2	1	3	3					
1.1828		0	1	4					
1.1791	32	3	3	0					
1.1791		1	3	3					
1.1759	21	1	4	2					
1.1727	7	1	4	2					
1.1727		3	2	2					
1.1715	7	1	0	4					
1.1648	5	3	2	2					
1.1625	27	2	4	1					
1.1599	41	2	4	1					
1.1468	7	3	3	1					
1.1458		1	1	4					
1.1437	4	3	3	1					
1.1419	6	1	1	4					
1.1374	24	4	0	0					
1.1250	2	0	5	0					
1.1148	1	4	1	0					
1.1119	10	0	2	4					
1.0958	1	0	5	1					



13-0128		Wavelength= 1.5418									
NiMoO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Nickel Molybdenum Oxide Hydrate		8.21	100				1.42	20			
		4.57	10				1.36	40			
		4.30	60				1.32	20			
		4.06	60				1.28	10			
Rad.: λ:		3.26	100				1.26	40			
Filter:		2.99	100								
d-sp:		2.81	60								
Cut off:		2.68	40								
Int: Estimation		2.46	60								
I/cor: (1958)		2.38	20								
Sys.:		2.27	20								
S.G.:		2.20	40								
a:	b:	2.13	40								
c:	A:	2.05	60								
α:	β:	2.02	40								
γ:	Z:	1.91	60								
mp:		1.80	60								
Ref:		1.71	60								
		1.67	20								
Dx:	Dm:	1.63	40								
SS/FOM: F =		1.58	10								
		1.50	60								
		1.47	60								

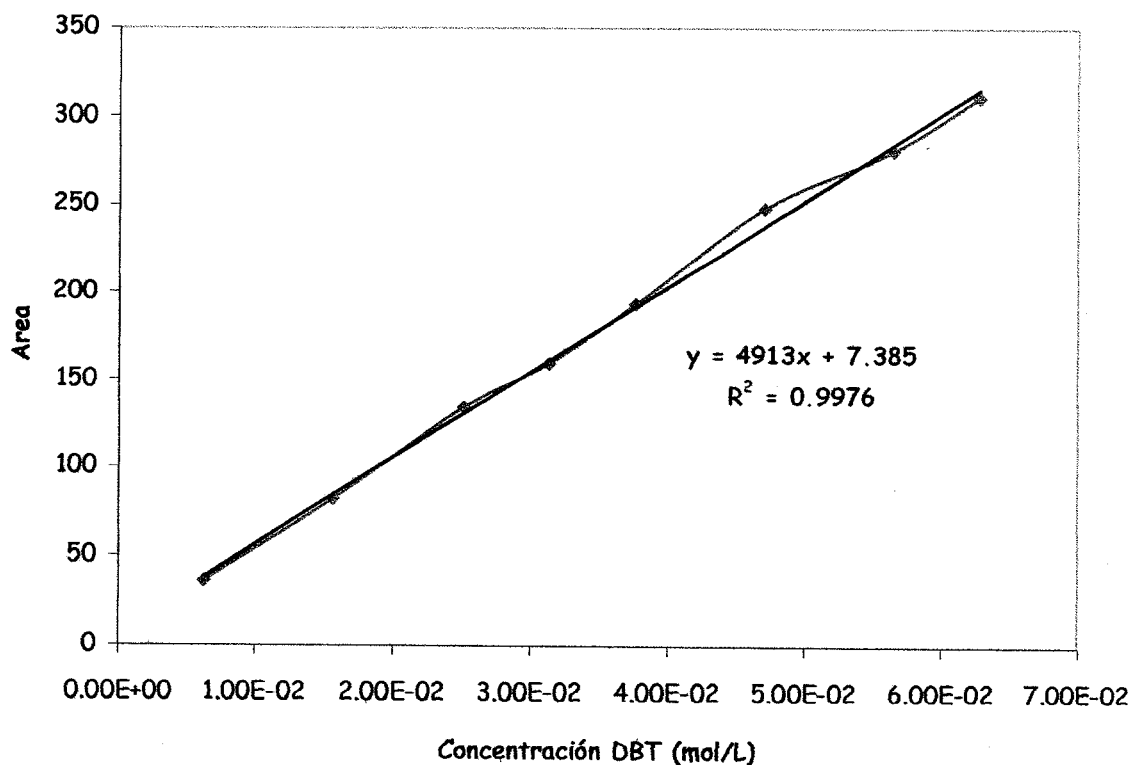
© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.  
PCPDFWIN, v. 2.2

Para poder determinar la concentración de los productos obtenidos en la reacción de HDS se utilizaron curvas de calibración para el Ciclohexil Bencilo (CHB), Difenilo (DF) y también para el Dibenzotiofeno (DBT). Las curvas de calibración que se obtuvieron se presentan a continuación.

#### Curva de Calibración de DBT

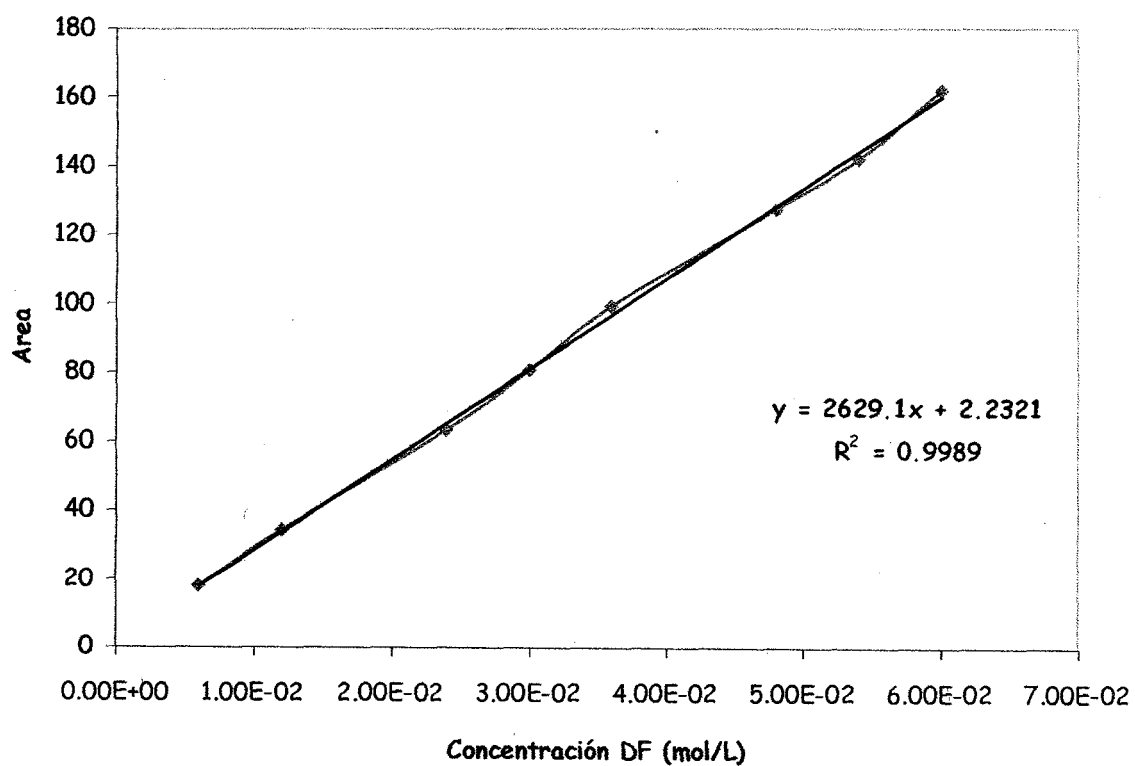
Concentración de DBT (mol/L)	Área
6.27E-03	36.207
1.57E-02	81.885
2.51E-02	134.096
3.14E-02	159.558
3.76E-02	193.751
4.71E-02	248.450
5.65E-02	280.927
6.27E-02	311.308

La gráfica de la curva de calibración se muestra a continuación. Dentro de la misma se puede encontrar la ecuación de la recta, con la cual se obtuvieron las concentraciones de DBT en las reacciones realizadas.



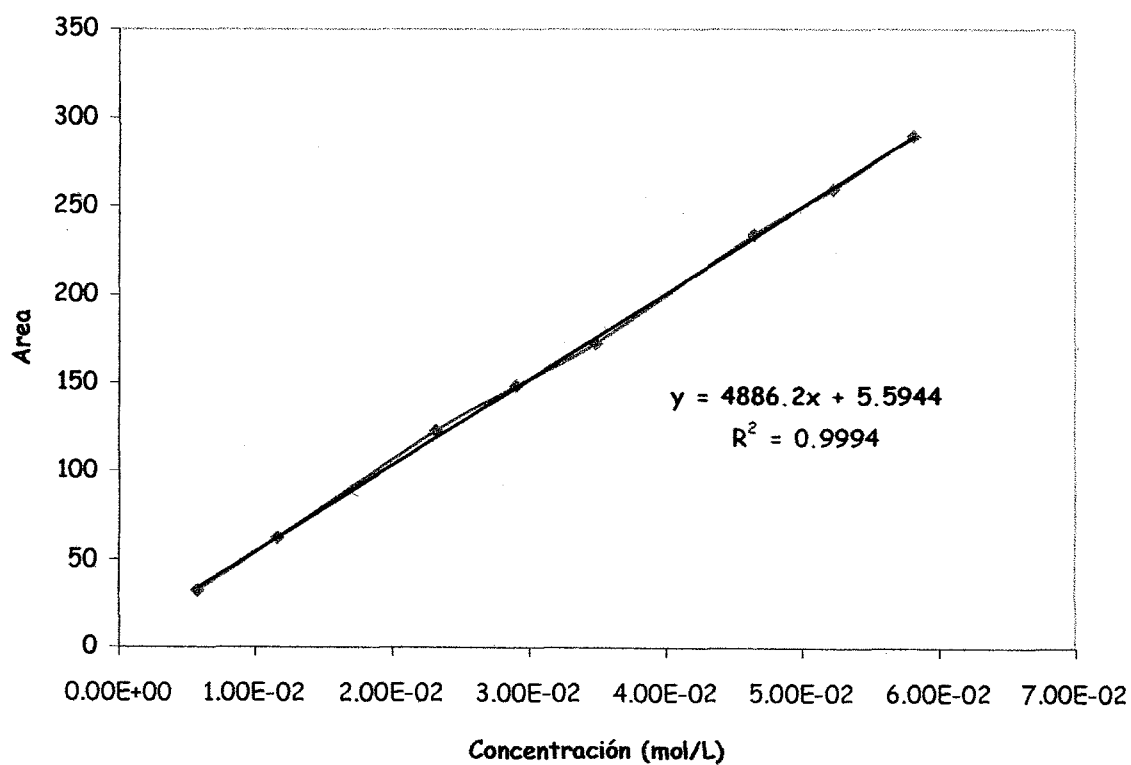
## Curva de Calibración de DF

Concentración de DF (mol/L)	Área
6.00E-03	18.167
1.20E-02	34.463
2.40E-02	63.478
3.00E-02	80.720
3.60E-02	99.415
4.80E-02	127.493
5.40E-02	142.050
6.00E-02	161.919



## Curva de Calibración de CHB

Concentración de CHB (mol/L)	Área
5.81E-03	32.285
1.16E-02	62.456
2.32E-02	122.878
2.90E-02	148.338
3.49E-02	172.578
4.65E-02	234.063
5.23E-02	259.600
5.81E-02	289.904



## Referencias

- [1] C. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 211.
- [2] R.P. Silvy, *Oil Gas J.* 81 (September 2, 2002).
- [3] T. Kabe, A. Ishiharam, H. Tajima, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1577.
- [4] B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* 16 (1997) 3213.
- [5] P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38 (2) (1996) 161-188.
- [6] C. Song, *Ma. X., Appl. Catal. B* 41 (2003) 207.
- [7] E. Rivera-Muñoz, D. Lardizabal, G. Alonso, A. Aguilar, M. H. Siadati, R. R. Chianelli, *Catal. Lett.* 85 (3-4) (2003) 147.
- [8] P. Grange, X. Vanhaeren, *Catal. Today*, 36, (1997) 375
- [9] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [10] D. Brunel, A. C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today* 73 (2002) 139
- [11] P. Selvam, S. K. Bhatia, C. G. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 3237-3261.
- [12] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024
- [13] *Current Opinión in Colloid and Interface Science* 8 (2003) 109-126.
- [14] T. Yamada, H. Zhou, K. Asai, I. Honma, *Mater. Lett.* 56 (2002) 93.
- [15] C. Song, K. M. Reddy, *Appl. Catal. A* 176 (1999) 1.
- [16] U. T. Turaga, C. Song, *Catal. Today*, 86 (2003) 129.
- [17] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, *J. Catal.* 199 (2001) 19.
- [18] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, *J. Catal.* 210 (2002) 319.
- [19] G. M. Dhar, G. M. Kumaran, M. Kumar, K.S. Rawat, L.D. Sharma, B. D. Rajub, K.S. R. Rao, *Catal. Today*, 99 (2005) 309.
- [20] R.R. Chianelli, M. Daage, M.J. Ledoux, *Adv. Catal.* 40 (1994) 177
- [21] M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 149 (1994) 414.
- [22] A.L. Farragher, P. Cossee, in: J.W. Hightower (Ed), *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, USA, 1972*, North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 1301.
- [23] R.R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat, *Appl. Catal.A : Gen.* 227 (2002) 83.
- [24] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Nivel, S. Morup, *J. Catal.* 68 (1981) 433.

- [25] D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. in Catal.* 42 (1998) 345.
- [26] G. Perot, *Catal. Today* 86 (2003) 111.
- [27] F. Bataille, J. L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191 (2000) 409.
- [28] H. Graus, R. Prins, *J. Catal.* 170 (1997) 20
- [29] S. Stanislaus, A. Asi-Habi, C. Dolona, *Appl. Catal.* 39 (1988) 239
- [30] R. Prada-Silvy, Y. Romero, J. Guaregua, R. Galiasso, *Studies in Surface Science and Catalysis "Preparation of Catalysts V,"* Elsevier Science Publishers B.V., 37 (1991)
- [31] J. D. Colgan, N. Chomitz, US Patent 3.287.280, (1966)
- [32] M. A. Goula, Ch. Kordulis, L. Lycourghiotis, *J. Catal.* 133 (1992) 486
- [33] J. Cruz Reyes, M. Avalos Borja, R. López-Cordero, A. López-Agudo, *Appl. Catal. A: Gen.* 120 (1994) 147
- [34] C. Wivel, B.S. Clausen, R. Candia, S. Morup, H. Topsøe, *J. Catal.* 87 (1984) 497
- [35] M. Houalla, D. H. Broderick, A. V. Sapre, N. K. Nag, V. H. J. de Beer, B. C. Gates, H. Kwart, *J. Catal.* 61 (1980) 523
- [36] M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021
- [37] K. S. W. Sing, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 76-77 (1998) 3.
- [38] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [39] E. P. Barrett, P. H. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.
- [40] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [41] K.K. Unger, J. Roquerol, K.S.W. Sing, H. Kral (Eds.), *Characterization of Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [42] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207.
- [43] Z. Luan, E. M. Maes, P. A. W. van der Heide, D. Zhao, R. S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3680.
- [44] W. H. Zhang, J. Lu, B. Han, M. Li, J. Xiu, P. Ying, C. Li, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3413.
- [45] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* 17 (2001) 8328.
- [46] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
- [47] A. Corma, Q. Kan, M. Navarro, J. Pérez-Pariente, F. Rey, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2123.

- [48] J. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.*, 119 (1989) 400.
- [49] M. Che, F. Figueras, M. Forissier, J. McAteer, M. Perrin, J. L. Portefaix, H. Praliaud, In *Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis*, The Chemical Society: London, 1, (1977), 261.
- [50] J. Wang, L. Dong, Y. Hu, G. Zheng, Z. Hu, Y. Chen, *J. Solid State Chem.* 157 (2001) 274.
- [51] E. Kis, R. Marinkovic-Neducin, G. Lomic, G. Boskovic, D.V. Obadovic, J. Kiurski, P. Putanov, *Polyhedron*, 17 (1998) 27.
- [52] B. Scheffer, J.J. Heijeings, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem*, 91 (1987) 4752.
- [53] S. Rajagopal, H. L. Marini, J. A. Marzari, R. Miranda, *J. Catal.* 147 (1994) 417.
- [54] P. Arnoldy, J. C. M. de Jorge, J. A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4517.
- [55] T. Weber, J. C. Muijsers, J. H. M. C. van Wolput, C. P. J. Verhagen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 14144.
- [56] R. Thomas, E. M. van Oers, V. H. J. de Beer, J. A. Moulijn, *J. Catal.* 84 (1983) 275.
- [57] P. Atanasova, R. López-Cordero, L. Mintchev, T. Halachev, A. López-Agudo, *Appl. Catal. A* 159 (1997) 269.
- [58] D. Ferdous, A. K. Dalai, J. Adjaye, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 137.
- [59] C. Louis, M. Che, M. Anpo, *J. Catal.*, 141 (1993) 453.
- [60] S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka, S. Clémendot, *J. Catal.* 224 (2004) 138.
- [61] V. Lamure-Maeiller, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *Appl. Catal. A*, 131 (1995) 143.
- [62] J. M. Herrera, J. Reyes, P. Roquero, T. Klimova *Micropor. Mesopor. Mater.*, on line 16 June 2005
- [63] R. S. Weber, *J. Catal.*, 151 (1995) 470.
- [64] "Desarrollo de Catalizadores de HDS soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41," Tesis, Mario Alberto Calderón de Anda, 2001, U.N.A.M.
- [65] Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi, Y. Ohtsuka, *Catal. Today*, 38 (2001) 3.
- [66] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, *Catal. Today*, 45 (1998) 277.
- [67] P. Clark, X. Wang, S. T. Oyama, *J. Catal.* 207 (2002) 256.
- [68] S. T. Oyama, *J. Catal.* 216 (2003) 343.
- [69] V. Zuzaniuk, R. Prins, *J. Catal.* 219 (2003) 85.

- [70] R. Thomas, J.A. Moulijn, *J. Mol. Catal.* 8 (1980) 161.
- [71] C. Stinner, R. Prins, Th. Weber, *J. Catal.* 191 (2000) 438.
- [72] P. A. Clack, S. T. Oyama, *J. Catal.* 218 (2003) 78.
- [73] S.T. Oyama, P. Clark, V.L.S. Teixeira da Silva, E.L. Lede, F.G. Requejo, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 4961.
- [74] J. Grimblot, *Catal. Today*, 41 (1998) 111.
- [75] P. Atanasova, R. López Cordero, L. Mintchev, T. Halachev, A. López Agudo, *Appl. Catal. A. Gen.* 159 (1997) 269.
- [76] M. McNall, R. L. Laurence, W. Curtis Connor, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45 (2001) 709.
- [77] J. Wloch, M. Rozwadowski, M. Lezanska, K. Erdmann, *Appl. Surf. Sci.*, 191 (2002) 368.
- [78] "Desarrollo de Nuevos Soportes para Catalizadores de HDT: MCM-41 modificado con  $\text{TiO}_2$  via Post-Sintética," Tesis, Phaedra Surriel Silva Bermudez, 2001, U.N.A.M.
- [79] X. Gao, I. E. Wachs, *Catal. Today*, 51 (1999) 233.
- [80] R. van Grieten, J. Aguado, M. J. López-Muñoz, J. Marugán, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 315.
- [81] Ch. Fountzoula, N. Spanos, H.K. Matralis, Ch. Kordulis, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2002) 295.
- [82] Y. Chen, Y. Huang, J. Xiu, X. Han, X. Bao, *Appl. Catal. A: Gen.* 273 (2004) 185.
- [83] J. P. Brunelle, *Pure and Appl. Chem.*, 50 (1978) 1211.
- [84] X. Cuia, W. C. Zinb, W. J. Choc, C. S. Ha, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2257.
- [85] M. A. Bañares, H. Hu, I. E. Wachs, *J. Catal.* 150 (1994) 407.
- [86] M. S. Rana, S. K. Maity, J. Ancheyta, G. M. Dhar, T. S. R. Prasada-Rao, *Appl. Catal. A: Gen.* 258 (2004) 215.
- [87] L. Vradman, M. V. Landau, D. Kantorovich, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 79 (2005) 307.
- [88] I. Georgiadou, N. Spanos, Ch. Papadopoulou, H. Matralis, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Colloids Surf.* 98 (1995) 155.
- [89] R.R. Bacsa, J. Kiwi, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 19.
- [90] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 277
- [91] K. Bourikas, C. Fountzoula, C. Kordulis, *Appl. Catal. B: Environ.* 52 (2004) 145.
- [92] K. Bourikas, T. Hiemstra, W.H. Van Riemsdijk, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2393.



- [93] P.J.J. Rietra, T. Hiemstra, W.H. Van Riemsdijk, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1999) 3009.