



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUÍMICA

Heteropolicompuestos NiMoP soportados en Ti/SBA-15  
como catalizadores en la hidrosulfuración del 4,6  
dimetildibenzotiofeno

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERIA**

INGENIERIA QUÍMICA

CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACTORES

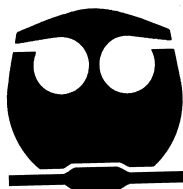
P R E S E N T A:

**ING. VÍCTOR HUGO MACÍAS**

**ALCÁNTARA**

TUTOR:

**DR. JORGE RAMÍREZ SOLIS**



2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

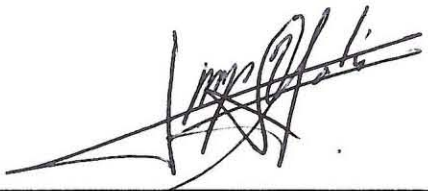
Presidente: Dr. Hernández Luna Martín Guillermo  
Secretario: Dr. Zanella Specia Rodolfo  
Vocal: Dr. Muñoz Arroyo José Antonio  
1er. Suplente: Dr. Nares Ochoa Héctor Rubén  
2do. Suplente: Dra. Gutiérrez Alejandre Aída

**Lugar donde se realizó la tesis:**

Unidad de Investigación en Catálisis (*UNICAT*), Facultad de Química, UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

Jorge Fernando Ramírez Solís

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jorge F. Ramírez Solís', is written over a horizontal line. The signature is stylized and somewhat cursive.

**FIRMA**

---

## ¿Quién es Cristo ó Jesucristo?

### Colosenses:

1:15 El es la imagen del Dios invisible, el primogénito de toda creación.

1:16 Porque en él fueron creadas todas las cosas, las que hay en los cielos y las que hay en la tierra, visibles e invisibles; sean tronos, sean dominios, sean principados, sean potestades; todo fue creado por medio de él y para él.

1:17 Y él es antes de todas las cosas, y todas las cosas en él subsisten;

1:18 y él es la cabeza del cuerpo que es la iglesia, él que es el principio, el primogénito de entre los muertos, para que en todo tenga la preeminencia;

1:19 por cuanto agradó al Padre que en él habitase toda plenitud,

1:20 y por medio de él reconciliar consigo todas las cosas, así las que están en la tierra como las que están en los cielos, haciendo la paz mediante la sangre de su cruz.

1:21 Y a vosotros también, que erais en otro tiempo extraños y enemigos en vuestra mente, haciendo malas obras, ahora os ha reconciliado

1:22 en su cuerpo de carne, por medio de la muerte, para presentaros santos y sin mancha e irrepreensibles delante de él.

Además:

- **Cristo es Dios**, el Unigénito hijo de Dios (Mt. 16:13-16, Jn. 1: 18)
- **Cristo es un hombre**, el Primogénito de la nueva creación (Ro 1:3-4)
- **Cristo es vida** (Jn. 6:35, 40, 47-48; 14:6)

La Biblia contiene dos grandes misterios: uno es el Dios Triuno —el Padre, el Hijo y el Espíritu—, y el otro es la Persona de Cristo. Cristo es tanto Dios como hombre, y las dos naturalezas, divina y humana, están completas en Él. Jesucristo murió hace dos mil años, pero hoy El vive para siempre (Ap. 1:18). Cuando una persona invoca Su nombre y cree en El (Ro. 10:9), Cristo como el Espíritu viviente entra en él y cambia su vida. Un día Cristo aparecerá de nuevo en esta tierra y establecerá Su reino celestial en la tierra (Ap. 11:15). La Biblia dice que el cielo espera que venga ese día (Hch. 3:21). Pero hoy usted puede experimentarle creyendo en El. Si usted le abre su corazón, El entrará en usted y establecerá Su reino en usted. Usted será sacado del reino de las tinieblas y traído al reino de luz (Col. 1:13). Cristo será la vida nueva para usted por dentro (Col. 3:4), y usted será una persona nueva en Cristo (2 Co. 5:17).

---



---

## ***AGRADECIMIENTOS***

- A **Dios** por todo su infinito amor y misericordia, por predestinarme desde antes de la fundación del mundo para ser Su hijo y ser parte de su plan eterno. Por su rica porción y suministro de vida divina y eterna. Porque ahora es tan real en mí como el Espíritu vivificante todo-inclusivo. Porque Él fue mi sustento y principal apoyo para poder realizar y finalizar esta tesis.
  - A la **UNAM** y a la **Facultad de Química** por formar mi vida profesional, intelectual, cultural y aun personal. Es un privilegio y un orgullo ser puma.
  - Al **Dr. Jorge Ramírez** por darme la oportunidad de trabajar con él. Por sus enseñanzas, asesoría, guía y motivación para la realización de este trabajo.
  - Al **Dr. Rogelio Cuevas** por su valiosa ayuda en la realización de los análisis térmicos a los catalizadores. Pero sobre todo por su amistad y compañerismo que me brindo.
  - A la **Dra. Aída Gutiérrez** por el apoyo en los espectros IR (acidez) y UV-Vis. Además por su apreciable colaboración en el desarrollo de este trabajo.
  - Al **Dr. Felipe Sánchez Minero** por su asesoría y estimable ayuda en el desarrollo y establecimiento del modelo cinético.
  - A la **MI Gabriela Macías** por su ayuda y conocimiento (know how) en la síntesis del soporte SBA-15.
  - Al **MI Cesar Fernández** por su ayuda en la operación de los reactores Parr para la HDS del 4,6 DMDBT.
  - Al **Dr. Roberto Sato** del CECADET por su valiosa ayuda en los espectros Raman de los catalizadores.
  - A **Iván Puente Lee** por los resultados de microscopia electrónica.
  - A **Cecilia Salcedo** por la realización de los DRX.
-

- 
- A la **Dra. Perla Castillo** y al **Dr. Luis Cedeño** por apoyo en el laboratorio y su amistad.
  - A los doctores del jurado **Martín Guillermo Hernández, Rodolfo Zanella, José Antonio Muñoz, Héctor Rubén Nares** y **Aída Gutiérrez** por sus comentarios ya que me permitieron mejorar y enriquecer esta tesis.
  - A los ingenieros **Jorge Luis Aguilar, Enrique Gutiérrez** y **José Carlos Ochoa** (de ICA FLUOR) por los permisos otorgados para la elaboración y conclusión de esta tesis.
  - Al **CONACyT** por la beca de maestría otorgada.
  - Al proyecto **DGAPA-UNAM IN-102709** por su financiamiento.
  - Al proyecto **CONACyT 49479** por su financiamiento.
  - A **ICA Fluor** por el apoyo económico para la impresión de los ejemplares de esta tesis.
-

---

## ***DEDICATORÍA***

- A mi esposa **Montserrat** y a mi hijo **Canaán Uriel**. Por ser unos de mis más grandes amores y motores ya que ellos me motivan a dar todo lo mejor de mí. Los amo profundamente.
  - A mis padres **Fausto** y **Guadalupe** por todo su amor, enseñanza, cuidado, cariño, comprensión y apoyo. Sin ellos jamás hubiera logrado llegar hasta aquí. Los amo.
  - A mi muy querido y amado hermano **Iván** y a su esposa **Sherezada**.
  - A mi amada hermanita **Alma Ruth**.
  - Sin afán de distinción pero si por un aprecio y cariño muy especiales a mis primos **Omar Canales** e **Israel Sánchez**.
  - A toda la numerosa pero calida **familia Alcántara** (tíos, primos, sobrinos, etc., etc.).
  - A todos y a cada unos de mis buenos amigos y compañeros de la Facultad de química (licenciatura). En especial a mis compadres **Manuel Suárez, Arturo Mendoza** y **Salvador** (el piolín).
  - A mis muy queridas, apreciables y estimadas amigas **Claudia Sánchez, Imelda Flores** y **Luz Castañón**.
  - A la banda norteña y mis mejores amigos de la maestría, **Adolfo Romero** y **Fernando del Valle**. También, sin ser del norte, a **Fania Guerrero**.
  - A los compañeros del **UNICAT**. En especial a **Roberto Cabrera**.
  - A mis hermanos en Cristo Jesús **Luis Sela** y **David Shoup**. Así como a todos los hermanos de la **Iglesia de Ecatepec** y del **CUB Cópilco**.
  - A mis amigos y compañeros del IMP. En especial al **Dr. Gonzalo Hernández, Dr. Esteban López, Manuel Sánchez, José G. Espinosa** y **Francisco Mendoza**.
-

- 
- A mis amigos **Allan y Marco Muñoz.**
  - A todos mis buenos amigos y compañeros de **ICA Fluor.**
  - A los amigos del equipo de Fut 7 **Ruco´s Team.**
  - A todas y a cada una de las personas con las que he compartido grandes momentos a lo largo de toda mi vida. Así como las que me han lastimado o defraudado ya que gracias a ellas he aprendido a madurar, perdonar y amar. Así como a las que he lastimado y defraudado, estén donde estén, les ofrezco una disculpa de corazón.
-

---

## **RESUMEN**

Se sintetizaron catalizadores para la HDS de 4,6 DMDBT con un método de impregnación húmeda incipiente. Los precursores de la fase activa (Mo), del promotor (Ni) y del aditivo (P) fueron ácido molibdofosfórico (heteropoliácido  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) y citrato de níquel; este último se sintetizó a partir de ácido cítrico y carbonato de níquel. Los catalizadores fueron soportados en (x)Ti-SBA-15 (material mesoporoso estructurado) en donde  $x=0, 15$  y  $30$  % en peso de óxido de titanio injertado en la superficie del soporte. Con la intención de observar el efecto de la calcinación los catalizadores se dejaron sin calcinar y se calcinaron a  $400$  y  $500^\circ C$ . Además, para hacer una comparación, se sintetizaron cuatro catalizadores impregnados con una solución de sales precursoras convencionales (heptamolibdato de amonio, nitrato de níquel y ácido fosfórico); tres de estos catalizadores fueron soportados en SBA-15 sin calcinar y calcinados a  $400$  y  $500^\circ C$  y el fue soportado en (15)TI-SBA-15 y calcinado a  $500^\circ C$ .

Los catalizadores en fase oxida se caracterizaron por fisorción de  $N_2$  (propiedades texturales), difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman y análisis térmico (TGA-DTG-DTA). Mientras que los catalizadores sulfurados se les determino la acidez por espectroscopia IR de adsorción de piridina evacuada a  $100^\circ C$ . La HDS de 4,6 DMDBT fue estudiada en un reactor intermitente a  $325^\circ C$  y a  $8.3$  MPa. Para complementar el estudio, se estimaron los parámetros cinéticos presentes en la HDS de 4,6-DMDBT. Primero, a partir de las curvas de rendimiento de los productos contra conversión de 4,6 DMDBT se estableció un esquema de reacción de la HDS de 4,6 DMDBT. Este esquema se planteo con dos principales rutas: desulfuración directa (dimetildifenilo como producto) e hidrogenación primaria (metilciclohexil tolueno como producto). Después se obtuvieron las ecuaciones del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHG) que presentan un mejor ajuste con los datos experimentales y así se determinaron los parámetros cinéticos a partir de la linealización de las ecuaciones del tipo LHHG.

---

---

El catalizador más activo en la HDS de 4,6 DMDBT es el sintetizado con el heteropoliácido  $H_3PMo_{12}O_{40}$  y citrato de níquel, soportado en (15)Ti-SBA-15 y calcinado a 500 °C. En donde se demostró que los catalizadores sintetizados con heteropoliácido  $H_3PMo_{12}O_{40}$  y citrato de níquel son más activos que los preparados con una solución de sales precursoras convencionales. Asimismo, los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y calcinados a 500 °C mostraron una mejor actividad tanto hacia la ruta de desulfuración directa como hacia la ruta de hidrogenación primaria. Una mejor actividad en la HDS de 4,6 DMDBT se relacionó con una buena dispersión de las fases activas y su interacción con los promotores Ni y P.

**Palabras clave:** Hidrodesulfuración, 4,6 Dimetildibenzotiofeno, heteropoliácido, SBA-15, Ecuaciones LHHG.

---

---

<b>Lista de Tablas.</b> .....	<b>1</b>
<b>Lista de Figuras.</b> .....	<b>2</b>
<b>Lista de Terminos.</b> .....	<b>7</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.</b> .....	<b>11</b>
<b>2. HIPÓTESIS.</b> .....	<b>15</b>
<b>3. OBJETIVOS.</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1 Objetivos Generales.</b> .....	<b>16</b>
<b>3.2 Objetivos Particulares.</b> .....	<b>16</b>
<b>4. ANTECEDENTES.</b> .....	<b>17</b>
<b>4.1 Materiales mesoporosos.</b> .....	<b>17</b>
4.1.1 Materiales mesoporosos a partir de surfactantes no-iónicos. ....	17
4.1.2 SBA-15.....	23
4.1.3 Ti-SBA-15.....	26
<b>4.2 Hidrotratamiento.</b> .....	<b>30</b>
<b>4.3 Hidrodesulfuración.</b> .....	<b>31</b>
<b>4.4 Heteropoliácidos (HPA).</b> .....	<b>33</b>
4.4.1 Preparación. ....	35
4.4.2 Estructura de los HPAs (estructura primaria y secundaria). ....	35
4.4.3 Estabilidad térmica, contenido de agua y área superficial.....	35
4.4.4 Propiedades ácidas de los HPAs en estado sólido. ....	36
4.4.5 Los HPA como precursores en los catalizadores de HDS.....	37
<b>4.5 Citrato de níquel como precursor en la preparación de catalizadores.</b>	<b>39</b>
<b>4.6 El fósforo como aditivo en los catalizadores HDS.</b> .....	<b>40</b>
<b>5. MÉTODO EXPERIMENTAL.</b> .....	<b>42</b>
<b>5.1 Preparación de Catalizadores.</b> .....	<b>42</b>
5.1.1 Preparación de la sílice mesoporosa SBA-15. ....	42
5.1.2 Preparación del soporte (x)Ti-SBA-15 por injertado post-sintético.....	42
5.1.3 Preparación de los catalizadores NiMoP/Ti-SBA-15. ....	46
<b>5.2 Técnicas de Caracterización.</b> .....	<b>49</b>
5.2.1 Difracción de Rayos X. ....	49
5.2.2 Propiedades Texturales.....	50
5.2.3 Espectroscopia Raman.....	53
5.2.4 Microscopia Electrónica.....	55
5.2.4.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	55
5.2.4.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM). ....	56
5.2.5 Espectroscopia Electrónica (UV-Vis-DRS).....	58
5.2.6 Espectroscopia Infrarroja. ....	61

---

5.2.7	Análisis térmico (TGA-DTA-DTG) .....	63
<b>5.3</b>	<b>Activación de los catalizadores (sulfuración) .....</b>	<b>67</b>
<b>5.4</b>	<b>Evaluación catalítica.....</b>	<b>67</b>
<b>6.</b>	<b><i>RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.....</i></b>	<b><i>70</i></b>
<b>6.1</b>	<b>Sílice mesoporosa ordenada SBA-15.....</b>	<b>70</b>
6.1.1	Fisorción de N <sub>2</sub> . ....	70
6.1.2	Difracción de Rayos X.....	72
6.1.3	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	73
6.1.4	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	74
<b>6.2</b>	<b>Soporte Ti-SBA-15.....</b>	<b>75</b>
6.2.1	Fisorción de N <sub>2</sub> (propiedades texturales).....	75
6.2.2	Difracción de Rayos X.....	78
6.2.3	Reflectancia difusa UV-Vis.....	81
6.2.4	Espectroscopia Raman.....	84
6.2.5	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	85
<b>6.3</b>	<b>Catalizadores sin sulfurar.....</b>	<b>86</b>
6.3.1	Fisorción de N <sub>2</sub> (propiedades texturales).....	86
6.3.1.1	Isotermas de Adsorción-Desorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	86
6.3.1.2	Distribución de tamaño de poro (Modelo BJH).....	93
6.3.2	Difracción de Rayos X.....	102
6.3.3	Espectroscopia UV-Vis.....	111
6.3.4	Espectroscopia Raman.....	113
6.3.5	Análisis térmico.....	117
<b>6.4</b>	<b>Catalizadores sulfurados.....</b>	<b>127</b>
6.4.1	Acidez superficial (adsorción de piridina).....	127
<b>6.5</b>	<b>Actividad Catalítica.....</b>	<b>137</b>
<b>6.6</b>	<b>Estudio Cinético.....</b>	<b>148</b>
6.6.1	Esquema de Reacción para la HDS de 4,6 DMDBT.....	148
6.6.2	Modelo cinético.....	152
6.6.3	Evaluación de los parámetros cinéticos generados a partir del modelo utilizado. ..	170
<b>6.7</b>	<b>Comparación con un catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado convencionalmente.....</b>	<b>191</b>
<b>7.</b>	<b><i>CONCLUSIONES.....</i></b>	<b><i>194</i></b>
<b>7.1</b>	<b>Soporte SBA-15.....</b>	<b>194</b>
<b>7.2</b>	<b>Soportes Ti-SBA-15.....</b>	<b>194</b>
<b>7.3</b>	<b>Catalizadores oxidados.....</b>	<b>194</b>
<b>7.4</b>	<b>Catalizadores sulfurados (HDS de 4,6 DMDBT).....</b>	<b>195</b>
<b>8.</b>	<b><i>APÉNDICES.....</i></b>	<b><i>198</i></b>



---

---

<b>Apéndice 8-1. Preparación de los soportes (15, 30)Ti-SBA-15. ....</b>	<b>198</b>
<b>Apéndice 8-2. Cálculos para la preparación de las soluciones impregnantes. .....</b>	<b>200</b>
<b>9. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>205</b>

---

---

---

### ***Lista de Tablas.***

- Tabla 3-1** Formulación química de algunos heteropolianiones Mo-P.
- Tabla 5-1** Asignación de bandas para piridina adsorbida sobre sólidos ácidos.
- Tabla 6-1** Propiedades texturales de la sílice SBA-15.
- Tabla 6-2** Propiedades texturales de los soportes (x)Ti-SBA-15 y de la SBA-15.
- Tabla 6-3.** Valores de espaciado  $d(100)$ , parámetros de celda unitaria y espesor de pared de los soportes (x)Ti-SBA-15 y de la SBA-15.
- Tabla 6-4.** Propiedades texturales de catalizadores sin sulfurar.
- Tabla 6-5** Valores de espaciado  $d(100)$ , parámetros de celda unitaria y espesor de pared de los catalizadores sin sulfurar.
- Tabla 6-6.** Concentración de piridina adsorbida en los sitios ácidos de tipo Brønsted y de Lewis.
- Tabla 6-7.** Conversión a 3 horas de reacción y constante de reacción global.
- Tabla 6-8.** Valores de las constantes de reacción; desulfuración directa ( $k_1$ ), hidrogenación primaria ( $k_2$ ) e hidrogenación secundaria ( $k_3$ ).
- Tabla 6-9.** Valores de conversión del 4,6 DMDBT a la tercera hora de reacción, constantes de rapidez de reacción global ( $k_{4,6}$ ), de desulfuración directa ( $k_1$ ), de hidrogenación primaria ( $k_2$ ) y de hidrogenación secundaria ( $k_3$ ), relación  $k_2/k_1$  y de la constante de adsorción de 4,6 DMDBT ( $K_A$ ) para el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (preparado por un método convencional).

---

## ***Lista de Figuras.***

- Figura 4-1.** Ensamble con un copolímero no-iónico. [23].
- Figura 4-2.** Copolímeros en bloque PEO<sub>n</sub>PPO<sub>m</sub>PEO<sub>n</sub> [23].
- Figura 4-3.** Secuencia en la síntesis de los materiales mesoporosos [23].
- Figura 4-4.** Relaciones surfactante–surfactante (S–S), inorgánico–inorgánico (I–I) y surfactante-inorgánico (S–I) [23].
- Figura 4-5.** Formación de la Microporosidad en los materiales mesoporosos obtenidos a partir de copolímero no-iónicos [23].
- Figura 4-6.** Microporosidad en la sílice SBA-15 [27].
- Figura 4-7.** Rapidez de reacción relativa de especies que contienen azufre.
- Figura 4-8.** Esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT [71].
- Figura 4-9.** Estructura de los Heteropoliácidos. (a) Estructura primaria tipo Keggin (PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>). (b) Estructura secundaria H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>•6H<sub>2</sub>O=[H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] [79].
- Figura 4-10.** Estructura esquemática de sitios protónicos en H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-6H<sub>2</sub>O.
- Figura 4-11.** Estructura esquemática de sitios protónicos en “PW” deshidratado [26].
- Figura 5-1.** Secuencia de preparación de la sílice mesoporosa SBA-15.
- Figura 5-2.** Secuencia de preparación del soporte (x)Ti-SBA-15 por injertado post-sintético.
- Figura 5-3.** Secuencia de preparación de los catalizadores NiMoP(H ó C-y)/xTi-SBA-15.
- Figura 5-4.** Difracción de rayos X en un cristal.
- Figura 5-5.** Tipo de Dispersión.
- Figura 5-6.** Espectrómetro de Raman por transformada de Fourier.
- Figura 5-7.** Esquema de reactor batch en la HDS del 4,6 DMDBT y análisis de productos.

- 
- Figura 6-1.** Isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de la sílice SBA-15 (soporte).
- Figura 6-2.** Distribución de tamaño de poro de la sílice SBA-15 (soporte).
- Figura 6-3.** Difractograma de rayos X a ángulo bajo de la sílice SBA-15 (soporte).
- Figura 6-4.** Difractograma de rayos X de la sílice SBA-15 (soporte).
- Figura 6-5.** Micrografía electrónica de transmisión de la sílice SBA-15 (soporte).
- Figura 6-6.** Micrografías electrónicas de barrido de la sílice SBA-15 (soporte).
- Figura 6-7.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> los soportes SBA-15 y (x)Ti-SBA-15.
- Figura 6-8.** Distribución de tamaño de poro de los soportes (x)Ti-SBA-15 y de la SBA-15.
- Figura 6-9.** (a) Relación del área superficial BET y tamaño promedio de poro BJH; (b) volumen de poro, con respecto a la cantidad de carga de TiO<sub>2</sub> en la sílice SBA-15.
- Figura 6-10.** Difractogramas de rayos X a ángulo bajo de los soportes (x)Ti-SBA-15 y SBA-15.
- Figura 6-11.** Difractograma de rayos X de los soportes (x)Ti-SBA-15 y SBA-15.
- Figura 6-12.** Espectros UV-Vis de los soportes (x)Ti-SBA-15 y SBA-15.
- Figura 6-13.** Gráfica de la función de Kubelka-Munk (F(R)<sup>2</sup>) contra la energía en eV de los soportes (x)Ti-SBA-15 y SBA-15.
- Figura 6-14.** Espectros Raman de los soportes (x)Ti-SBA-15 y SBA-15.
- Figura 6-15.** Micrografías electrónicas de transmisión: (a) (15)Ti-SABA-15 y (b) (30)Ti-SBA-15.
- Figura 6-16.** Isotermas de Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub>: Efecto del tipo de precursor.
- Figura 6-17.** Isotermas de Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub>: Efecto de la Temperatura de Calcinación.

- 
- Figura 6-18.** Isotermas de Adsorción-Desorción de  $N_2$ : Efecto cantidad de titania.
- Figura 6-19.** Distribución de tamaño de poro: Efecto del tipo de precursor.
- Figura 6-20.** Distribución de tamaño de poro: Efecto de la Temperatura de Calcinación.
- Figura 6-21.** Distribución de tamaño de poro: Efecto cantidad de titania.
- Figura 6-22.** Decremento del área superficial BET en los catalizadores con respecto al área del soporte. (a) Método de preparación HPA vs Convencional; (b) Efecto de la Temperatura de Calcinación.
- Figura 6-23.** DRX ángulo bajo. Efecto del tipo de precursor.
- Figura 6-24.** DRX ángulo bajo. Efecto de Temperatura de Calcinación.
- Figura 6-25.** DRX ángulo bajo. Efecto cantidad de titania.
- Figura 6-26.** Difractograma de rayos X de los catalizadores sin sulfurar.
- Figura 6-27.** Espectros UV-Vis. Efecto del tipo de precursor.
- Figura 6-28.** Espectros UV-Vis. Efecto de la Temperatura de Calcinación.
- Figura 6-29.** Espectros Raman de los catalizadores sin sulfurar y del  $H_3PMO_{12}O_{40}$ .
- Figura 6-30.** TGA-DTG y DTA del heteropoliácido  $H_3PMO_{12}O_{40}$ .
- Figura 6-31.** TGA-DTG y DTA del catalizador preparado con una solución de HPA+CitNi, sin calcinar y soportados en SBA-15.
- Figura 6-32.** TGA-DTG y DTA del catalizador preparados con una solución de HPA+CitNi, sin calcinar y soportado en (15)Ti-SBA-15.
- Figura 6-33.** TGA-DTG y DTA del catalizador preparados con una solución de HPA+CitNi, sin calcinar y soportado en (30)Ti-SBA-15.
- Figura 6-34.** TGA-DTG y DTG del catalizador preparado con una solución convencional de HMA+ $Ni(NO_3)_2+H_3PO_4$ , sin calcinar y soportado en SBA-15.
- Figura 6-35.** Modelo planar de las especies de molibdeno formadas por la ruptura

---

---

de los enlaces Mo—O<sub>b</sub>—Mo en la estructura tipo Keggin e injertadas en sílice [134].

- Figura 6-36.** Pruebas de acidez mediante adsorción de piridina después de evacuar a 100 °C. Efecto del tipo de precursor.
- Figura 6-37.** Pruebas de acidez mediante adsorción de piridina después de evacuar a 100 °C. Efecto de la Temperatura de Calcinación.
- Figura 6-38.** Pruebas de acidez mediante adsorción de piridina después de evacuar a 100 °C. Efecto cantidad de titania en el soporte.
- Figura 6-39.** Gráficas de conversión de 4,6 DMDBT contra tiempo a una temperatura de 325°C y a una presión de 8.3 MPa. Efecto del tipo de precursor.
- Figura 6-40.** Gráficas de conversión de 4,6 DMDBT contra tiempo a una temperatura de 325°C y a una presión de 8.3 MPa. Efecto de la Temperatura de Calcinación.
- Figura 6-41.** Gráficas de conversión de 4,6 DMDBT contra tiempo a una temperatura de 325°C y a una presión de 8.3 MPa. Efecto cantidad de titania en el soporte.
- Figura 6-42.** Curvas de rendimiento del dimetildifenilo (DMDP), metilciclohexiltolueno (MCHT) y dimetildiciclohexilo (DMDCH).
- Figura 6-43.** Esquema de reacción de la HDS de 4,6 DMDBT.
- Figura 6-44.** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.
- Figura 6-45.** Gráfica de la correlación entre la actividad catalítica (% de conversión a las 3 h de reacción) y la suma de las constantes de reacción para la desulfuración directa ( $k_1$ ) y la hidrogenación primaria ( $k_2$ ).
- Figura 6-46.** Constantes de reacción; desulfuración directa ( $k_1$ ), hidrogenación primaria ( $k_2$ ) e hidrogenación secundaria ( $k_3$ ). Efecto del tipo de

---

---

precursor.

- Figura 6-47.** Constantes de reacción; desulfuración directa ( $k_1$ ), hidrogenación primaria ( $k_2$ ) e hidrogenación secundaria ( $k_3$ ). Efecto de la temperatura de calcinación.
- Figura 6-48.** Constantes de reacción; desulfuración directa ( $k_1$ ), hidrogenación primaria ( $k_2$ ) e hidrogenación secundaria ( $k_3$ ). Efecto de la cantidad de titania en el soporte.
- Figura 6-49.** Relación de la constante de reacción de hidrogenación primaria y la constante de reacción de desulfuración directa ( $k_2/k_1$ ). Efecto del tipo de precursor.
- Figura 6-50.** Relación de la constante de reacción de hidrogenación primaria y la constante de reacción de desulfuración directa ( $k_2/k_1$ ). Efecto de la temperatura de calcinación.
- Figura 6-51.** Relación de la constante de reacción de hidrogenación primaria y la constante de reacción de desulfuración directa ( $k_2/k_1$ ). Efecto de la cantidad de titania en el soporte.
- Figura 6-52.** Constante de adsorción de 4,6 DMDBT ( $K_A$ ). Efecto del tipo de precursor.
- Figura 6-53.** Constante de adsorción de 4,6 DMDBT ( $K_A$ ). Efecto de la temperatura de calcinación.
- Figura 6-54.** Constante de adsorción de 4,6 DMDBT ( $K_A$ ). Efecto de la cantidad de titania en el soporte.

---

### ***Lista de Terminos.***

<b><sup>31</sup>P MAS NMR</b>	Espectroscopia de Masas-Resonancia Magnetica Nuclear de <sup>31</sup> P
<b>4,6 DMDBT</b>	4,6 Dimetildibenzotiofeno
<b>4,6-HHDMDBT</b>	4,6-Hexahidrodimetildibenzotiofeno
<b>4,6-THDMDBT</b>	4,6-Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
<b>AC</b>	Ácido Cítrico
<b>An</b>	Anilina
<b>BET</b>	Método de Brunauer-Emmet-Teller
<b>BJH</b>	Modelo de Barret-Joyner-Helenda
<b>CHE</b>	Ciclohexeno
<b>CitNi</b>	Citrato de Niquel (Ni <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> )
<b>Co</b>	Cobalto
<b>CUS</b>	Sitios Coordinativamente Insaturados
<b>CyDTA</b>	Ciclohexendiaminatetraacético
<b>DDS</b>	Desulfuración directa
<b>DMDCH</b>	Dimetildiciclohexilo
<b>DMDP</b>	Dimetildifenilo
<b>DRS</b>	Espectroscopia de Reflectacia Difusa.
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>DSC</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>DTA</b>	Análisis Térmico Diferencial
<b>DTBP</b>	2,6 ditertbutilfenol
<b>DTG</b>	Termogravimetría Derivada
<b>EDTA</b>	Ácido etilendiaminatetraacético
<b>EN</b>	Etilendiamina



---

<b>EO ó PEO</b>	Bloque poli(óxidos de etileno)
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
<b>H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	Ácido molibdofosfórico
<b>HDM</b>	Hidrodemetalización.
<b>HDN</b>	Hidrogenitrogenación.
<b>HDO</b>	Hidrodesoxigenación.
<b>HDS</b>	Hidrodesulfuración.
<b>HDT</b>	Hidrotratamiento.
<b>HMA</b>	Heptamolibato de amonio
<b>HPA</b>	Heteropoliácido
<b>HPC</b>	Heteropolicompuesto
<b>HRTEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
<b>HYD</b>	Hidrogenación.
<b>HYD1</b>	Ruta de hidrogenación primaria de 4,6 DMDBT
<b>HYD2</b>	Ruta de hidrogenación secundaria de 4,6 DMDBT
<b>I-I</b>	Interacciones inorgánico-inorgánico
<b>IPT</b>	Isopropóxido de titanio
<b>IR</b>	Infrarrojo(a)
<b>ISOM</b>	Isomerización
<b>k<sub>1</sub></b>	Constante de reacción de desulfuración directa
<b>k<sub>2</sub></b>	Constante de reacción de hidrogenación primaria
<b>k<sub>3</sub></b>	Constante de reacción de hidrogenación secundaria
<b>k<sub>4,6</sub></b>	Constante global de reacción de HDS de 4,6 DMDBT
<b>K<sub>A</sub></b>	Constante de adsorción de 4,6 DMDBT
<b>LHHW</b>	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

---

---

<b>MCHT</b>	Metilciclohexil tolueno
<b>Mo</b>	Molibdeno
<b>Ni</b>	Niquel
<b>NIR</b>	Espectroscopia de Infrarrojo Cercano
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de nitrógeno.
<b>NTA</b>	Ácido nitriloacético
<b>oc</b>	Ambiente octaédrico
<b>P</b>	Fósforo
<b>p6mm</b>	Correspondiente a una simetría con una celda primitiva, red plana hexagonal y dos familias de planos.
<b>PO ó PPO</b>	Bloque poli(óxidos de propileno)
<b>ppm</b>	Partes por millón.
<b>Py</b>	Piridina
<b>SCR</b>	Reducción selectiva
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido
<b>S-I</b>	Interacciones surfactante-inorgánico
<b>SO<sub>x</sub></b>	Óxidos de azufre.
<b>S-S</b>	Interacciones surfactante-surfactante
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato
<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico
<b>th</b>	Ambiente tetraédrico
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TMB</b>	1,3,5-Trimetilbenceno
<b>TMP</b>	2,3,6-trimetilfenol

---

---

<b>TOF</b>	Turnover Frequency
<b>TON</b>	Turnover Number
<b>TPD</b>	Desorción a Temperatura Programada
<b>TPR</b>	Reducción a Temperatura Programada
<b>UV-Vis</b>	Ultra Violeta-Visible
<b>W</b>	Tungsteno
<b>XPS</b>	Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X

# 1. INTRODUCCIÓN.

El petróleo es la fuente número uno de energía en el mundo. Sin embargo, el uso de los combustibles fósiles en la industria y en los vehículos automotores genera contaminantes tales como el monóxido de carbono (CO), ozono (O<sub>3</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>). Además, hay un deterioro en la calidad de los crudos, ya que estos contienen altas concentraciones de compuestos con azufre, nitrógeno, oxígeno, metales y aromáticos.

El hidrotratamiento (HDT) es un grupo importante de procesos en la refinación del petróleo, que comprenden la purificación y la hidroconversión de las fracciones de petróleo. Los procesos que se llevan a cabo durante el HDT, reciben diferentes nombres según la reacción utilizada para eliminar al compuesto deseado; esto procesos son:

- Hidrodemetalización (HDM): Remoción de metales como V, Ni, etc.
- Hidrodesulfuración (HDS): Remoción de azufre
- Hidrodenitrógenación (HDN): Remoción de nitrógeno
- Hidrodesoxigenación (HDO): Remoción de oxígeno.
- Hidrogenación (HYD): Aromáticos, olefinas.

Los productos que presentan azufre se consideran como los principales contaminantes presentes en las fracciones del petróleo. Hoy, los límites permisibles de azufre en combustibles como los gasóleos son cada vez menores. Por ejemplo, en los países europeos se previó un valor límite de azufre en gasóleos de 10 ppm desde el 2009, lo que implica una disminución en la cantidad de azufre del 97% con respecto al año 2000 (350 ppm). Estados Unidos y Japón implantaron normas similares. Desde el 2009 en México los niveles máximos de azufre en el diesel se establecieron en 15 ppm [1]. Ciertamente, algunos catalizadores pueden disminuir las cantidades de azufre hasta 10 ppm, lo cual implica un alto consumo de energía y un alto costo para alcanzar este objetivo.

El principal problema en la HDS es la eliminación del azufre en los llamados compuestos refractarios [2]. Los catalizadores comerciales a base de cobalto y níquel no pueden transformar completamente estas moléculas debido a que son compuestos con tamaños moleculares muy grandes y poco reactivos. Una de las principales teorías establece que la baja reactividad de los dialquilbenzotiofenos se debe a un efecto estérico ocasionado por los grupos alquilo (R) próximos al átomo de azufre. Por ejemplo, los compuestos cuyos

## 1. INTRODUCCIÓN

---

grupos alquilo se localizan en las posiciones 4,6 resultan ser los más inactivos o refractarios a la HDS; un caso, es el 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT).

Los catalizadores comerciales en la HDS están constituidos de molibdeno (Mo) o tungsteno (W) con cobalto (Co) o níquel (Ni) como promotores y soportados en gamma alúmina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La mayoría de estos catalizadores se preparan a partir de heptamolibdato de amonio (HMA), nitrato de níquel o cobalto como precursores de la fase oxidada en el soporte. En algunos catalizadores, también, se adiciona un segundo promotor o aditivo como es el boro (B), fósforo (P) o flúor (F) [3-5]. No obstante, la mayoría de los catalizadores comerciales contienen fósforo como aditivo. Muchos estudios han sido desarrollados con el fin de explicar el rol de P, algunos describen que el P aumenta la dispersión y la reducibilidad de las especies activas (Mo y Co o Ni) [4, 6] o que el P incrementa la acidez del catalizador [4]; no obstante, su función específica aún no ha sido establecida.

La necesidad de producir combustibles limpios obliga al desarrollo de catalizadores más activos en lugar de usar condiciones más drásticas en los procesos de refinación. De esta manera, se deben desarrollar nuevas formulaciones o métodos de preparación basados en nuevos precursores y/o soportes.

Por ejemplo, desde hace varios años se han desarrollado materiales mesoporosos con grandes áreas específicas (700-1,000  $\text{m}^2/\text{g}$ ), tamaño de poro controlable y una estructura ordenada. Dentro de estos materiales se encuentra la sílice mesoporosa llamada SBA-15. Entre sus principales características se encuentran [7]: forma bien definida de poros (hexagonales/cilíndricos con una geometría  $p6mm^{(1)}$ ), distribución estrecha de tamaño de poro, posibilidad de ajustar el tamaño de poro, gran volumen de poro (1.20-2.20  $\text{ml}/\text{g}$ ), espesor de pared de los poros grandes (30-70 Å) confiriéndole alta estabilidad hidrotérmica y alta área superficial (600-1,000  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Este material es sintetizado a partir de un copolímero no iónico ( $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$ ) como agente director de la estructura en un medio ácido.

<sup>(1)</sup> p = celda primitiva; 6 = Red plana hexagonal; mm = dos familias de planos.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

El óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material muy interesante debido a su alta actividad en la epoxidación de olefinas, actividad fotocatalítica y redox [8]. En HDS, los sistemas Mo o CoMo/ $\text{TiO}_2$  presentan mayor actividad que los soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [9]. Sin embargo, su uso comercial queda limitado por su inestabilidad térmica, baja área superficial y sus pobres propiedades mecánicas. El  $\text{TiO}_2$  soportado en sílices amorfas ha sido estudiado como un catalizador y como un soporte catalítico [10]. No obstante, la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en materiales de sílice mesoporosos ordenados, como el SBA-15, significaría grandes ventajas. Ya que las propiedades texturales que presentan los materiales mesoporosos podrían contribuir a mejorar la dispersión de la fase activa ( $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}$ ) y como consecuencia aumentar la actividad catalítica.

El uso de heteropoliconpuestos (HPA) como materiales precursores en la preparación de catalizadores HDS tiene la ventaja de asociar todos los elementos para ser depositados en una misma entidad o estructura la cual puede ser usada en la preparación de la solución de impregnación [11-18]. Además, la ausencia de contraiones presentes en una preparación convencional ( $\text{HN}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$ ), permite una fuerte interacción entre el átomo promotor (Co o Ni) y las especies de molibdeno formadas (oxomolibdatos), propiciando un aumento y una mejor dispersión de las fases activas. Entre los HPAs más comunes se encuentran los de estructura tipo Keggin, uno de ellos es el ácido 12-molibdofosfórico ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ).

En el presente trabajo se desarrollaron catalizadores para la HDS del 4,6 DMDBT en los cuales se usaron materiales mesoporosos ordenados, SBA-15 y Ti-SBA-15, como soportes y con  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  y citrato de níquel como precursores de las fases activas. El soporte SBA-15 se sintetizó a partir de tetraetilortosilicato (TEOS) con copolímero ( $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$ ) en un medio ácido: Este material se caracterizó mediante las técnicas de fisiorción de  $\text{N}_2$ , difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM) con la finalidad de determinar sus propiedades texturales, su orden estructural y su morfología. Los materiales de Ti-SBA-15 fueron obtenidos mediante un método de injertado post-sintético. La carga de  $\text{TiO}_2$  en el soporte fue de 15 y 30 % en peso, (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15, respectivamente. Además, con el fin de determinar el tipo y naturaleza de las especies de la titania depositadas en la superficie de la sílice SBA-15, estos materiales también fueron caracterizados por espectroscopia UV-Vis y Raman.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

La preparación de los catalizadores se realizó por impregnación húmeda incipiente simultánea. Los precursores de la fase activa (Mo) y del promotor (Ni) fueron el  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  y el citrato de níquel. La carga en todos los catalizadores, como óxidos, fue la siguiente:  $\text{MoO}_3 = 13\%$  en peso,  $\text{NiO} = 3.5\%$  en peso y  $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.5\%$  en peso. Para ver el efecto que tiene la temperatura de calcinación en la actividad catalítica, los catalizadores se dejaron sin calcinar y se calcinaron a 400 y 500 °C. Los catalizadores fueron caracterizados por fisisorción de  $\text{N}_2$ , DRX, UV-Vis, espectroscopia Raman y análisis térmico. Posteriormente, los catalizadores fueron sulfurados con una mezcla gaseosa de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2$  a 400 °C y evaluados para la HDS del 4,6 DMDBT. Asimismo, a los catalizadores sulfurados se les hicieron pruebas de acidez mediante la adsorción de piridina a temperatura ambiente; sin embargo, para evacuar la piridina fisisorbida los catalizadores fueron sometidos a una temperatura de 100 °C por 15 minutos. Los espectros IR de adsorción de piridina se tomaron una vez que los catalizadores se enfriaron a una temperatura ambiente. Además, con la finalidad de comparar, se sintetizaron catalizadores a partir de los soportes SBA-15 y (15)Ti-SBA-15, los cuales fueron impregnados con una solución convencional con heptamolibdato de amonio (HMA), nitrato de níquel y ácido fosfórico.

Para complementar el estudio, se estimaron los parámetros cinéticos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Se obtuvieron ecuaciones del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) que mejor ajustaron los datos experimentales y se determinaron los parámetros cinéticos a partir de la linealización de las ecuaciones del tipo LHHG de las diferentes rutas de reacción (desulfuración directa e hidrogenación primaria).

## 2. HIPÓTESIS.

Por sus propiedades texturales [7, 33], como son área superficial grande (600-1,000 m<sup>2</sup>/g), forma de poros bien definida (hexagonales), gran volumen de poro (1.20-2.20 mL/g), intervalos estrechos de diámetro de poro (de 47 a 89 Å) y alta estabilidad hidrotérmica, la utilización de una sílice mesoporosa estructurada (SBA-15) como soporte de catalizadores NiMoP permitirá preparar catalizadores con alta actividad catalítica en la HDS del 4,6 DMDBT (molécula refractaria). Asimismo, con el fin de potencializar el efecto de este soporte en la HDS del 4,6 DMDBT, se incorporará óxido de titanio por el método de injertado post-sintético en la superficie del mismo. En general, se ha observado que el óxido de titanio incrementa la dispersión, acidez, reactividad y reducibilidad de las fases de óxido de molibdeno [120].

Al efecto positivo del soporte, se puede sumar que la impregnación con una solución de heteropoliácido H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> y citrato de níquel como precursores de la fase activa y del promotor, respectivamente, podría mejorar la HDS del 4,6 DMDBT con respecto a lo que se obtiene usando soluciones de heptamolibdato de amonio, nitrato de Ni y ácido fosfórico. Las ventajas que presenta este heteropoliácido como precursor es que asocia en una sola entidad depositada algunos de los elementos precursores, como el Mo y P; lo cual permitirá una mejor interacción Mo-P. El uso de citrato de Ni se espera contribuya a la mejor distribución del promotor durante el período de secado del catalizador resultando en una mejor dispersión y formación de la fase activa NiMoS [11-18].



## 3. OBJETIVOS.

### ***3.1 Objetivos Generales.***

Sintetizar, caracterizar y evaluar en la HDS del 4,6 DMDBT catalizadores obtenidos a partir del heteropoliconpuesto  $H_3PMo_{12}O_{40}$  y citrato de níquel como precursores de la fase activa, soportados en materiales mesoporosos ordenados de sílice (SBA-15 y Ti-SBA-15) y calcinados a diferentes temperaturas.

### ***3.2 Objetivos Particulares.***

- Sintetizar y caracterizar los soportes SBA-15 y Ti-SBA-15 utilizando las técnicas de fisisorción de nitrógeno (propiedades texturales), difracción de rayos X, reflectancia difusa UV-visible, espectroscopia Raman y microscopia electrónica de transmisión.
- Ver el efecto de la carga del  $TiO_2$  injertado en la sílice SBA-15 en las propiedades texturales y estructurales. Asimismo, seguir la naturaleza de las fases presentes de óxido de titanio en los materiales Ti-SBA-15.
- Observar el efecto de la incorporación de  $TiO_2$  en las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores; así como en la actividad catalítica en la HDS del 4,6 DMDBT.
- Establecer la relación entre la temperatura de calcinación de los catalizadores con las propiedades texturales, estructurales y catalíticas en la HDS del 4,6 DMDBT (dispersión de las fases activas).
- Diferenciar las propiedades texturales, estructurales, ácidas, el comportamiento catalítico de la HDS del 4,6 DMDBT y la dispersión de las fases activas entre los catalizadores impregnados a partir de una solución de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  y citrato de níquel con respecto a los impregnados con una solución convencional.
- Proponer un esquema de reacción para la HDS del 4,6 DMDBT y utilizar un modelo cinético basado en ecuaciones tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson que permitan la obtención de parámetros cinéticos (cuantificación de las rutas de reacción en la HDS del 4,6 DMDBT).

# 4. ANTECEDENTES.

### **4.1 *Materiales mesoporosos.***

A partir de su descubrimiento en 1992 por los científicos de la compañía Mobil [35, 36], los materiales mesoporosos altamente ordenados con gran área superficial, gran tamaño de poro y volumen de poro han atraído un gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en catálisis, adsorción, intercambio iónico, óptica, fotónica, sensores, separación, acústica y aislantes eléctricos etc [37-39].

Hasta ahora, han sido sintetizados exitosamente una gran variedad de materiales de sílice mesoporosa altamente ordenados con alta área superficial (M41S, SBA, MSU, FDU, HMS y KIT, etc.) [31].

El proceso de síntesis en los materiales mesoporosos involucra la formación de una composición orgánica-inorgánica por medio de un proceso de autoensamblado, donde la fase orgánica se organiza en una escala mesoscópica y sirve como plantilla para el esqueleto inorgánico. Diferentes mesoestructuras y tamaños de poros puede ser obtenidos por ajuste en las condiciones de síntesis y en la naturaleza del surfactante. Materiales de sílice presentan organizaciones laminares, hexagonales 2D y 3D y cúbicas con poros en el intervalo de 15-40 Å. Estos materiales han sido producidos con surfactantes catiónicos, aniónicos y no-iónicos (neutrales) [35, 36, 39-41].

#### **4.1.1 Materiales mesoporosos a partir de surfactantes no-iónicos.**

Los surfactantes no-iónicos alquil poli(oxietileno) y copolímeros en bloque poli(oxialquileo) son una familia importante de surfactantes que son ampliamente usados en emulsificantes, espumado/espumado, recubrimientos, espesantes, solubilizantes, limpiadores, lubricantes, humectantes, en la industria farmacéutica [42], del carbón y petroquímica, y aplicaciones en el hogar [43-45]. Estos compuesto despliegan excelentes propiedades de estabilización superficial, no son tóxicos, son biodegradables y tienen bajo costo.

En la síntesis de materiales compuestos, los copolímeros en bloque no-iónicos son una clase interesante de agentes directores de la estructura cuyas características de auto ensamblado conduce a estructuras cinéticamente apagadas. Los copolímeros en bloque

#### 4. ANTECEDENTES

---

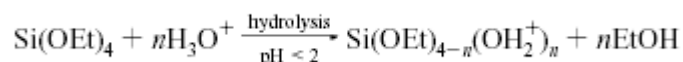
tienen la ventaja de que sus propiedades de ordenamiento pueden continuamente ser cambiadas por el ajuste en la composición del solvente, peso molecular o arquitectura del copolímero. Materiales con novedosas morfologías y propiedades pueden ser producidas a partir de estos copolímeros. A partir de estos copolímeros se pueden producir materiales con novedosas morfologías y propiedades.

Otras ventajas de usar surfactantes no iónicos sobre los iónicos son: (a) grandes espesores de pared (15-40 Å) que mejoran la estabilidad hidrotérmica; (b) mayor facilidad para ajustar el tamaño de poro, por medio del tipo y/o concentración del surfactante; (c) el surfactante se remueve fácilmente o se recupera y recicla [23, 33].

La construcción de los materiales mesoporosos a partir de surfactantes no-iónicos es por medio de un ensamblado cooperativo [23, 33] de las especies orgánicas e inorgánicas, que juntas influyen en la morfología final y en el ordenamiento mesoscópico. Ambas propiedades pueden ser controladas cinéticamente y por medio de las interacciones en la interfase orgánica-inorgánica.

La solubilización de los surfactantes no-iónicos poli(óxido alquilenos) y de los copolímeros en bloque en un medio acuoso se debe a la asociación de las moléculas de agua con los bloques de óxido de alquileo a través de enlaces de hidrógeno. Estas interacciones deberán mejorar en un medio ácido donde los iones hidronios, en lugar de las moléculas de agua, se asocia con los átomos de oxígeno del bloque alquileo. Si realiza por debajo del punto isoelectrico acuoso de la sílice, las especies catiónicas de la sílice estarán presentes como precursores y el ensamble esperado procede a través de una especie intermedia de la forma  $(S^0H^+)(XI^+)$  [33] (Ver Figura 4-1).

Antes de formarse esta especie intermedia, Zhao y colaboradores [33] postuló, para copolímeros en bloque  $PEO_nPPO_mPEO_n$  ( $PEO$ =poli(óxido de etileno) y  $PPO$ =poli(óxido de propileno), ver Figura 4-2, como plantillas, que primeramente las especies alcoxilano son hidrolizadas:

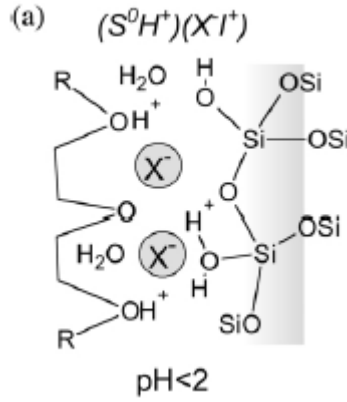


la cual es seguida por una oligomerización parcial de la sílice. Las fracciones EO del surfactante en un medio ácido fuerte se asocian con los iones hidronio.

#### 4. ANTECEDENTES

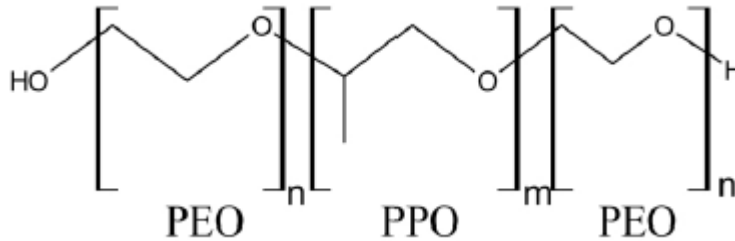


Donde: R=alquil o poli(óxido de propileno) y  $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{H}_y\text{SO}_4^{-2+y}$  y  $\text{H}_y\text{PO}_3^{-3+y}$ .



**Figura 4-1.** Ensamblaje con un copolímero no-iónico. [23].

Las unidades EO cargadas y asociadas y las especies de sílice catiónicas son ensambladas juntas por una combinación electrostática, de puentes de hidrógeno e interacciones de van der Waals  $\text{REO}_{m-y}[(\text{EO})\cdot\text{H}_3\text{O}^+]_y \cdots y\text{X}^- \cdots \text{I}^+$ , lo cual puede ser designado como  $(\text{H}^0\text{S}^+)(\text{X}^- \text{I}^+)$ . Después de la condensación de las especies de sílice y la organización del surfactante y las especies inorgánicas se forma una estructura mesofásica de menor energía sílice-surfactante que permite la solidificación de la red inorgánica.



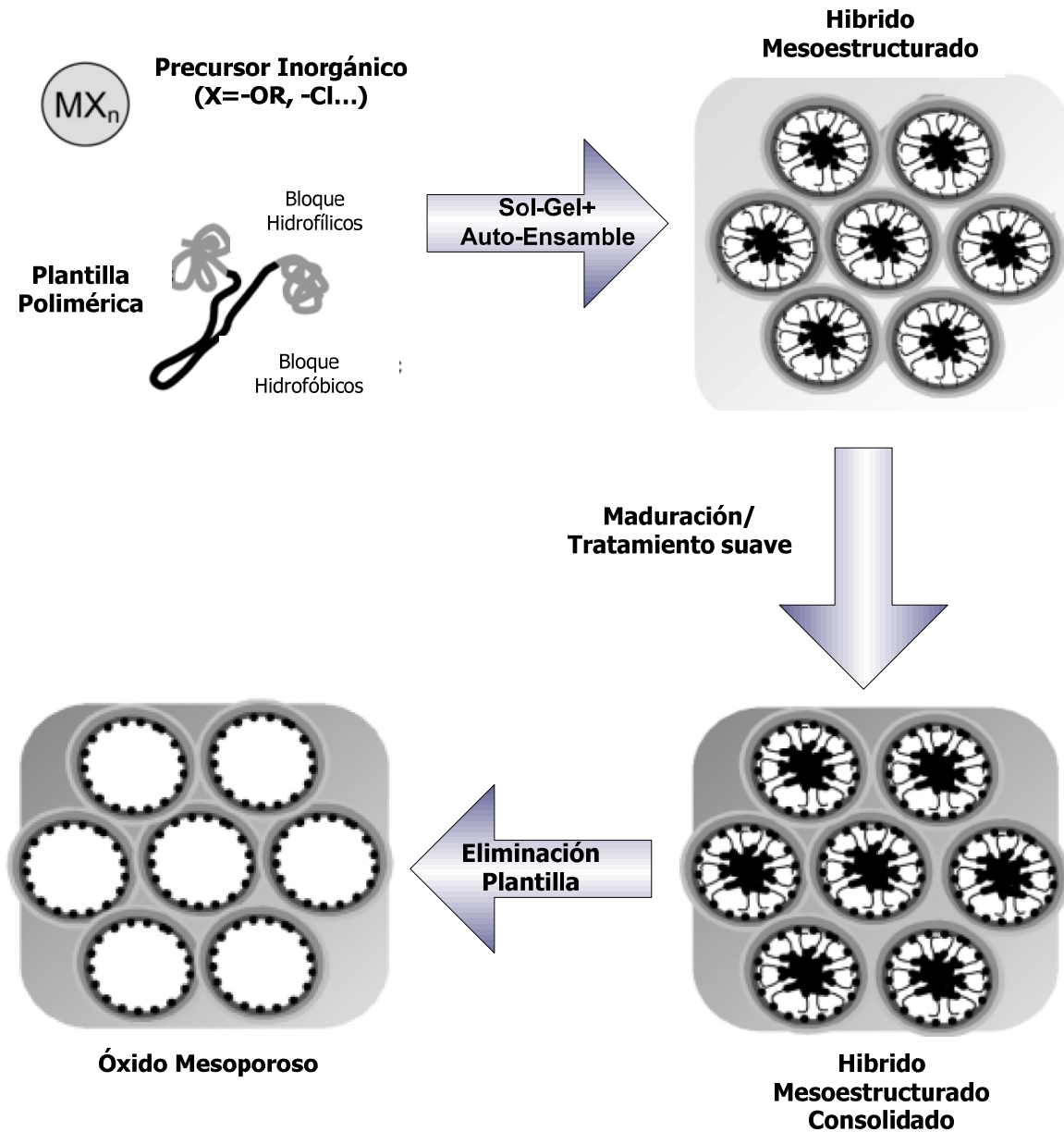
**Figura 4-2.** Copolímeros en bloque  $\text{PEO}_n\text{PPO}_m\text{PEO}_n$  [23].

En general, dos principales procesos pueden ser reconocidos en la formación de las mesofases, los cuales son esquematizados en la Figura 4-3:

- Separación de las microfases en dos dominios hidrofílico e hidrofóbico, debido a las propiedades de auto ensamblado del copolímero en bloque.
- La formación de una red inorgánica: los componentes inorgánicos son colocados en una de las partes separadas espacialmente de estos sistemas nano-

#### 4. ANTECEDENTES

heterogéneos. Las reacciones de condensación ocasionaran que la red inorgánica se extienda.



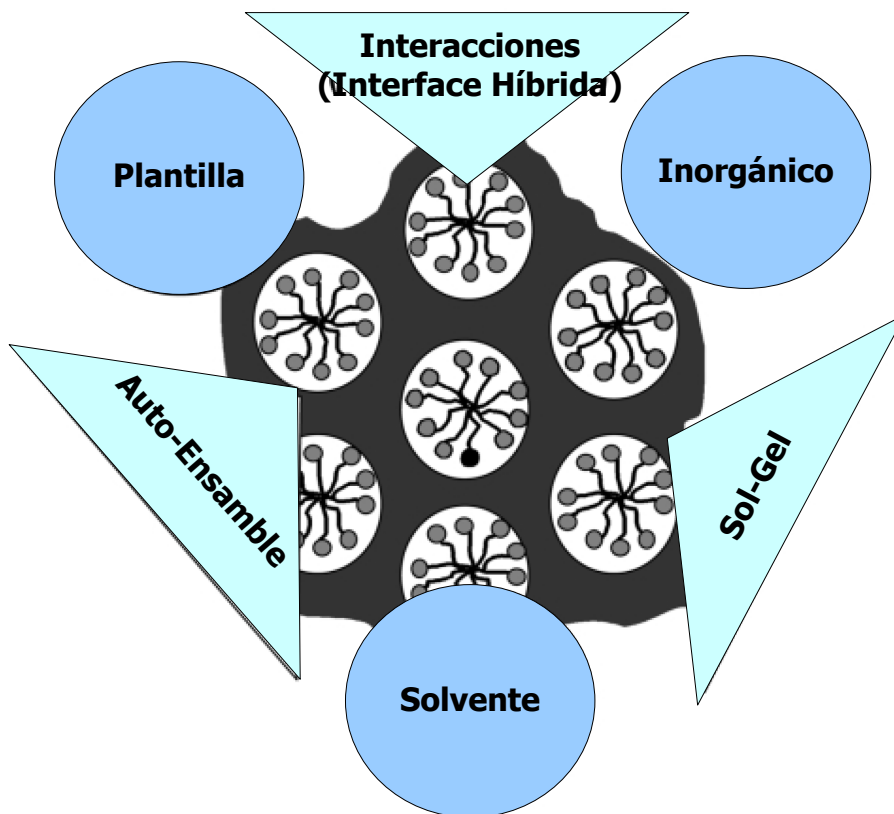
**Figura 4-3.** Secuencia en la síntesis de los materiales mesoporosos [23].

Hay tres interacciones fundamentales que controlan la estructura final obtenida; surfactante–surfactante (S–S), inorgánico–inorgánico (I–I) y surfactante-inorgánico (S–I). La Figura 4-4 muestra los tres principales componentes de la mesoestructura híbrida, conectados por sus relaciones binarias.

#### 4. ANTECEDENTES

---

Para obtener un híbrido mesoestructurado bien definido es necesario el control de los aspectos termodinámicos y el balance cinético entre los múltiples fenómenos. Además se debe tomar en cuenta que la condensación inorgánica se controla frecuentemente por el solvente, el cosolvente, pH, concentración, inhibidores o por catalizadores.



**Figura 4-4.** Relaciones surfactante–surfactante (S–S), inorgánico–inorgánico (I–I) y surfactante-inorgánico (S–I) [23].

Las interacciones S–I son particularmente importantes ya que en relaciones polímero/sílice bajas se forman geles no ordenados. La ausencia de orden se debe a interacciones relativamente fuertes (probablemente de tipo puentes de H) del polímero inorgánico (Si–O–Si) con ambos bloques: PPO y PEO. Las fuertes interacciones extienden la interfase híbrida, estorbando la segregación del PPO. Para una alta concentración de polímero, las atracciones PPO–PPO (S–S) toman lugar sobre las interacciones Si–O/PPO (S–I) y la micro-segregación, resultando el orden mesoestructural. En todos los casos, se observa una fuerte interacción entre el bloque PEO y la sílice.

#### 4. ANTECEDENTES

---

Desde el punto de vista cinético, la formación de una mesoestructura híbrida organizada es el resultado del balance entre dos procesos competitivos: fase separación/organización del copolímero en bloque contra la polimerización inorgánica.

Las rapidezces de condensación de la sílice son más lentas en medio ácido suave ( $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{iepsílice}} - 2$ ); esto debería permitir alcanzar un alto orden en este intervalo de pH, las constantes cinéticas ( $k_i$ ) de los diferentes procesos deberían ser ordenadas como sigue [46]:

$$K_{(S-I)} > k_{(S-S)} > k_{(I-I)}$$

A estas condiciones, la precipitación de las fases ordenadas se controla por el auto-ensamblado que involucra la interfase híbrida. Desde este punto de vista, en un medio básico sólo se obtiene sílice amorfa o gel. En un intervalo de pH 2-6 la sílice no precipita y a un  $\text{pH} \sim 7$  se obtienen sílices mesoporosas distorsionadas [33].

Recurrentemente, los óxidos obtenidos a partir de copolímeros basados en PEO muestran micro y mesoporosidad. Esto ha sido atribuido a la capacidad del bloque PEO de interpenetrarse en la red inorgánica. La microporosidad tiene como consecuencia que halla conexiones entre los mesoporos [22, 25, 27, 28, 31, 34, 49, 50].

La microporosidad puede ser controlada por medio de la temperatura de síntesis, la relación sílice/polímero y por un tratamiento post-sintético donde la temperatura y el tiempo de añejamiento son importantes [22, 25, 27, 28, 31, 34, 49, 50].

En una solución ácida las fracciones EO interactúan con la sílice protonada por el mecanismo  $(\text{H}^0\text{S}^+)(\text{XI}^+)$  y este es asociado con las paredes inorgánicas. Al incrementar la temperatura se incrementa la hidrofobicidad de los bloques EO y por lo tanto decrece la longitud de los segmentos EO que están asociados con la pared de la sílice. Esto tiende a incrementar el volumen hidrofóbico en el surfactante dando como resultando un incremento en el tamaño de poro y una disminución tanto en el espesor de pared como en la microporosidad [33].

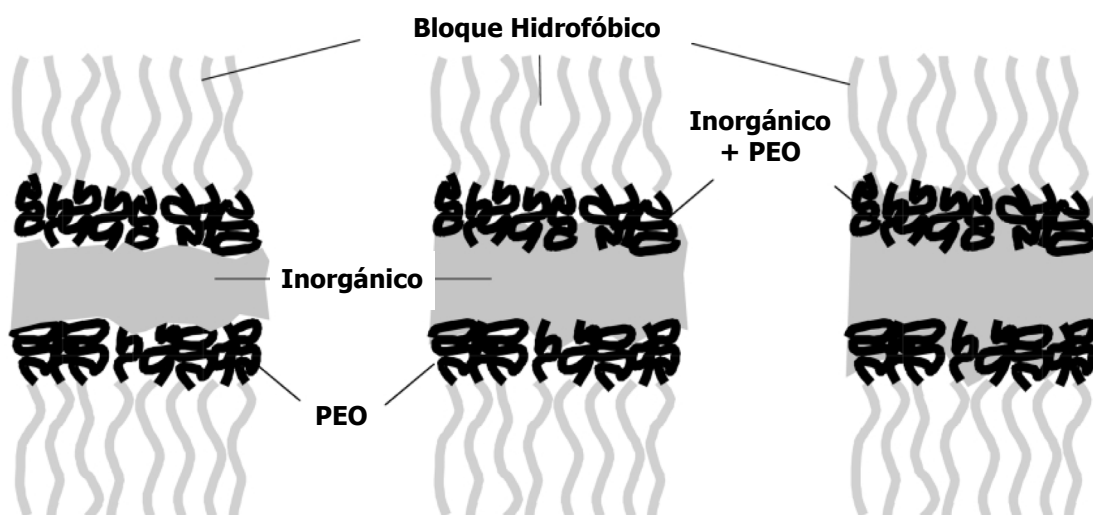
El principal problema en los óxidos mesoporosos que no son de sílice, es una temperatura alta de tratamiento. Mientras que las paredes de sílice guardan su naturaleza amorfa dentro de un tratamiento térmico; las fases cristalinas de los óxidos de los metales de

## 4. ANTECEDENTES

---

transición surgen de la red. El crecimiento de los nanocristales más allá de dar espesor a las paredes deteriora la mesoestructura [23, 47, 48].

La relación EO/PO y la arquitectura del polímero tienen un gran efecto en la formación de la sílice mesoporosa. Relaciones EO/PO=0.07-1.5 favorece la formación de las sílices mesoporosas con estructura hexagonal (p6mm). A bajas relaciones (EO/PO <0.07) y a bajas concentraciones (0.5-1 % en peso) se forma SBA-15 mientras que a altas concentraciones (2-5 % en peso) se forman sílices mesoestructuradas laminares con un espaciado  $d(100)=116 \text{ \AA}$ . A altas relaciones (EO/PO <1.5) se obtiene sílice mesoporosa cúbica. Sílices mesoporosas hexagonales pueden también ser sintetizadas usando copolímeros tribloque poli(óxido de alquileo) con arquitectura inversa ( $\text{PO}_{19}\text{EO}_{33}\text{PO}_{19}$ ).



**Figura 4-5.** Formación de la Microporosidad en los materiales mesoporosos obtenidos a partir de copolímero no-iónicos [23].

Las sílices mesoporosas estructuradas sintetizadas a partir de surfactantes no-iónicos como plantillas, como son los alquil poli(oxietileno) y copolímeros en bloque poli(oxialquileo), tienen mayor estabilidad hidrotérmica que la sílice MCM-41 debido al mayor espesor de pared de las primeras [33].

### 4.1.2 SBA-15.

En 1998, una nueva síntesis de sílices mesoporosas ordenadas hexagonalmente fue propuesta por Stucky y colaboradores [7, 33]. Ellos prepararon un material llamado SBA-15 usando un copolímero en tribloque poly(ethyleneoxide)-poly(propylene oxide)-



#### 4. ANTECEDENTES

---

poly(ethylene oxide) ( $EO_n-PO_m-EO_n$ ) como templete en un medio ácido. Los materiales SBA-15 muestran una estabilidad hidrotérmica remarcable, áreas superficiales de 600-1000 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro entre 0.80 y 1.23 cm<sup>3</sup>/g, tamaños de poro entre 47 y 89 Å y un inusual espesor de pared entre 31 y 53 Å, esta propiedad le confiere una mejor estabilidad hidrotérmica en comparación con la MCM-41.

El tamaño de poro incrementa y el espesor de pared disminuye cuando la temperatura de síntesis se incrementa desde 35 a 100 °C. Diferentes morfologías de partícula pueden ser confeccionadas como son películas, fibras, "pasteles", fajos, donas, esferas, y cuerdas [20, 30, 32, 34].

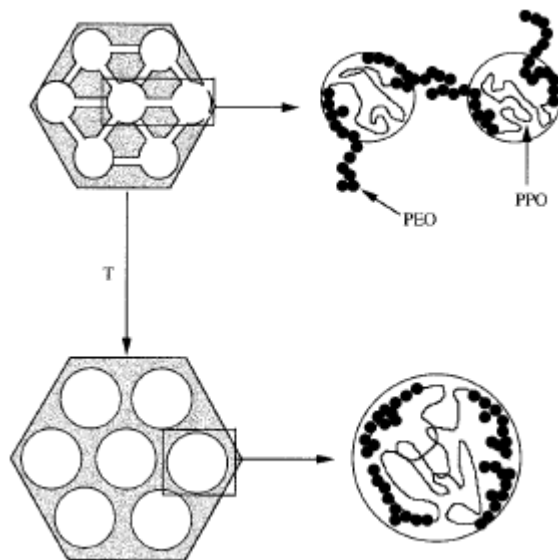
El material SBA-15 puede ser sintetizado en un amplio intervalo de temperaturas (35-100°C) y de tiempos de reacción (11-72 h) donde se obtiene un intervalo de tamaño de poro de 47-89 Å y de espesores de pared de 31-64 Å. Aunque a mayores temperaturas de reacción y tiempos de reacción se obtienen sílices con tamaños de poro más grandes y paredes más delgadas.

Los tamaños de poro pueden ser aumentados hasta 300 Å por la adición de moléculas de cosolventes orgánicos como el 1,3,5-trimetilbenceno (TMB). Por lo tanto, puede ser logrado un control sobre el tamaño de poro de la SBA-15 sobre un intervalo de 47-300 Å. En MCM-41 un alargamiento en el tamaño de poro se puede lograr pero es mucho menor que para el caso de SBA-15.

Bajo condiciones ácidas y temperaturas de 35 a 80 °C, el material SBA-15 puede ser sintetizado en un estrecho intervalo de concentraciones del copolímero (2-6 wt%). A altas concentraciones de copolímero se forma únicamente sílice gel o no hay precipitación de la sílice. A bajas concentraciones, se obtiene solamente sílice amorfa. Temperaturas de reacción entre 35 y 80 °C son necesarias para obtener SBA-15 ya que a una temperatura ambiente se obtiene sílice amorfa o productos pobremente ordenados. A temperaturas mayores de 80°C se obtiene sílice gel.

#### 4. ANTECEDENTES

---



**Figura 4-6.** Microporosidad en la sílice SBA-15 [27].

La estructura de las paredes de los poros en los materiales SBA-15 difiere grandemente de los materiales MCM-41. Durante la síntesis de SBA-15, una considerable cantidad de los bloques hidrofílicos poli(óxidos de etileno) se incrustan en las paredes de la sílice. Después de la calcinación se generan microporos [21, 22, 25, 27, 28, 31, 34, 49, 50]. La microporosidad puede ser controlada por la adición de sales [23], la variación de la temperatura y el tiempo de síntesis [27, 33], la relación Si/copolímero [52, 53], por medio de un tratamiento post-sintético [51] y/o por la temperatura de calcinación [31]. La microporosidad provee conectividad entre los mesoporos ordenados [25, 27, 28, 31, 34] (Ver figura 4-6).

Debido a sus propiedades, como son área superficial grande (600-1,000 m<sup>2</sup>/g), forma de poros bien definida (hexagonales), gran volumen de poro (1.20-2.20 mL/g), intervalos estrechos de diámetro de poro (de 47 a 89 Å) y alta estabilidad hidrotérmica, la sílice SBA-15 ha sido considerada como un material muy prometedor en varias aplicaciones: como catalizadores, soporte de catalizadores injertados, adsorbente de metales pesados, materiales ópticos avanzados, templete de nanoalambres metálicos (Pt, Ag) o adsorbente selectivo de proteínas. [31] Por ejemplo, la incorporación de Al [54-57] y Ti [19-33, 10, 57, 60-70] en la red de la SBA-15 da como resultado materiales que exhiben propiedades catalíticas.

## 4. ANTECEDENTES

---

### 4.1.3 Ti-SBA-15.

El óxido de Ti soportado en sílice amorfa ha sido estudiado como catalizador, fotocatalizador y soporte catalítico. En estos materiales se ha encontrado que la naturaleza estructural y la dispersión del  $\text{TiO}_2$  son dependientes de los métodos de preparación [60].

Algunos catalizadores mesoporosos conteniendo Ti han sido reportados: Ti-MCM-48, TiZMS-22 y Ti-MSU [61]. La introducción de Ti en estos materiales mesoporosos ha sido hecha tanto por vía directa incorporando el Ti durante la síntesis como por vía post-síntesis.

Sin embargo, por síntesis directa, es difícil introducir  $\text{Ti}^{4+}$  en estas sílices mesoporosas bajo condiciones de síntesis fuertemente ácidas. Esto se debe a la fácil disociación de los enlaces Ti–O–Si en condiciones ácidas. Otra desventaja de este método es que parte del Ti queda dentro de las paredes de la sílice. No obstante, B. L. Newalkar y colaboradores utilizaron un método de síntesis directa alternativo, para la síntesis de Ti-SBA-15, basado en un tratamiento hidrotérmico asistido por microondas [63].

El método post-sintético está basado en el injertado químico (directamente) o atadura (con un ligando espacioso) de un precursor adecuado inorgánico u organometálico mediante reacción química con los grupos silanol localizados sobre la superficie de las paredes de los mesoporos [10]. Por ejemplo, Z. Luan y colaboradores [10, 60], al caracterizar materiales Ti-SBA-15 con espectroscopia Raman, observaron la disminución de la banda asignada a los grupos silanol (banda a  $981\text{ cm}^{-1}$ ) con la incorporación de Ti.

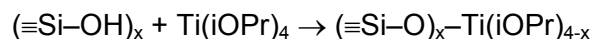
Además, los materiales sintetizados por métodos post-sintéticos presentan mayor actividad en reacciones de oxidación en fase líquida que los sintetizados directamente. Esto ha sido atribuido a una mejor accesibilidad a los sitios Ti o a un decremento en la concentración de los grupos silanol [64, 65].

Entre los diferentes precursores de titanio utilizados para la incorporación de Ti en materiales mesoporosos por método post-sintético se encuentran el dicloruro de tiocianato ( $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)$ ,  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ , pero estos dos últimos tienden a precipitar como anatasa durante el injertado.

#### 4. ANTECEDENTES

---

El método de injertado post-sintético, comparado con el de síntesis directa, puede introducir más Ti en la sílice mesoporosa. Por ejemplo, en el injertado con isopropóxido de Ti los grupos silanoles reaccionan con éste en acorde a la siguiente reacción:



Cada Ti se espera que tenga como mínimo un grupo Ti-OH resultado de la conversión de los grupos isopropoxi durante la calcinación formando sitios de titanio altamente dispersos [62].

Comparados con los materiales microporosos cristalinos, los catalizadores mesoporosos tienen dos desventajas: baja actividad catalítica intrínseca debido a su naturaleza amorfa en sus paredes de poro y a su poca estabilidad hidrotérmica y mecánica debido a su alta hidrofiliidad derivado de la abundante superficie de grupos silanol. Sin embargo, la sílice mesoporosa estructurada SBA-15 tiene mayor espesor de pared y muestra una mayor estabilidad hidrotérmica que el material MCM-41 convencional [57].

Sin embargo, como se comentó anteriormente, la incorporación de especies de Ti sobre SBA-15 a través de un procedimiento de síntesis directa parece improbable ya que la preparación requiere un medio fuertemente ácido (2M HCl). Por lo tanto, la incorporación puede alcanzarse mediante un procedimiento de injertado post-sintético.

Para este caso, por ejemplo, Z. Luan y colaboradores [10, 60] injertaron Ti en SBA-15 por medio de una impregnación sucesiva por volumen de poro con isopropóxido de titanio (IPT) disuelto en etanol. La impregnación se realizó a temperatura ambiente y en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). Ellos observaron que el orden mesoestructural no se pierde con la incorporación de Ti y el área superficial, el volumen de poro, el diámetro de poro y la distribución de tamaño de poro disminuyen con la cantidad de Ti. Además, a bajas cargas de Ti (3.2% en peso de Ti) este se encuentra bien disperso y en un ambiente tetraédrico (Ti<sub>th</sub>); sin embargo, a altas cargas de Ti (11.74% en peso de Ti) aparece fase anatasa en nanopartículas (Ti<sub>oh</sub>). A partir de espectroscopia XPS, concluyeron que sólo el 6% de los átomos de Si en la SBA-15 puede ser sustituido por átomos de Ti y que Ti-SBA-15 con

#### 4. ANTECEDENTES

---

sitios  $Ti_{th}$  puede servir como un catalizador efectivo en algunas reacciones de oxidación selectiva.

En otra publicación, R. van Grieken y colaboradores [66] estudiaron la actividad fotocatalítica del Ti-SBA-15 en la oxidación de iones  $CN^-$ . La fuente de Ti, en la preparación post-sintética de Ti-SBA-15, fue tetraisopropóxido de Ti disuelto en isopropanol. Las cargas de  $TiO_2$  fueron del 20, 40 y 60 % en peso. En estos materiales la estructura mesoporosa se mantiene y con la carga de Ti disminuye el área superficial y el volumen de poro. Por otra parte, los DRX demuestran que la fase anatasa está presente dispersada homogéneamente en todos los sólidos y que su tamaño de cristal aumenta con el incremento de la carga Ti. La oxidación de los iones  $CN^-$  mejora con el aumento de la carga de Ti.

En otro trabajo, R. van Grieken y colaboradores [68], siguieron el mismo método de injertado. Sin embargo, y en este caso, Ti-SBA-15 fue examinado en la fotodegradación del complejo hexacianoferrato en fase líquida. Ti-SBA-15 presentó mayor actividad fotocatalítica que Degussa 25 ( $TiO_2$  comercial) en la degradación del complejo hexacianoferrato.

G. Calleja y colaboradores [67] usaron  $(Cp_2)TiCl_2$ , como fuente de Ti, disuelto en cloroformo. El procedimiento de injertado se realizó en atmósfera inerte. La carga de Ti fue de 2 a 8 % en peso. La estructura mesoporosa no es afectada con la carga de Ti, pero, el área superficial, el volumen de poro y el de diámetro de poro promedio disminuyen con la incorporación de titanio. En este caso, los sitios  $Ti_{th}$  predominan con respecto a los  $Ti_{oh}$ . Estos materiales (Ti-SBA-15) fueron utilizados como catalizadores en la epoxidación de estireno en fase líquida demostrando buena estabilidad al ser reutilizados.

Peng Wu y colaboradores [57] utilizaron un método de injertado de Ti post-sintético asistido por sales de amonio cuaternarias (hidróxido de tetraetil, propil o butil amonio). El uso de estas sales retarda la introducción de Ti pero controla eficientemente la naturaleza de las especies Ti ( $Ti_{th}$ ). La fuente de titanio fue tetrabutylortotitanato; el cual, antes del injertado, fue hidrolizado en glicerol que contenía las sales de amonio. A esta solución se le agregó SBA-15 y la titanación se indujo por calentamiento entre 303 a 393 K. Las relaciones Si/Ti fueron variadas entre 5.7 a 200. Los sólidos presentan buenos arreglos

#### 4. ANTECEDENTES

---

estructurales y propiedades texturales, pero, hay un decremento del área superficial con la incorporación de Ti. Especies de  $Ti_{oh}$  comienzan a formarse a relaciones  $Ti/Si \leq 50$ . Estos sólidos se utilizaron en la epoxidación de ciclohexeno en fase líquida a 333 K. La actividad catalítica y la selectividad hacia el óxido aumentan con la cantidad de Ti. Pero, los turnover numbers (TON) son bajos para altos contenidos de Ti (baja actividad a alto contenido de Ti). Asimismo, al ser comparados, la actividad catalítica y la selectividad son muy similares en Ti-SBA-15 y Ti-MCM-41.

En un método post-sintético, A. Tuel y L.G. Hubert-Pfalzgraf [69], injertaron oxocarboxilato alcohólico de titanio hexanuclear  $[Ti_6(\mu_3-O)_6(\mu-O_2CC_6H_4OPh)_6(OEt)_6]$  a SBA-15. Esta fuente de titanio fue adicionada a 100 mL de tetrahidrofurano (THF) bajo una atmósfera de argón. SBA-15, previamente deshidratada, fue adicionada a la mezcla; la cual, se puso en reflujo durante 20 h. El sólido fue filtrado, lavado con THF, secado y, posteriormente, calcinado. La carga de Ti fue variada según la relación  $Si/Ti=30, 50$  y  $100$ . Entre los principales resultados está que el injertado no modifica las propiedades estructurales ni texturales y a relaciones  $Si/Ti=30$  hay formación de largas partículas de  $TiO_2$  en la superficie. Los materiales resultantes fueron evaluados catalíticamente, condiciones ambientales y en fase líquida, en la epoxidación de ciclohexeno y en la oxidación de anilina, 2,6-di-tert-butilfenol y 2,3,6-trimetilfenol. En todas estas reacciones la actividad catalítica incrementó con el aumento de la carga del Ti y que las especies activas son necesariamente las especies de Ti con coordinación 4.

M.V. Landau y colaboradores [25] utilizaron Ti-SBA-15 como soporte para Pt. Este material se usó como catalizador en la combustión de acetato de etilo a presión atmosférica y a 473-623 K. El método de injertado fue por hidrólisis de tetrabutoxido de Ti en n-decano sobre las paredes del SBA-15. En estos materiales la incorporación de  $TiO_2$  no ocasiona degradación en la estructura del SBA-15 e incrementa a la actividad catalítica y la selectividad.

Y. Segura y colaboradores [70] injertaron Ti en SBA-15 a través de complejos metálicos de Ti ( $[TiO(acetilacetona)_2]_2$ ). Este complejo se disolvió en 100 mL de tolueno; a esta disolución, posteriormente, se le agregó SBA-15. Después de 1 h con agitación el sólido filtrado, lavado con tolueno y secado. La carga de  $TiO_2$  se varió de 1.4-8.0 % en peso de  $TiO_2$ . La estructura, el ordenamiento y las propiedades texturales de la SBA-15 se

## 4. ANTECEDENTES

---

mantienen después de ser modificadas con  $TiO_x$ . Asimismo, a altas concentraciones de  $TiO_2$  se observan centros aislados bien dispersos sin presencia de fase anatasa. Los materiales 3Ti-SBA-15, en este trabajo, fueron evaluados catalíticamente en la reacción de reducción selectiva (SCR) de NO con amoníaco; donde, la conversión aumenta con la cantidad de titanio injertado.

### **4.2 Hidrotratamiento.**

El Hidrotratamiento (HDT) es un grupo importante de procesos en la refinación del petróleo, que comprenden la purificación y la hidroconversión de las fracciones de petróleo. El término hidrotratamiento (HDT) se usa comúnmente para referirse a la eliminación de heteroátomos, principalmente azufre (HDS) y nitrógeno (HDN), sin alterar mucho el intervalo de temperatura de ebullición de la alimentación.

Todas las reacciones de HDT catalítico son efectuadas bajo una corriente de  $H_2$  en un intervalo entre 20-200 atm y temperaturas mayores a 280 °C. El tipo de reacciones que ocurren durante el HDT depende de la alimentación utilizada; pero, las principales reacciones que se llevan a cabo en las unidades de HDT son:

- Desmetalización (Remoción de Metales de la Carga)
- Saturación de Olefinas y aromáticos
- Remoción de Azufre (HDS)
- Remoción de Nitrógeno (HDN).
- Remoción de oxígeno (HDO).

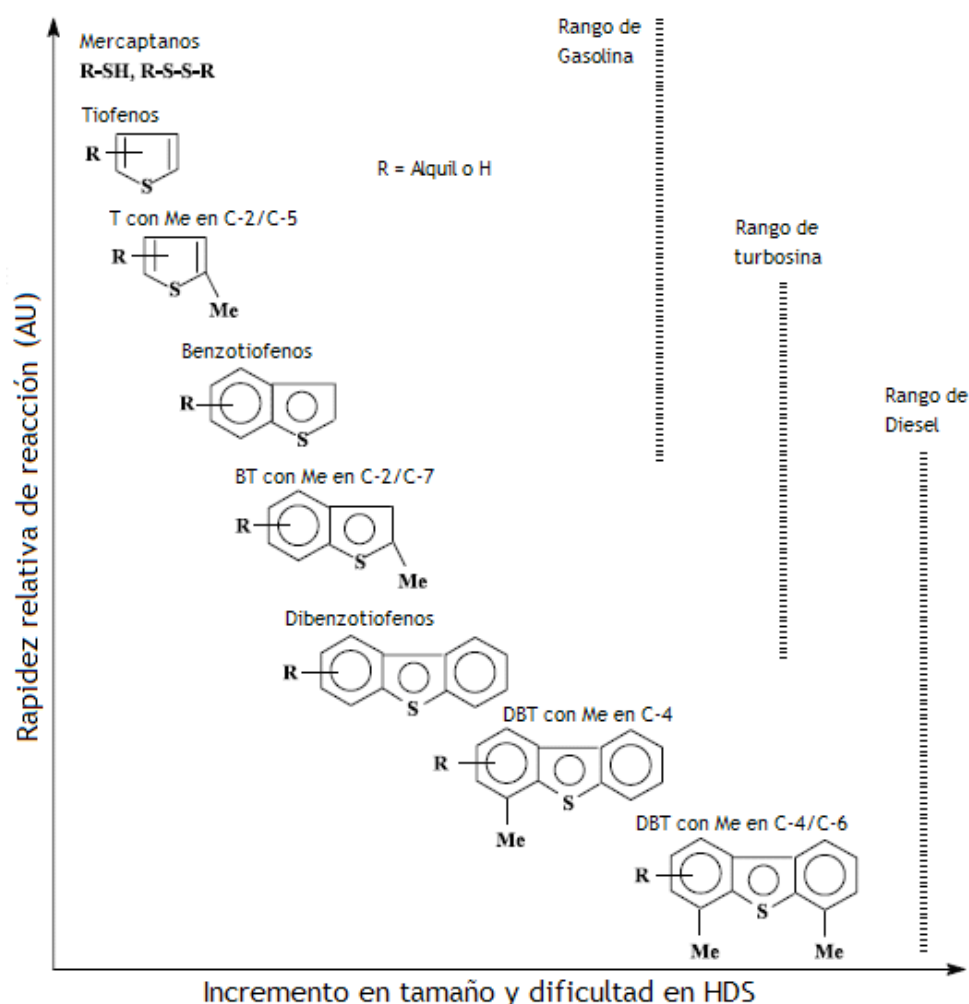
Los procesos de HDS y HDN son siempre necesarios por lo siguiente: Protección de los catalizadores utilizados en etapas posteriores al proceso de refinación, reducir los  $NO_x$  y  $SO_x$ , que se generarían por la combustión de los productos obtenidos del petróleo y que producen gran contaminación atmosférica, poder valorizar los crudos pesados (fondos de barril), estos crudos poseen gran cantidad de compuestos orgánicos que contienen heteroátomos (nitrógeno y azufre), por lo que los procesos de HDS y HDN cada día se hacen más necesarios. En la medida que las regulaciones legales de protección ambiental sean más estrictas, las exigencias para los catalizadores de HDT serán mayores. Esto explica el gran aumento en el interés por los procesos y catalizadores de HDT en los últimos años, y la aparición de nuevos catalizadores que ofrecen mejor actividad, selectividad y tolerancia al azufre que los catalizadores convencionales de  $CoMo/Al_2O_3$ .

## 4. ANTECEDENTES

Actualmente los trabajos en HDT están orientados, a modificar el soporte utilizado tradicionalmente ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o cambios por nuevos soportes, modificación de la fase activa con algún aditivo (ej. fósforo, P), uso de metales nobles o metales no convencionales diferentes al  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})$ .

### 4.3 Hidrodesulfuración.

La hidrodesulfuración (HDS) es una de las reacciones que toma parte dentro del proceso de hidrotratamiento y el objetivo es eliminar el azufre que contienen las corrientes de provenientes de la planta de destilación atmosférica y al vacío.



**Figura 4-7.** Rapidez de reacción relativa de especies que contienen azufre [142].

Se sabe que para cada tipo de combustible, las moléculas que contienen azufre son distintas y se ha visto que en el caso de diesel predominan los dibenzotiofenos y

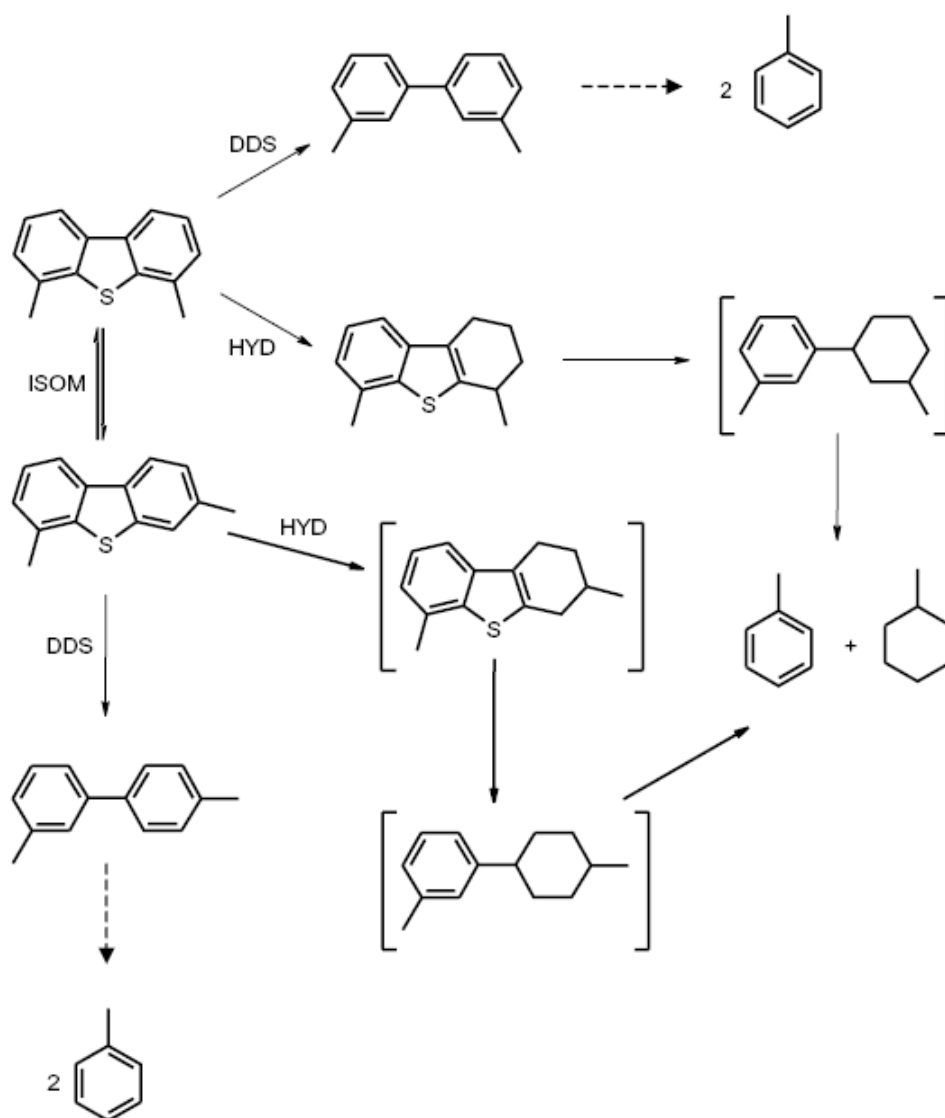


#### 4. ANTECEDENTES

alquildibenzotiofenos. El orden de reactividad de estos compuestos de azufre en HDS se muestra en la Figura 4-7.

El 4,6 DMDBT es considerado como una de las moléculas más refractarias a la hidrodesulfuración. En la Figura 4-8 se muestra un esquema general para la HDS del 4,6-DMDBT [71]. Las rutas principales de la HDS del 4,6 DMDBT son:

Desulfuración directa (DDS). Se presenta mediante la remoción directa del átomo de azufre (hidrogenólisis), obteniéndose el 3,3'-dimetil-bifenilo.



**Figura 4-8.** Esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT [71].

## 4. ANTECEDENTES

Hidrogenación (HYD). Se presenta en primer lugar mediante la hidrogenación de un anillo aromático, seguida de la remoción del átomo de azufre. En esta ruta se pueden obtener varios productos, entre ellos el 1-Metil-3(3-metil-ciclohexil)-benceno.

Isomerización (ISOM). Se obtiene una molécula mas reactiva, la cual puede seguir la ruta de desulfuración directa o la ruta de hidrogenación.

### 4.4 Heteropoliácidos (HPA).

Los heteropoliácidos (HPAs) son oxoaniones poliméricos que se forman a partir de la condensación de más de dos diferentes oxoaniones [11, 42].

En la Tabla 3-1 se muestra una lista de los diferentes heteropolicompuestos que pueden ser obtenidos dependiendo la relación atómica P/Mo [4].

**Tabla 3-1.** Formulación química de algunos heteropolianiones Mo-P.

Tipo	P/Mo	Anión Típico
"Mo <sub>12</sub> P"	1/12	[PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>
"Mo <sub>11</sub> P"	1/11	[PMo <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>7-</sup>
"Mo <sub>10</sub> P"	1/10	[PMo <sub>10</sub> O <sub>35</sub> ] <sup>5-</sup>
"Mo <sub>18</sub> P <sub>2</sub> "	1/9	[P <sub>2</sub> Mo <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ] <sup>6-</sup>
"Mo <sub>9</sub> P"	1/9	[PMo <sub>9</sub> O <sub>31</sub> (HO) <sub>3</sub> ] <sup>6-</sup>
"Mo <sub>6</sub> P"	1/6	[P <sup>III</sup> Mo <sub>6</sub> O <sub>24</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
"Mo <sub>17</sub> P <sub>2</sub> "	2/17	[P <sub>2</sub> Mo <sub>17</sub> O <sub>60</sub> ] <sup>8-</sup>
"Mo <sub>5</sub> P <sub>2</sub> "	2/5	[P <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>23</sub> ] <sup>6-</sup>

Dentro de una amplia variedad de HPAs, los denominados tipo Keggin (Figura 4-9a) son los más importantes desde un punto de vista catalítico [79, 81]. La estructura tipo Keggin está constituida por un tetraedro central (XO<sub>4</sub>) y su formula química general es:

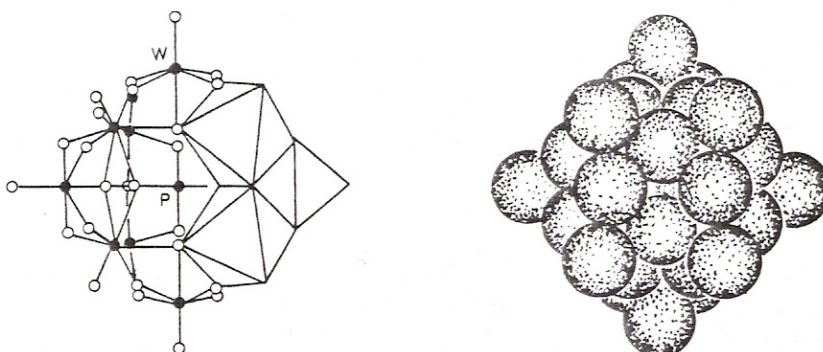
#### 4. ANTECEDENTES



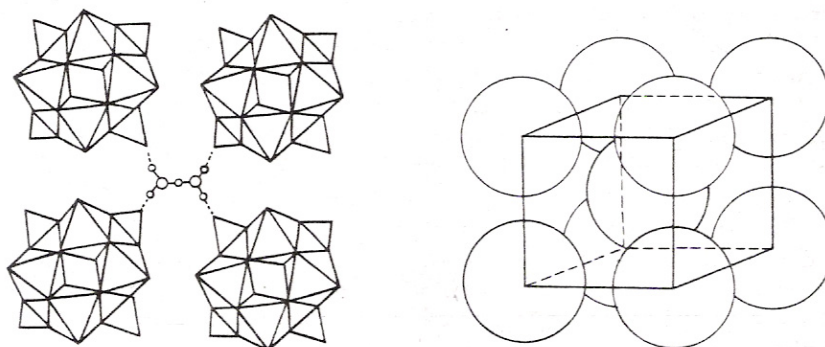
Donde: M es el átomo central o heteroátomo ( $Si^{5+}$ ,  $P^{5+}$ , etc.), x es el estado de oxidación del heteroátomo y X son los poliatomos ( $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $V^{5+}$ ) que rodean al heteroátomo a través de átomos de oxígeno.

Los HPAs que tienen una estructura de tipo Keggin son térmicamente estables, fáciles de obtener y tienen propiedades que ayudan a su desempeño catalítico [82, 83], como son: (i) sitios ácidos de tipo Brønsted fuertes; (ii) propiedades redox; (iii) alta solubilidad en agua y en disolventes orgánicos oxigenados; y (v) una alta termoestabilidad en estado sólido. Estas propiedades permiten que los HPAs sean utilizados como catalizadores ácidos o redox tanto en sistemas heterogéneos como homogéneos [84].

##### (a) Estructura Primaria ( $PMo_{12}O_{40}$ Estructura de Keggin)



##### (b) Estructura Secundaria ( $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ )



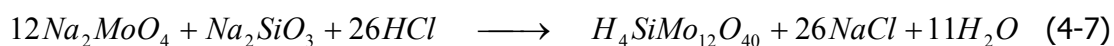
**Figura 4-9.** Estructura de los Heteropoliácidos. (a) Estructura primaria tipo Keggin ( $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ ). (b) Estructura secundaria  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O = [H_5O_2]_3[PMo_{12}O_{40}]$  [79].

## 4. ANTECEDENTES

---

### 4.4.1 Preparación.

Los HPAs pueden ser obtenidos por precipitación, recristalización o secado dependiendo de la estructura y composición deseados [79]. Por ejemplo, la síntesis de HPAs tipo Keggin se realiza en medio ácido ( $1 < \text{pH} < 2$ ) por medio del calentamiento de disoluciones acuosas de molibdato o tungstato y de un oxiácido del heteroátomo o una sal del mismo [85-87]:

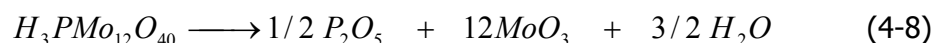


### 4.4.2 Estructura de los HPAs (estructura primaria y secundaria).

Los HPAs están constituidos por dos estructuras: estructura primaria y estructura secundaria [79, 81]. La Figura 4-9a muestra la estructura primaria tipo Keggin del  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . En esta estructura doce octaedros  $\text{MoO}_6$  rodean al tetraedro central  $\text{PO}_4$ . En la estructura secundaria (Figura 4-9b) los polianiones están conectados por puentes de  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ ; los cuales, pueden ser sustituidos por iones de Cs, Na, Cu, Ni, Co, etc. La estructura primaria en los HPAs es bastante estable mientras que la secundaria puede cambiar.

### 4.4.3 Estabilidad térmica, contenido de agua y área superficial.

La descomposición de los HPAs toma lugar entre 375 y 610 °C según su composición: ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (610°C) >  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  (540°C) >  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (495°C) >  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  (375°C)). Por ejemplo, la descomposición térmica del  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ocurre de la siguiente manera [81]:



Las moléculas de agua en el cristal son protonadas y arregladas como cationes; por lo que, la forma del cristal de los HPAs depende de la cantidad de agua de cristalización. Las moléculas de agua pueden ser eliminadas por calentamiento entre 100 y 250°C; para lo cual, la actividad protónica de los HPAs se ve incrementada [81].

El área superficial específica de los HPAs suele ser muy baja (entre 1-10  $\text{m}^2/\text{g}$ ) [79]. Por este motivo, los HPAs generalmente se depositan en sólidos ácidos o neutros [79, 91].

## 4. ANTECEDENTES

---

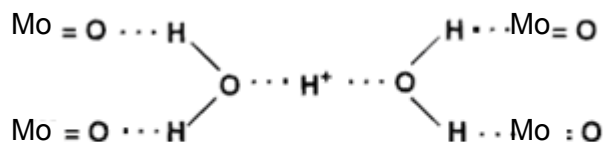
Algunos de los soportes que han sido utilizados son: sílice gel [90, 91], alúmina [91], sílice-alúmina [91, 92], magnesia [91], carbón activado [93, 94], resinas ácidas con ión intercambiado [95], zirconia [96] y titania [97].

### 4.4.4 Propiedades ácidas de los HPAs en estado sólido.

Las propiedades ácidas en los HPAs son sensibles tanto a la cantidad de cationes como a los elementos que constituyen los polianiones. Estudios de IR de adsorción de piridina (Py) han demostrado que los HPAs son ácidos fuertemente protónicos y su acidez es uniforme [83, 88, 89].

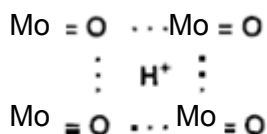
El anión de Keggin tiene tres tipos de oxígenos externos como potenciales centros de protonación: oxígenos terminales Mo=O y dos tipos de oxígenos puenteados M-O-M, y de borde compartido en la esquina. En los HPA's sólidos el protón forma parte en la formación del cristal de HPA, uniendo el heteropolianión vecino. En este caso el oxígeno terminal es el mas accesible a ser protonado. Por lo tanto, la estructura del cristal  $H_3PMo_{12}O_{40}$  hexahidratado esta formado por embalajes de heteropolianiones en estructura centrada en el cuerpo [77] (Ver 3-9 b).

El sitio protónico del bulk esta representado como ion diacuahidrógeno  $H_5O^{2+}$  (Figura 4-10) en el cual cada uno une a cuatro heteropolianiones por medio de enlace de hidrógeno con los oxígenos terminales.



**Figura 4-10.** Estructura esquemática de sitios protónicos en  $H_3PMo_{12}O_{40}-6H_2O$ .

La estructura de los sitios protónicos en PMo deshidratada es mostrada en la Figura 4-11.



## 4. ANTECEDENTES

---

**Figura 4-11.** Estructura esquemática de sitios protónicos en "PW" deshidratado [26].

La fuerza ácida del HPA [77] cristalino disminuye de la siguiente forma  $H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40}$ .

### 4.4.5 Los HPA como precursores en los catalizadores de HDS.

En las últimas dos décadas nuevos procesos industriales basados en catálisis por heteropoliácidos (HPA) han sido desarrollados y comercializados [74, 75]. Aunque existen diferentes estructuras de heteropoliácidos (HPAs), dependiendo de la relación P/Mo [4, 76], la mayoría de las aplicaciones catalíticas usan HPAs con estructuras de tipo Keggin, sobre todo en catálisis ácida.

Hasta el momento, se han realizado pocas investigaciones sobre el uso de los HPAs como materiales precursores en catalizadores de hidrodesulfuración [11-18, 74]

Por ejemplo, resultados interesantes se obtuvieron a partir de alúmina como soporte de HPA de tipo Anderson  $((H_6X_fY_6O_{24})^x Y=Mo, W X=Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, \dots)$ . Sin embargo, su uso induce a un bajo contenido de Co o Ni como promotor y en consecuencia a una actividad relativamente baja [72, 73].

En algunos trabajos, como los de A. Grivobal y colaboradores, han desarrollado catalizadores de HDS a partir de HPA con estructura tipo Keggin soportados en alúmina [11-14]. Por ejemplo, ellos usaron la sal de cobalto  $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$  obtenida a partir de un intercambio catiónico con el ácido  $H_3PMo_{12}O_{40}$ . El uso de esta sal evitó la presencia de los contraiones  $(NH_4^+, NO_3^-)$  típicos en una impregnación convencional con HMA y  $Co(NO_3)_2$  y permitió una mejor interacción del cobalto con la entidades oxomolibdato en la solución de impregnación; de esta manera, se propició un efecto benéfico al evitar la formación de microcristales de  $CoMoO_4$  y  $Co_3O_4$  [80]. Sin embargo, en hidrodesulfuración de tiofeno, este catalizador no presentó mayor actividad (conversiones del 14%) que los preparados convencionalmente debido a que la carga de cobalto se ve limitada por la estequiometría del HPA precursor (conversiones del 22%). La HDS de tiofeno se realizó en un reactor de flujo continuo empacado con 200 mg de catalizador a una presión atmosférica y a una temperatura de 400 °C. El tiofeno se introdujo al reactor a una presión constante de 50 torr en un flujo de hidrógeno purificado de 20 cm<sup>3</sup>/min.

#### 4. ANTECEDENTES

---

No obstante, para incrementar la relación Co/Mo y por lo tanto tener un mejor efecto promotor, ellos propusieron la reducción parcial de  $4e^-$  del heteropolianión  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  con la finalidad de obtener la sal de cobalto  $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Los catalizadores sintetizados a partir de esta sal presentaron mayores conversiones de tiofeno (conversiones del 30%) que los sintetizados convencionalmente y con la sal de cobalto no reducida  $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Además, el HPA reducido muestra mejor estabilidad a valores altos de pH ya que su estructura es preservada durante la etapa de impregnación evitando la formación de las fases polimolibdato y las especies superficiales de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

L. Lizama y T. Klimova [136] sintetizaron catalizadores a partir de los heteropolíácidos con estructura tipo  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  y  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  los cuales se soportaron sílice mesoporosa SBA-15 ( $\text{NiMo(W)P/SBA-15}$ ). Estos catalizadores se compararon con otros sintetizados a partir de precursores o sales tradicionales: heptamolibdato de amonio, metatungstato de amonio y nitrato de níquel ( $\text{NiMo(W)/SBA-15}$ ). Los cuatro catalizadores sintetizados en este trabajo fueron caracterizados por fisisorción de  $\text{N}_2$ , DRX de rayos a ángulo bajo ( $0 < 2\theta < 4$ ), UV-Vis DRS, FT-IR, TPR,  $^{31}\text{P}$  MAS NMR y HRTEM. Además, los catalizadores fueron evaluados en la HDS del 4,6 DMDBT en un reactor batch (Parr) con una carga de catalizador de 0.15 g y con una disolución de 4,6 DMDBT en hexadecano (500 ppm de S). Las condiciones de reacción se llevaron a cabo a una presión de 7.3 MPa y a una temperatura de 300 °C. Los catalizadores sintetizados con los HPAs presentaron una mejor actividad catalítica en la HDS del 4,6 DMDBT que los catalizadores preparados con sales de amonio tradicionales. Este resultado se relacionó con la presencia del átomo de fósforo en el centro de la estructura tipo Keggin del HPA; a una mejor dispersión, homogenización y distribución de las especies de Mo y W oxidas y sulfuradas.

En general, entre las ventajas principales que presentan los HPA's en la preparación de catalizadores HDS son [11-18]:

- ✓ Asociar todos los elementos precursores a depositar en una misma entidad la cual puede ser usada en la preparación de soluciones impregnantes.
- ✓ Se evita la presencia de contraiones (como son el  $\text{NH}_4^+$  y el  $\text{NO}_3^-$ ) permitiendo una mejor interacción del promotor con las especies de molibdeno (más átomos de promotor disponibles para formar la fase activa  $\text{NiMoS}$  o  $\text{CoMoS}$  y se evita la formación de especies del promotor superficiales cristalinas inactivas).

#### 4. ANTECEDENTES

---

- ✓ Fuertes propiedades ácidas.

#### ***4.5 Citrato de níquel como precursor en la preparación de catalizadores.***

Se pueden lograr mejoras significativas en la actividad catalítica de HDS por la adición de agentes quelantes en la solución de impregnación durante la preparación de los catalizadores. La adición de agentes quelantes, como ácido nitriloacetético (NTA), ácido etilendiaminatetraacético (EDTA), ácido ciclohexendiaminatetraacético (CyDTA) etilendiamina (EN), en las soluciones de impregnación durante la preparación de incrementa la actividad catalítica de los catalizadores NiMo/SiO<sub>2</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [101-103].

Los agentes quelantes en general, como NTA, CyDTA y En, son muy caros y económicamente son poco atractivos; por lo que, el ácido cítrico por económico y porque fácilmente forma complejos estables con iones de metales de transición es una buena opción como agente quelante [18, 101-103].

Lensveld y colaboradores [98, 99] prepararon catalizadores con níquel a partir de una impregnación húmeda incipiente sobre MCM-41 y con una solución citrato de níquel Ni<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> como precursor (quelante). La preparación de esta solución fue a partir de carbonato de níquel y ácido cítrico con una relación molar de 3:2. Como resultado, ellos obtienen un catalizador con una alta dispersión de óxido de níquel en nanoaglomerados dentro de los poros del soporte en comparación con un catalizador preparado a partir de nitrato de níquel como precursor, el cual, presenta principalmente partículas muy grandes de NiO afuera de los poros del MCM-41. En ambos catalizadores ellos observaron que la estructura y las propiedades texturales del soporte se conservaron. Ellos atribuyen este resultado a la viscosidad de la solución de citrato de níquel la cual previene el transporte del complejo precursor fuera de los poros; lo cual, genera la formación de una película delgada de citrato de níquel que se enlaza a la superficie de los mesoporos.

En otro trabajo, Sun y colaboradores [100] investigaron la bifuncionalidad de los catalizadores Ni/Al-MCM-41 en la hidroconversión del n-dodecano. Los catalizadores fueron preparados a partir de una impregnación incipiente húmeda usando tres diferentes precursores de níquel: nitrato de níquel, tetramina alcalina de nitrato de níquel y citrato de níquel. Al igual que Lensveld y colaboradores [98, 99], ellos usaron una relación molar 3:2



## 4. ANTECEDENTES

---

de carbonato de níquel y ácido cítrico en la preparación del citrato de níquel. Los catalizadores preparados con citrato de níquel mostraron una mayor interacción entre el metal y el soporte, mejor dispersión metálica y acidez ligeramente baja con respecto a los catalizadores sintetizados con los otros dos precursores. Además, en la hidroconversión del n-dodecano, este catalizador presenta mejor actividad y selectividad hacia la isomerización.

Fujikawa y colaboradores [101-103] desarrollaron catalizadores para la desulfuración ultra profunda de diesel (<10 ppm de S) a partir de  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y ácido cítrico como precursores en una mezcla de HY y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como soporte. Ellos observaron que la adición de ácido cítrico condujo a un incremento del número de las fases Co-Mo-S pero sobre todo de las fases Co-Mo-S tipo II que es la más activa en la HDS de compuesto refractarios la cual esta localizada en los bordes del  $\text{MoS}_2$  en multicapas. Ellos asumen que este resultado se debe a la formación del complejo de Co que previene la sulfuración del Co a bajas temperaturas lo cual incrementa el número de las fases Co-Mo-S. Estos catalizadores presentaron una actividad catalítica tres veces mayor que uno preparado convencionalmente (sin ácido cítrico y HY en el soporte). Además, demostró una excelente actividad y estabilidad al ser probado en una planta de hidrotratamiento de diesel comercial.

### ***4.6 El fósforo como aditivo en los catalizadores HDS.***

Los catalizadores industriales para la hidrodeshulfuración a menudo son sintetizados a partir de una combinación de óxidos de Co-Mo, Ni-Mo o Ni-W soportados en alúmina; posteriormente, las fases oxidas soportadas, se someten a un proceso de activación (con una mezcla de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ ) con la finalidad de formar las fases activas sulfuradas [104].

Un gran número de elementos se utilizan como aditivos para aumentar la actividad y la estabilidad térmica de los catalizadores de hidrotratamiento. Principalmente, el fósforo es utilizado como un tercer elemento en los catalizadores de hidrotratamiento. Se ha reportado que la adición de fósforo tiene tres principales efectos positivos en los catalizadores de hidrotratamiento [4, 105]:

1. La solución que contiene los precursores Mo y Co (Ni) tiende a ser inestable sin un elemento aditivo. En consecuencia la adición de compuestos que contienen fósforo

#### 4. ANTECEDENTES

---

estabiliza la solución impregnante mediante la formación de oxo-especies "Mo-P" o "Ni-P". Por lo tanto, la presencia de fósforo aumenta la dispersión de la especie metálica activa soportadas.

2. El oxo-compuesto "Mo-P" tiene relativamente baja interacción con la alúmina; dispersándose sobre la superficie completa del soporte. El método de coimpregnación con altas relaciones de P/Mo es especialmente útil para obtener una alta dispersión de los componentes en el soporte.
3. En reacciones de hidrotratamiento, Spojakina [118] propuso que la presencia de fósforo aumenta la dispersión de Mo y previene la pérdida de níquel en la red del soporte.

Los estudios también muestran que el P aumenta la dispersión y reductibilidad de las especies de Mo y Co [4, 6]. El fósforo aumenta el tamaño de los cristales  $\text{MoS}_2$  así como el número de apilamientos [118]. Sin embargo, existen trabajos en donde se reporta una disminución en la longitud de los cristales  $\text{MoS}_2$  con la adición de fósforo [106]. La influencia del P, su rol, aun es materia de debate ya que también depende mucho del método de incorporación del mismo.

Hay diferentes maneras de incorporar el fósforo al soporte: coimpregnación, impregnación sucesiva; precipitación hidrogel y sol-gel.

# 5. MÉTODO EXPERIMENTAL.

## 5.1 Preparación de Catalizadores.

### 5.1.1 Preparación de la sílice mesoporosa SBA-15.

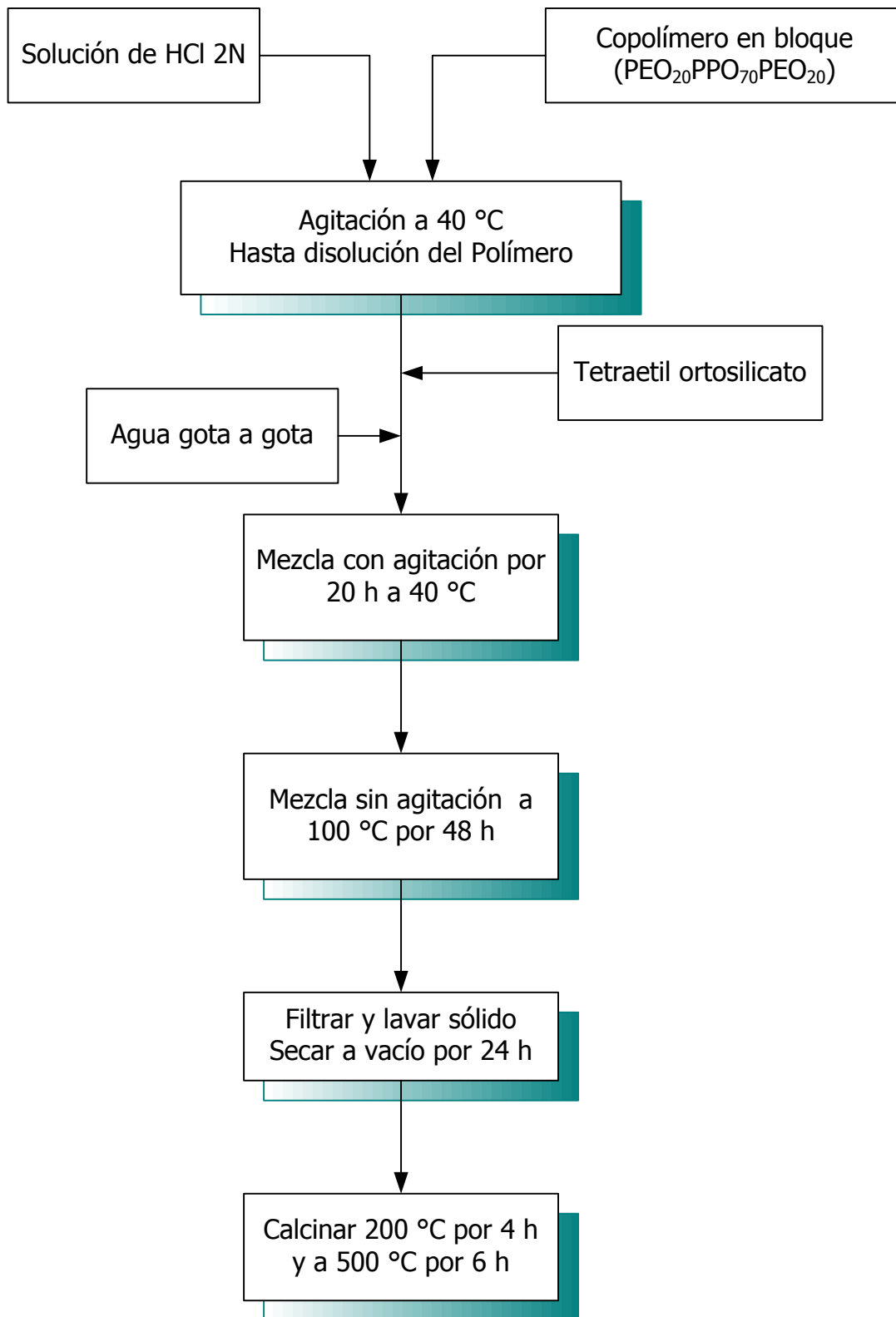
El material de sílice mesoporosa ordenada SBA-15 se sintetizó utilizando un método reportado [7, 33, 57]. El procedimiento de la síntesis fue el siguiente (Ver Figura 5-1):

1. Se disolvió la cantidad adecuada del copolímero en bloque poli(etilen glicol)-poli(propilen glicol)-poli(etilen glicol) (PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub> o P123) (Aldrich) en HCl 2N (37%, Aldrich) con agitación constante a 40 °C hasta la disolución total de copolímero; lo cual, ocurrió en aproximadamente tres horas. La relación en peso copolímero:HCl fue de 1:20. *Reacciones de auto-ensamble del copolímero (separación de una microfase la cual se divide en dos dominios: hidrofílico e hidrofóbico).*
2. Se agregó la cantidad necesaria de tetraetil-ortosilicato Si[OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub> TEOS) (98%, Aldrich) para una relación en peso copolímero:TEOS de 1:2.2.
3. Se adicionó agua desmineralizada gota a gota a una relación copolímero:agua de 1:5. *Hidrólisis del tetraetil-ortosilicato.*
4. La mezcla se dejó reaccionar por 20 h a 40 °C con agitación. *Reacciones de condensación y solidificación de la red inorgánica.*
5. Pasado este tiempo de reacción, la mezcla se dejó sin agitación a 100°C por 48 h (tratamiento post-sintético e hidrotérmico). *Segregación de los grupos PEO de la sílice.*
6. El sólido se filtró y lavó con aproximadamente un litro de agua desmineralizada. *Eliminación parcial del copolímero (plantilla).*
7. Posteriormente, se dejó secar a vacío y durante 24 h a temperatura ambiente.
8. El sólido seco se calcinó, primeramente a 200 °C durante 4h y después a 500°C por 6 horas. *Eliminación total del copolímero.*

### 5.1.2 Preparación del soporte (x)Ti-SBA-15 por injertado post-sintético.

Los soportes Ti-SBA-15 se sintetizaron por medio de un método de injertado post-sintético [10, 60, 64, 65]. Los pasos que se siguieron en este método son (Ver Figura 5-2):

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL



**Figura 5-1.** Secuencia de preparación de la sílice mesoporosa SBA-15.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

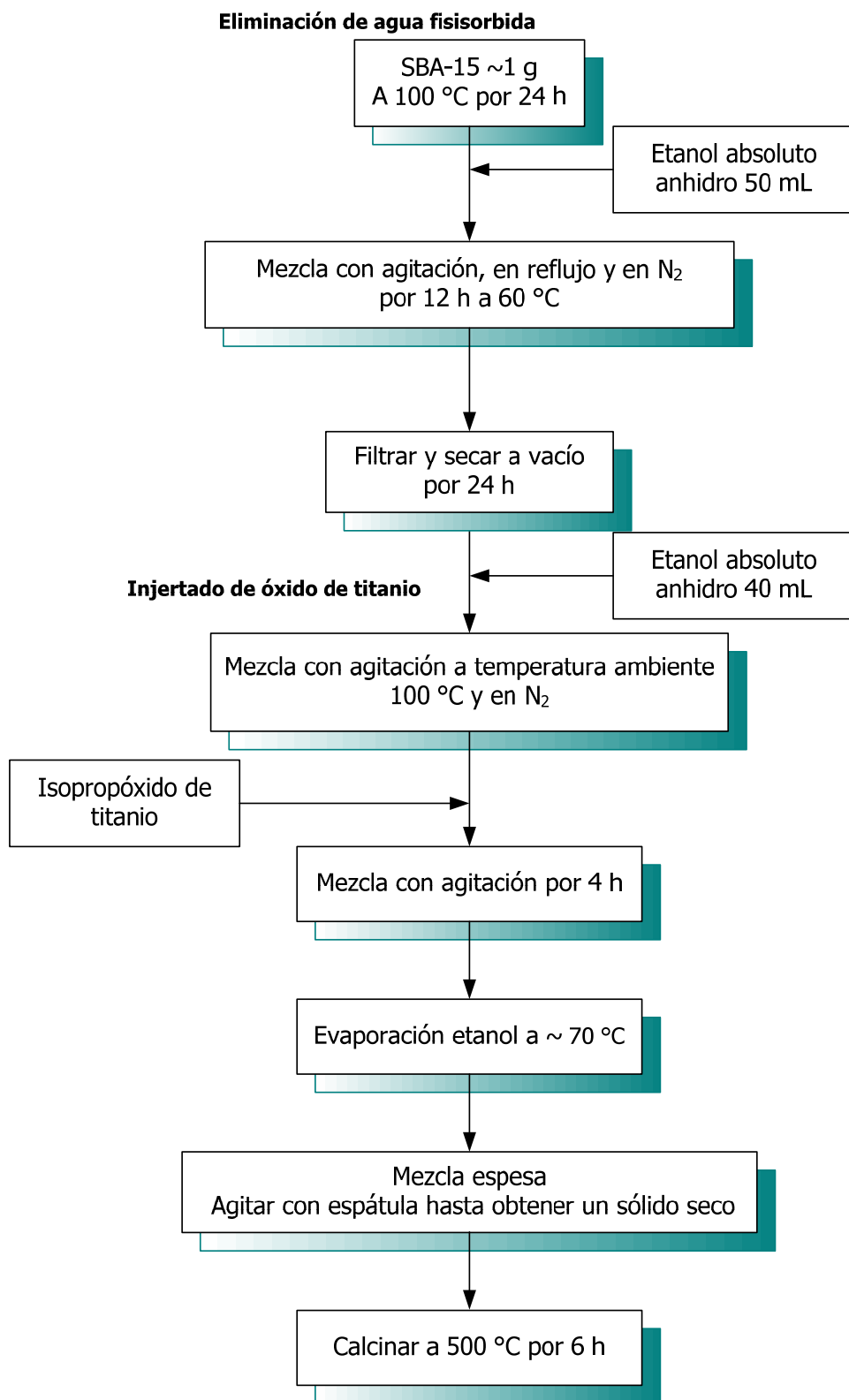
---

1. Tratamiento térmico: aproximadamente 1 g de sílice SBA-15 se colocó en una estufa a 100 °C por 24 h. *Eliminación de agua fisisorbida.*
2. Tratamiento con etanol absoluto anhidro: después del tratamiento térmico a la sílice SBA-15 se le agregó 50 mL de etanol absoluto anhidro (99.5%, Aldrich). La mezcla se dejó en reflujo a 60°C, con agitación y en una atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) durante 12 h. *Eliminación de agua fisisorbida.*
3. El sólido fue filtrado y se secó a vacío durante 24 h.
4. Una vez que el sólido estuvo seco, se pesó rápidamente y se agregó a 40 mL de etanol absoluto anhidro con agitación, a temperatura ambiente y en atmósfera inerte.
5. Cuando la SBA-15 fue bien dispersa en el etanol, se agregó la cantidad necesaria de isopropóxido de titanio (IPT) a la mezcla (Ver apéndice 7.1). Esta mezcla se mantuvo con agitación durante 4 h. *Reaccion de hidrólisis de isopropóxido de titanio y condensación.*
6. Posteriormente, el etanol se comenzó evaporar a ~70 °C.
7. Una vez que la mezcla se volvió espesa (como pasta), se agitó con una espátula para que fuera más homogénea. Esto se realizó hasta que el etanol se evaporó completamente y se obtuvo únicamente el sólido.
8. El sólido seco se calcinó a 500°C por 6h.

Los pasos 1 y 2 tuvieron la finalidad de quitar las moléculas de H<sub>2</sub>O fisisorbidas en la superficie de los poros de la SBA-15. De esta manera se evita que el IPT se hidrolice rápidamente debido a la presencia de agua y que las especies de titania se aglomeren en la superficie de los poros de la SBA-15.

Los sólidos resultantes se especificaron como (x)Ti-SBA-15 donde la x representa el % en peso del óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en el soporte. Se sintetizaron dos soportes con x=15 y 30. En el caso del soporte con 30% en peso de titania el procedimiento que se siguió fue un injertado sucesivo donde primero se sintetizó un sólido con el 15% en peso de TiO<sub>2</sub>, y posteriormente, se le injertó la cantidad necesaria de titania para obtener el 30% en peso en el soporte. La intención de un injertado sucesivo es obtener una mejor dispersión de las especies de titania en la superficie de los mesoporos de la SBA-15 cuando las cargas del TiO<sub>2</sub> son considerablemente altas.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL



**Figura 5-2.** Secuencia de preparación del soporte (x)Ti-SBA-15 por injertado post-sintético.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

### 5.1.3 Preparación de los catalizadores NiMoP/Ti-SBA-15.

La preparación de los catalizadores en fase oxidada se realizó por impregnación húmeda incipiente. Los precursores de la fase activa (Mo) y de los promotores (Ni y P) fueron heteropoliácido  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (99%, Aldrich) y citrato de níquel, el cual fue preparado a partir de carbonato de níquel (98 %, Baker) y ácido cítrico (99 %, Aldrich). El Apéndice 7-2 describe la forma en que se preparó el citrato de níquel. Ambos precursores, el  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  y el citrato de níquel, fueron impregnados simultáneamente -a partir de una misma solución (Ver Apéndice 7-2)-. En todos los catalizadores, la carga de la fase activa (Mo) y de los promotores (Ni y P), como óxidos, fue la siguiente:

- Mo como  $\text{MoO}_3$  = 13% en peso.
- Ni como  $\text{NiO}$  = 3.5 % en peso.
- P como  $\text{P}_2\text{O}_5$  = 0.5 % en peso

La carga del níquel estuvo en función de la relación atómica  $\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mo}=0.3$  y la del fósforo quedó establecida por la relación atómica y estequiométrica del  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{P}/\text{Mo}=1/12$ ).

La secuencia de pasos en la preparación de los catalizadores fue la siguiente (Ver Figura 5-3):

1. Impregnación: Se impregnaron los soportes (SBA-15, (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15) con la cantidad adecuada de solución acuosa de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  y de citrato de níquel.
2. Maduración: Las muestras se dejaron madurar durante 24 h.
3. Secado: Los sólidos fueron secados a 100 °C por 24 h.
4. Calcinación: Las muestras se calcinaron a 400 °C y 500 °C durante 4 h. Aunque, una parte de los catalizadores secos no fue calcinada con la finalidad de estudiar el efecto de la calcinación.

Con la intención de comparar estos catalizadores, preparados con el heteropoliácido y el citrato de níquel, se prepararon dos catalizadores más –con las mismas cargas de Mo, Ni y P- a partir de un método convencional con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio (99 %, Aldrich), nitrato de níquel (99%, Aldrich) y ácido fosfórico (85.5 %, Baker).

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

El Apéndice 7-2 describe la preparación de esta solución convencional. Los soportes impregnados en este caso fueron SBA-15 y (15)Ti-SBA-15. El método de preparación fue el mismo que el descrito anteriormente a excepción de que los precursores en la solución de impregnación no son los mismos.

De esta manera, se obtuvieron trece catalizadores con la siguiente nomenclatura:

- NiMoP(H-nc)/SBA-15
- NiMoP(H-400)/SBA-15
- NiMoP(H-500)/SBA-15
- NiMoP(C-nc)/SBA-15
- NiMoP(C-400)/SBA-15
- NiMoP(C-500)/SBA-15
- NiMoP(H-nc)/15Ti-SBA-15
- NiMoP(H-400)/15Ti-SBA-15
- NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15
- NiMoP(H-nc)/30Ti-SBA-15
- NiMoP(H-400)/30Ti-SBA-15
- NiMoP(H-500)/30Ti-SBA-15
- NiMoP(C-500)/15Ti-SBA-15

(H)=Impregnados con una solución acuosa de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  y de citrato de níquel como precursores.

(C)= Método convencional, impregnados con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio, nitrato de níquel y ácido fosfórico como precursores.

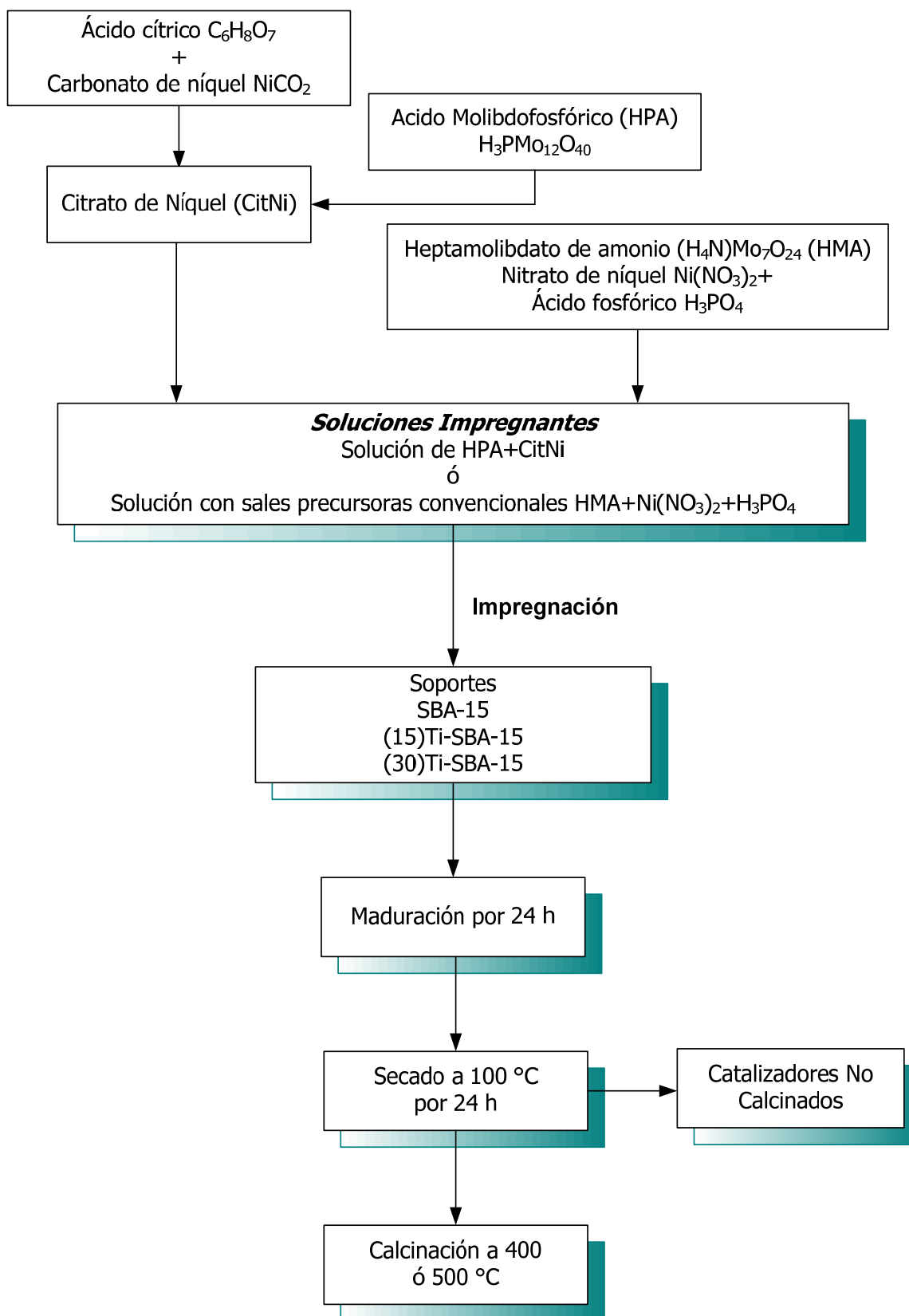
(nc)=catalizador sin calcinar.

(400)=catalizador calcinado a 400°C.

(500)=catalizador calcinado a 500°C.



## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL



**Figura 5-3.** Secuencia de preparación de los catalizadores NiMoP(H ó C-y)/xTi-SBA-15.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

### 5.2 *Técnicas de Caracterización.*

#### 5.2.1 Difracción de Rayos X.

Los rayos X, se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por las transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitud de onda de los rayos X va desde aproximadamente  $10^{-5}$  Å hasta alrededor de 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional abarca la región de aproximadamente 0.1 a 25 Å.

Cuando los rayos X se dispersan por el entorno ordenado de un cristal se propician interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados. La difracción de rayos X es el resultado de que las distancias entre los centros de dispersión sean las mismas que la magnitud de la longitud de onda de la radiación.

El estudio de la estructura cristalina de un sólido puede llevarse a cabo por el análisis de la difracción de rayos X. A partir de este análisis se pueden determinar parámetros como: cristalinidad, composición de las fases cristalinas, estado de agregación, tamaño de los cristales, entre otros.

La ley de Bragg se aplica en el análisis de la difracción de Rayos X (Ecuación 5-1 y Figura 5-4):

$$\lambda = 2d \text{ Sen}\theta \quad (5-1)$$

Donde:  $\lambda$  – longitud de onda de la fuente de rayos X (Å)

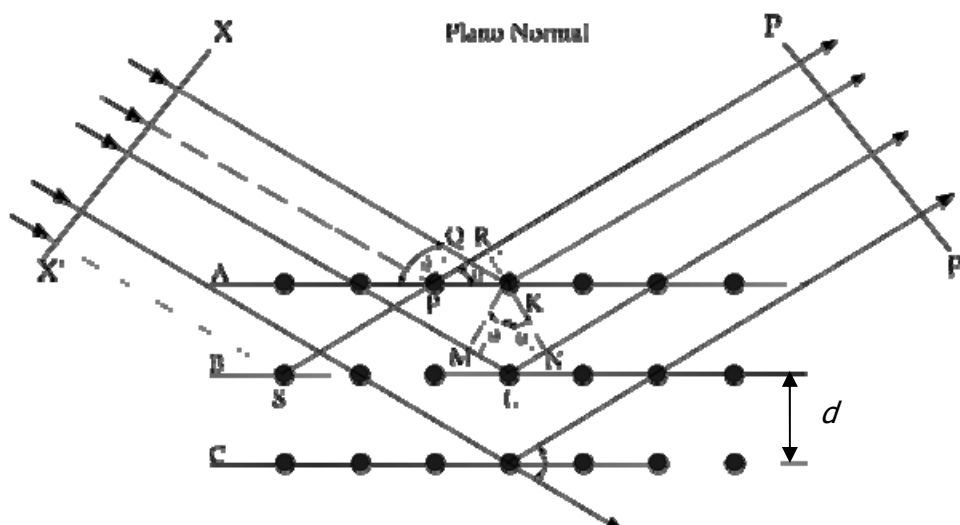
$d$  – distancia interplanar (Å).

$\theta$  – Ángulo de difracción.

El método de difracción de rayos X de un polvo cristalino se basa en el hecho que cada sustancia cristalina da una única figura de difracción. La identificación de las especies, a partir de su difractograma de rayos X, se basa en la posición de las líneas (en términos de  $\theta$  y  $2\theta$ ) y de sus intensidades relativas. La identificación de cristales es empírica; sin embargo, un diagrama de rayos X se puede comparar con las bases de datos disponibles del International Centre for Diffraction Data o del Joint Committee of Powder Diffraction

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

Standars (JCPDS); en donde, existe un archivo que contiene más de 50,000 compuestos caracterizados.



**Figura 5-4.** Difracción de rayos X en un cristal.

En este trabajo, la caracterización de los sólidos por difracción de rayos X, se llevaron a cabo en un difractómetro de Rayos X Phillips PW 1050/25 con una radiación Cu K $\alpha$  con Fe filtrado ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ).

### 5.2.2 Propiedades Texturales.

Es característico de los catalizadores presentar una estructura porosa de notable complejidad. En los sólidos usados como soportes o catalizadores, el área externa es despreciable con relación al área interna de contacto. Un sólido puede poseer una gran área de contacto dependiendo de su porosidad y de su tamaño de partícula. La porosidad es una propiedad textural muy importante, ya que la superficie de contacto en los sólidos porosos está constituida por las paredes de cavernas internas del sólido.

Las reacciones en catálisis heterogénea son fenómenos superficiales y, por lo tanto, se verán favorecidas por catalizadores con áreas superficiales grandes. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el tamaño de los poros debe permitir tanto la libre difusión de los reactivos hacia los centros de actividad catalítica como la difusión de los productos hacia el exterior.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa se realizan, generalmente, mediante la adsorción de una sustancia líquida o gaseosa inerte en el sólido. Para ello se usa el método BET (método de Brunauer, Emmet y Teller [114, 115]).

En la adsorción, las moléculas de un gas tienen la propiedad de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido; esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie de un sólido sea mayor que en la fase gaseosa. Formándose, así, una interfase entre el gas y el sólido.

Un requisito muy importante para poder realizar un estudio del área específica es que se genere una adsorción física; ya que, la interacción débil entre el sólido y las moléculas adsorbidas permite eliminar la capa adsorbida por simple evacuación.

Mediante las isotermas de adsorción se determina la cantidad de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa. La ecuación para las isotermas de BET es la siguiente (Ecuación 5-2):

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad (5-2)$$

Donde: P – Presión del gas adsorbido (adsorbato)

$P_o$  – Presión de saturación del gas adsorbido

$V_a$  – Volumen de gas adsorbido a condiciones estándar de temperatura y presión.

$V_m$  – Volumen del gas correspondiente a la formación de una monocapa completa.

C – Una constante= $K_1/K$

En la que:

$K_1$  – Constante de equilibrio en la formación de la primera capa adsorbida.

K – Constante de equilibrio del gas con su líquido.

El área del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa ( $V_m$ ); este valor, se obtiene graficando la Ecuación 5-2 en función de la presión relativa ( $P/P_o$ ). Para la región lineal de la ecuación de BET, generalmente, se utilizan presiones relativas entre 0.5 y 0.3.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

De la gráfica resultante se determina el valor de la ordenada al origen ( $I$ ) y de la pendiente de la línea recta ( $m$ ):

$$I = \frac{1}{V_m C} \quad (5-3)$$

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \quad (5-4)$$

De las ecuaciones anteriores se puede calcular el valor de  $V_m$ :

$$m = \frac{1}{I + m} \quad (5-5)$$

El valor obtenido para  $V_m$  se utiliza para calcular el área específica del sólido por medio de la Ecuación 5-6:

$$S = \sigma N_a \frac{V_m}{V} \quad (5-6)$$

Donde:  $S$  – Área específica ( $m^2/g$ )

$\sigma$  – área transversal de la molécula adsorbida (para  $N_2 = 16.2 \cdot 10^{-20}$   $m^2/molécula$ ).

$N_a$  – Número de Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$  moléculas/mol)

$V$  – Volumen molar del gas adsorbido a condiciones estándar (22,414 mL/mol).

Sustituyendo la Ecuación 5-5 en la 5-6,  $N_a$ ,  $V$  y los valores de  $\sigma$  para el  $N_2$  ( $16.2 \cdot 10^{-20}$   $m^2/molécula$ ), la Ecuación 5-6 se convierte en la siguiente expresión:

$$S = \frac{4.35}{I + m} \quad (5-7)$$

Las áreas específicas, el volumen y diámetro promedio de poros de los sólidos evaluados fueron obtenidos a partir de la isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para lo cual se utilizó un analizador automático Micromeritics TriStar 3000. Previo a las mediciones de fisisorción todas las muestras fueron desgasificadas a 270°C durante 3 horas (micromeritics Vac Prep 061).

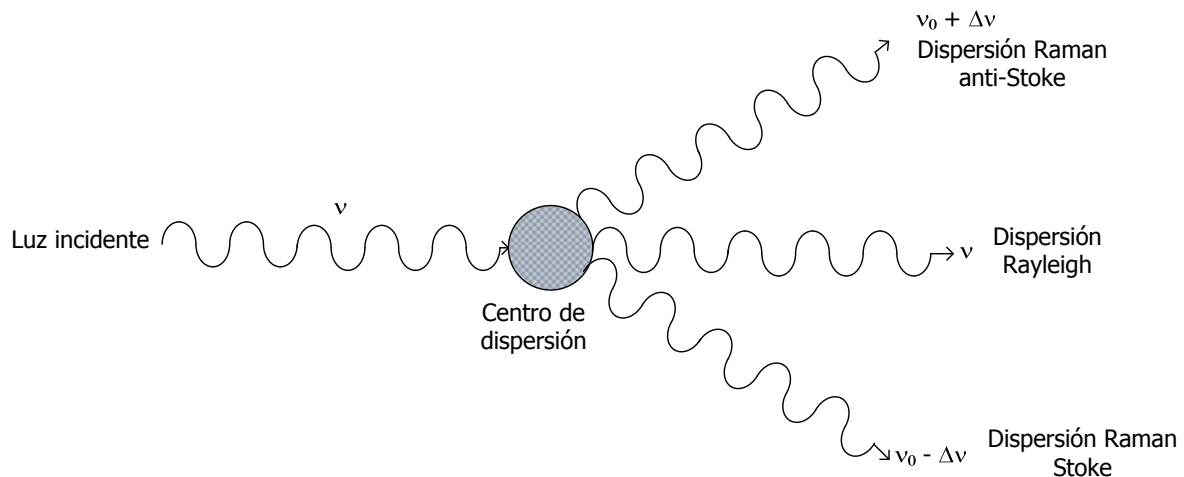
## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

### 5.2.3 Espectroscopia Raman.

La dispersión es la desviación de la luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Tales interacciones producen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto, por lo tanto produce momentos oscilantes periódicos. Esto lleva a tener nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten radiación en todas las direcciones.

Existen dos tipos básicos de dispersión:

- Elástica: Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh.
- Inelástica: Dentro de la inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor), y la que tiene frecuencia más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente.



**Figura 5-5.** Tipo de Dispersión.

La luz dispersada inelásticamente se le llama dispersión Raman y, por lo tanto, existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente y el efecto se le llama dispersión Raman Stokes. En el otro caso, donde la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, se la llama dispersión Raman anti-Stokes. Sólo una pequeña fracción de la luz (aproximadamente 1 en  $10^7$  fotones) es dispersado

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

ópticamente a frecuencias diferentes, y generalmente inferiores que, la frecuencia de los fotones incidentes.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que interviene y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado  $\nu$  al que se produce ( $\nu = 1/\lambda$ ).

A temperatura ambiente, según la ley de distribución de energías de Boltzman, el 99% de las moléculas se encuentran en el estado vibracional de menor energía, y por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la dispersión Raman anti-Stokes. Esto se traduce en que la intensidad de la dispersión Raman Stokes es del orden de 100 veces superior a la de la dispersión Raman anti-Stokes.

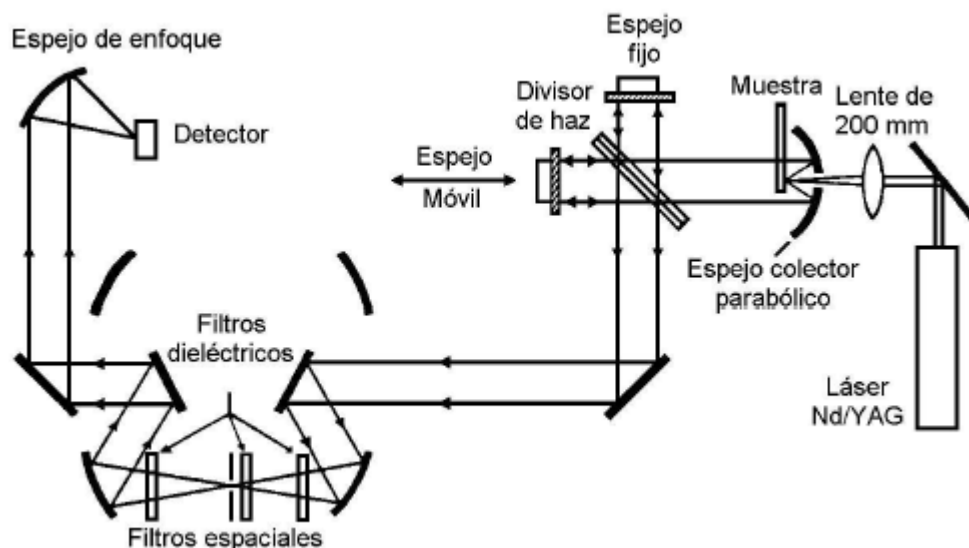
La espectroscopía Raman es una técnica que se realiza directamente sobre el material a analizar, y que tiene las ventajas frente a otras técnicas de caracterización de compuestos que no requiere ningún tipo de preparación y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis. Se puede analizar la composición química de compuestos orgánicos e inorgánicos y, además, se pueden analizar compuestos en cualquier estado: sólido, líquido y gaseoso.

Los instrumentos Raman por transformada de Fourier miden la luz reflejada por una muestra. Sus componentes principales son: la fuente de iluminación de la muestra, un colector de luz dispersada (espejo), el enterferómetro, un detector, un amplificador y un dispositivo de salida (ver Figura 5-6).

Los espectros Raman para los soportes SBA-15 y (x)TI-SBA-15 fueron tomados en condiciones atmosféricas con un instrumento Nicolet 950 FT equipado con un detector

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

InGaAs y una fuente láser Nd:YAG de 1064 nm con una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$  y 200 barridos por espectro.



**Figura 5-6.** Espectrómetro de Raman por transformada de Fourier.

Los espectros Raman para los catalizadores NiMoP(H o C-Tc)/(x)Ti-SBA\_15 se tomaron en un espectrómetro Raman Almega XR Dispersivo equipado con un microscopio Olympus (BX51). Con un objetivo Olympus x50 (N.A.=0.45) el láser se focalizó sobre la muestra en un punto con un tamaño de  $\sim 1.5\ \mu\text{m}$  y la luz dispersa se colectó en una configuración de regreso a  $180^\circ$ . Los espectros Raman se colectaron cada 50 segundos con una resolución de  $4\ \text{cm}^{-1}$ . Con una fuente de radiación láser Nd:YVO4 de 532 nm y una potencia de la luz incidente sobre la muestra de  $\sim 1.5\ \text{mW}$ .

### 5.2.4 Microscopia Electrónica.

#### 5.2.4.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM).

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta decenas de keV (50 keV), sobre una muestra gruesa y opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones



## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados han interactuado (colisionados) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topología de la muestra.

La señal emitida por los electrones y la radiación producida por el impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear.

Las muestras son preparadas de la siguiente forma: Se utiliza un porta muestras de aluminio en el cual se coloca una película de carbón de 0.5 mm de espesor, encima de esta se coloca la muestra sin aplicar ningún recubrimiento. La resolución del SEM puede acercarse a pocos nanómetros (3.5 nm), y puede operar a aumentos que ajustan a 18x 300,000x.

Las micrografías del soporte SBA-15 fueron obtenidas con un microscopio electrónico marca OXFORD, modelo ISIS.

### **5.2.4.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM).**

Este tipo de microscopia no explora superficies como en caso del SEM, por el contrario el haz de electrones incidente atraviesa la muestra observada y la sombra de detalles finos o ultra-estructura es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes:

1. Cañón de electrones
2. Sistema de lentes
3. Pantalla fluorescente

Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío.

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

El filamento es calentado por el pasaje de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos por el cátodo se aceleran hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

El sistema de lentes está formado por lentes condensadores objetivos, intermedios y proyectores. Los lentes condensadores, en los microscopios son dos. La primera, proyecta la imagen punto de entrecruzamiento demagnificada (spot size), mientras que la segunda controla su diámetro, el ángulo de convergencia y limita al haz que incide sobre la muestra.

La lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones.

Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el intervalo de longitud de onda del visible.

Las muestras son preparadas de la siguiente forma: La muestra (polvo) se coloca en un solvente (alcohol, heptano etc.) y se dispersa de 15 a 30 min. Se deja reposar para que precipite y se toma un poco de la solución con un capilar, de la cual se coloca una gota sobre una rejilla de cobre, que lleva un recubrimiento de formvar y carbón que es donde quedan las partículas. Finalmente se introduce al microscopio.

La resolución del TEM puede acercarse a pocos ángstrom ( $1.9 \text{ \AA}$ ), y puede operar a aumentos que se ajustan fácilmente de 100 x1,500,000x.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los soportes SBA-15 y (x)Ti-SBA-15 fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, modelo 2010.

### 5.2.5 Espectroscopia Electrónica (UV-Vis-DRS).

Las bandas de absorción que ocurren en las regiones del visible y UV-cercano son usadas para obtener información sobre la estructura electrónica de los catalizadores homogéneos y heterogéneos. Las bandas observadas se relacionan a las transiciones entre los niveles electrónicos de los átomos, iones, complejos o moléculas. La espectroscopia electrónica puede dar el estado de valencia y la estereoquímica de los iones de los metales de transición usados como catalizadores así como sus modificaciones durante la adsorción y reacciones. Esta también da información sobre las interacciones entre las moléculas adsorbidas y catalizadores sólidos. También pueden ser determinados la formación de intermedios y productos de reacción, así como la cinética de reacción.

La espectroscopia electrónica se relaciona con las transiciones electrónicas de valencia entre los orbitales moleculares. Los valores de la energía de los niveles electrónicos de una especie química dada A se cuantifica como las soluciones de las ecuaciones de Schorödinger:  $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$  como una serie ordenada  $E_0, E_1, E_2, E_3 \dots E_n$ . La especie A absorbe (o emite) energía desde el estado  $E_n$  hacia el estado  $E_{n+1}$  (o  $E_{n-1}$ ). La emisión (o absorción) da energía electromagnética  $h\nu = \Delta E = E_{n+1} - E_n$ . Un fotón de frecuencia  $\nu$  (en el caso de la absorción) inducirá un cambio del estado de energía de la especie química. La energía

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

total de la especie incluye varios factores:  $E_{(total)}=E_{(translación)}+E_{(rotación)}+E_{(vibración)}+E_{(Electrónica)}$ . Los niveles electrónicos están localizados en el intervalo UV-visible del espectro electromagnético ( $50,000-3,000\text{ cm}^{-1}$ ), así la espectroscopia electrónica es también llamada espectroscopia UV-Vis. Esta técnica es vinculada con la repartición de los electrones de valencia (saltos electrónicos entre los orbitales moleculares).

En la literatura, la mayoría de las bandas se caracterizan por su longitud de onda ( $\lambda$ ). El número de onda (recíproco de la longitud de onda)  $\nu=1/\lambda\text{ (cm}^{-1}\text{)}$  es también usado.

El espectro de absorción se obtiene desde el análisis de la luz tanto la transmitida (soluciones o cristales transparentes) como la reflectada (soluciones turbias, suspensiones, sólidos) por la sustancia absorbente, la cual se posiciona entre la luz de la fuente y el detector. El espectrofotómetro UV-vis consiste de los siguientes componentes: (1) una o dos fuentes policromáticas, un monocromador para separar varias longitudes de onda (2) un contenedor de muestra (3) un patrón de luz o un componente integrador (4) un detector.

### *Espectro de reflectancia difusa.*

La radiación reflectada desde la superficie de un polvo cristalino consiste de dos componentes: el componente especular que se refleja desde la superficie sin transmisión y el componente difuso que se absorbe hacia el interior del material y se reparte hacia la superficie después de varias etapas de dispersión.

La reflectancia está dada por  $R=I/I_0$ ,  $0<R<1$ , donde  $I$  es la intensidad de la radiación difusamente reflectada e  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

Las medidas de reflectancia, en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular contiene muy poca información sobre la composición, por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra, por lo que es la base de las medidas que se realizan con

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

esta técnica. La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada pueda describirse en función de las constantes de absorción  $k$  y dispersión  $s$ . En caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función de Kubelka-Munk se describe mediante:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (5-8)$$

donde  $R$  es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que se refleja.

En análisis cuantitativo la ecuación 4-8 puede describirse en función de la concentración del analito absorbente ( $c$ ) como:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{ac}{s} \quad (5-9)$$

siendo  $a$  la absorptividad molar.

En la práctica, en vez de usar la reflectancia absoluta  $R$  se utiliza la reflectancia relativa  $R$  que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y por un estándar. El estándar es un material estable, con una elevada y relativamente constante reflectancia absoluta en el NIR, tal como el teflón, sulfato de bario, óxido de magnesio o placas cerámicas de alúmina de alta pureza.

Rescribiendo la ecuación de Kubelka-Munk en términos de reflectancia relativa se obtiene:

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{ac}{s} \quad (5-10)$$

Así, para aquellas muestras que siguen esta relación, un gráfico de  $f(R)$  en función de la concentración es una línea recta con una pendiente de  $a/s$ . Sin embargo, si la matriz presenta absorción o si el analito tiene bandas de absorción intensas, la reflectancia difusa de las muestras no cumple con la ecuación de Kubelka-Munk y el gráfico de  $f(R)$  frente a la concentración no es lineal.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

Se acepta que la ecuación de Kubelka-Munk, como la ley de Beer, es una ecuación límite que sólo puede aplicarse a bandas absorbentes de baja intensidad; o sea, cuando el producto de la absorptividad por la concentración es bajo. Este supuesto se cumple en NIR pero como no puede aislarse (que frecuentemente absorbe fuertemente a la misma longitud de onda que el analito), se producen desviaciones de la ecuación.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis se tomaron a condiciones ambientales en un espectrómetro Cary 5E UV-Vis-NIR usando politetrafluoroetileno como referencia.

### 5.2.6 Espectroscopia Infrarroja.

La región infrarroja del espectro incluye la radiación con números de onda comprendidos entre 12,800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ ; correspondientes a longitudes de onda de 0.78 a 1,000  $\mu\text{m}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos, es conveniente subdividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas: infrarrojo cercano (0.78-2.5  $\mu\text{m}$  o 12,800-4,000  $\text{cm}^{-1}$ ), infrarrojo medio (2.5-50  $\mu\text{m}$  o 4,000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) e infrarrojo lejano (50-1,000  $\mu\text{m}$  o 200-10  $\text{cm}^{-1}$ ). La mayoría de las aplicaciones analíticas se han restringido al intervalo comprendido entre 4,000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  (2.5-25  $\mu\text{m}$ ).

La espectroscopia infrarroja tiene gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización ha sido en la identificación de compuestos orgánicos. El espectro infrarrojo de un compuesto proporciona una huella única. Para absorber radiación IR una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación.

Una base gaseosa, cuando se adsorbe en sitios ácidos, es más estable sobre un sitio ácido fuerte que en uno débil. Al elevar la temperatura se estimula la evacuación de la base adsorbida propiciando que los sitios ácidos débiles sean evacuados preferentemente. Así, la proporción de base evacuada a varias temperaturas puede dar una medida de la fuerza ácida y la cantidad de la base adsorbida químicamente provee la cantidad de ácido en la superficie del sólido.

Algunos de los métodos que se pueden emplear para determinar la fuerza y la cantidad de los sitios ácidos en un sólido son: TPD (temperature programmed desorption), DTA (differential thermal analysis) y TGA (thermogravimetry analysis). En estas técnicas el amoníaco, la n-butilamina y la piridina (Py) se utilizan como bases gaseosas.

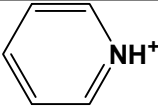
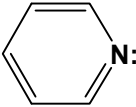
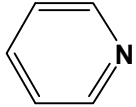
## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

No obstante, estos métodos no distinguen entre los sitios ácidos de tipo Brønsted y los sitios ácidos de tipo Lewis. Sin embargo, estudios de espectroscopia infrarroja (IR) de amoníaco [21, 24] y piridina [17, 21, 23, 68-70] adsorbidos en la superficie de un sólido ácido hacen posible distinguirlos independientemente para determinar su cantidad. El espectro de piridina, enlazada coordinadamente a los sitios ácidos de tipo Lewis, es muy diferente al de los iones piridinio que se generan en los sitios ácidos de tipo Brønsted. Este hecho permite la diferenciación entre los tipos de sitios y su cantidad correspondiente [109, 110].

La Tabla 5-1 muestra el tipo de estructura adsorbida y la asignación, en número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), de las principales bandas en el espectro IR de piridina adsorbida en los sitios ácidos de los sólidos.

Es posible obtener información acerca de la acidez estudiando los cambios en la vibración del anillo de piridina en la región espectral de  $1,700\text{-}1,400\text{ cm}^{-1}$ . De este modo, la técnica de espectroscopia infrarroja es ventajosa, debido a que las posiciones de las bandas de adsorción esperadas se presentan en la región de  $1545\text{ cm}^{-1}$ , para los sitios ácidos de tipo Brønsted, y en  $1445\text{ cm}^{-1}$ , para los sitios ácidos de tipo Lewis.

**Tabla 5-1.** Asignación de bandas para piridina adsorbida sobre sólidos ácidos.

Naturaleza de la especie	Estructura adsorbida	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ión piridinio (Brønsted)		3260, 3114, 1640, 1620, 1540, 1485-1500
Piridina enlazada coordinadamente (Lewis)		3147, 1600-1633, 1580, 1488-1503, 1447-1460
Piridina fisorbida		3000, 1580-1600, 1485-1490, 1400-1447

Para realizar el experimento de adsorción de piridina se preparó una pastilla de aproximadamente  $9\text{ mg/cm}^2$  con los polvos del catalizador en fase oxida. La pastilla se colocó en una celda y se sometió a un tratamiento de sulfuración a las mismas condiciones que para las pruebas de actividad catalítica (Ver punto 4.4). Una vez sulfurada

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

la pastilla, el método que se siguió para la adsorción de piridina y el análisis en FTIR fue el siguiente:

1. Tratamiento en alto vacío a  $T=450$  °C durante dos horas.
2. Enfriamiento hasta temperatura ambiente. Registro de espectro IR.
3. Introducción de pulso de piridina (56 Torr). Registro de espectro IR.
4. Evacuación a  $T$ =ambiente y a 100 °C por 15 minutos. En cada caso se registraron los espectros IR correspondientes.

Los espectros fueron obtenidos con un espectrofotómetro Magna-FTIR 760 Nicolet con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$  y 100 barridos por espectro.

### 5.2.7 Análisis térmico (TGA-DTA-DTG).

El análisis Térmico engloba una serie de técnicas en las cuales, algún parámetro físico del sistema es medido de manera continua en función de la temperatura, mientras es sometido a una variación controlada de temperatura. Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades.

Las dos técnicas más importantes son la Termogravimetría (TGA) donde los cambios en peso son los que configuran su base, y el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de barrido (DSC), donde los cambios de energía son los fundamentales. Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier sustancia.

#### *Análisis térmico gravimétrico.*

La Termogravimetría (TGA) es una técnica en la cual el peso de una muestra se mide continuamente en función de la temperatura, mientras que la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento.

En la curva TGA se representa el peso en el eje de ordenadas y la temperatura (o a veces el tiempo) en el de abscisas. La variación de peso se puede representar bien en miligramos o en porcentaje de muestra original. La instrumentación utilizada se denomina termobalanza. Básicamente consiste en una balanza de precisión, un horno controlado por un programador de temperatura y un registro.



## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

Las condiciones requeridas para la balanza son exactitud, sensibilidad y reproducibilidad, siendo también necesarias una capacidad razonable y elevada, estabilidad y rapidez de respuesta. Los dos sistemas de balanza más comunes son las de punto nulo y las de desviación. Se suele utilizar una microbalanza electrónica, de capacidad máxima 1 g incluido el peso del portamuestras, que permite acomodar hasta 500 mg de muestra aproximadamente.

El horno tiene que acomodar el portamuestras y asegurar velocidades de calentamiento lineal en un amplio intervalo de temperaturas, así como también trabajar en régimen isoterma. Estos requisitos se pueden conseguir utilizando un horno con un rebobinado no inductivo y provisto de algún sistema de refrigeración. El horno se conecta directamente al programador de temperatura. Es muy importante que el horno posea una zona caliente uniforme.

Para la medida de la temperatura a la que se somete la muestra en el interior del horno, se utilizan diferentes dispositivos, siendo lo más frecuente el uso de termopares. Para temperaturas de hasta 1000 °C se utilizan termopares de chromel-alumel y de Pt/Pt-Rh para temperaturas de hasta 1500 °C. Obviamente, los termopares deben ser químicamente inertes a temperaturas elevadas.

El programador está conectado directamente al horno y lo controla a lo largo de todo el proceso. Debe existir un sensor de temperatura en contacto directo con el horno que envíe información al programador para controlar la potencia eléctrica del horno. El objetivo es poder disponer de un registro continuo del peso de la muestra en función de la temperatura a través de un sistema adquisición y procesado de datos.

Otra forma de representar los datos en Termogravimetría es por medio de la llamada Termogravimetría Derivada (DTG) por medio de la primera derivada de la curva de peso en función de la temperatura o del tiempo. La curva DTG representa la variación del peso frente a la temperatura. Una curva TGA de un compuesto puro puede ser considerada como característica de tal compuesto debido a la secuencia de procesos fisico-químicos que experimenta en determinadas condiciones en un intervalo de temperaturas. Si se representa el porcentaje de peso frente a la temperatura, podemos relacionar las variaciones de peso con la estequiometría de cada reacción, lo cual nos conduce

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

directamente a un análisis cuantitativo de muestras cuya composición cualitativa se desconoce.

Las aplicaciones que tiene esta técnica son:

- Conocer el intervalo de estabilidad térmica de los materiales.
- Conocer, mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno, las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros.
- Las curvas TGA de materiales complejos, minerales y polímeros, no son fáciles de interpretar, pero sin embargo se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos.
- Se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva TGA de un compuesto cuando esta describe un proceso bien definido.

### *Análisis térmico diferencial.*

El Análisis Térmico Diferencial (DTA) es una técnica en la cual se mide la diferencia de temperatura entre un muestra y un material de referencia inerte en función de la temperatura. Asimismo, la muestra se encuentra sometida a un programa de calentamiento o enfriamiento controlado.

Una variante de este método es la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); la cual, consiste en medir la energía que es necesaria suministrar a una muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la de referencia.

Los métodos DTA y DSC detectan los cambios de entalpía que tienen lugar en una muestra cuando se enfría o calienta a determinadas condiciones. En el DTA los cambios que experimenta un material se miden a través de la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia. En el DSC, el instrumento mantiene la muestra y la referencia a la misma temperatura; la cantidad de calor que hay que suministrar para mantener idénticas sus temperaturas se mide de manera continua en todo el intervalo de temperaturas. Este registro de flujo de calor suministra una medida de la cantidad de energía absorbida o desprendida en una determinada transición, por lo que ofrece una medida calorimétrica directa.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

Las curvas DTA son características de cada sustancia, aunque es cierto que la forma de estas curvas está muy influida por las condiciones experimentales a las que se obtienen. El área del pico en una curva DTA depende de la masa de muestra utilizada, de la entalpía de la reacción, y de una serie de factores adicionales como la geometría y la conductividad térmica de la muestra. Además, existe una constante de calibrado que depende de la temperatura, lo que significa que no es posible convertir directamente áreas de picos en unidades de masa o de energía a menos que se conozca el valor de esta constante para una determinada temperatura, de lo que se deduce la importancia de un buen calibrado en DTA.

Cuando una muestra se calienta a velocidad programada, la velocidad de flujo de calor en la muestra es proporcional a su capacidad calorífica, la cual varía su valor durante cualquier proceso físico o químico.

El instrumento utilizado en DTA se denomina analizador térmico diferencial y consta de un bloque portamuestras (para la muestra y la referencia, termopares, etc.), un horno o dispositivo calefactor con sensor de temperatura, un programador de temperatura con sistema de control, un dispositivo para registro con amplificador de señal, un controlador de la atmósfera y otro para el enfriamiento.

Las aplicaciones que tiene esta técnica son:

- Se puede obtener información relacionada con las temperaturas y cambios de entalpía a los que ocurren los fenómenos térmicos.
- La forma del pico endotérmico de fusión se puede utilizar para estimar la pureza de la muestra.
- Se puede detectar las transiciones sólido-sólido.

El análisis térmico fue realizado en un equipo TA Instruments SDT 2960 con una rapidez de calentamiento de 5°C/min, con flujo de aire de 25 mL/min y de nitrógeno de 25 mL/min.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

### ***5.3 Activación de los catalizadores (sulfuración).***

El proceso de activación (sulfuración) se llevó a cabo en un reactor de cuarzo con cuatro líneas independientes cada una con una cama porosa en donde se depositó el catalizador en su fase oxida. Una vez que los catalizadores se cargaron en el reactor, éste se colocó en un horno con un controlador de temperatura. Posteriormente, el reactor se conectó a una línea de gases con un by-pass que permite el flujo de una de mezcla H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S o de N<sub>2</sub>. El flujo de estos gases se controló con una válvula de aguja y un medidor de flujo.

Los cantidad por catalizador cargado fue de 0.2 g con un tamaño de partícula entre 0.425-0.25 mm.

El procedimiento utilizado para la sulfuración de los catalizadores fue el siguiente:

- Se hizo fluir una corriente de N<sub>2</sub> de 20 mL/min.
- Se comenzó el calentamiento del reactor hasta una temperatura de 80°C. En ese momento, por medio del by-pass, se cambió el flujo de gas a una mezcla de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S con 15% en volumen de H<sub>2</sub>S. El flujo de esta mezcla gaseosa fue de 40mL/min. El calentamiento del reactor se continuó hasta una temperatura de 400 °C con una rapidez de calentamiento de 5 °C/min.
- El reactor se mantuvo a 400 °C durante 4 horas a una presión atmosférica.
- Después de transcurridas las 4 horas de sulfuración a 400 °C, el reactor se comenzó a enfriar lentamente hasta alcanzar una temperatura de 80 °C. A partir de esta temperatura y hasta una temperatura ambiente, se hizo fluir una corriente de 20 mL/min de N<sub>2</sub>.

### ***5.4 Evaluación catalítica.***

La reacción modelo para la evaluación catalítica fue la hidrosulfuración (HDS) del 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT).

Para llevar a cabo esta reacción (ver Figura 5-7), se disolvió 0.2 g de 4,6 DMDBT en 40 mL de n-decano (1,000 ppm de azufre). Esta solución y 0.2 gramos de catalizador sulfurado, con un tamaño de partícula de entre 0.425-0.25 mm, se adicionaron a una

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

reactor por lotes de 300 mL de acero inoxidable (marca Parr). Este reactor tiene presión máxima de operación 2,000 psi.

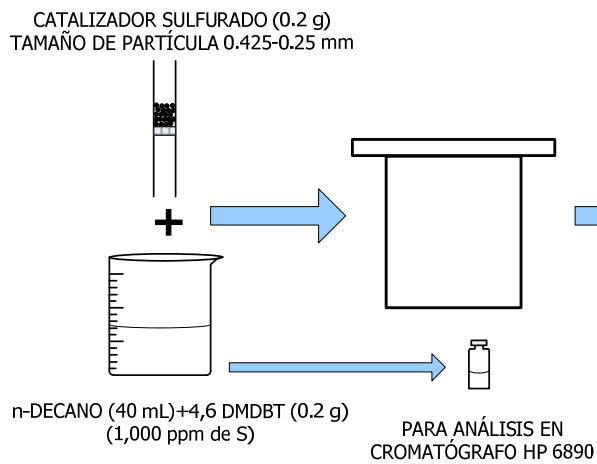
Posteriormente, se adicionó H<sub>2</sub> hasta alcanzar una presión de aproximadamente a 4.1 MPa (42.2 kg/cm<sup>2</sup>).

La reacción de HDS de 4,6 DMDBT se llevó a cabo a una temperatura de 325°C y a una presión de 8.3 MPa (84.4 kg/cm<sup>2</sup>) durante 4 h. Cada hora se tomó una muestra para ser analizada en un cromatógrafo HP 6890 con una columna HP-1 de 100 x 0.025 mm y un detector de ionización de flama (FID).

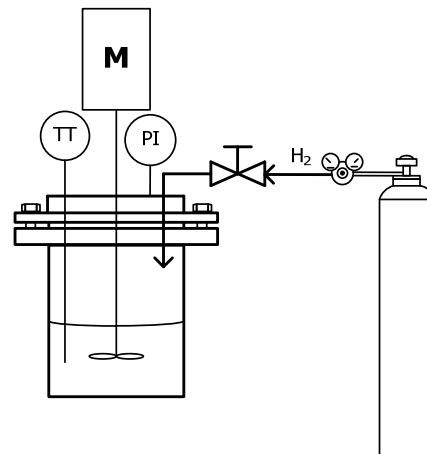
Una vez cargado el reactor con el catalizador y la solución, este se selló, se purgó con argón para retirar todo el aire que hubiese quedado y se comprobó que no hubiera fugas.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

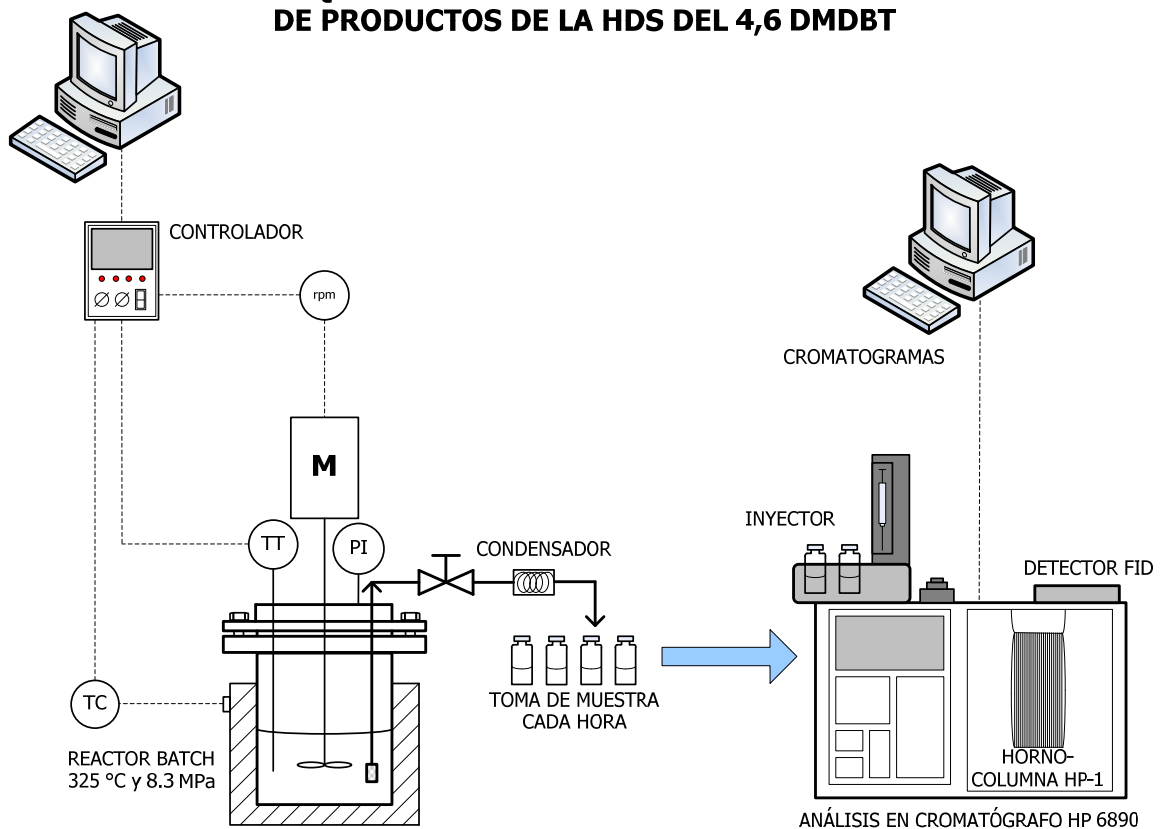
### CARGA REACTOR



### SELLADO DE REACTOR Y ALIMENTACIÓN DE H<sub>2</sub>



### ESQUEMA DE REACTOR BATCH Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE LA HDS DEL 4,6 DMDBT



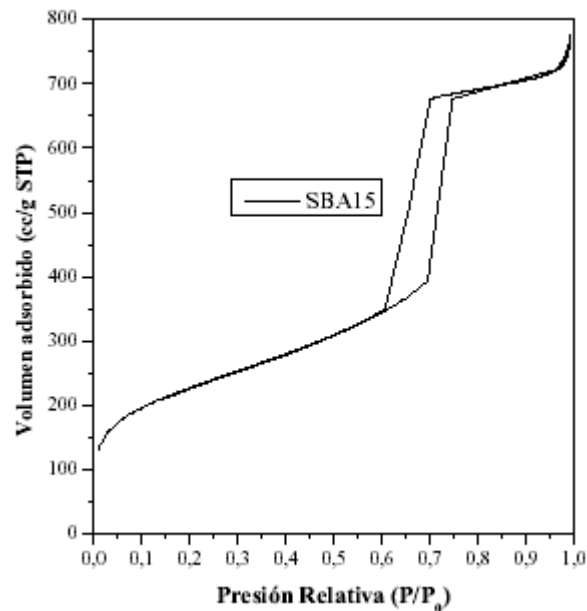
**Figura 5-7.** Esquema de reactor batch en la HDS del 4,6 DMDBT y análisis de productos.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.

### 6.1 *Sílice mesoporosa ordenada SBA-15.*

#### 6.1.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>.

La Figura 6-1 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K del material de sílice SBA-15 que fue sintetizado en base a las condiciones reportadas anteriormente [15, 16, 41]. Basado en la clasificación de la IUPAC [58], esta isoterma es de tipo IV con una histéresis H<sub>1</sub>, la cual es asociada con la condensación capilar que ocurre en mesoporos uniformes con una estrecha distribución de tamaño de poro. Esta isoterma muestra un punto de inflexión en un intervalo de P/P<sub>0</sub> de 0.6 a 0.8, la agudeza de este paso está relacionada con la uniformidad de la distribución del tamaño de poro.

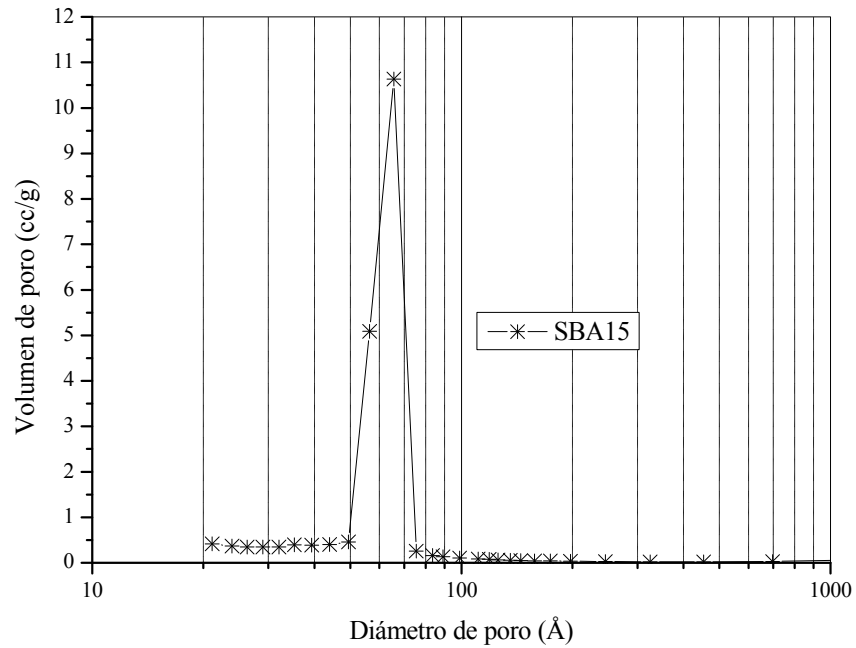


**Figura 6-1.** Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de la sílice SBA-15 (soporte).

La Figura 6-2 muestra el gráfico de distribución de tamaño de poro basado en el modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [43]. Esta gráfica presenta un máximo bien definido de diámetro de poro de aproximadamente 65 Å, valor aceptable para este tipo de materiales [15, 16].

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

La Tabla 6-1 presenta las propiedades texturales de la sílice SBA-15. Los tres valores están dentro de los intervalos establecidos para esta sílice mesoporosa ordenada: área superficial específica entre 600 a 1,000 m<sup>2</sup>/g, diámetro de poro de 50 a 100 Å y volumen de poro de ~1.20 cm<sup>3</sup>/g [9, 10, 15, 16].



**Figura 6-2.** Distribución de tamaño de poro de la sílice SBA-15 (soporte).

**Tabla 6-1.** Propiedades texturales de la sílice SBA-15.

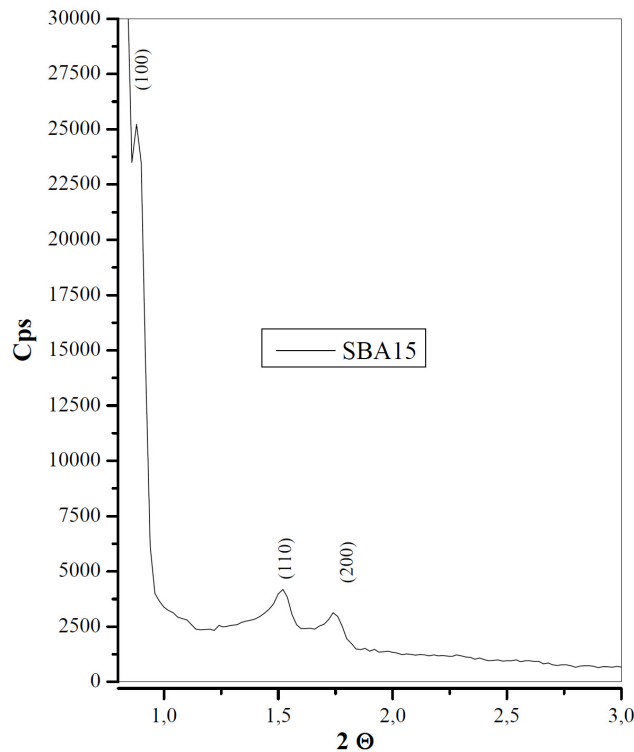
Muestra	Área Específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño promedio de poro desorción (Å)	Volumen de poro promedio desorción (cm <sup>3</sup> /g)
<b>SBA-15</b>	814	60.3	1.24



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

### 6.1.2 Difracción de Rayos X.

En la Figura 6-3 se muestra el difractograma de rayos X a ángulo bajo de la sílice SBA-15. En este difractograma de rayos X se observa las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) que corresponden a una simetría tipo hexagonal bidimensional  $p6mm$  [15, 16].



**Figura 6-3.** Difractograma de rayos X a ángulo bajo de la sílice SBA-15 (soporte).

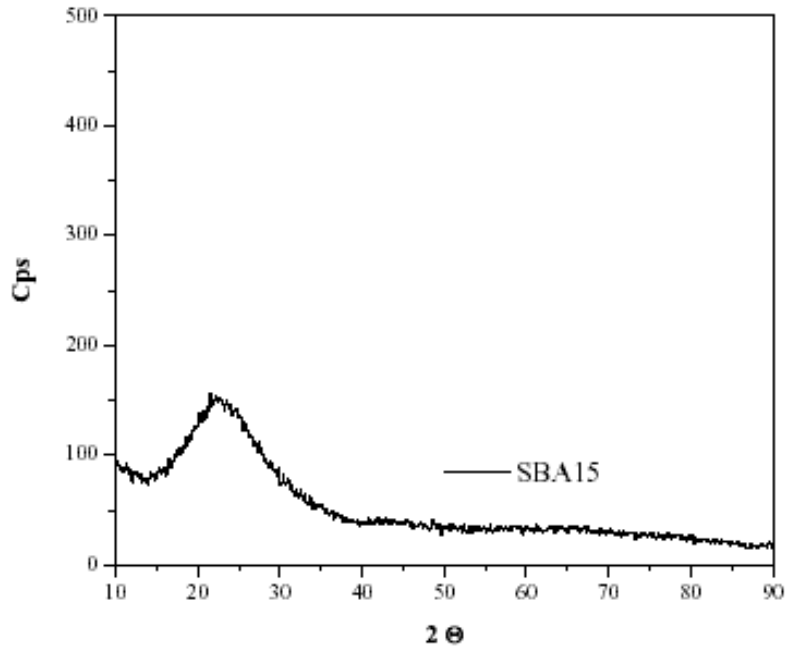
Estos picos están bien definidos lo que significa que este material está bien ordenado. El pico asociado al plano (100) presenta un espaciado  $d_{(100)}$  de 91 Å. A partir de este resultado y con la fórmula  $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ , se obtiene un parámetro de celda unitaria de 105 Å.

El espesor de pared puede ser calculado con  $E = a_0 - d_{\text{poro}}$  y el valor obtenido es de 39.68 Å ( $d_{\text{poro}}$  es el diámetro de poro calculado con el modelo BJH a partir de la fisisorción de  $N_2$  y tiene un valor de 60.3 Å). Este tamaño de espesor de pared corresponde a los valores obtenidos previamente para este material mesoporoso [9, 10, 15, 16] y le proporciona mayor estabilidad hidrotérmica en comparación a la sílice MCM-41 con un espesor de pared típico de aproximadamente 10 Å [15].

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

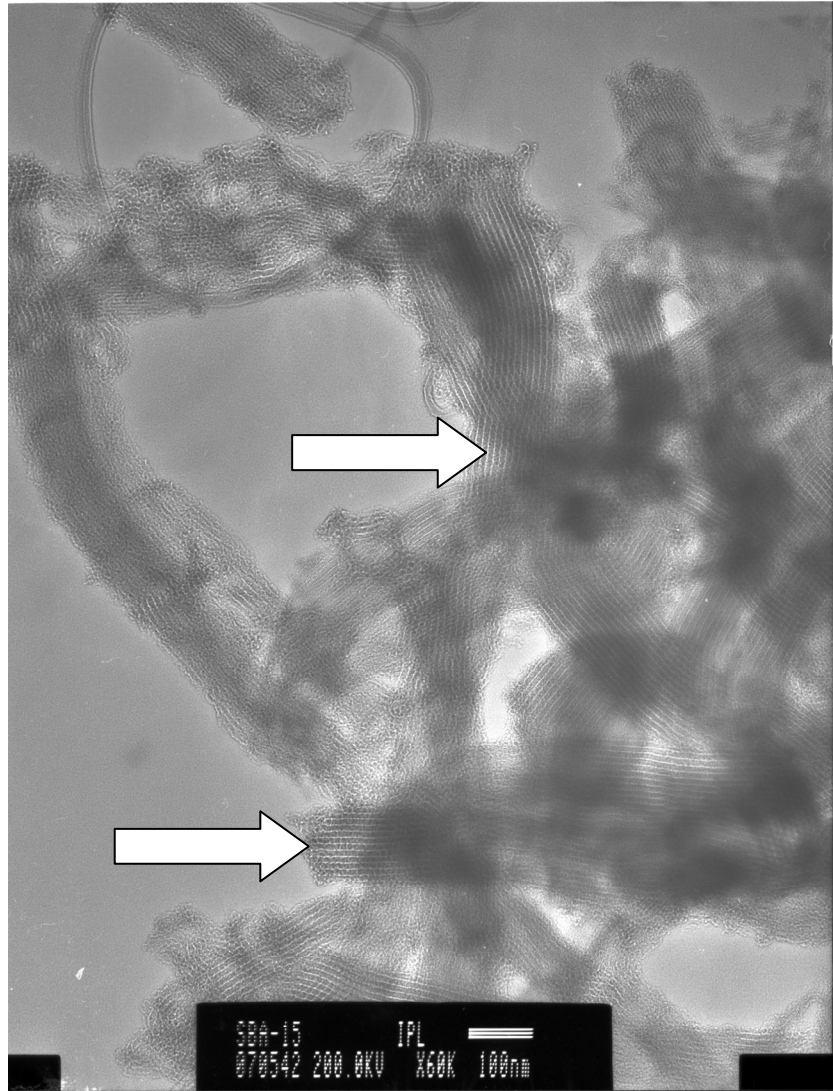
La Figura 6-4 es el difractograma rayos X en el intervalo  $10 \leq \theta \leq 90$  del material SBA-15 sintetizado en este trabajo. Este difractograma muestra que el material es totalmente amorfo (paredes de los poros de sílice no cristalina).



**Figura 6-4.** Difractograma de rayos X de la sílice SBA-15 (soporte).

### 6.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La Figura 6-5 muestra una micrografía electrónica de transmisión del material SBA-15 sintetizado. En esta imagen se observan largos nanocanales o nanoporos paralelos con un tamaño de poro uniforme. Además, los poros exhiben una simetría tipo hexagonal bidimensional  $p6mm$  (tipo panel). Por lo tanto, el material sintetizado sílice amorfa SBA-15 presenta buen orden mesoporoso estructurado.

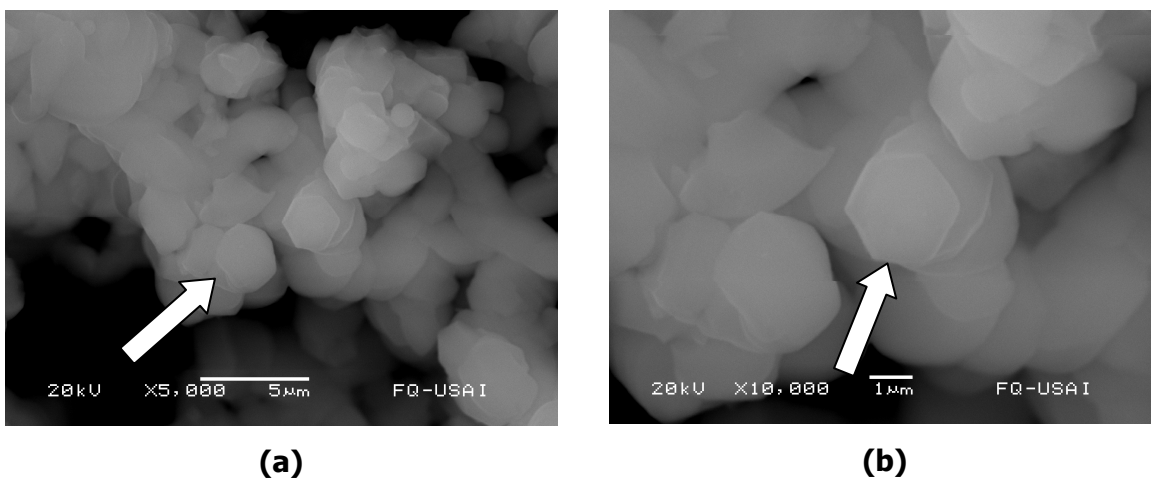


**Figura 6-5.** Micrografía electrónica de transmisión de la sílice SBA-15 (soporte).

### **6.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

Las imágenes de la Figura 6-6 son micrografías electrónicas de barrido de la sílice SBA-15 sintetizada en este trabajo. Se observa un aglomerado de partículas con una morfología, en la mayoría de ellas, de tipo hexagonal. Estas partículas tienen un tamaño de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  (ver imagen de la derecha).

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-6.** Micrografías electrónicas de barrido de la sílice SBA-15 (soporte).

### 6.2 Soporte Ti-SBA-15.

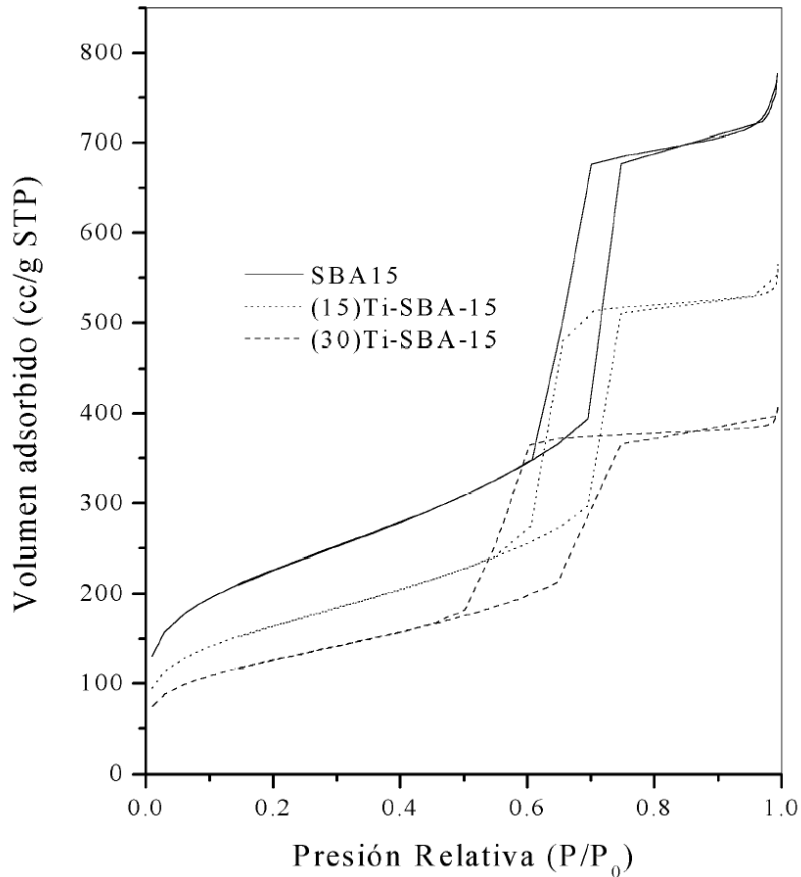
#### 6.2.1 Fisorción de N<sub>2</sub> (propiedades texturales).

La Figura 6-7 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los soportes Ti-SBA-15 y de la sílice SBA-15. Las tres isotermas son de tipo IV y con una histéresis tipo H1 como lo define la IUPAC [58], este tipo de isotermas corresponden a materiales con mesoporos uniformes y con una distribución de tamaño de poro estrecha.

Sin embargo, las isotermas de los soportes Ti-SBA-15 muestran que la incorporación de titanio tiene un efecto negativo en las propiedades texturales.

El gráfico de distribución de tamaño de poro, basado en el modelo BJH [17], se muestra en la Figura 6-8. En este gráfico claramente se observa una disminución en el tamaño de poro al aumentar de la carga de TiO<sub>2</sub>. Por ejemplo, el soporte (15)Ti-SBA-15 tiene un máximo de diámetro de poro de aproximadamente 55 Å lo que equivale a una disminución de 10 Å con respecto a la SBA-15. En el caso de Ti-SBA-15 con 30 % en peso de titanio, este soporte presenta una disminución en el máximo de distribución de tamaño de aproximadamente 17 Å con respecto a la SBA-15 original.

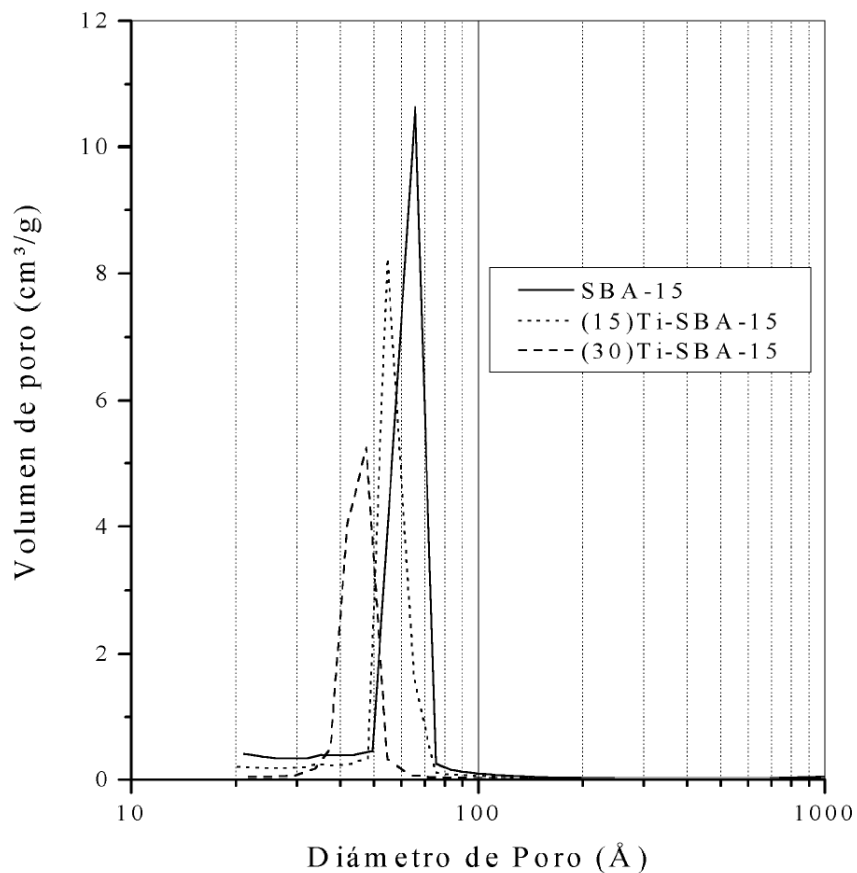
## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-7.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> los soportes SBA-15 y (x)Ti-SBA-15.

La Tabla 6-2 contiene las propiedades texturales de los soportes Ti-SBA-15 y de la sílice SBA-15. La disminución del área superficial, con respecto al soporte SBA-15, fue de 27.2% y 44.1% para los materiales (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15, respectivamente. Mientras que, en el caso del tamaño de poro promedio BJH se tiene una disminución del 9.5 % y 21.1 %, respectivamente, y para el volumen de poro la disminución en estos soportes fue del 28.9 % y del 46.9 %, respectivamente.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



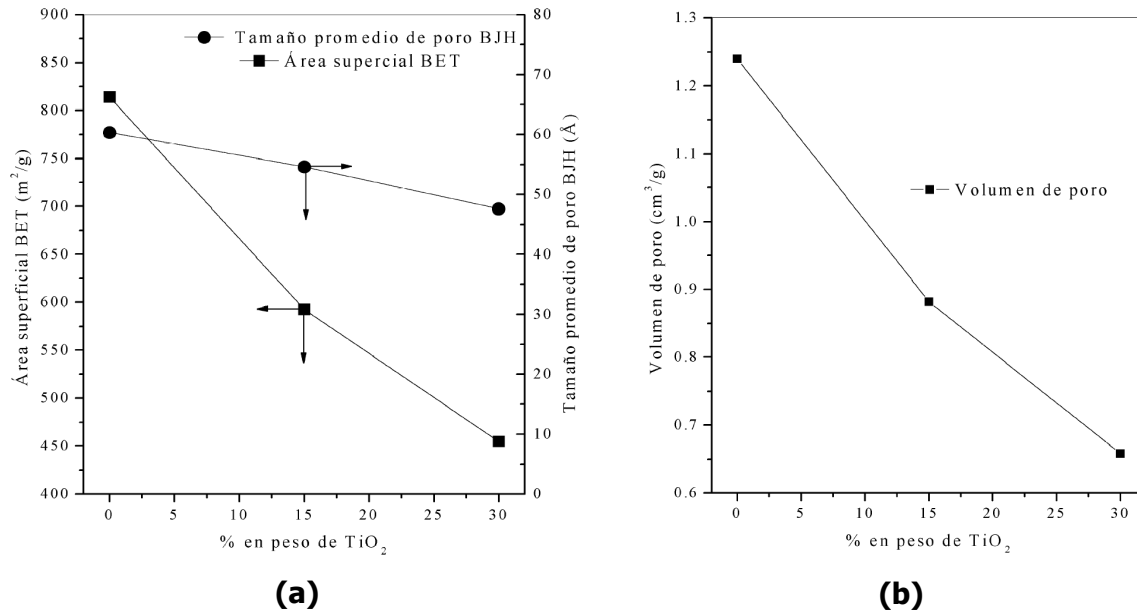
**Figura 6-8.** Distribución de tamaño de poro de los soportes (x)Ti-SBA-15 y de la SBA-15.

**Tabla 6-2.** Propiedades texturales de los soportes (x)Ti-SBA-15 y de la SBA-15.

Muestra	Área Específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño promedio de poro (Å)	Volumen de poro promedio (cm <sup>3</sup> /g)
<b>SBA-15</b>	814	60.3	1.24
<b>(15)Ti-SBA-15</b>	593	54.6	0.88
<b>(30)Ti-SBA-15</b>	455	47.6	0.66

La Figura 6-9 muestra una relación lineal entre decremento del área superficial, tamaño promedio de poro BJH (a) y volumen de poro (b) con respecto a la carga de óxido de titanio.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



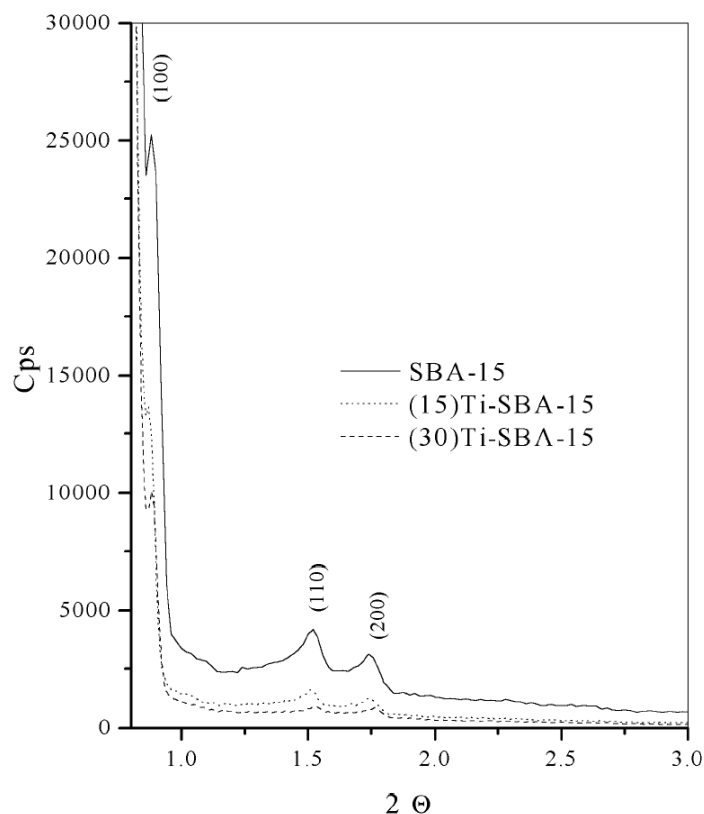
**Figura 6-9. (a)** Relación del área superficial BET y tamaño promedio de poro BJH; **(b)** volumen de poro, con respecto a la cantidad de carga de TiO<sub>2</sub> en la sílice SBA-15.

### 6.2.2 Difracción de Rayos X.

La Figura 6-10 muestra los difractogramas de rayos X a ángulo bajo de los soporte SBA-15, (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15. En los tres casos el patrón de difracción es el característico de los materiales mesoestructurados con un arreglo hexagonal de los poros y una simetría  $p6mm$ . En estos difractogramas se observan tres picos que son asociados a las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) a  $0.9^\circ$ ,  $1.56^\circ$  y  $1.80^\circ$ , respectivamente. El primero de estos tres picos es el más intenso.

Además, se puede observar que la intensidad de estos tres picos disminuye con el aumento de carga de titanio en el material SBA-15. Esto significa que hay un deterioro en la mesoestructura con respecto a la incorporación del TiO<sub>2</sub> en la superficie de la SBA-15. No obstante, para el caso de la muestra con mayor carga de titanio ((30)Ti-SBA-15), los tres picos aún se observan por lo que este soporte conserva su orden mesoestructural.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-10.** Difractogramas de rayos X a ángulo bajo de los soportes (x)Ti-SBA-15 y SBA-15.

La Tabla 6-3 muestra los valores del espaciado  $d_{(100)}$ , parámetros de celda unitaria (a partir de la ecuación  $a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$ ) y espesor de pared (con  $E=a_0-d_{\text{poro}}$  y el valor de diámetro de poro calculado con el modelo BJH a partir de la fisisorción de  $N_2$ ).

**Tabla 6-3.** Valores de espaciado  $d(100)$ , parámetros de celda unitaria y espesor de pared de los soportes (x)Ti-SBA-15 y de la SBA-15.

Muestra	Espaciado $d_{(100)}$ (Å)	Parámetro de celda unitaria (Å)	Espesor de pared (Å)
SBA-15	91.0	105	39.7
(15)Ti-SBA-15	86.5	99.9	45.3
(30)Ti-SBA-15	75.3	86.9	39.4



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

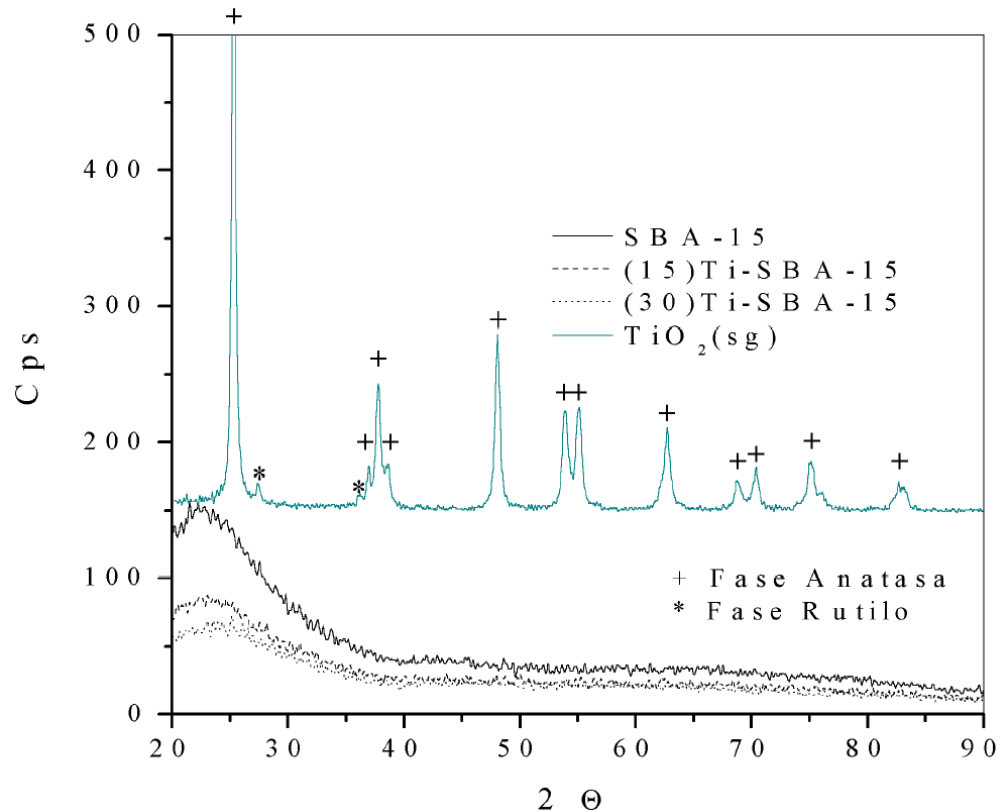
---

En los valores del parámetro de celda unitaria ( $a$ ) se observa un decremento con respecto al incremento de la carga del óxido de titanio en la superficie de la sílice SBA-15. Estos resultados demuestran que, como se había mencionado anteriormente, hay un deterioro en el orden mesoestructural del soporte SBA-15 con relación a la cantidad de  $\text{TiO}_2$  injertado.

Se puede apreciar que la incorporación de óxido de titanio en un 15 % en peso en el soporte SBA-15 incrementa el espesor de pared de 39.7 a 45.3 Å lo cual demuestra que el óxido de titanio se ha depositado en las paredes del soporte. Sin embargo, al incorporar un 30% en peso de óxido de titanio en el soporte el espesor de pared es de 39.4 Å (ligeramente menor al que muestra la sílice SBA-15). Este resultado pudiera deberse a la destrucción y/o deterioro parcial en el orden mesoporoso estructural del soporte debido a la incorporación del óxido de titanio en un 30% en peso en la sílice SBA-15.

La Figura 6-11 muestra los difractogramas de rayos X para los soportes de SBA-15, (15, 30)Ti-SBA-15 y  $\text{TiO}_2$  en un intervalo típico de difracción ( $20 \leq 2\theta \leq 80$ ) para esta técnica. Por medio de esta técnica de caracterización es posible determinar la presencia de fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  con un tamaño mayor a 40 Å en la superficie del soporte SBA-15. Sin embargo, en los difractogramas de las muestras injertadas con óxido de titanio sólo se observa un pico ancho alrededor de  $23^\circ$ ; este pico es característico de la sílice amorfa. De esta manera, la incorporación del  $\text{TiO}_2$  en la superficie de la sílice SBA-15, por medio de un injertado post-sintético, no conduce a la formación de cristales aglomerados en la superficie (buena dispersión del  $\text{TiO}_2$ ). En el caso del difractograma de rayos de X de la titania preparada por medio de método sol-gel ( $\text{TiO}_2(\text{sg})$ ), se pueden observar los picos característicos de la fase anatasa y en una menor proporción los picos de la fase rutilo. Este difractograma demuestra que este material está bien cristalizado.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-11.** Difractograma de rayos X de los soportes (x)Ti-SBA-15 y SBA-15.

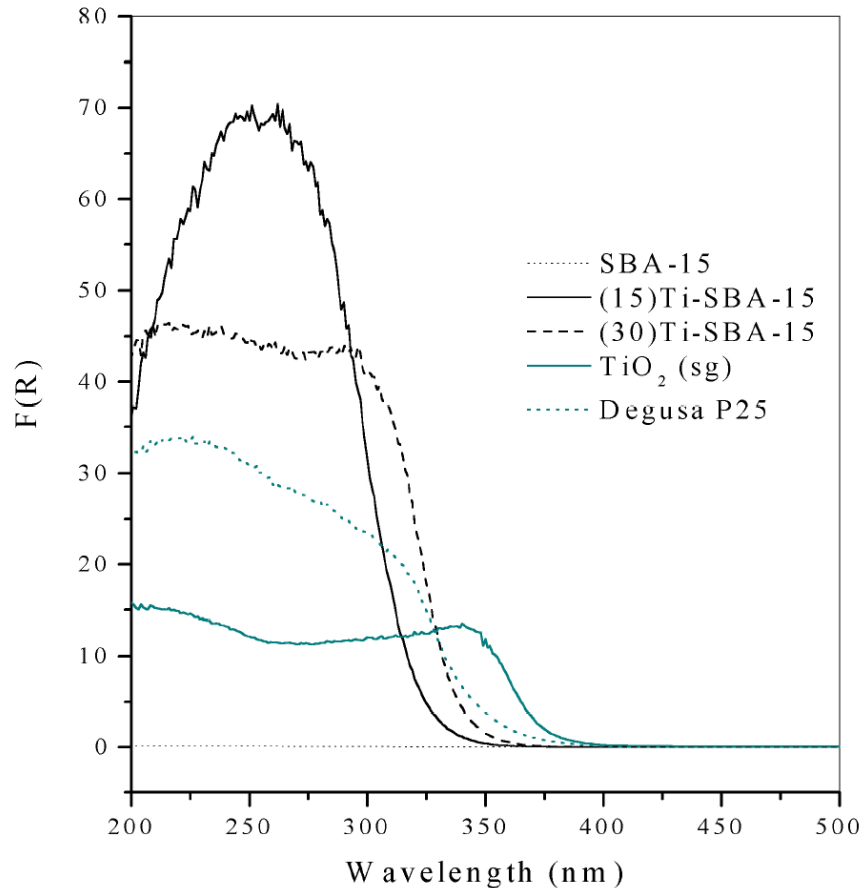
### 6.2.3 Reflectancia difusa UV-Vis.

Esta técnica permite identificar la coordinación y la naturaleza química del titanio depositado; además, se puede obtener información cualitativa sobre la dispersión del mismo en el soporte.

En el caso de las especies de óxido de titanio los espectros corresponden a transferencias de carga de los ligandos  $O^{2-}$  y el ión titanio (IV).

La Figura 6-12 muestra el espectro UV-Vis para los soportes SBA-15, (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15. Además, para fines de comparación, se presentan los espectros de un óxido de titanio preparado por un método sol-gel y el de una muestra comercial (Degussa P25).

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-12.** Espectros UV-Vis de los soportes (x)Ti-SBA-15 y SBA-15.

En estos espectros se puede observar lo siguiente:

1. El material SBA-15 no presenta señal.
2. La muestra comercial, Degussa P25, exhibe un espectro típico de un óxido de titanio fase anatasa, en el cual, hay un borde de absorción con un escalón a aproximadamente en 350 nm y un inicio a 380 nm. Este borde de absorción es asignado a la transferencia de electrones de la banda de valencia con carácter O2p hacia la banda de conducción con carácter Ti3d, que corresponde a una transición de transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ .
3. El espectro de la muestra de titania sintetizada por el método sol-gel ( $TiO_2$ (sg)) es típico de  $TiO_2$  fase anatasa. Ya que se observa, en este caso, un borde de absorción a aproximadamente 330 nm y un inicio a 380 nm.
4. El espectro UV-Vis del soporte (15)Ti-SBA-15 presenta un borde de absorción en aproximadamente 260 nm que es relacionado con las especies octaédricas de Ti

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

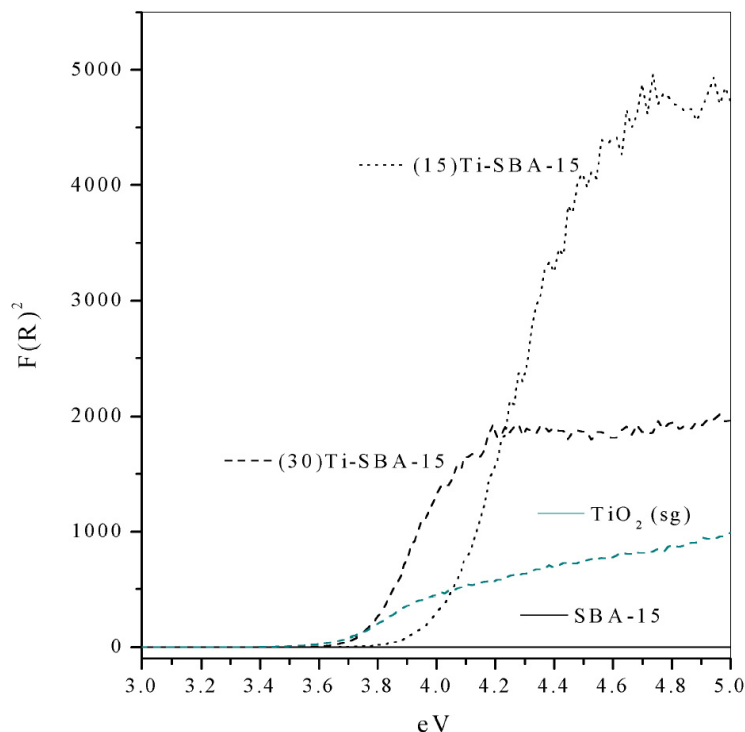
---

(O<sub>h</sub>) aisladas (nanopartículas de titanio octaédrico). Esta banda de absorción refleja una transición de transferencia de carga de baja energía entre los ligandos de oxígeno tetraédrico y los iones centrales de Ti<sup>4+</sup>. Además, en el espectro no se observan especies de titanio fase anatasa (borde de absorción a 330 nm ausente). Por lo que, en este soporte, las especies dominantes son nanopartículas de titanio octaédricas.

5. En el caso del soporte (30)Ti-SBA-15, su espectro muestra un borde de absorción a 330 nm aproximadamente y un inicio a 360 nm. El espectro de esta muestra es muy similar al del TiO<sub>2</sub>(sg). Por lo que, las especies de titanio en este soporte son fase anatasa bien dispersa o nanopartículas, ya que en los difractogramas de RX (Figura 6-11) no se observan los picos característicos del óxido de titanio en fase anatasa; lo cual, implica que no hay aglomeración de TiO<sub>2</sub> en la superficie del material SBA-15 (cristales menores a 40Å).
6. Ninguno de los soportes (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 muestra un borde de absorción en 220 nm asignado a las especies de titanio tetraédricas aisladas.

A partir de los datos generados con esta técnica se puede graficar los valores al cuadrado de la función de Kubelka-Munk ( $F(R)^2$ ) contra la energía en eV. De esta manera, es posible determinar los valores de banda prohibida (bandgap) para los materiales Ti-SBA-15 obtenidos. La Figura 6-13 muestra estas graficas. A partir de ellas, se estimaron los siguientes valores de banda prohibida: 4.0, 3.7 y 3.5 eV para los soportes (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 y TiO<sub>2</sub>(sg), respectivamente. Para la SBA-15, a partir de su gráfica, no fue factible determinar el valor de banda prohibida, pero en trabajos anteriores [139], se ha reportado un valor de 8.9 eV. De esta forma, se puede observar que las muestras injertadas con TiO<sub>2</sub> muestran un desplazamiento hacia el azul debido al efecto de pequeñas partículas de TiO<sub>2</sub> que actúan como semiconductores. Cabe mencionar que la incorporación de óxido de titanio en la superficie de la sílice SBA-15 propicia un cambio completo en sus propiedades electrónicas –de propiedades de aislante (banda prohibida de 8.0 eV) a propiedades de semiconductor (banda prohibida de 3.2 y 3.7 eV)–.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-13.** Gráfica de la función de Kubelka-Munk ( $F(R)^2$ ) contra la energía en eV de los soportes (x)Ti-SBA-15 y SBA-15.

### 6.2.4 Espectroscopia Raman.

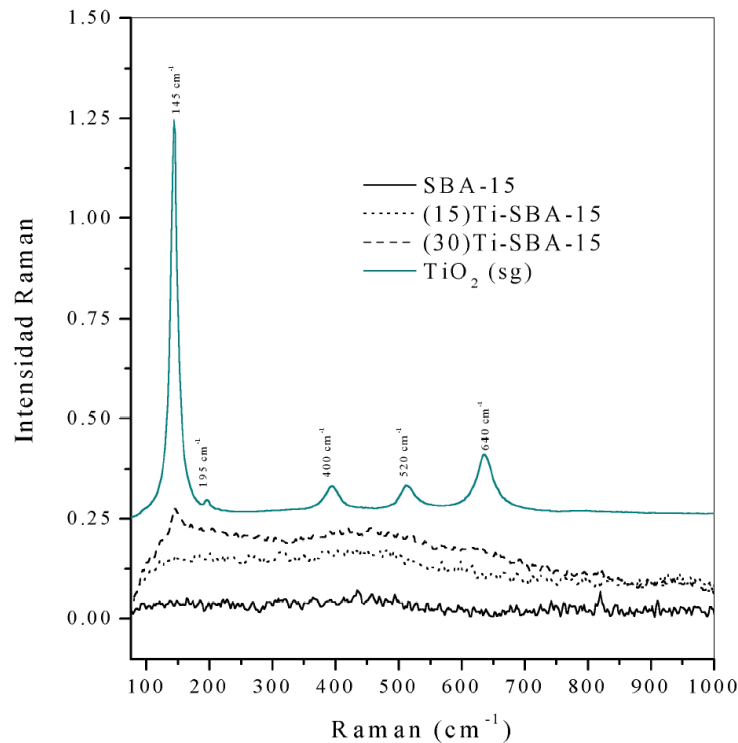
La Figura 6-14 presenta los espectros Raman de los soportes SBA-15, (15)Ti-SBA-15, (30)Ti-SBA-15 y  $TiO_2$ (sg). En el espectro de este último material, se pueden apreciar bandas bien definidas y características de titania cristalina fase anatasa. Estas bandas son a 145 (la más intensa), 190, 400, 520 y 640  $cm^{-1}$ . Este espectro corrobora, junto con el difractograma de rayos X, el alto grado de cristalinidad de este material.

En el espectro Raman de la sílice SBA-15 no se aprecia ningún tipo de banda.

Para los materiales Ti-SBA-15, la espectroscopia Raman puede detectar las especies de  $TiO_2$  fase anatasa segregadas (nanopartículas). La muestra (15)Ti-SBA-15 no presenta bandas que puedan ser asignadas a alguna fase cristalina de  $TiO_2$ . Este resultado demuestra, junto con el espectro UV-vis, que las especies de  $TiO_2$  en este material son especies octaédricas de Ti ( $O_h$ ) aisladas o nanopartículas de titanio octaédrico. Mientras que en el caso del soporte (30)Ti-SBA15, se distingue una banda de baja intensidad a 145  $cm^{-1}$  característica de especies de  $TiO_2$  fase anatasa. Por lo que, en este material están

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

presentes especies de titania fase anatasa bien dispersas en un dominio de nanopartículas (menores a 40 Å).

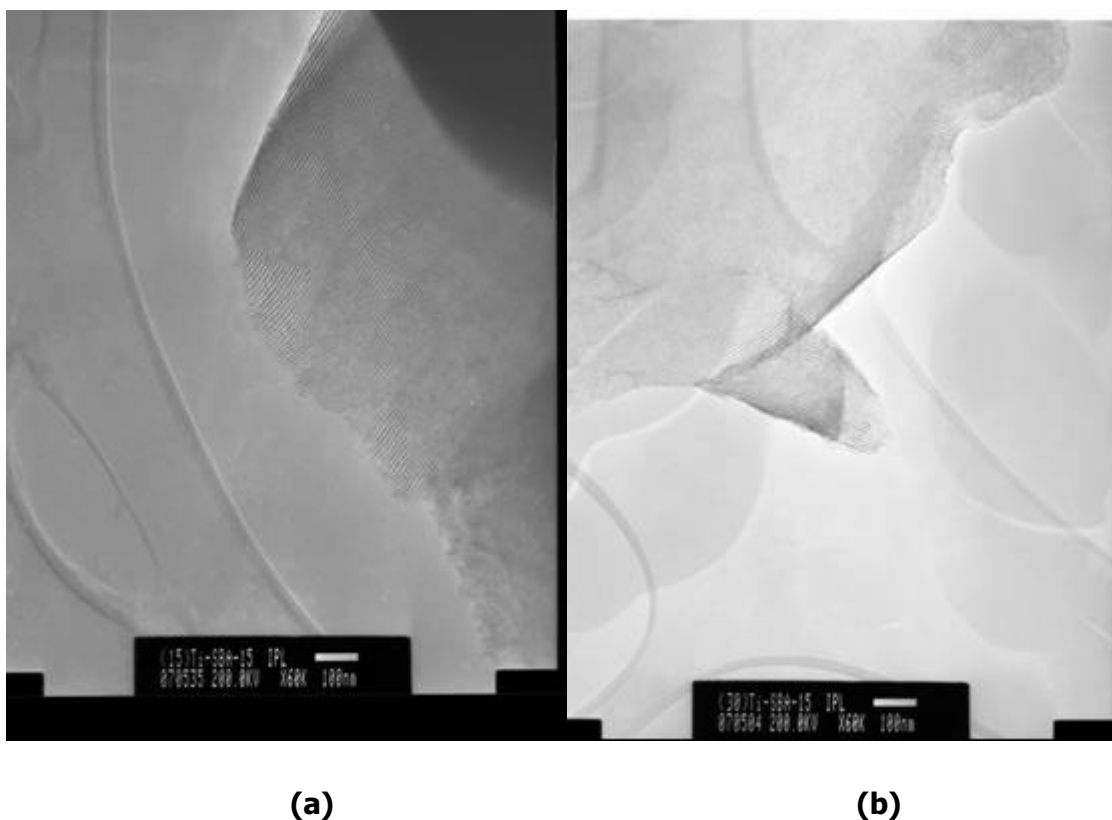


**Figura 6-14.** Espectros Raman de los soportes (x)Ti-SBA-15 y SBA-15.

### 6.2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

La Figura 6-15 muestra las micrografías de la sílice SBA-15 con titania injertada post-sínteticamente en la superficie a una concentración de TiO<sub>2</sub> de 15 y 30 % en peso. Como se observa en estas imágenes, no hay un deterioro o degradación drásticos en el orden mesoporoso estructurado con respecto a la incorporación TiO<sub>2</sub>. En ambos casos se aprecian claramente nanocanales paralelos con un tamaño de poro uniforme y la simetría tipo hexagonal bidimensional p6mm, típica de estos materiales, aun se preserva.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-15.** Micrográficas electrónicas de transmisión: (a) (15)Ti-SABA-15 y (b) (30)Ti-SBA-15.

### **6.3 Catalizadores sin sulfurar.**

#### **6.3.1 Fisorción de N<sub>2</sub> (propiedades texturales).**

##### **6.3.1.1 Isotermas de Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub> a 77 K.**

Estas isotermas son de tipo IV con una histéresis tipo H<sub>1</sub>, tal como las define la IUPAC [58]. Este tipo de isotermas son características de materiales con mesoporos uniformes y con una distribución de tamaño de poro estrecha. Por lo cual, los métodos de impregnación, la calcinación sucesiva (en algunos casos) y/o la cantidad de titanio en el soporte no destruyeron drásticamente el orden mesoporoso en estos materiales. Sin embargo, en estas isotermas pueden observarse diferencias importantes con respecto a la temperatura de calcinación, a la solución de impregnación utilizada y la cantidad de titanio en el soporte.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

### ***Comparación del efecto del tipo de precursor (impregnación con HPA+CitNi contra impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).***

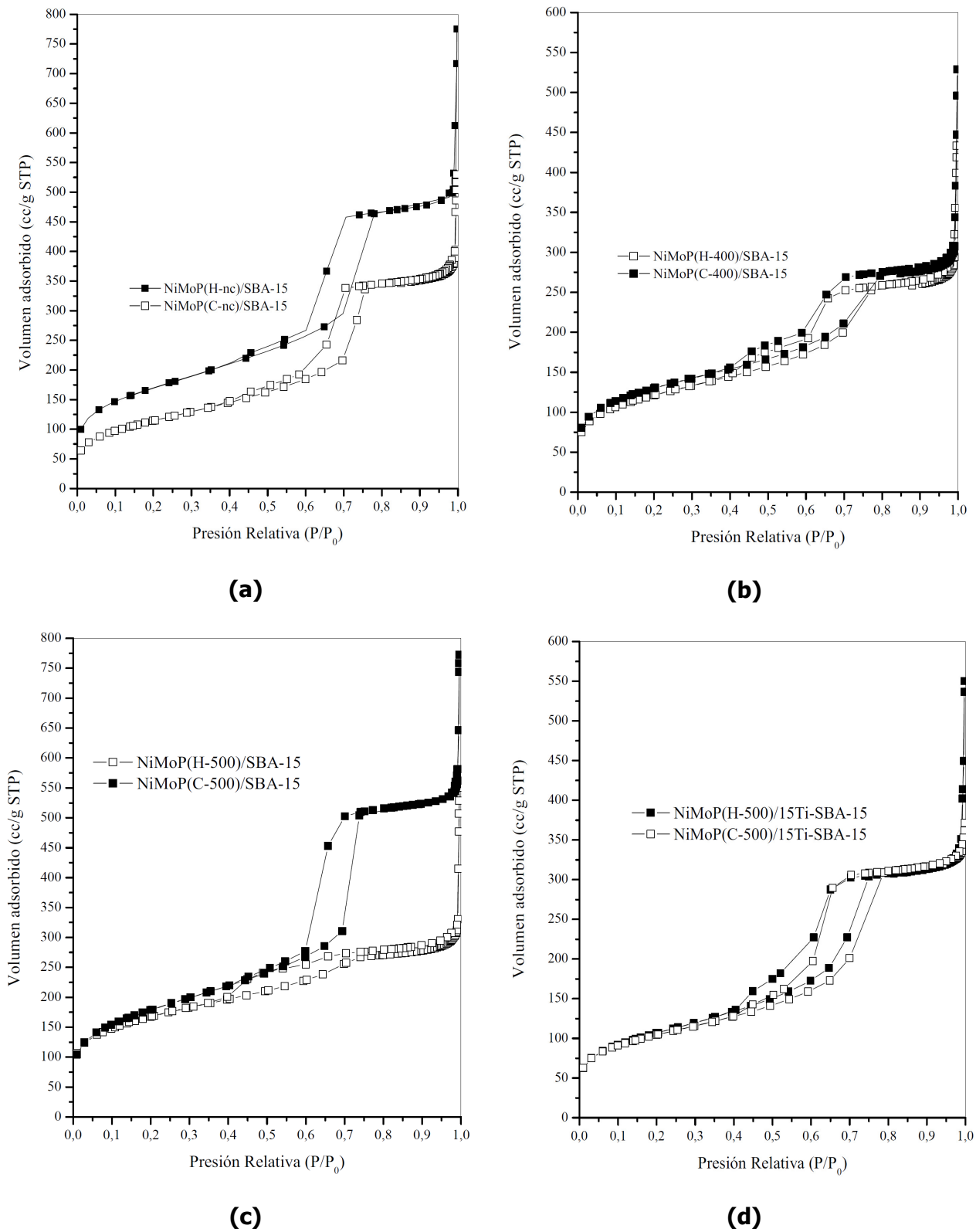
La Figura 6-16a se puede observar que los catalizadores soportados en sílice SBA-15, sin calcinar, presentan una disminución en el volumen adsorbido de N<sub>2</sub> con respecto a la del soporte (ver Figura 6-1); sin embargo, esta disminución es mayor en el catalizador impregnado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Además, en las isotermas de ambos catalizadores, la histéresis comienza a un valor de P/P<sub>0</sub> de 0.4 a diferencia del soporte que es a 0.6; no obstante, la histéresis en el intervalo P/P<sub>0</sub> de 0.4 a 0.6 es muy estrecha lo cual significa que existe un ligero taponamiento en los poros. Entre un intervalo de P/P<sub>0</sub> de 0.6 a 0.8, ambos materiales, muestran un punto de inflexión similar al del soporte, lo que significa que aun conservan una distribución de tamaño de poro uniforme.

En la Figura 6-16b, se presenta el comportamiento de las muestras calcinadas a 400°C, las isotermas son muy similares. Únicamente, la muestra preparada con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> presenta mayor cantidad de volumen adsorbido de N<sub>2</sub> que la muestra preparada con HPA+CitNi. En ambas muestras, existe un mayor taponamiento de los poros con respecto a las muestras sin calcinar (ver Figura 6-14a); ya que la agudeza en el punto de inflexión en las histéresis a aproximadamente P/P<sub>0</sub> 0.6 no es tan pronunciada como lo es el soporte. Asimismo, en estas muestras, existe un mayor intervalo de distribución de tamaño de poro.

Con respecto a las muestras NiMoP(C-nc)/SBA-15 y NiMoP(C-400)/SBA-15, el catalizador NiMoP(C-500)/SBA-15 (ver Figura 6-16c), muestra una recuperación en las propiedades texturales: mayor área superficial, disminución de poros taponados y una distribución de tamaño de poros más estrecha. Mientras que el catalizador preparado con HPA+CitNi no hay recuperación en las propiedades texturales: disminución en área superficial, mayor taponamiento de poros y una distribución de tamaños de poro más amplia (ver Figura 6-16c).



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-16.** Isothermas de Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub>: Efecto del tipo de precursor.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

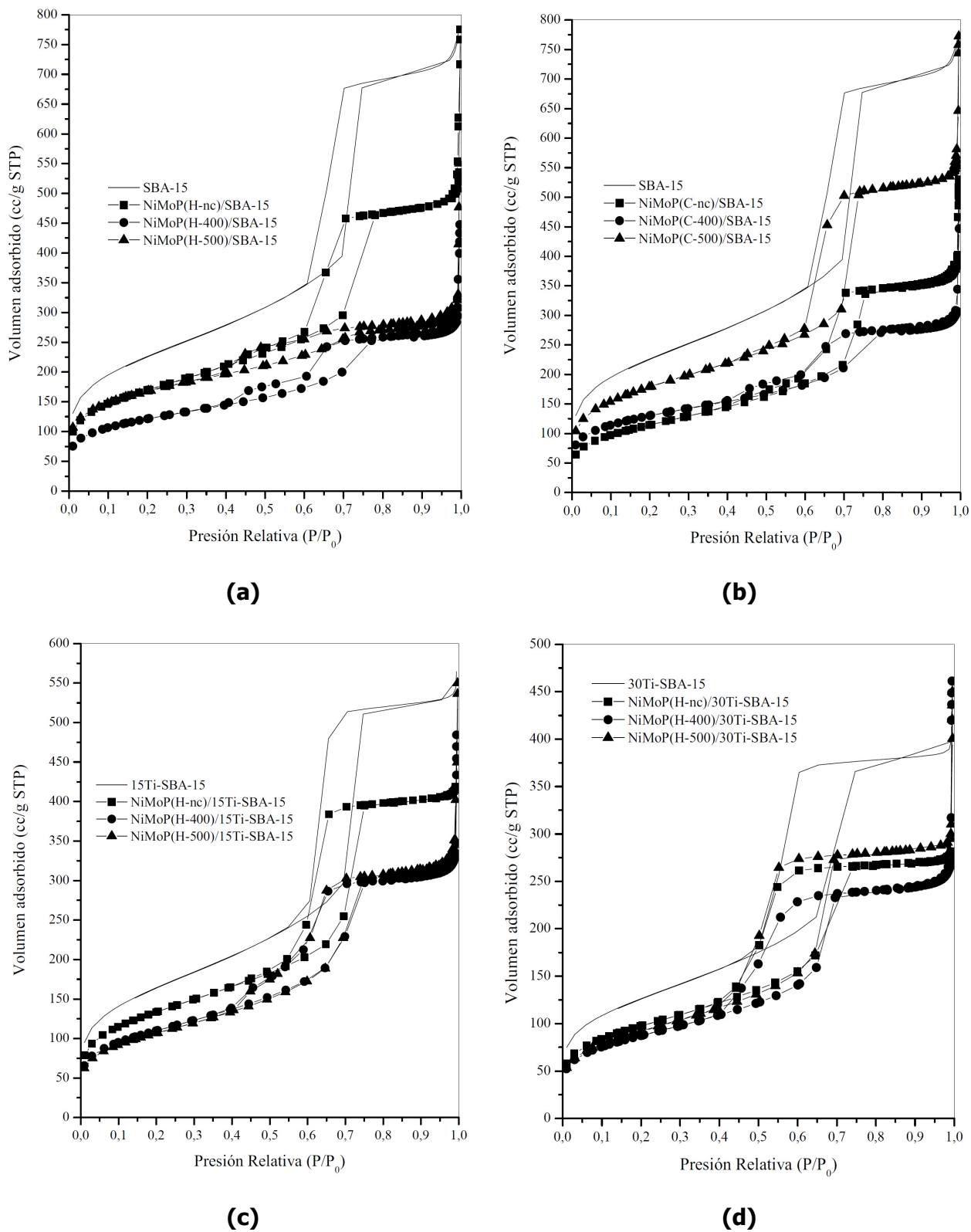
En el caso de los catalizadores con (15)Ti-SBA-15 como soporte y calcinados a 500°C, las isotermas son similares en su forma (ver Figura 6-16d). En ambos sólidos, la histéresis comienza en valores de  $P/P_0$  de 0.4, lo que significa que una mayor distribución en el tamaño de los poros que con respecto al soporte. Sin embargo, en la muestra NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15 la histéresis es más ancha en este punto. Los valores de adsorción de  $N_2$ , prácticamente son iguales en ambos sólidos.

### ***Comparación del efecto de la Temperatura de Calcinación.***

En la Figura 6-17a, se muestra el efecto de la temperatura de calcinación en los catalizadores sintetizados con una solución de impregnación de HPA+CitNi y con SBA-15 como soporte. Para estos catalizadores, se puede observar una pérdida en las propiedades texturales con respecto a la temperatura de calcinación. Por ejemplo, la histéresis en NiMoP(H-nc)/SBA-15, comienza a valores de  $P/P_0$  de 0.6 al igual que en el soporte. Mientras que en los sólidos calcinados a 400 y 500°C, la histéresis comienza a valores de  $P/P_0$  de 0.40 (mayor distribución de tamaños de poro). Además, cuentan con un área superficial menor que la del catalizador sin calcinar, (menor área superficial en el sólido calcinado a 500°C). Por lo que, este comportamiento, puede ser asociado con la degradación de las especies impregnadas y/o la formación de nuevas especies con respecto de la temperatura de calcinación.

En el caso de los catalizadores impregnados a partir de una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y soportados en SBA-15 (Figura 6-17b), la muestra sin calcinar presenta una histéresis con valores de  $P/P_0$  de 0.4 y con punto de inflexión a 0.6. Al calcinar a 400°C la agudeza en el punto de inflexión disminuye; asimismo, el área superficial. Sin embargo, al calcinar a 500°C las propiedades texturales se recuperan (histéresis a partir de valores de  $P/P_0$  de 0.6, un punto de inflexión agudo y aumento en el volumen de  $N_2$  adsorbido). Es posible, que al calcinar a 500 °C especies como los contraiones (como son el  $NH_4^+$  y el  $NO_3^-$ ) sean evacuados de la superficie del catalizador recuperándose así las propiedades texturales.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-17.** Isothermas de Adsorción-Desorción de  $N_2$ : Efecto de la Temperatura de Calcinación.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

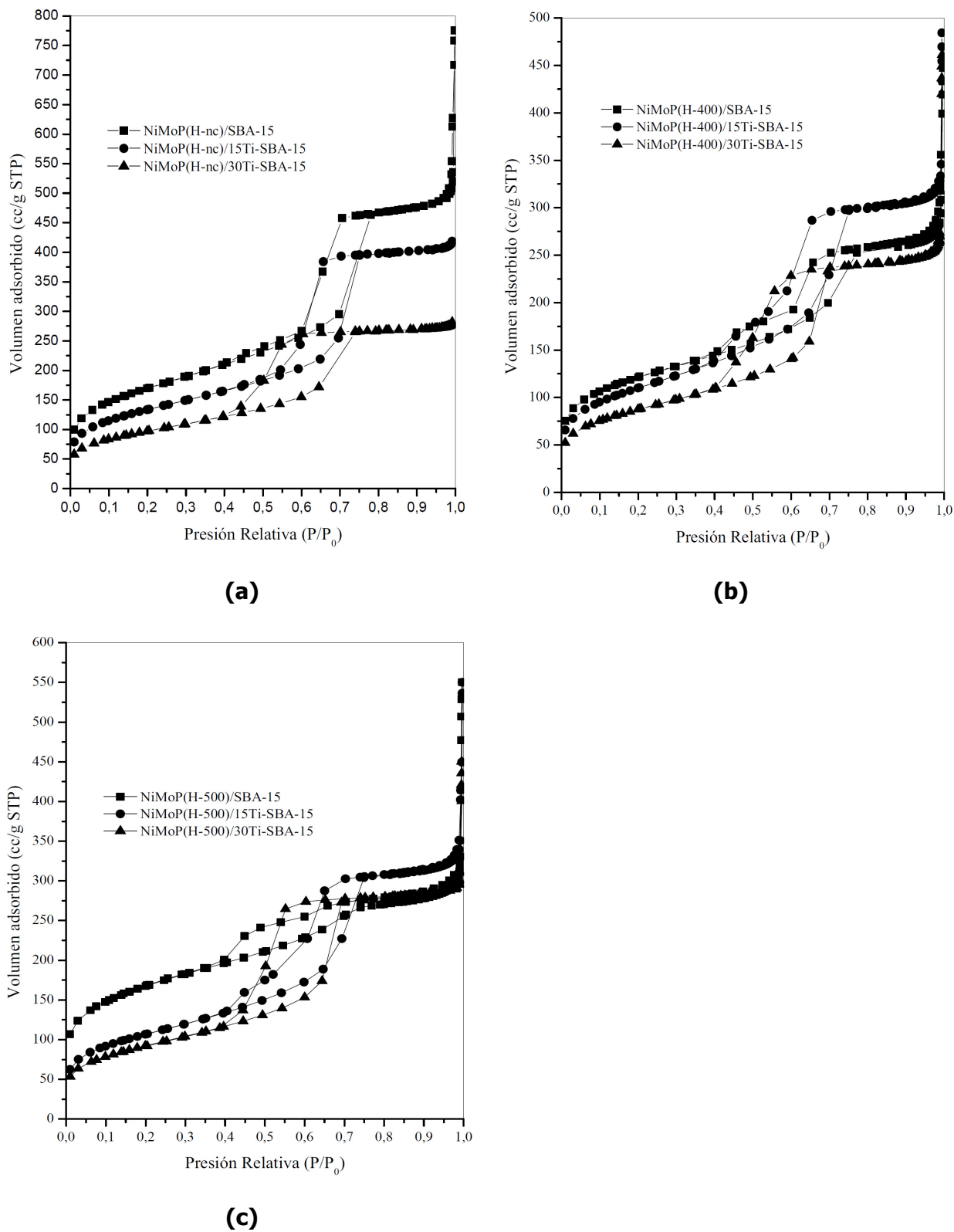
En las isotermas de los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y calcinados (Ver Figura 6-17c); por ejemplo, las isotermas de los catalizadores NiMoP(H-400)/15Ti-SBA-15 y NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15 son muy similares; por lo que, no se observa algún efecto con respecto a la temperatura de calcinación a 400°C o a 500 °C. No obstante, comparada con la del catalizador sin calcinar e impregnado con el HPA y citrato de níquel (NiMoP(H-nc)/15Ti-SBA-15), estas isotermas presentan una disminución en el volumen adsorbido de N<sub>2</sub>, una histéresis más ancha a partir de P/P<sub>0</sub>=0.4 y un punto de inflexión menos agudo. Por lo que, la calcinación tiene un efecto negativo en las propiedades texturales de los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15.

La Figura 6-17d presenta las isotermas de los catalizadores soportados en (30)Ti-SBA-15. La forma de las isotermas de los catalizadores calcinados a 400 y 500°C son muy similares a la del catalizador sin calcinar (NiMoP(H-nc)/30Ti-SBA-15). El catalizador calcinado a 500°C presenta un volumen adsorbido de N<sub>2</sub> ligeramente mayor a la del catalizador sin calcinar mientras que el catalizador calcinado a 400 °C muestra un volumen adsorbido de de N<sub>2</sub> menor. Es posible que la descomposición del HPA a 500°C, en este soporte, libere espacios en la superficie y en los poros del soporte.

### ***Comparación del efecto de la Cantidad de Óxido de Titanio.***

En el caso de las isotermas de los catalizadores soportados en SBA-15, (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA15 sin calcinar (ver Figura 6-18a); la disminución del volumen adsorbido de N<sub>2</sub> fue mayor en los catalizadores con TiO<sub>2</sub>. El catalizador NiMoP(H-nc)/30Ti-SBA-15 presentó una mayor disminución en el área superficial (efecto de la cantidad del óxido de titanio injertado). Con respecto a la forma de las isotermas, la isoterma del catalizador NiMoP(H-nc)/15Ti-SBA-15 es muy similar a la de los catalizadores sin TiO<sub>2</sub> (con un taponamiento en los poros pero sin perder una distribución de tamaño de poro estrecha). Caso contrario es el de la isoterma del catalizador NiMoP(H-nc)/30Ti-SBA-15, la cual presenta una histéresis muy ancha, a partir de P/P<sub>0</sub>=0.4, y no presenta algún punto inflexión agudo. Por lo que, este material tiene mayor distribución de tamaño de poro y presentan una destrucción parcial del orden mesoporoso del soporte.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-18.** Isothermas de Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub>: Efecto cantidad de titania.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

Únicamente, en las muestras sin calcinar es posible ver un efecto de la cantidad de óxido de titanio en las propiedades texturales. Ya que, en las muestras calcinadas a 400°C (Figura 6-18b) el catalizador NiMoP(H-400)/15Ti-SBA-15 (400) exhibe un mayor volumen de N<sub>2</sub> adsorbido. En los catalizadores que se muestran en la Figura 6-16 la histéresis comienza a valores de P/P<sub>0</sub>=0.4. La histéresis del catalizador NiMoP(H-400)/30Ti-SBA-15 es más ancha y no presenta un punto de inflexión tan agudo con respecto a los otros dos catalizadores. De esta manera, se observa que el catalizador con 30 % en peso de TiO<sub>2</sub> en el soporte presenta un mayor efecto en la disminución de las propiedades texturales.

En la Figura 6-18c (muestras impregnadas con solución de HPA+CitNi y calcinadas a 500°C); la muestra NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15 presenta, ligeramente, un mayor volumen de N<sub>2</sub> adsorbido. Las tres histéresis comienzan a partir de valores de P/P<sub>0</sub> de 0.4; siendo, la histéresis del catalizador NiMoP(H-500)/30Ti-SBA-15 la más ancha.

Las muestras calcinadas a 400°C y 500°C y con diferentes cantidades TiO<sub>2</sub> (Figuras 6-18 b y c); se observa que, la temperatura de calcinación como la cantidad de óxido de titanio tienen un efecto negativo sobre las propiedades texturales del soporte.

### 6.3.1.2 Distribución de tamaño de poro (Modelo BJH).

Las Figuras 6-19, 6-20 y 6-21 muestran las gráficas de distribución de tamaño poro, basadas en el modelo BJH [59], de los catalizadores en fase oxida.

#### ***Comparación del efecto del tipo de precursor (impregnación con HPA+CitNi contra impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).***

En la Figura 6-19, al comparar la distribución de tamaño de poro, se puede observar que los materiales NiMoP(H-nc)/SBA-15, NiMoP(C-nc)/SBA-15, NiMoP(H-400)/15-SBA-15, NiMoP(C-400)/15-SBA-15, NiMoP(H-500)/15-SBA-15, NiMoP(C-500)/15-SBA-15, NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15 y NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15 presentan un máximo de diámetro de poro a aproximadamente 57, 82, 58, 80, 35, 55, 55 y 55 Å, respectivamente.

Para el NiMoP(H-nc)/15-SBA-15 su máximo de diámetro de poro es igual al del soporte; y en NiMoP(C-nc)/SBA-15 este aumentó 17 Å con respecto al máximo obtenido para SBA-15 (ver Figura 6-19a). Este último resultado se puede atribuir a la destrucción parcial de las paredes y/o al colapso del orden mesoporoso de la SBA-15, por lo cual, la solución impregnante convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tiene un efecto negativo en el

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

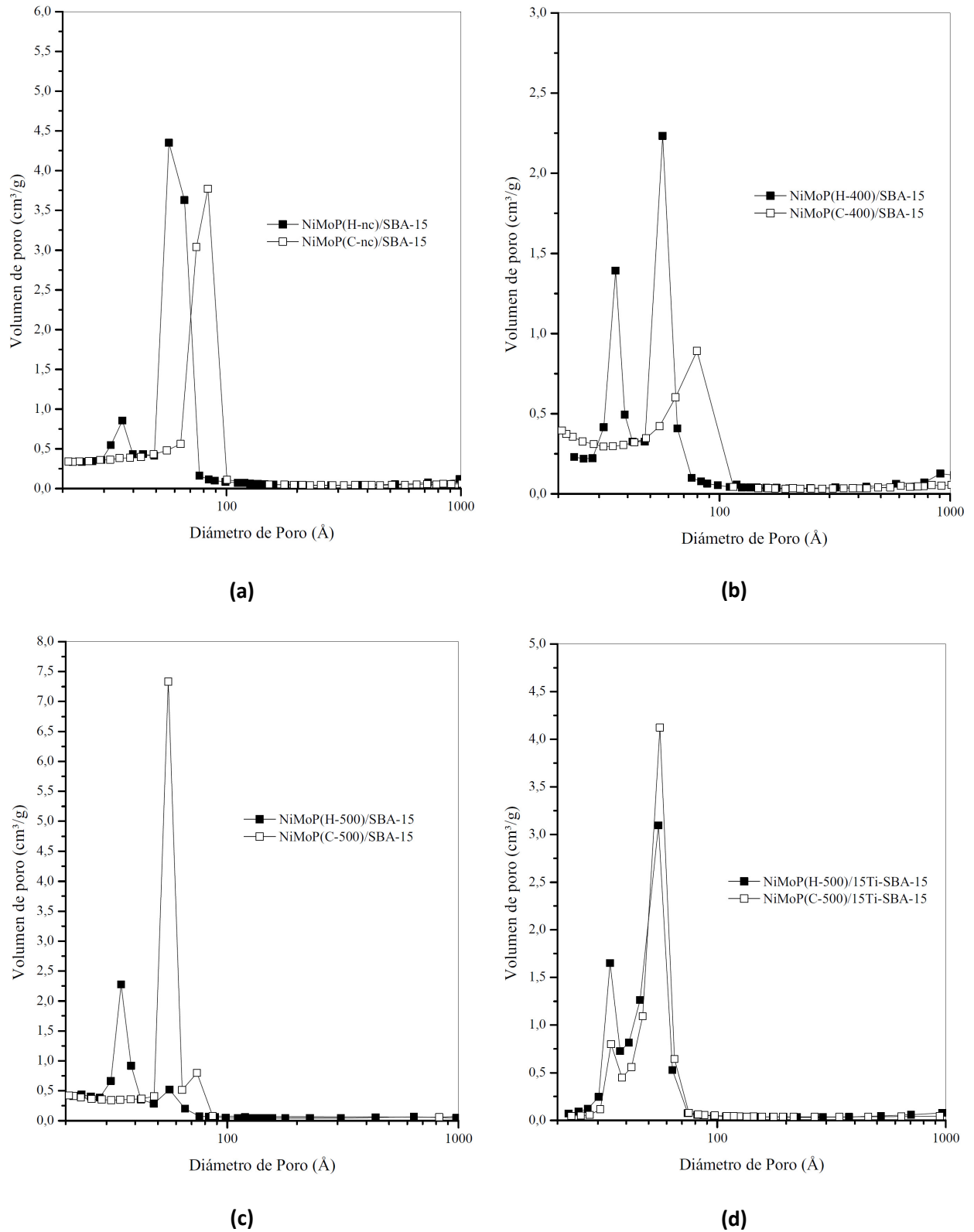
soporte. El catalizador NiMoP(H-nc)/SBA-15 presenta una segunda distribución de tamaño de poro de 30 a 40 Å y un máximo menor a aproximadamente 35 Å, lo cual puede atribuirse a que algunos poros sufrieron taponamiento.

Para los sólidos calcinados a 400°C (ver Figura 6-19b), se observa en el catalizador impregnado con una solución de HPA+CitNi, la distribución de tamaño de poros es muy similar que el caso de la muestra sin calcinar; en este caso, el segundo máximo en la distribución de poro aumenta. Lo que implica un mayor taponamiento en los poros que en el catalizador sin calcinar. Para la muestra NiMoP(C-400)/SBA-15, la intensidad en el máximo se ve disminuida y la distribución de poros menor a este máximo incrementa (mayor distribución de tamaño de poro de 10 a 80 Å).

En la Figura 6-19c el catalizador NiMoP(H-500)/SBA-15 exhibe dos máximos en la distribución de tamaño de poros (similar a las muestras sin calcinar y calcinada a 400°C). Sin embargo, el máximo de tamaño de poro a 55 Å es muy reducido siendo mayor el máximo que se observa a 35 Å. Esto implica, como se había comentado anteriormente, que el catalizador impregnado a partir de una solución de HPA+CitNi sufre severas pérdidas en sus propiedades texturales al ser calcinado a 500°C. En el caso del catalizador NiMoP(C-500)/SBA-15, se observan dos máximos en la distribución de tamaño de poros, uno a 73 Å con poca frecuencia y el otro, muy intenso, a 55 Å. El catalizador preparado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, después de ser calcinado a 500°C, presenta una redistribución en tamaño de poros.

En el cuarto caso, Figura 6-19d, las distribuciones en el tamaño de poro, de los catalizadores NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15 y NiMoP(C-500)/15Ti-SBA-15, son muy similares. Ambos presentan dos máximos, a 55 Å (con mayor intensidad) y a 34 Å (de menor intensidad). Únicamente, se puede observar, que la intensidad en el máximo de tamaño de poro de 55 Å es mayor en el catalizador preparado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Mientras que, la intensidad en el máximo de 34 Å es mayor en el catalizador impregnado con una solución de HPA+CitNi. Este catalizador presenta mayor taponamiento en los poros que el catalizador preparado a partir de una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-19.** Distribución de tamaño de poro: Efecto del tipo de precursor.



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

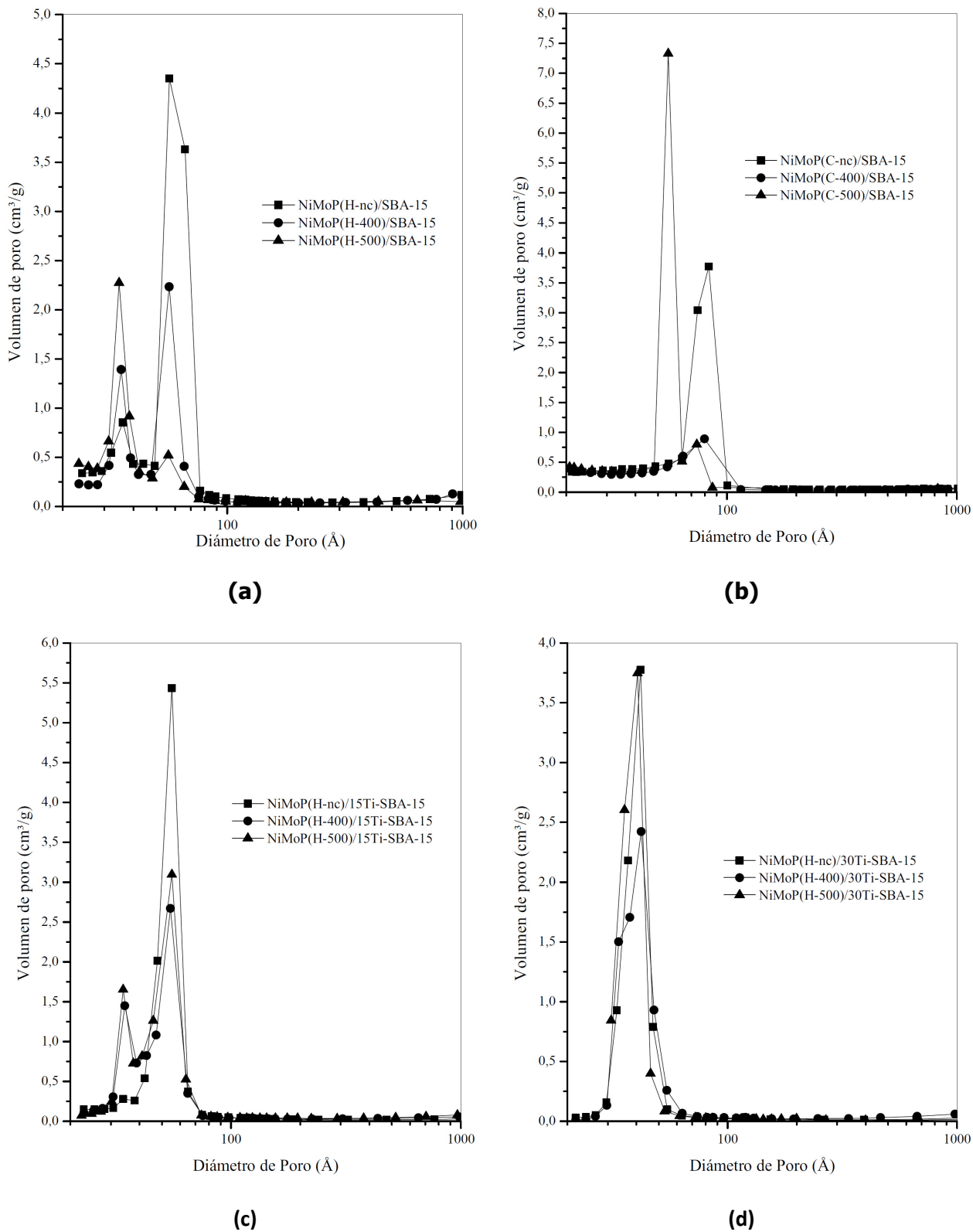
### ***Comparación del efecto de la Temperatura de Calcinación.***

La Figura 6-20a muestra el efecto que tiene la temperatura de calcinación en los catalizadores preparados a partir de una solución de HPA+CitNi y soportados en SBA-15. Los tres catalizadores exhiben dos máximos en la distribución de tamaño poro: el primero a 35 Å y un segundo a 55 Å. Los cuales, no se presentan en la distribución de tamaño de poro del soporte (ver Figura 6-8). Se puede observar, que la intensidad en el pico de tamaño de poro de 55 Å disminuye con respecto a la temperatura de calcinación. Ya que a una temperatura de calcinación de 500°C este pico es poco intenso y prácticamente desaparece. Por lo tanto, en estos catalizadores, la temperatura de calcinación tiene un efecto adverso en la propiedades texturales (colapso de la estructura mesoporosa ordenada del soporte).

En el caso de los sólidos preparados a partir de una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y SBA-15 como soporte (ver Figura 6-20b); se observa que en la muestra calcinada a 400°C, la intensidad del pico de tamaño de poro a 82 Å disminuye con respecto al del catalizador sin calcinar. A 500°C, hay un cambio en la distribución de tamaño de poro debido a que hay un pico máximo en la distribución de tamaño de poro a 55 Å. Al calcinar a 500°C, las contraiones (como son el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y el NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) son evacuadas de la superficie del catalizador recuperándose parcialmente la distribución de tamaño de poro del soporte.

Asimismo, hay el efecto de la temperatura de calcinación en los catalizadores preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi con (15)Ti-SBA-15 como soporte (Figura 6-20c). Los tres catalizadores (sin calcinar y los calcinados a 400 y 500°C), presentan un máximo en la distribución de tamaño de poro de 55 Å. Siendo más intenso en el catalizador si calcinar. En los catalizadores calcinados, la distribución de tamaño de poro es básicamente la misma. En ambos catalizadores, existe la presencia de un segundo máximo en el tamaño de poro a 35 Å. De esta manera, se puede concluir que la temperatura de calcinación provoca taponamiento en los poros. Una posible explicación a este comportamiento es que a partir de la descomposición del HPA, por efecto de la temperatura de calcinación, se genera la fase de polimolibdato [11-18] que se aglomera en los poros del soporte.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-20.** Distribución de tamaño de poro: Efecto de la Temperatura de Calcinación.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

En las gráficas BJH de los catalizadores con (30)Ti-SBA-15 como soporte y preparadas con una solución de impregnación de HPA+CitNi (Figura 15-18d), se observan distribuciones de tamaño de poro (de 30 a 60 Å) y valores máximos de tamaño de poro muy similares (entre 40 a 43 Å) para los tres catalizadores. Sin embargo, la muestra calcinada a 400°C muestra una disminución en el volumen de poro el cual es recuperado en la muestra calcinada a 500°C (efecto de la temperatura de calcinación).

### ***Comparación del efecto de la Cantidad de Óxido de Titanio.***

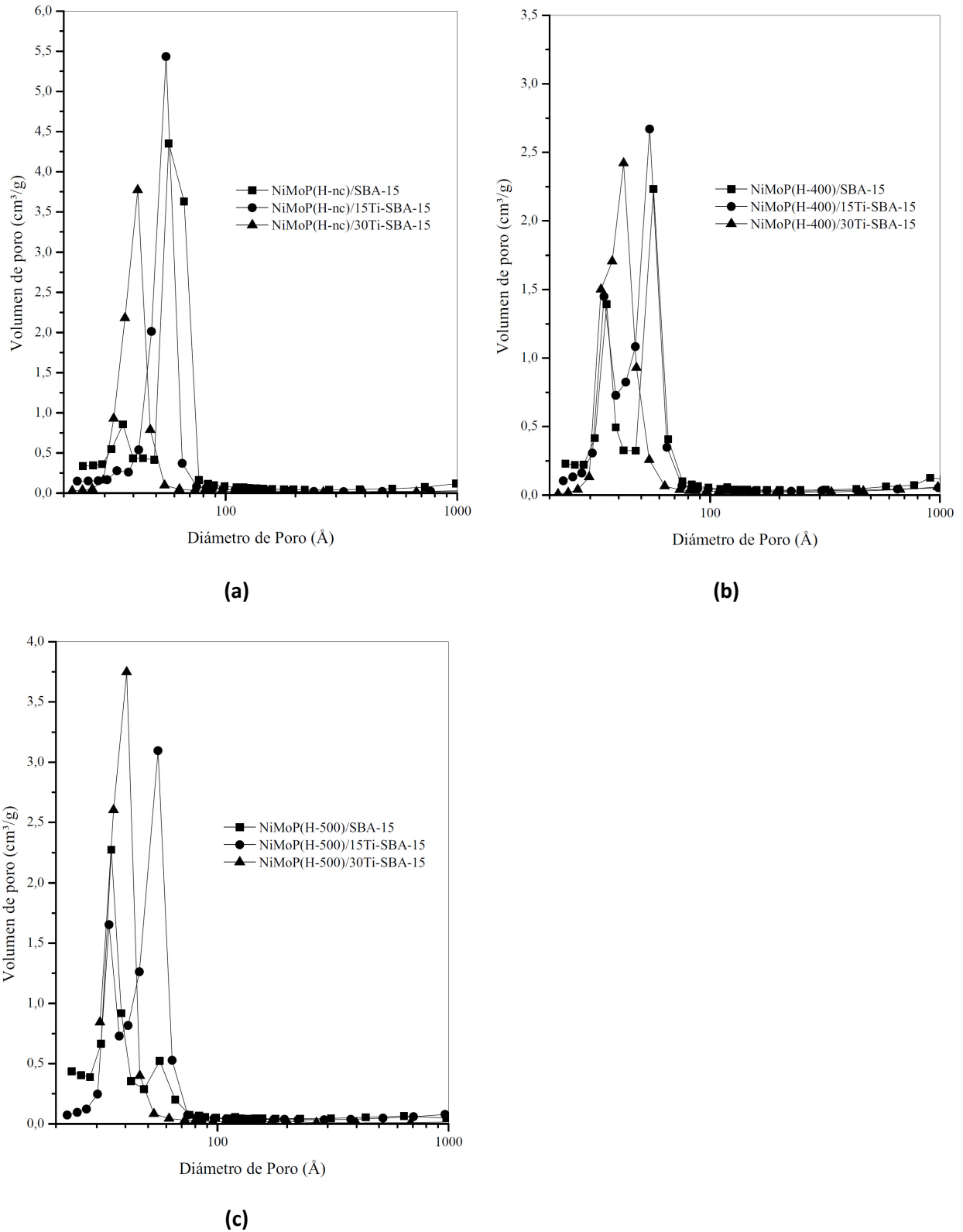
La Figura 6-21a muestra el efecto de la cantidad de titanio en los catalizadores preparados con una solución de HPA+CitNi y sin calcinar. Al aumentar la cantidad de óxido de titanio se observa una reducción en el máximo de tamaño poro. Por ejemplo, los máximos son a 57, 55 y 42 Å para los catalizadores con SBA-15, (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 como soporte, respectivamente. Este comportamiento, taponamiento de los poros, se debe al incremento de la cantidad de TiO<sub>2</sub> en la superficie de la SBA-15. El mismo efecto se observa en los catalizadores calcinados a 400°C (Figura 6-21b).

En el caso de los catalizadores calcinados a 500°C (Figura 6-21c); el catalizador soportado en SBA-15 presenta la mayor degradación en la distribución de tamaño de poros. Mientras que los catalizadores con (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 como soporte, presenta un decremento en el máximo del tamaño de poro con respecto a la cantidad de óxido de titanio (comportamiento similar al que se presenta en las Figuras 6-21a y b). Por lo que, la incorporación de TiO<sub>2</sub> en la superficie de la SBA-15 mantiene las propiedades texturales en caso de calcinar a 500°C.

En general, para los sólidos preparados con una solución de HPA+CitNi, se puede observar un efecto adverso en la distribución de tamaño con respecto a la cantidad de TiO<sub>2</sub> injertado.

La Tabla 6-4 muestra los valores de área superficial BET, tamaño promedio de poros y volumen de poros para los trece catalizadores sintetizados en este trabajo.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-21.** Distribución de tamaño de poro: Efecto cantidad de titania.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

**Tabla 6-4.** Propiedades texturales de catalizadores sin sulfurar.

Muestra	Área Específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño promedio de poro (Å)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
NiMoP(H-nc)/SBA-15	610	65.7	1.00
NiMoP(H-400)/SBA-15	430	66.4	0.59
NiMoP(H-500)/SBA-15	531	54.4	0.56
NiMoP(H-nc)/15Ti-SBA-15	480	51.5	0.67
NiMoP(H-400)/15Ti-SBA-15	394	56.8	0.72
NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15	384	59.0	0.65
NiMoP(H-nc)/30Ti-SBA-15	351	41.3	0.45
NiMoP(H-400)/30Ti-SBA-15	313	56.1	0.69
NiMoP(H-500)/30Ti-SBA-15	333	56.3	0.66
NiMoP(C-nc)/SBA-15	373	55.7	0.56
NiMoP(C-400)/SBA-15	462	60.4	0.53
NiMoP(C-500)/SBA-15	644	63.3	0.90
NiMoP(C-500)/15Ti-SBA-15	415	64.9	0.72

La Figura 6-22 muestra, en porcentaje, el área superficial BET de los catalizadores con respecto a la del soporte.

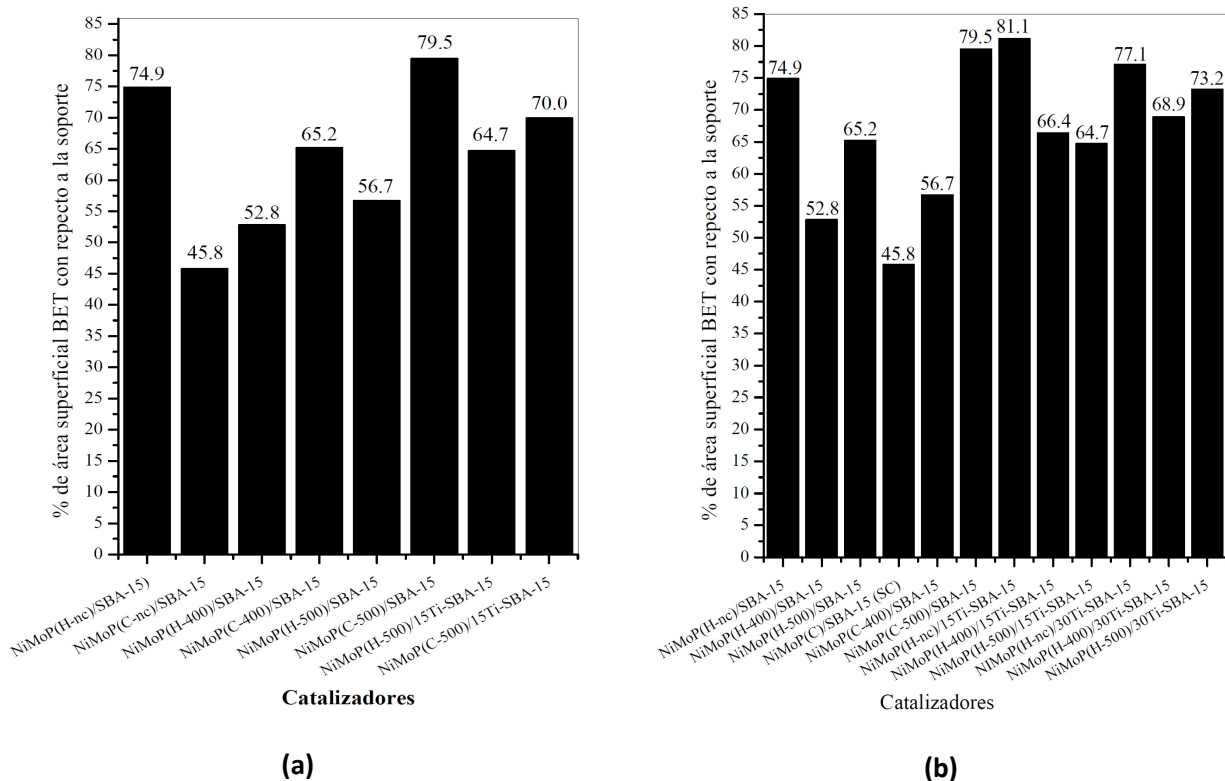
***Comparación del efecto del tipo de precursor (impregnación con HPA+CitNi contra impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).***

En los catalizadores soportados en SBA-15 y sin calcinar (ver Figura 6-22a), se observa que el área superficial para el catalizador preparado a partir de una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tuvo un decremento de más del 50% con respecto al soporte, mientras que el preparado a partir del HPA+CitNi sólo tuvo un decremento de 25% con respecto al soporte, lo cual muestra, que la solución convencional tiene efecto negativo en

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

las propiedades texturales del catalizador resultante (presencia de contraiones:  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$ ).

En el caso de los catalizadores soportados en SBA-15 y calcinados a 400 o 500°C; es lo contrario, los catalizadores impregnados con una solución convencional de  $\text{HMA} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$  presentan una disminución del área superficial con respecto al soporte menor a la que exhiben los catalizadores preparados con una solución de  $\text{HPA} + \text{CitNi}$ : 35 % para el  $\text{NiMoP}(\text{C-400})/\text{SBA-15}$  y 21% para el  $\text{NiMoP}(\text{C-500})/\text{SBA-15}$  contra 47 % para el  $\text{NiMoP}(\text{H-400})/\text{SBA-15}$  y 43% para el  $\text{NiMoP}(\text{H-500})/\text{SBA-15}$ .



**Figura 6-22:** Decremento del área superficial BET en los catalizadores con respecto al área del soporte. (a) Método de preparación HPA vs Conventional; (b) Efecto de la Temperatura de Calcinación.

De la misma manera,  $\text{NiMoP}(\text{C-500})/15\text{Ti-SBA-15}$  muestra un decremento del área superficial con respecto al soporte del 30%, la cual, es ligeramente menor que a la del preparado con una solución impregnante con  $\text{HPA} + \text{CitNi}$  que tiene un decremento del 35%.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

### ***Comparación del efecto de la Temperatura de Calcinación.***

La temperatura de calcinación, en los catalizadores soportados con SBA-15 y preparados con una solución impregnante de HPA+CitNi, tiene un efecto negativo en el área superficial. La muestra calcinada a 400°C exhibe el mayor decremento en el área superficial con respecto al soporte (47%) mientras que a 500°C hay un reestablecimiento del área superficial (35% área superficial con respecto a la del soporte). Este comportamiento, por efecto de la temperatura de calcinación, puede ser relacionado con la descomposición del HPA y la formación de la fase polimolibdato [11-18] en la superficie del soporte.

Al contrario, en los sólidos soportados con SBA-15 e impregnados con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, la temperatura de calcinación tiene el efecto de reestablecer el área superficial. Es probable que los contraiones depositados en la superficie sean evacuados por efecto de la calcinación.

En los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15, se muestra que el área superficial disminuye con respecto a la temperatura de calcinación de un 20%, para el NiMoP(H-nc)/15Ti-SBA-15, a 35% para los dos catalizadores calcinados (NiMoP(H-400)/15Ti-SBA-15 y NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15). Este mismo comportamiento se observa para los catalizadores soportados en (30)Ti-SBA-15; sin embargo, la muestra calcinada a 500°C presenta un aumento en el área superficial con respecto al calcinado a 400°C. Al igual que en los catalizadores soportados en SBA-15, este comportamiento es asociado con la descomposición del HPA y la formación de la fase polimolibdato [11-18] en la superficie del soporte.

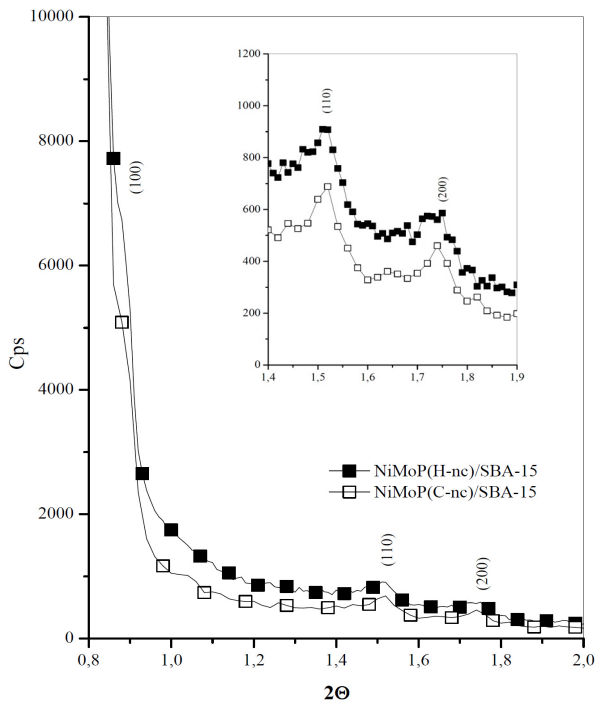
### **6.3.2 Difracción de Rayos X.**

Las Figuras 6-23, 6-24 y 6-25 muestran los difractogramas de rayos X a ángulo bajo ( $0.8 < \theta < 2$ ) de los catalizadores en su fase oxidada.

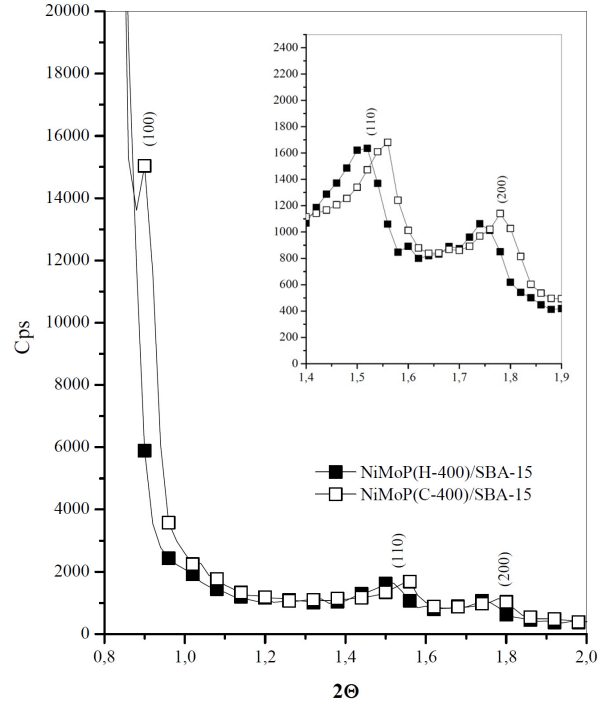
### ***Comparación del efecto del tipo de precursor (impregnación con HPA+CitNi contra impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).***

En el caso de la SBA-15 (ver Figura 6-23), con un orden mesoporoso estructurado (distribución de diámetro de poro estrecha con un arreglo hexagonal y una simetría

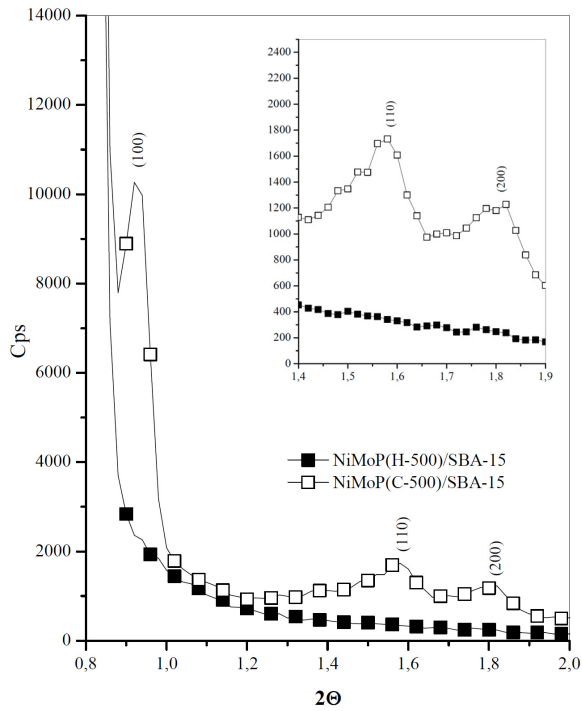
## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



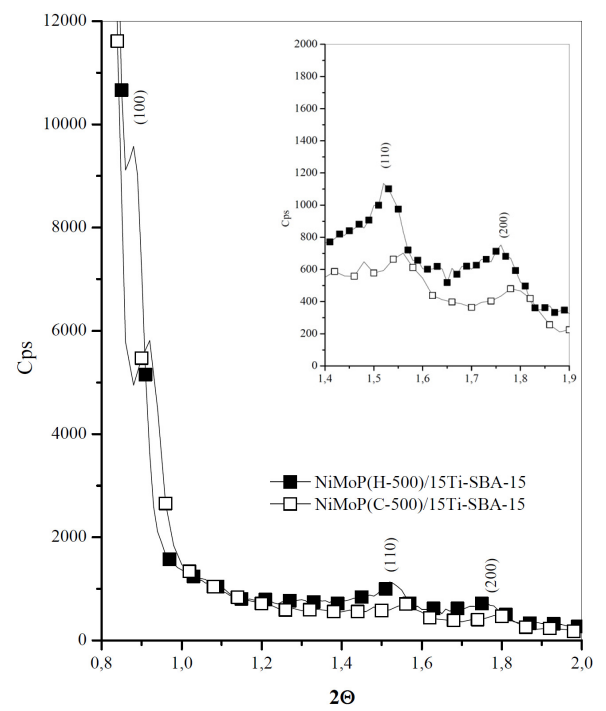
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6-23. DRX ángulo bajo. Efecto del tipo de precursor.



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

p6mm), se observan tres picos asociados a las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) a  $0.9^\circ$ ,  $1.56^\circ$  y  $1.80^\circ$ , respectivamente.

La Figura 6-23a muestra los difractogramas de los catalizadores NiMoP(C-nc)/SBA-15 y NiMoP(H-nc)/SBA-15 soportados en SBA-15; en ellos, se observan las reflexiones de los planos (100), (110) y (200). Estas dos últimas reflexiones son poco intensas. En el catalizador NiMoP(H-nc)/SBA-15 las tres reflexiones son más intensas que en el caso del catalizador NiMoP(C-nc)/SBA-15. Por lo que, el orden mesoporoso, en este último material ha sufrido un mayor deterioro. De esta manera, se demuestra que hay un efecto adverso de la solución de impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en el orden mesoestructurado del soporte. El mismo comportamiento puede observarse en el difractograma del NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15 con respecto al del NiMoP(C-500)/15Ti-SBA-15 (ver Figura 6.23(c)).

Los difractogramas de los sólidos NiMoP(H-400)/SBA-15 y NiMoP(C-400)/SBA-15 son muy similares (Figura 6-23b). Sin embargo, al calcinar a 500°C, el catalizador preparado con una solución de HPA+CitNi no presenta los picos típicos para reflexiones de los planos (100), (110) y (200). Con lo cual, la estructura y el orden mesoporoso ha sido fuertemente destruido. No obstante, el difractograma del catalizador NiMoP(C-500)/SBA-15, presenta los tres picos de reflexión antes mencionados (conservación del orden mesoporoso estructurado típico de un material SBA-15).

Cabe señalar que, para el caso de los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y calcinados a 500°C (Figura 6-23d), ambos materiales presentan los tres picos de reflexión. Por lo que, la incorporación del TiO<sub>2</sub> preserva el orden mesoporoso y estructurado del soporte al calcinar a 500°C. Esto no ocurre con el material NiMoP(H-500)/SBA-15.

### ***Comparación del efecto de la Temperatura de Calcinación.***

En la Figura 6-24a se muestran los difractogramas de los catalizadores preparados con una solución de HPA+CitNi. Es evidente el efecto que tiene la temperatura de calcinación en estos catalizadores. Ya que la intensidad de los picos característicos de las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) disminuyen al aumentar la temperatura de calcinación. Por ejemplo, en el catalizador calcinado a 500°C estos picos no se aprecian por lo que la

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

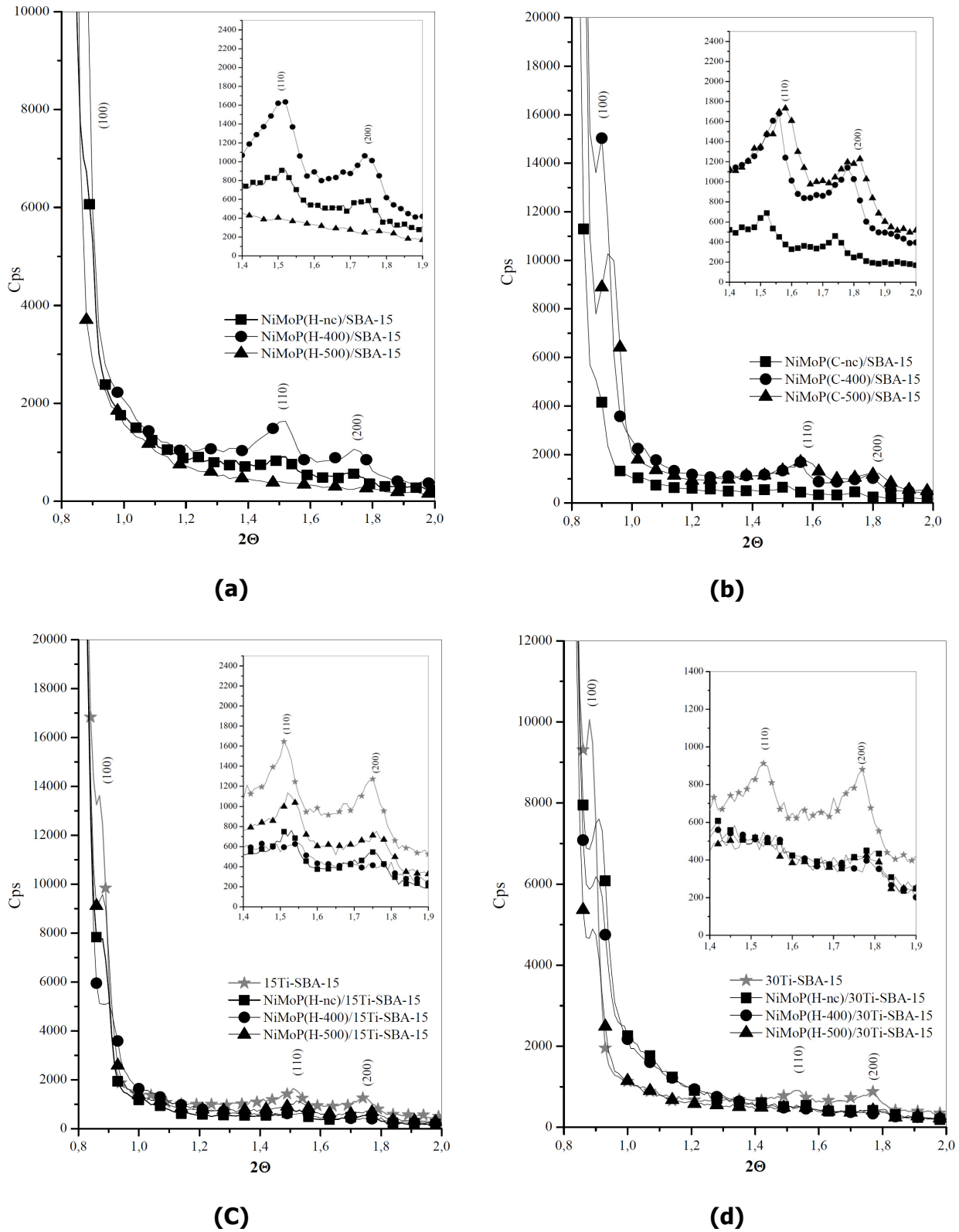


Figura 6-24. DRX ángulo bajo. Efecto de Temperatura de Calcinación.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

estructura mesoporosa ordenada del soporte va siendo destruida con respecto al aumento de la temperatura de calcinación.

En el caso de los catalizadores soportados en SBA-15 e impregnados con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se observa un comportamiento contrario que en los catalizadores impregnados con HPA+CitNi (Figura 6-24b). Ya que al aumentar la temperatura de calcinación la intensidad en los picos característicos de las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) aumenta. La evacuación de los contraiones (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) de las sales precursoras por efecto de la temperatura de calcinación restablece parte de la estructura mesoporosa ordenada del soporte la cual fue deteriorada en la etapa de impregnación ya que la muestra sin calcinar (NiMoP(C-nc)/SBA-15) presenta la menor intensidad en los picos de reflexión.

En los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y preparados con una solución de HPA+CitNi puede observarse el efecto que tiene la temperatura de calcinación en el orden mesoporoso. En el difractograma del NiMoP(H-400)/15Ti-SBA-15 se observa que las intensidades de los picos asociados a las reflexiones características de los planos (100), (110) y (200) disminuyen con respecto a los de la muestra NiMoP(H-nc)/15Ti-SBA-15. Esto no ocurre con el catalizador NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15 en donde estos picos son más intensos que en el caso del catalizador sin calcinar. Este resultado, para el soporte (15)Ti-SBA-15, indicaría que hay una recuperación en el orden mesoporoso al calcinar a 500°C, lo cual puede ser relacionado con la descomposición que sufre la estructura del HPA en la superficie del soporte a altas temperaturas [81, 11-18].

En los difractogramas de los catalizadores soportados en (30)Ti-SBA-15 sólo se aprecian los picos asignados a la reflexión del plano (100); no obstante, la intensidad de este pico disminuye con respecto a la temperatura de calcinación. En los tres casos, NiMoP(H-nc)/30Ti-SBA-15, NiMoP(H-400)/30Ti-SBA-15 y NiMoP(H-500)/30Ti-SBA-15, no se aprecian los picos de las reflexiones de los planos (110) y (200). Por lo que, estos tres catalizadores han sufrido un fuerte deterioro en su orden mesoporoso; el cual, se agudiza, con respecto a la temperatura de calcinación.

### ***Comparación del efecto de la Cantidad de Óxido de Titanio.***

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

En los catalizadores preparados a partir de una solución de HPA+CitNi sin calcinar se observa un deterioro en la estructura mesoporosa con respecto a la incorporación del óxido de titanio. Ya que la intensidad de los picos de reflexión de los planos (100), (110) y (200) es máxima en la muestra sin  $\text{TiO}_2$  mientras que al ir aumentando la cantidad de titania en el soporte esta intensidad va disminuyendo; ya que prácticamente es nula, para la reflexión de los planos (110) y (200), cuando el soporte tiene un 30% en peso de  $\text{TiO}_2$ .

Un efecto similar puede ser observado para las muestras calcinadas a  $400^\circ\text{C}$  (ver Figura 6-25b). Sin embargo, en los dos casos del soporte con titania, las reflexiones características de los planos (110) y (200) desaparecen por lo que existe un efecto conjunto entre la temperatura de calcinación y la incorporación de óxido de titanio que influyen en la destrucción del orden mesoporoso estructurado del soporte.

En el caso de las muestras calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  (Figura 6-25c), el catalizador que presenta un mejor orden mesoporoso estructurado es el que está soportado en (15)Ti-SBA-15. Todavía el catalizador con el soporte (30)Ti-SBA-15 muestra una ligera intensidad en los picos de reflexión asociados a los planos (100), (110) y (200) lo cual puede relacionarse con la incorporación de  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, las reflexiones para estos tres planos en la muestra soportada en SBA-15 son nulas (destrucción del orden mesoporoso estructurado). Por lo tanto, al calcinar a  $500^\circ\text{C}$ , la incorporación de  $\text{TiO}_2$  estabiliza el orden mesoporoso estructurado del soporte, en particular, al incorporar un 15% en peso de titania.

En comparación con los soportes, los catalizadores sin calcinar, muestran valores de parámetros de celda y espesores de pared mayores a los de los soportes; lo cual, indica que las especies soportadas se acumulan en la superficie interna de los poros del soporte aumentando el espesor de pared. En general, puede observarse, que la incorporación del HPA en los soportes aumenta el espesor de pared en los poros del soporte. Después de la calcinación, el espesor de pared disminuye como consecuencia de la degradación del HPA por efecto de la temperatura de calcinación.

La Tabla 6-5 muestra los valores del espaciado  $d_{(100)}$ , parámetros de celda unitaria y espesor de pared de los trece catalizadores sintetizados en este trabajo.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

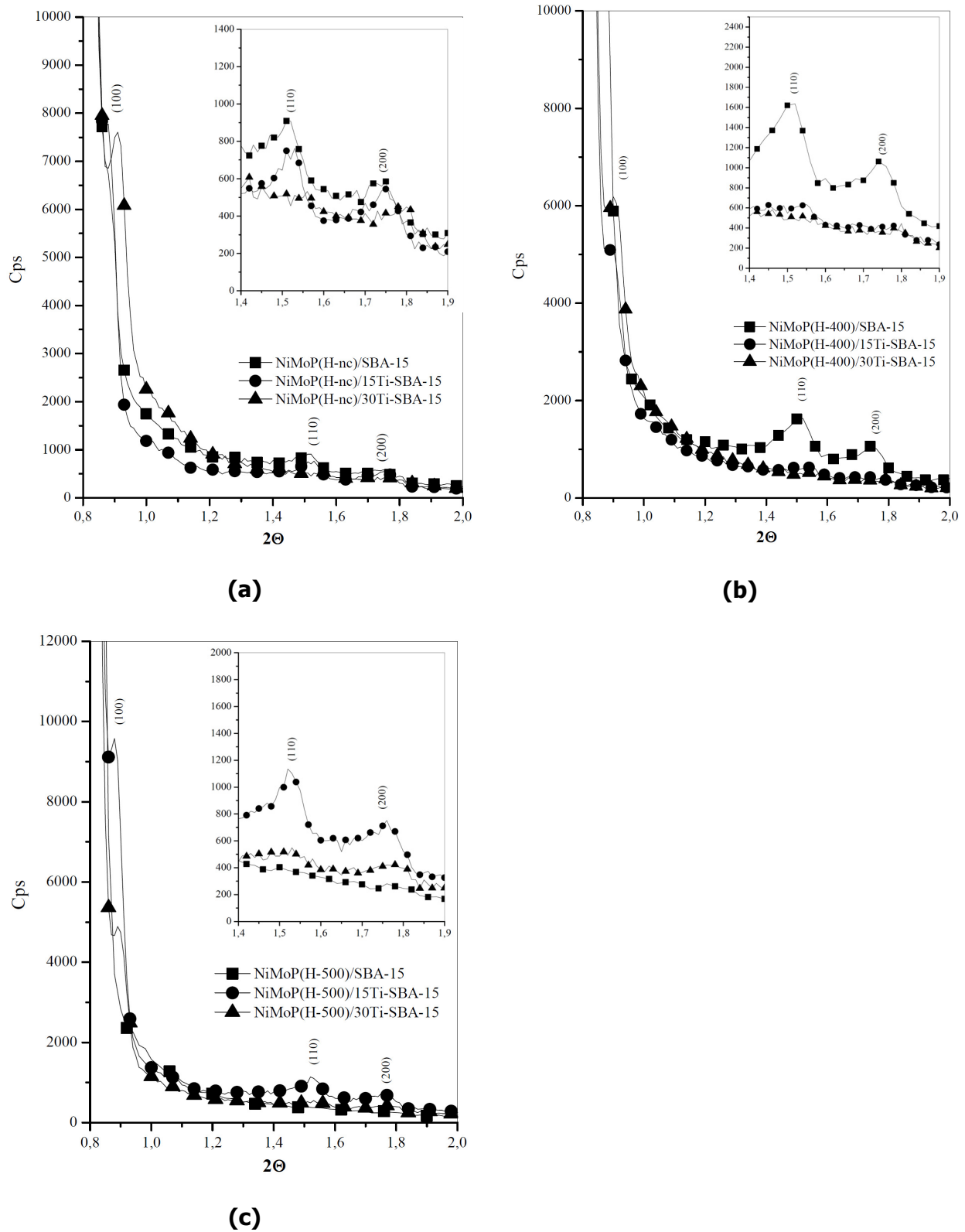


Figura 6-25. DRX ángulo bajo. Efecto cantidad de titanio.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

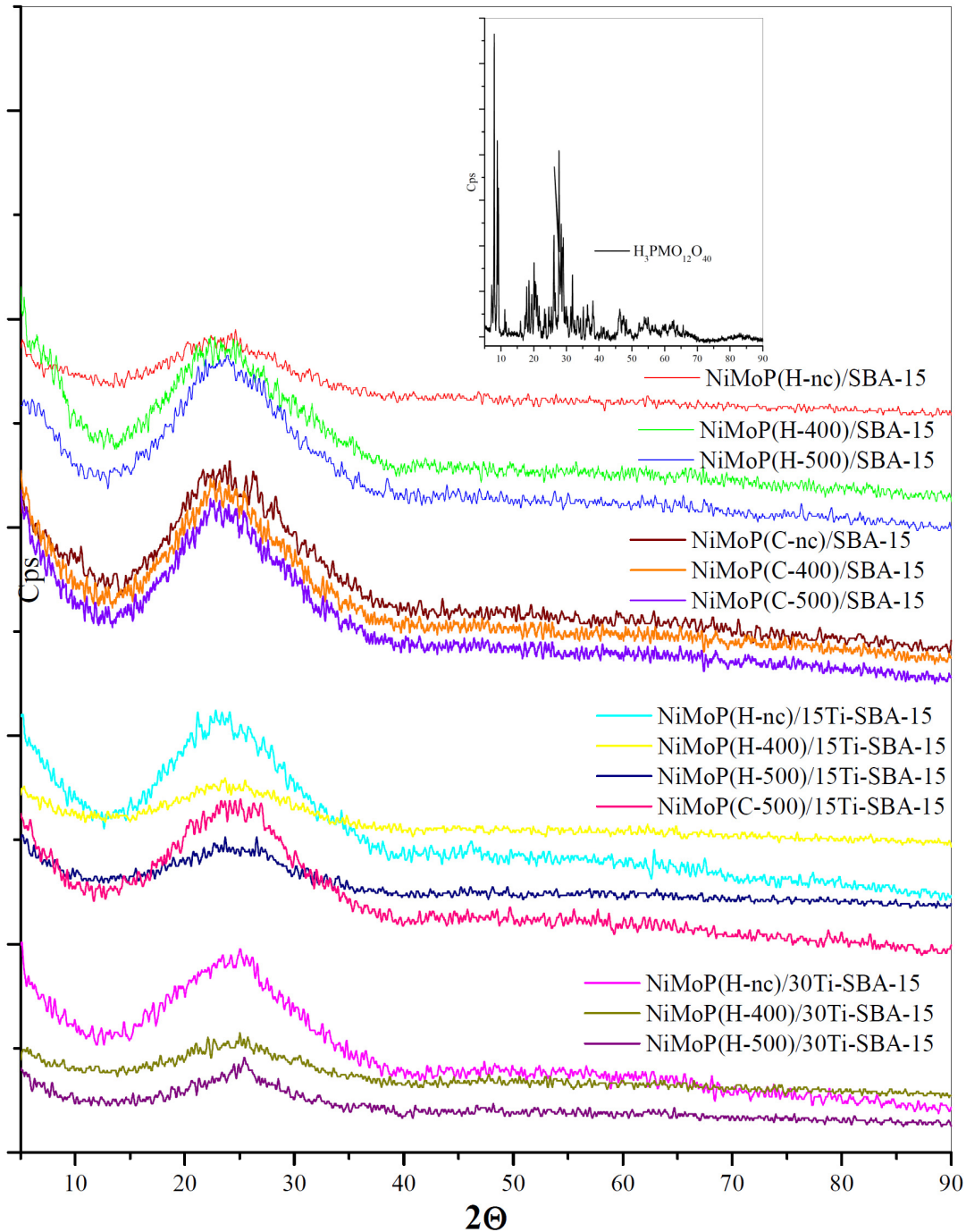
**Tabla 6-5.** Valores de espaciado  $d(100)$ , parámetros de celda unitaria y espesor de pared de los catalizadores sin sulfurar.

Muestra	Espaciado $d_{(100)}$ (Å)	Parámetro de celda unitaria (Å)	Espesor de pared (Å)
<b>NiMoP(H-nc)/SBA-15</b>	100	115	49.7
<b>NiMoP(H-400)/SBA-15</b>	99.3	115	48.2
<b>NiMoP(H-500)/SBA-15</b>	---	---	---
<b>NiMoP(H-nc)/15Ti-SBA-15</b>	101	116	64.8
<b>NiMoP(H-nc)/30Ti-SBA-15</b>	97.2	112	70.9
<b>NiMoP(H-400)/15Ti-SBA-15</b>	98.0	113	56.4
<b>NiMoP(H-400)/30Ti-SBA-15</b>	98.0	113	57.1
<b>NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15</b>	101	116	57.3
<b>NiMoP(H-500)/30Ti-SBA-15</b>	98.9	114	57.9
<b>NiMoP(C-nc)/SBA-15</b>	70.0	80.8	25.0
<b>NiMoP(C-400)/SBA-15</b>	98.0	113	52.8
<b>NiMoP(C-500)/SBA-15</b>	95.5	110	47.0
<b>NiMiP(C-500)/15Ti-SBA-15</b>	96.3	111	46.3

La Figura 6-26 muestra los difractogramas de rayos X de los catalizadores sintetizados en este trabajo y del HPA en un intervalo de difracción que va de  $2\theta=5^\circ$  a  $90^\circ$ . En todos los catalizadores sintetizados a partir del HPA y citrato de níquel no se aprecia ningún pico característico del HPA, aun en los catalizadores sin calcinar. Por lo tanto, hay una buena dispersión del HPA (cristales menores a  $40 \text{ \AA}$ ) o que la estructura del mismo se descompuso durante la etapa impregnación [11-18]. Para los catalizadores calcinados, no se observan los picos característicos del  $\text{MoO}_3$  ( $2\theta = 23.3$  y  $27.3^\circ$ ); por lo que, si hubiese

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

descomposición hacia  $\text{MoO}_3$  durante la calcinación, los cristales de óxido de molibdeno (VI) están bien dispersos en la superficie del soporte (microcristales menores a  $40 \text{ \AA}$ ).

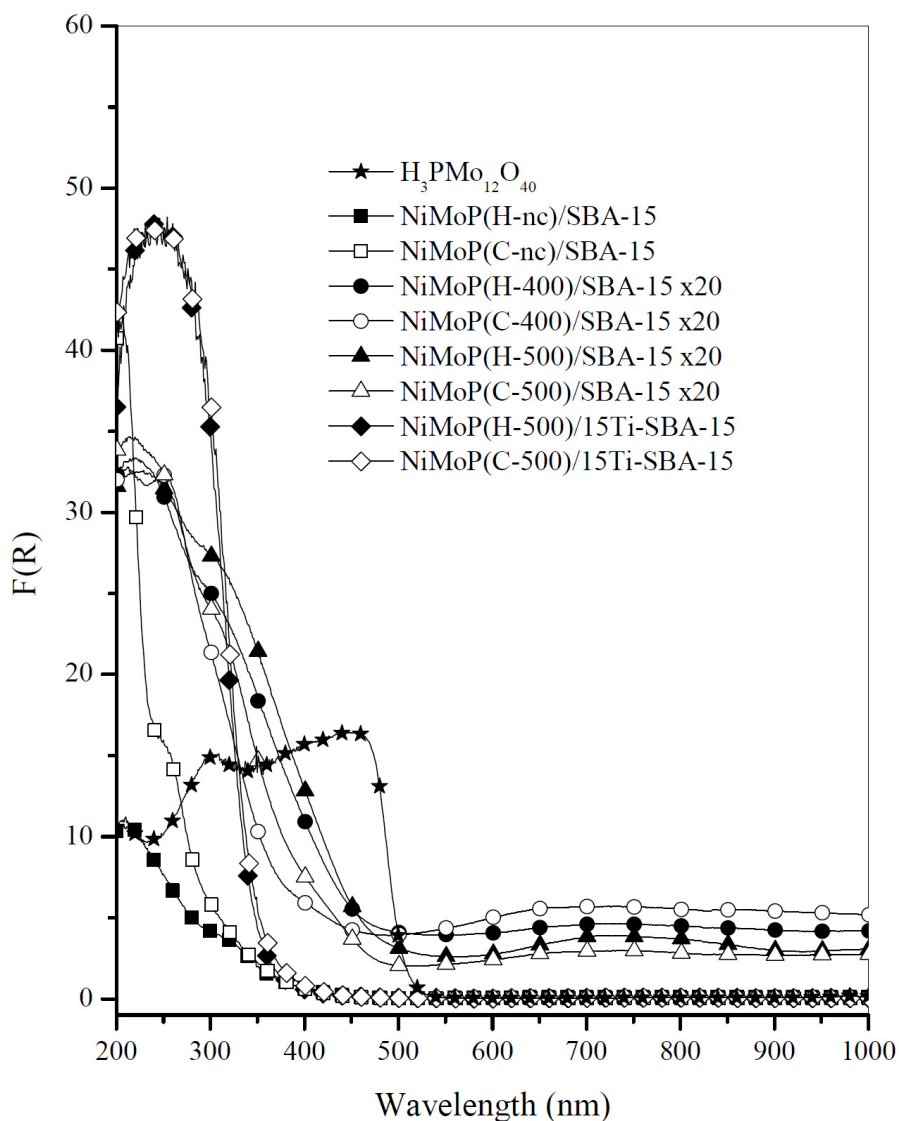


**Figura 6-26.** Difractograma de rayos X de los catalizadores sin sulfurar.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

### 6.3.3 Espectroscopia UV-Vis.

Las Figuras 6-27 y 6-28 muestra los espectros UV-Vis de los trece catalizadores preparados y el heteropoliácido ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) másico. El espectro UV-Vis del HPA presenta un borde de absorción a aproximadamente 516 nm; típico de este heteropolicompuesto [119].



**Figura 6-27.** Espectros UV-Vis. Efecto del tipo de precursor.

El espectro UV-Vis del HPA másico no se observa en los espectros de los catalizadores impregnados con una solución de HPA+CitNi. Por lo que, la estructura de HPA no se conserva en la impregnación, maduración y secado ni en la calcinación posterior a 400°C y a 500 °C.



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

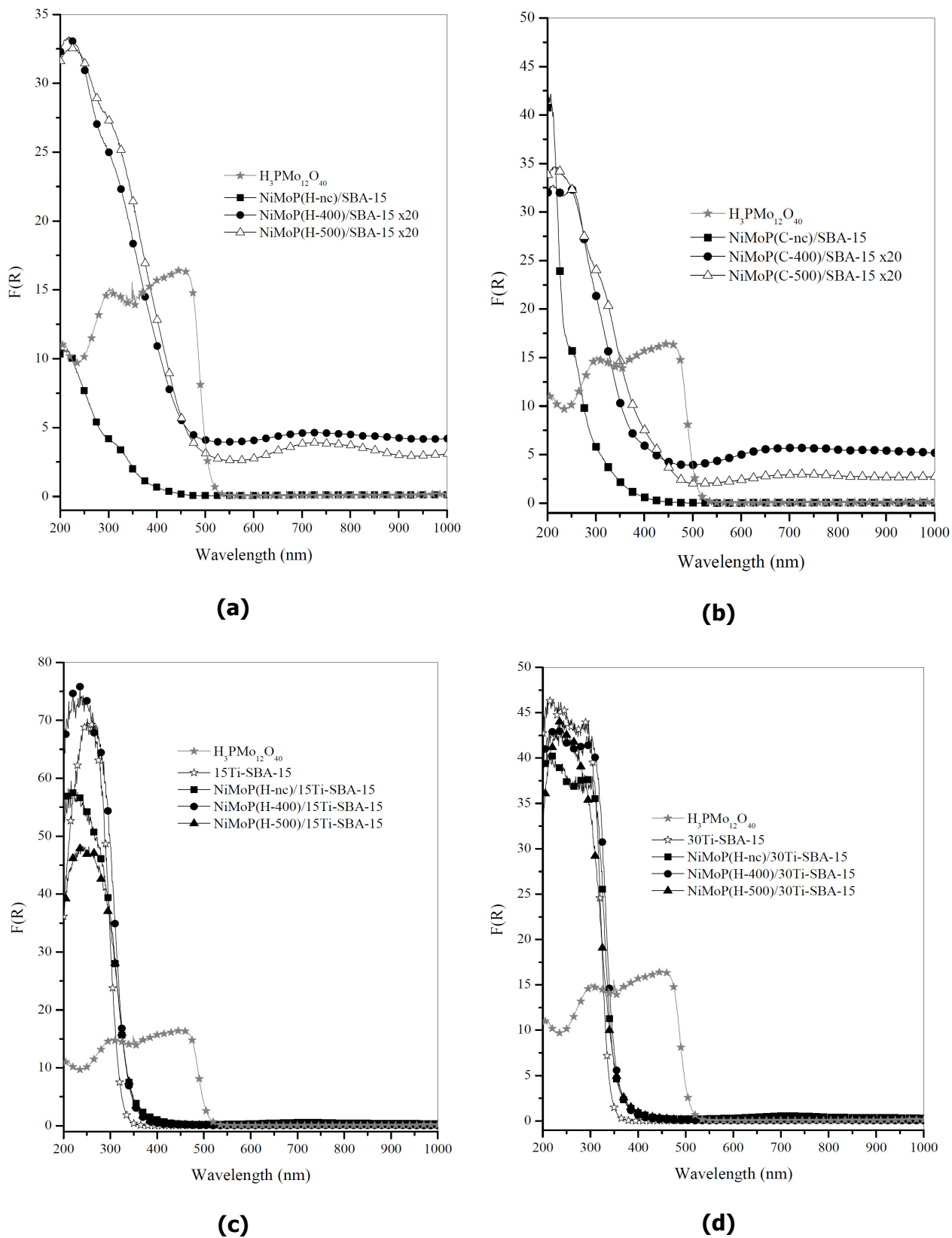


Figura 6-28. Espectros UV-Vis. Efecto de la Temperatura de Calcificación.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

Los espectros de los catalizadores soportados en SBA-15 muestran una mezcla de especies de óxido  $\text{Mo}^{6+}$  con un ambiente de coordinación tetraédrico y octaédrico. Las bandas de absorción a 230 y a 250-280 nm son características de las especies óxido  $\text{Mo}^{6+}$  en un ambiente tetraédrico y mientras que la bandas de absorción a 250-295 y 300-330 nm son asignadas a las especies de óxido  $\text{Mo}^{6+}$  con una coordinación octaédrica. En general, se observa que los catalizadores preparados con una solución de HPA+CitNi presentan una mayor intensidad en las bandas de absorción características de los óxidos  $\text{Mo}^{6+}$  en un ambiente coordinado tetraédricamente con respecto a los catalizadores impregnados con una solución convencional de HMA+ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$ . Asimismo, la temperatura de calcinación incrementa la intensidad en las bandas asignadas a  $\text{Mo}^{6+}$  octaédricos.

Los otros espectros que se muestran en la Figura 6-27 son los de los catalizadores NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15 y NiMoP(C-500)/15Ti-SBA-15. Sin embargo, el espectro UV-Vis que reflejan estos catalizadores corresponde al soporte (15)Ti-SBA-15. El borde de absorción en 260 nm, que se muestra, está relacionada las especies de titanio octaédricas aisladas. Este borde de absorción, a 260 nm, se presenta en todos los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 sin importar si fueron calcinados o no (ver Figura 6-28c).

Todos los espectros UV-Vis de los catalizadores soportados en (30)Ti-SBA-15 son similares al espectro del soporte (ver Figura 6-28a). Todos presentan un borde de absorción a 330 nm. Este borde de absorción es característico del  $\text{TiO}_2$  fase anatasa. Sin embargo, como se comentó anteriormente, las especies de óxido de titanio fase anatasa están bien dispersas.

### 6.3.4 Espectroscopia Raman.

La Figura 6-29 muestra los espectros Raman de los catalizadores y del  $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ . El espectro del HPA presenta las bandas características de la estructura tipo Keggin a  $995\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s \text{ Mo}=\text{O}_t$ ),  $981\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as} \text{ Mo}=\text{O}_t$ ) y  $248\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as} \text{ Mo}-\text{O}_t$ ) [11-18, 134].

La sílice debe exhibir bandas a  $800$ ,  $602$  y  $485\text{ cm}^{-1}$  [137]. Sin embargo, en los espectros Raman de los catalizadores soportados en SBA-15 no se detectaron estas bandas.

Varios tipos de especies de molibdeno soportadas en sílice pueden detectarse con espectroscopia Raman [18, 134, 137]:

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

1. Especies de óxido de molibdeno monoméricas, caracterizadas por una banda principal a  $980\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento del enlace terminal Mo=O).
2. Fase polimolibdato, con una banda principal a  $950\text{ cm}^{-1}$ .
3. Microcristales de  $\text{MoO}_3$ , caracterizados principalmente por las bandas a 996, 820 y  $666\text{ cm}^{-1}$ .

Con respecto a la fase polimolibdato, aún no ha sido establecida su naturaleza exacta [11-18].

### ***Catalizadores preparados con una solución de impregnación HPA+CitNi y soportados en SBA-15.***

El espectro Raman del catalizador sin calcinar no exhibe de manera clara las bandas asociadas a la estructura tipo Keggin del HPA; por lo cual, es muy probable que esta estructura no se conserve durante las etapas de impregnación, maduración y secado [11-18]. Por otra parte, en el espectro Raman de este catalizador se detectan tres bandas a 980 (un pequeño hombro), 945 y  $240\text{ cm}^{-1}$ . La primera banda se relaciona con las especies de óxidos de molibdeno superficiales monoméricas; la banda a  $945\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a la fase polimolibdeno; y la tercera banda se relaciona con las vibraciones del enlace Mo—O—Mo [18, 137].

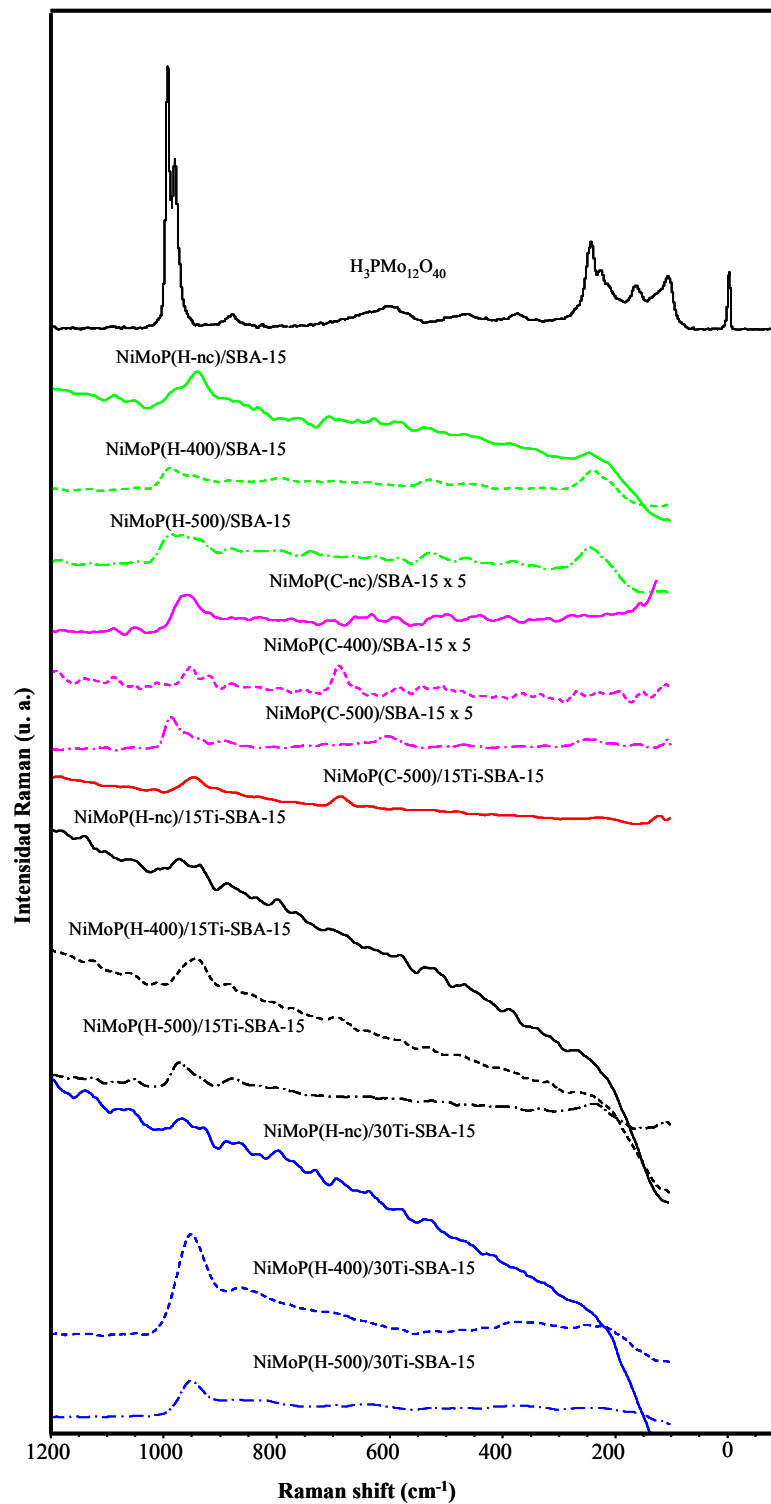
De la misma manera, como en el catalizador sin calcinar, en los espectros Raman de los catalizadores calcinados a 400 y a 500 °C se observan tres bandas a 980, 945 y  $240\text{ cm}^{-1}$ . Pero, en estos casos, la banda a  $945\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la fase polimolibdato, se muestra como un ligero hombro. Mientras que la banda a  $980\text{ cm}^{-1}$ , de las especies de molibdeno monoméricas, está mejor definida. En estos catalizadores la temperatura de calcinación promueve la formación de las especies de molibdeno monomérico.

### ***Catalizadores preparados con una solución de impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, soportados en SBA-15 y soportado en (15)Ti-SBA-15.***

Con la finalidad de identificar de una manera más clara las bandas, los espectros Raman de los catalizadores preparados con una solución de impregnación convencional de

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, soportados en SBA-15, sin calcinar y calcinados a 400 °C y a 500 °C se ampliaron a 5 veces su tamaño.



**Figura 6-29.** Espectros Raman de los catalizadores sin sulfurar y del H<sub>3</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

El espectro Raman del catalizador sin calcinar, muestra una ligera banda a aproximadamente  $945\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la fase polimolibdato. Sin embargo, esta banda es más intensa en el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi, soportado en SBA-15 y sin calcinar. Esto indica que las dos preparaciones llevan a las mismas especies soportadas pero que posiblemente en los catalizadores preparados con HPA estas se encuentren más dispersas y uniformes debido a que la impregnación de la estructura tipo Keggin incorpora en una sola entidad varias unidades de molibdeno [11-18, 136].

Asimismo en el espectro Raman del catalizador calcinado a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  se detecta la banda de la fase polimolibdato a  $945\text{ cm}^{-1}$ . En el catalizador calcinado a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observa una banda a  $980\text{ cm}^{-1}$  de las especies de molibdeno monoméricas y también un ligero hombro a  $241\text{ cm}^{-1}$ ; el cual se puede relacionar con los enlaces Mo—O—Mo. Al igual que en el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi y soportado en SBA-15, la calcinación a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  propicia la generación de las especies de óxido de molibdeno monoméricas.

En el espectro del catalizador preparado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, calcinado a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y soportado en (15)Ti-SBA-15 también se observa una banda ancha a aproximadamente  $945\text{ cm}^{-1}$  (fase polimolibdato).

### ***Catalizadores preparados con una solución de impregnación HPA+CitNi, soportados en (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15.***

En los espectros Raman de los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 no se detectan bandas intensas. Esto indica que la estructura tipo Keggin del HPA no se preservó durante las etapas de impregnación, maduración y secado [11-18].

Cuando los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y en (30)Ti-SBA-15 se calcinan a  $400$  y a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  los espectros Raman presentan una banda ancha en aproximadamente  $945\text{ cm}^{-1}$  la cual es asignada a la fase polimolibdato [11-18]. Sin embargo, esta banda es más intensa y está mejor definida para los catalizadores soportados en (30)Ti-SBA-15 y sobre todo, cuando se calcina a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Lo anterior indica que, la incorporación de óxido de titanio por injertado post-sintético en la superficie del soporte SBA-15 mejora la formación de la fase polimolibdato, a partir del HPA, una vez que los catalizadores son

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

calcinados a 400 y a 500°C. Además, en estos cuatro espectros Raman se observa un ligero hombro a  $241\text{ cm}^{-1}$  el cual se vincula con los enlaces Mo—O—Mo.

No obstante, en el catalizador soportado en (15)Ti-SBA-15 y calcinado a 500°C se muestra un hombro en aproximadamente  $980\text{ cm}^{-1}$  que se relaciona con la aparición de especies de molibdeno monoméricas.

En ninguno de los espectros Raman mostrados en la Figura 6-29 se detectan bandas a  $996, 820$  y  $666\text{ cm}^{-1}$  asociadas a los microcristales de  $\text{MoO}_3$ .

### 6.3.5 Análisis térmico.

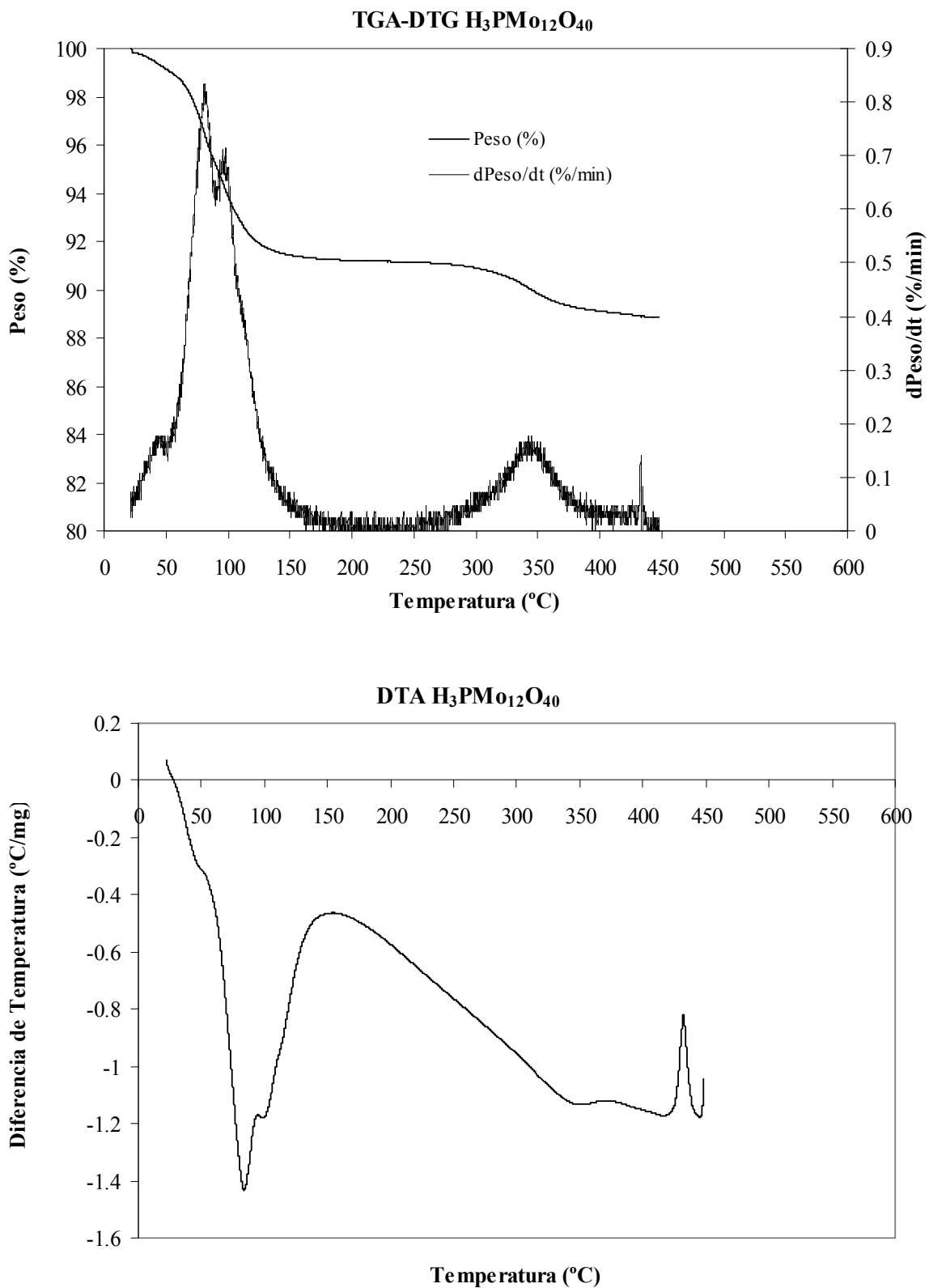
La Figura 6-30 muestra el TGA-DTA del heteropoliácido  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . En el TGA se observa una rápida pérdida de peso en un intervalo de temperaturas bajas (de 22 a 150 °C); asimismo en el DTA y en el DTG se observan dos picos endotérmicos en este intervalo de temperatura, uno a 80 °C y el otro a 110 °C. A estas temperaturas (<150°C) la pérdida de peso se relaciona con la evacuación de las moléculas de agua de hidratación del HPA [130-134].

Después de la deshidratación del HPA, entre 300 y 400 °C, existe otra pérdida de peso significativa, la cual se observa tanto en el TGA como en el DTG. En este intervalo de temperaturas, en el DTA, se aprecia un pico endotérmico a una temperatura de 345 °C e inmediatamente después le sigue un pico exotérmico a 375 °C. Ambos picos se relacionan con la pérdida de moléculas de agua debido a la evacuación de los protones ( $\text{H}^+$ ) ubicados en la estructura secundaria del HPA. Estos protones balancean eléctricamente a la estructura tipo Keggin del HPA ( $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ). Algunas moléculas de agua probablemente se combinan con los protones  $\text{H}^+$  para formar especies  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  (hidroxonio) las cuales constituyen la estructura secundaria del HPA [130, 131-134].

Entre 150 y 300°C se puede considerar que no hay gran pérdida de peso debido a la remoción de moléculas de agua del HPA. Por lo que, en este intervalo de temperaturas el ácido en estado anhidro es estable [130].

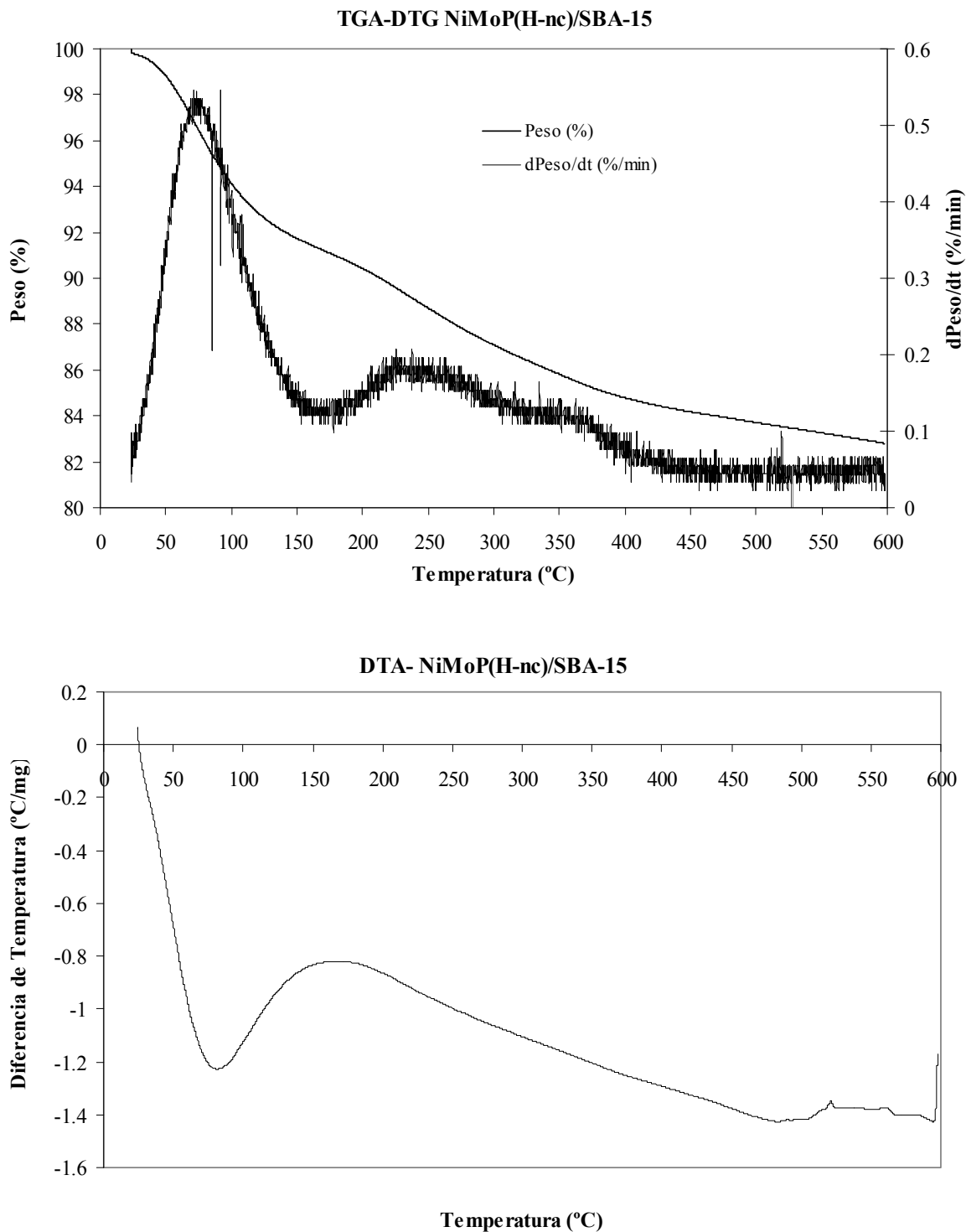
En el DTA se muestra un pico exotérmico a una temperatura de 430 °C. A esta temperatura la estructura tipo Keggin del HPA se colapsa y se forman los óxidos correspondientes:  $\text{MoO}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  [130-134].

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-30.** TGA-DTG y DTA del heteropoliácido  $H_3PMO_{12}O_{40}$ .

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-31.** TGA-DTG y DTA del catalizador preparado con una solución de HPA+CitNi, sin calcinar y soportados en SBA-15.



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

La Figura 6-31 muestra el TGA-DTG y el DTA del catalizador sin calcinar, preparado con una solución de HPA+CitNi y soportado en SBA-15 (NiMoP(H-nc)/SBA-15). En el TGA se puede observar que durante todo el análisis térmico (de 29 °C a 600 °C) la muestra presenta pérdida de peso (curva sin zonas con una pendiente cercana o igual a 0). Este comportamiento difiere del HPA másico en el intervalo de temperaturas de 150°C (cuando es deshidratado) a 300 °C, en donde, prácticamente no existe pérdida de peso (estado anhidro estable). A lo largo de la curva del TGA del catalizador se pueden observar tres zonas de pérdida de peso -tres pendientes diferentes-. Estas tres pendientes se ven reflejadas en los tres picos que se muestran en el DTG. El primer pico, el cual es un proceso endotérmico como se muestra en el DTA, es a una temperatura baja de 80°C: Este proceso se puede relacionar con la pérdida de moléculas de agua de hidratación y/o adsorbidas en la superficie del catalizador. La pérdida de esta agua ocurre entre temperatura ambiente y hasta 150°C. La pérdida de peso por la evacuación de agua en este intervalo de temperaturas es más rápida que en los otros dos procesos de pérdida de peso (pendiente más pronunciada).

A mayores temperaturas se pueden observar dos picos en el DTG, a 225 y a 350 °C. Al comparar con el DTG del HPA másico, el pico a 225°C no se observa; mientras que el pico a 350°C también se muestra en el DTG del HPA másico (ver Figura 6-31). En estos dos casos la pérdida de peso es menos rápida que en el proceso de remoción de moléculas de agua a baja temperatura (<150°C), esto indica que las moléculas evacuadas en estos procesos son más difíciles de remover y por lo tanto son constitutivas de los precursores impregnados en la superficie del soporte.

El pico a 225 °C, que no aparece en el DTG del HPA másico, se puede relacionar con la descomposición del citrato de níquel (quelante) [98, 99, 135]. Este proceso se da en un intervalo de temperatura de 200 a 300 °C [135].

En el caso del HPA másico, el pico en el DTG a 350°C, se debe a la evacuación de moléculas de agua (pérdida de los protones del HPA) que conforman la estructura secundaria del HPA [130, 131-134]. Al igual que en el HPA másico, este proceso se da en el intervalo de temperaturas de 300 a 400 °C. Sin embargo, los resultados de DRX, UV-Vis y Raman, sugieren que la estructura tipo Keggin del HPA no se preserva durante la etapa de impregnación. No obstante, la pérdida de peso del catalizador pudiera vincularse con

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

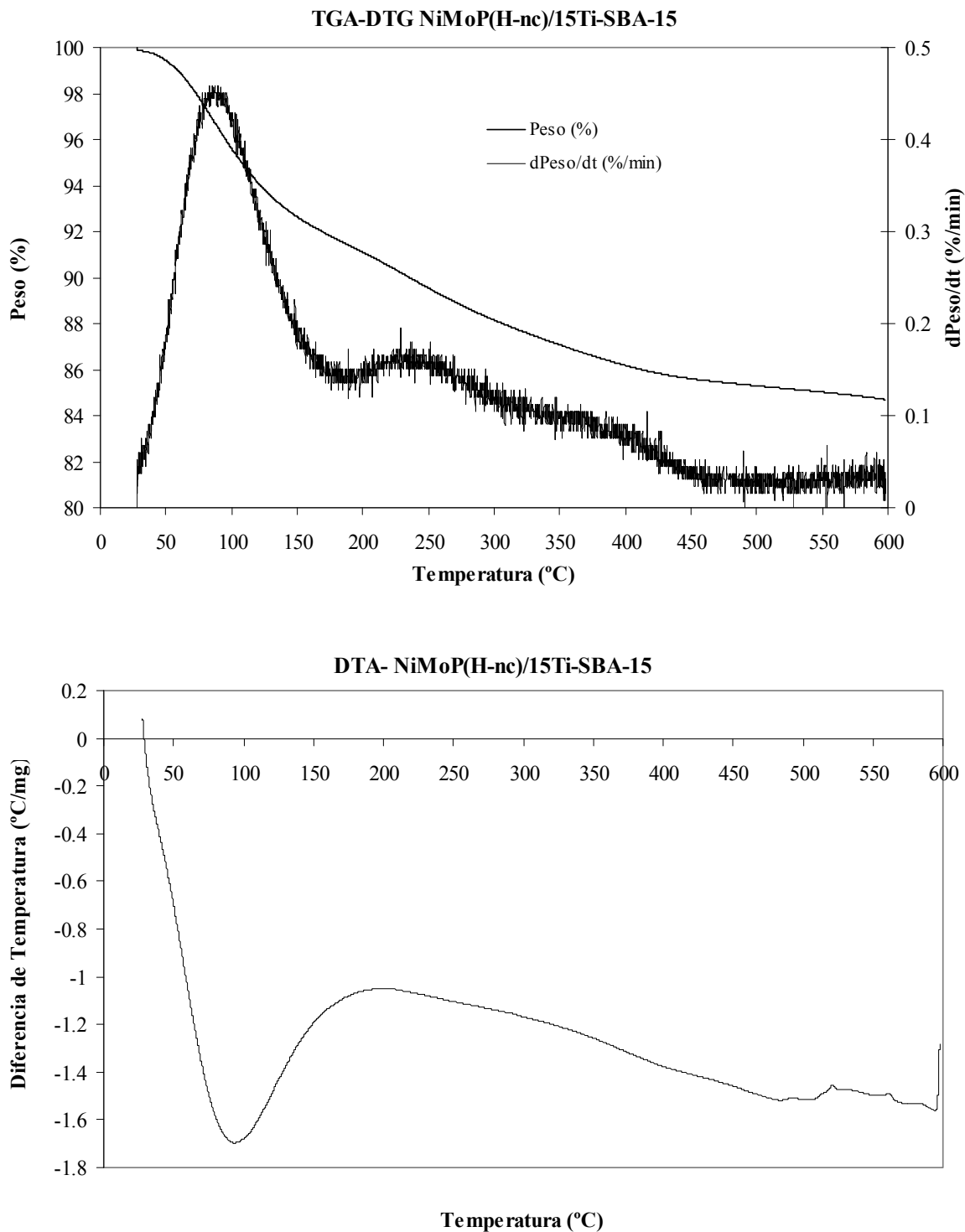
un *reacomodo* y/o re-dispersión en el soporte de la fase polimolibdato. Este proceso ocurre entre una temperatura de 300 °C y hasta una temperatura de 450 °C.

En el DTA se muestra un proceso endotérmico a una temperatura de 480 °C. Como suposición, este pico endotérmico pudiera relacionarse con la generación y/o segregación de las especies monoméricas de molibdeno; las cuales, se observan en el espectros Raman del catalizador calcinado a 500°C.

Después de 500 °C, en el DTA, se observan tres pequeños picos exotérmicos: a 520, 560 °C y 600 °C aproximadamente (no está bien definido, el análisis térmico termina a 600°C). Estos procesos exotérmicos pudieran deberse a la descomposición de las fases soportadas de Ni, P y Mo hacia sus óxidos correspondientes: NiO, MoO<sub>3</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. En el caso del HPA, se ha reportado que la estructura tipo Keggin se descompone hacia sus óxidos correspondientes a una temperatura aproximada de 430 °C [130-134]. Por lo que, la impregnación del HPA en la superficie del soporte SBA-15 preserva las fases precursoras (como fase polimolibdato) hasta una temperatura de 500°C. Este comportamiento puede deberse a la interacción de la superficie del soporte (anclaje) con las fases soportadas.

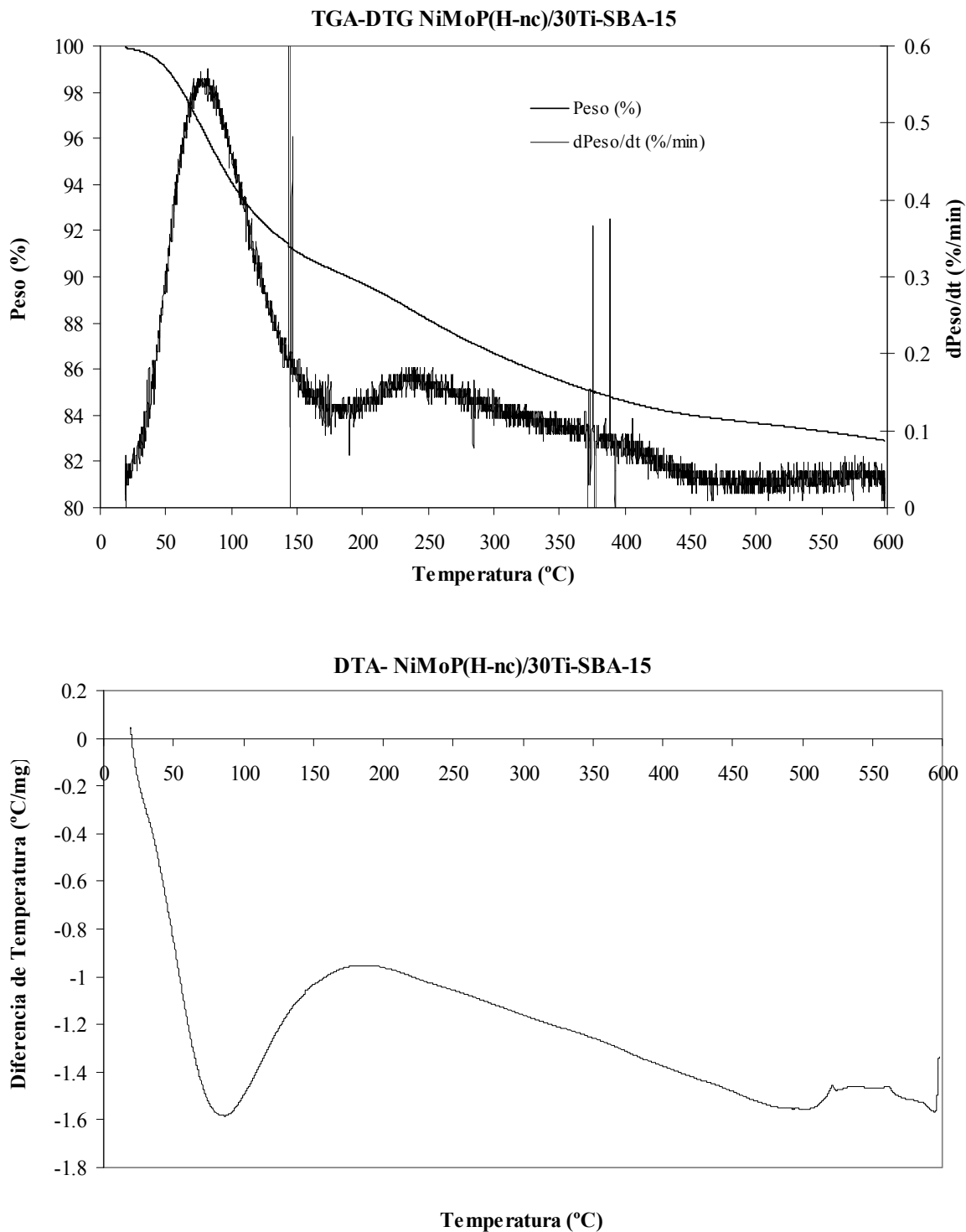
Las Figuras 6-32 y 6-33 muestran los TGA-DTG y el DTA de los catalizadores sin calcinar, preparados con una solución de HPA+CitNi, soportado en (15)Ti-SBA-15 (NiMoP(H-nc)/15Ti-SBA-15) y soportado en (30)Ti-SBA-15 (NiMoP(H-nc)/30Ti-SBA-15), respectivamente. El comportamiento térmico en ambos catalizadores es similar al del catalizador preparado con HPA+CitNi, sin calcinar y soportado en SBA-15. En los DTG's de los tres catalizadores se presentan tres picos con diferentes rapidezces de pérdida de peso: uno a una baja temperatura de 80°C, el cual se debe a un proceso endotérmico de desorción y evacuación de moléculas de agua adsorbidas y de hidratación, respetivamente; otro a 225°C, debido a la descomposición del citrato de níquel y el tercero, a 350°C, en donde moléculas de agua se remueven desde las especies precursoras en la superficie para reacomodar y/o re-dispersar la fase polimolibdato, la cual esté mejor definida en los espectros Raman de los catalizadores calcinados a 400 °C y a 500 °C (Ver Figura 6-29).

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-32.** TGA-DTG y DTA del catalizador preparados con una solución de HPA+CitNi, sin calcinar y soportado en (15)Ti-SBA-15.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-33.** TGA-DTG y DTA del catalizador preparados con una solución de HPA+CitNi, sin calcinar y soportado en (30)Ti-SBA-15.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

Asimismo, como en el caso del catalizador soportado en SBA-15, a altas temperaturas (~500 °C) los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 presentan un pico endotérmico a 480°C y a 500 °C, respectivamente (ver DTA´s en las Figuras 6-32 y 6-33). Como se mencionó anteriormente este pico pudiera vincularse con la formación y/o segregación de las especies de molibdeno monoméricas; las cuales, se detectaron en el espectro Raman del catalizador soportado en (15)Ti-SBA-15 y calcinado a 500°C.

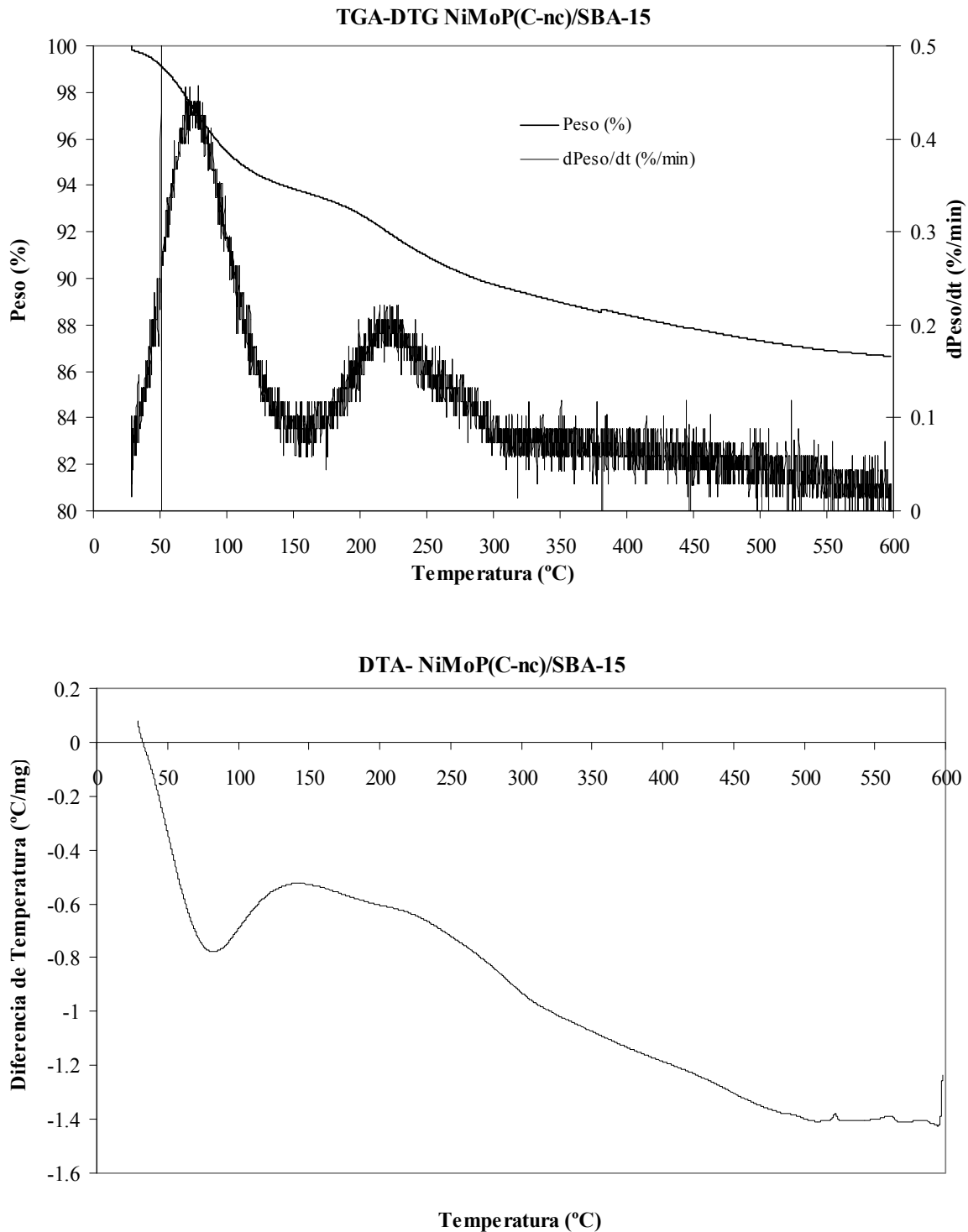
De la misma manera, como en el catalizador soportado en SBA-15, los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 exhiben tres pequeños picos exotérmicos después de una temperatura de 500 °C. Los tres picos se muestran a 520, 560 y 600 °C aproximadamente (no está bien definido, el análisis térmico termina a 600°C). A estas temperaturas las fases soportadas en la superficie del soporte podrían convertirse a los óxidos correspondientes: NiO, MoO<sub>3</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Si esto es cierto, al impregnar y soportar el HPA en (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15, la fase polimolibdato se preserva hasta una temperatura de 500 °C antes de transformarse a estos óxidos.

Por lo que, la temperatura límite de calcinación, para los catalizadores preparados con una solución de HPA+CtNi y soportados en SBA-15, (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15, es de 500 °C.

La Figura 6-34 muestra los TGA-DTG y el DTA del catalizador sin calcinar, preparado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y soportado en SBA-15. En el TGA y DTG se observan tres zonas de pérdida de peso (tres pendientes diferentes en el TGA): una pérdida de peso a bajas temperaturas (entre una temperatura ambiente y 150°C), la otra entre los 180 °C y 300 °C y la tercera, a altas temperaturas, entre los 300 °C y 550 °C.

La pérdida de peso a baja temperatura es un proceso endotérmico como se muestra en el DTA (pico endotérmico a 80 °C). Esta pérdida de peso se debe a la remoción de moléculas de agua adsorbidas en la superficie del catalizador y/o deshidratación en las sales precursoras.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-34.** TGA-DTG y DTG del catalizador preparado con una solución convencional de  $\text{HMA} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ , sin calcinar y soportado en SBA-15.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

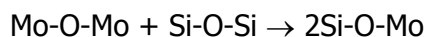
---

En el segundo intervalo de pérdida de peso, de 180 °C a 300 °C, en el DTA se observa un proceso (pico) exotérmico a aproximadamente 225 °C. La pérdida de peso en este intervalo y el pico exotérmico, se pueden vincular con el desalajo de los contraiones ( $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$ ) de las sales precursoras depositadas en el soporte del catalizador.

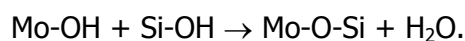
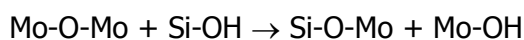
A temperaturas elevadas, en el DTA, se observan tres picos de procesos exotérmicos: 520, 560 y 600 °C aproximadamente (no está bien definido, el análisis térmico termina a 600°C). Estos procesos exotérmicos se pueden relacionar con la formación de los óxidos correspondientes ( $\text{NiO}$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) a partir de las especies precursoras depositadas en el soporte SBA-15 [130-134].

Los resultados de DRX, UV-Vis, espectroscopia Raman y análisis térmico sugieren destrucción o transformación de la unidad tipo Keggin del HPA, durante los procesos de impregnación, maduración y secado, hacia especies de óxido de molibdeno dispersas.

Tatibouët y colaboradores [134] reportaron resultados similares a los que aquí se obtuvieron. Estudiaron la descomposición térmica de HPA soportado en sílice y  $x\text{Mg-SiO}_2$  a través de las siguientes técnicas de caracterización: TGA-DTA, FT-IR, Espectroscopia Raman y DRX. De sus observaciones concluyen que la estructura tipo Keggin del HPA se preserva en el catalizador fresco cuando se soporta en  $x\text{Mg-SiO}_2$ . Sin embargo, al calcinar a 400°C la unidad tipo Keggin se colapsa parcialmente sin formar los cristales de los óxidos correspondientes y algunas partes de la estructura Keggin se preservan. A esta temperatura de calcinación, propone que las unidades tipo Keggin son abiertas por la ruptura de los enlaces  $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$  (ver Figura 6-35) resultando en especies formadas por grupos de tres octaédros  $\text{MoO}_x$  aislados o conectados con otros grupos de octaédros. Además, ellos proponen que estos grupos de tres molibdenos octaédricos se injertan en la superficie de la sílice a través de las siguientes reacciones posibles:

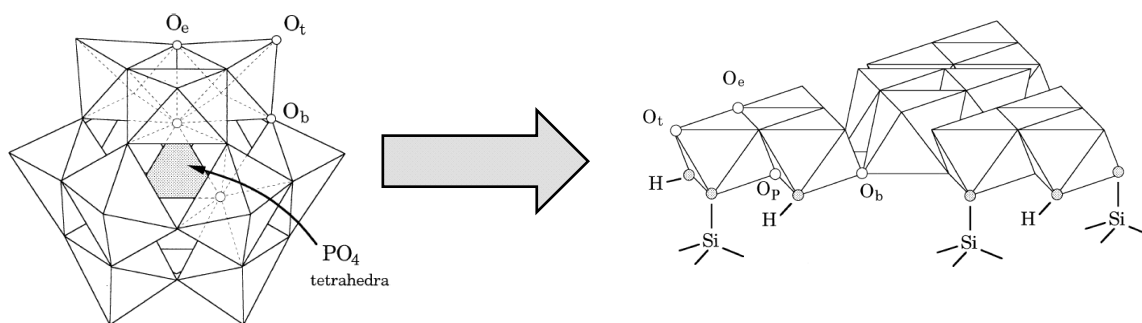


ó



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

Como se muestra en la Figura 6-35, las especies resultantes del injertado, podrían ser un racimo planar de óxidos de molibdeno con la misma nuclearidad que el ión Keggin (doce átomos de molibdeno). Esta estructura plana injertada en la superficie del soporte se podría estar relacionar con una mejor dispersión de las especies de molibdeno e interacción de las mismas con el promotor ya que los catalizadores preparados a partir de heteropoliácidos con estructura tipo Keggin muestran mayores actividades catalíticas en la HDS de tiofeno [11-18] y de 4,6 DMDBT [136] con respecto a los catalizadores preparados por un método convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



**Figura 6-35.** Modelo planar de las especies de molibdeno formadas por la ruptura de los enlaces Mo—O<sub>b</sub>—Mo en la estructura tipo Keggin e injertadas en sílice [134].

### 6.4 Catalizadores sulfurados.

#### 6.4.1 Acidez superficial (adsorción de piridina).

Las Figuras 6-36, 6-37 y 6-38 muestra los espectros IR de adsorción de piridina (Py) para los trece catalizadores sulfurados. Con la finalidad de eliminar las especies de Py fisisorbidas estos espectros se obtuvieron después de hacer una evacuación a 100 °C de la piridina adsorbida.

Las bandas detectadas en los espectros IR de adsorción de Py fueron [109]:

- Bandas a 1637 y 1540 cm<sup>-1</sup> que corresponden a los sitios ácidos tipo Brønsted.
- Bandas a 1614 y 1444 cm<sup>-1</sup> adscritas a los sitios ácidos de tipo Lewis fuertes.
- Banda a 1490 cm<sup>-1</sup> asignada tanto a los sitios ácidos totales de tipo Lewis como a los de tipo Brønsted.



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

- Bandas a 1595 y 1577  $\text{cm}^{-1}$  vinculadas a los sitios ácidos de tipo Lewis débiles.

El cálculo de la cantidad de piridina adsorbida en los sitios ácidos de tipo Brønsted se calculó a partir de la siguiente ecuación [140]:

$$C(B)=1.88*IA(B) R^2 /W \quad (6-1)$$

Y para la cantidad de piridina adsorbida en los sitios ácidos de tipo Lewis se utilizó la ecuación [140]:

$$C(L)=1.42*IA(L) R^2 /W \quad (6-1)$$

En donde:

C – Concentración (mmol/g de catalizador).

IA(B,L) – Absorbancia integrada de la banda Brønsted (a 1595  $\text{cm}^{-1}$ ) o de Lewis (a 1444  $\text{cm}^{-1}$ ).

R – radio de la pastilla del catalizador (cm).

W – peso de la pastilla (mg).

La Tabla 6-6 muestra los valores la cantidad de piridina adsorbida en los sitios ácidos de tipo Brønsted y de Lewis. Así como su proporción en porcentaje. El tipo de acidez que predomina en los trece catalizadores sulfurados es la tipo Lewis. La acidez tipo Brønsted observada en los espectros IR de adsorción de piridina se puede relacionar principalmente a la generación de enlaces S-H en la superficie de las fases sulfuradas.

### ***Comparación del efecto del tipo de precursor (impregnación con HPA+CitNi contra impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).***

En la Figura 6-36 se observa espectros IR de adsorción de piridina (Py) a 100 °C de los catalizadores soportados en SBA-15 y preparados tanto con una solución de HPA+CitNi y con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. En el caso de los catalizadores sin calcinar (NiMoP(H-nc)/SBA-15 y NiMoP(C-nc)/SBA-15), predominan las bandas asignadas a la acidez de tipo Lewis: a 1595 y a 1444  $\text{cm}^{-1}$ , sitios ácidos de tipo Lewis débiles y fuertes, respectivamente. La concentración de los sitios ácidos de Lewis es de

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

aproximadamente 12 veces mayor en el catalizador preparado a partir de una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> con respecto al catalizador preparado con una solución de HPA+CitNi. Este comportamiento se puede relacionar con las sales precursoras que permanecieron en el catalizador NiMoP(C-nc)/SBA-15.

En estudios IR de adsorción de piridina se ha demostrado que el H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> es un ácido fuertemente protónico (acidez de tipo Brønsted) y que su acidez es uniforme [83, 88, 89]. No obstante, en el catalizador preparado con una solución de HPA+CitNi la acidez de tipo Brønsted sólo representa el 15% de la acidez total. Este resultado confirma la idea de que la estructura tipo Keggin del HPA se destruye al soportarse en sílice amorfa SBA-15. Por otro lado, el catalizador preparado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la acidez de tipo Brønsted sólo es del 2%; por lo cual, para este catalizador la acidez de tipo Brønsted podría considerarse nula.

La acidez total en el catalizador preparado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> es 11 veces mayor que en el catalizador preparado con una solución de HPA+CitNi.

En los catalizadores calcinados a 400 y 500 °C se observan las bandas características de los sitios ácidos de tipos Lewis (a 1595 y 1444 cm<sup>-1</sup>). Sin embargo, la concentración de los sitios ácidos de tipo Lewis en los catalizadores preparados con una solución de HPA+CitNi es de aproximadamente el doble que en catalizadores impregnados con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Por otro lado, en los catalizadores calcinados a 400 °C, la concentración de los sitios ácidos de tipo Brønsted en el catalizador preparado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> es de aproximadamente 3.5 veces mayor que en el catalizador impregnado con una solución de HPA+CitNi. Mientras que en los catalizadores calcinados a 500 °C la acidez de tipo Brønsted en el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi es de 1.4 veces mayor que en el catalizador preparado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

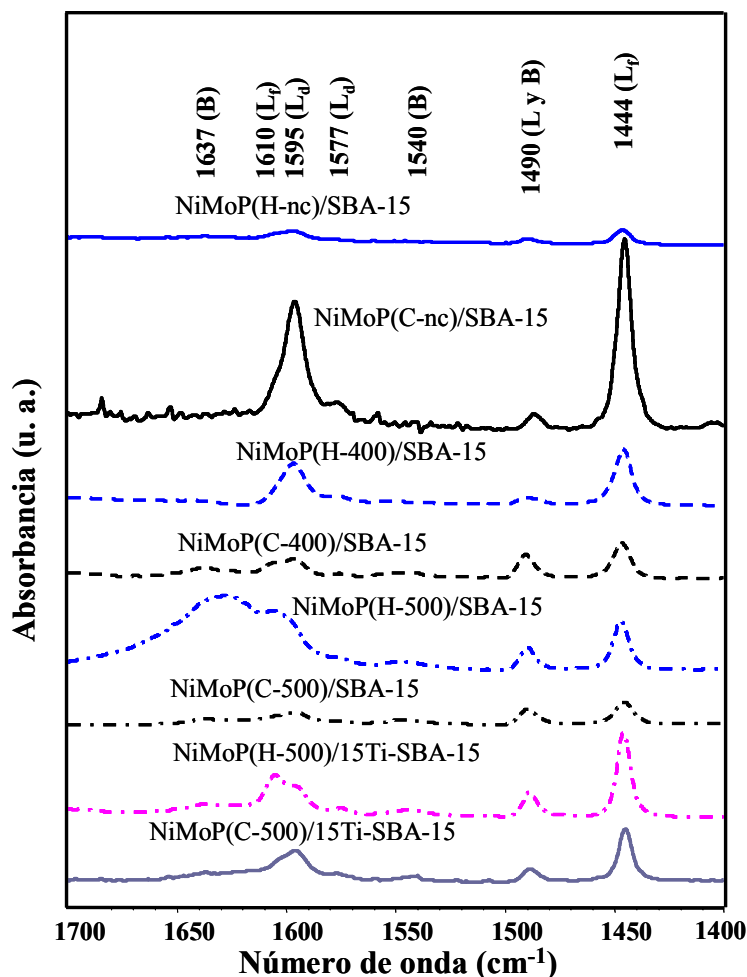
## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

**Tabla 6-6.** Concentración de piridina adsorbida en los sitios ácidos de tipo Brønsted y de Lewis.

Muestra	Concentración Py sitios ácidos Lewis (mmol/g cat)	Concentración Py sitios ácidos Brønsted (mmol/g cat)	Acidez Total (mmol/g cat)	% Acidez de Lewis	% Acidez Brønsted
<b>NiMoP(H-nc)/SBA-15</b>	0.0308	0.0053	0.0361	85.4	14.6
<b>NiMoP(H-400)/SBA-15</b>	0.1248	0.0070	0.1318	94.7	5.3
<b>NiMoP(H-500)/SBA-15</b>	0.1032	0.0234	0.1266	81.5	18.5
<b>NiMoP(C-nc)/SBA-15</b>	0.3906	0.0087	0.3994	97.8	2.2
<b>NiMoP(C-400)/SBA-15</b>	0.0741	0.0254	0.0995	74.5	25.5
<b>NiMoP(C-500)/SBA-15</b>	0.0522	0.0161	0.0683	76.4	23.6
<b>NiMoP(H-nc)/15Ti-SBA-15</b>	0.4758	0.0512	0.5269	90.3	9.7
<b>NiMoP(H-400)/15Ti-SBA-15</b>	0.2404	0.0290	0.2693	89.2	10.8
<b>NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15</b>	0.1632	0.0205	0.1837	88.9	11.1
<b>NiMoP(H-nc)/30Ti-SBA-15</b>	0.1442	0.0281	0.1723	83.7	16.3
<b>NiMoP(H-400)/30Ti-SBA-15</b>	0.1007	0.0338	0.1345	74.9	25.1
<b>NiMoP(H-500)/30Ti-SBA-15</b>	0.1783	0.0306	0.2089	85.3	14.7
<b>NiMiP(C-500)/15Ti-SBA-15</b>	0.1006	0.0097	0.1103	91.2	8.8

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

La acidez total es mayor en los catalizadores preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi que en los catalizadores impregnados con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; de 1.3 veces mayor en los catalizadores calcinados a 400 °C y de 1.8 veces mayor en los catalizadores calcinados a 500 °C.



**Figura 6-36.** Pruebas de acidez mediante adsorción de piridina después de evacuar a 100 °C. Efecto del tipo de precursor.

Los espectros IR de adsorción de piridina de los catalizadores NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15 y NiMoP(C-500)/15Ti-SBA-15 presentan bandas a 1595 y 1444 cm<sup>-1</sup> (acidez de tipo Lewis). La concentración de sitios ácidos de tipo Lewis en el catalizador preparado con una solución de HPA+CitNi es de 0.1632 mmol/g; la cual, es mayor en 1.6 veces a la concentración del catalizador impregnado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.1006 mmol/g). Asimismo, la concentración de los sitios ácidos de tipo Brønsted es del doble en el catalizador preparado con una solución de HPA+CitNi con

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

respecto al catalizador impregnado con una solución convencional de  $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$ . En ambos catalizadores la acidez de tipo Brønsted representa aproximadamente el 10% de la acidez total.

Por lo que, el catalizador preparado con una solución de impregnación con  $\text{HPA}+\text{CitNi}$  muestra una concentración en la acidez total mayor a la del catalizador preparado con una solución convencional de  $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$ .

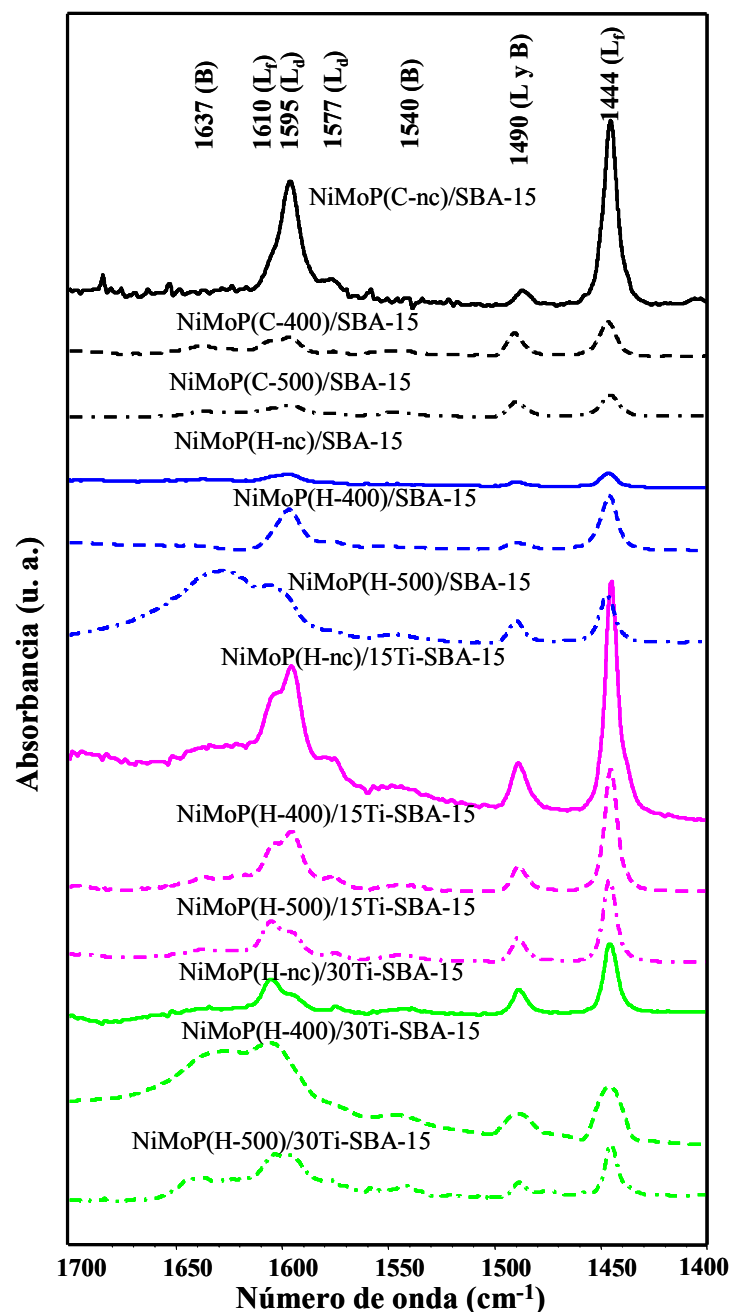
### ***Comparación del efecto de la Temperatura de Calcinación.***

Los espectros de IR de adsorción de piridina evacuada a  $100^\circ\text{C}$  para los catalizadores soportados en SBA-15 y preparados con una solución de impregnación convencional de  $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$  se presentan en la Figura 6-37. En estos espectros se pueden observar principalmente las bandas a  $1595$  y  $1444\text{ cm}^{-1}$  (acidez de tipo Lewis).

Un comportamiento diferente se presenta en los catalizadores soportados en SBA-15 y preparados con una solución de  $\text{HPA}+\text{CitNi}$ . Como se observa en los espectros, la acidez de tipo Lewis aumenta con respecto a la temperatura de calcinación. La concentración de los sitios ácidos de tipo Lewis es máxima cuando el catalizador se calcina de  $400^\circ\text{C}$  ( $0.1248\text{ mmol/g}$ ). Para el catalizador sin calcinarse y calcinado a  $500^\circ\text{C}$  la concentración de los sitios ácidos de tipo Lewis es de  $0.0308$  y  $0.1032\text{ mmol/g}$ , respectivamente. La acidez de tipo Brønsted aumenta con respecto a la temperatura de calcinación; de  $0.0053$  a  $0.0070$  y a  $0.0234\text{ mmol/g}$  cuando se calcina  $400$  y a  $500^\circ\text{C}$ , respectivamente. Por lo que, el porcentaje de la acidez de tipo Brønsted con respecto a la acidez total es máximo para el catalizador calcinado a  $500^\circ\text{C}$  ( $18.5\%$ ). El catalizador calcinado a  $400^\circ\text{C}$  muestra una concentración de sitios ácidos totales (Brønsted+Lewis) de  $0.1318\text{ mmol/g}$ ; esta concentración es mas grande con respecto a la concentración de sitios ácidos totales,  $0.0361$  y  $0.1266\text{ mmol/g}$  para el catalizador sin calcinar y calcinado a  $500^\circ\text{C}$ , respectivamente.

En los catalizadores preparados con una solución de impregnación preparados con una solución de impregnación convencional de  $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$  y soportados en SBA-15, se muestra, en los espectros IR de adsorción de piridina, que la acidez de tipo Lewis disminuye con respecto a la temperatura de calcinación (bandas a  $1595$  y  $1444\text{ cm}^{-1}$ ). La concentración de los sitios ácidos de tipo Lewis va disminuyendo de  $0.3906$  a  $0.0741$

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-37.** Pruebas de acidez mediante adsorción de piridina después de evacuar a 100 °C. Efecto de la Temperatura de Calcinación.

mmol/g cuando se calcina a 400 °C y hasta 0.0522 mmol/g para una temperatura de calcinación de 500 °C. Por otro lado, la concentración de los sitios ácidos de tipo Brønsted también incrementa por efecto de la temperatura de calcinación; siendo máxima en el catalizador calcinado a 400 °C (0.0254 mmol/g). Asimismo, la proporción de la acidez de tipo Brønsted con respecto a la acidez total aumenta de 2.2 a 25.5 % al calcinar a 400°C y

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

a 23.6 % cuando la temperatura de calcinación es de 500 °C. La acidez total se afecta negativamente por la temperatura de calcinación; la concentración disminuye de 0.3994 a 0.0995 mmol/g al calcinar a 400 °C y hasta 0.0683 mmol/g cuando se calcina a 500 °C.

En los catalizadores preparados a partir de una solución de impregnación con HPA+CitNi y soportados en (15)Ti-SBA-15, se puede observar que el aumento de la temperatura de calcinación propicia una disminución en la intensidad de la banda asociada a los sitios ácidos fuertes de tipo Lewis (banda a  $1444\text{ cm}^{-1}$ ). Por lo que, la concentración de los sitios ácidos de tipo Lewis decrece a la mitad cuando se calcina a 400 °C (de 0.4758 a 0.2404 mmol/g) mientras que a una temperatura de calcinación de 500°C la concentración de los sitios ácidos de tipos Lewis disminuye hasta 0.1632 mmol/g. Con respecto a la concentración de los sitios ácidos de Brønsted esta también disminuye por efecto de la temperatura de calcinación; de 0.0152 a 0.0290 mmol/g cuando la temperatura de calcinación es de 400 °C y a 0.0205 mmol/g al calcinar a 500 °C. En los tres catalizadores, el porcentaje de la acidez de tipo Brønsted con respecto a la acidez total se encuentra alrededor del 10% (entre 9.7 y 11.1 %). La acidez de tipo Lewis como de la de tipo Brønsted disminuyen por efecto de la temperatura de calcinación; por lo que, en la acidez total se tiene el mismo efecto. La concentración de acidez total decrece de 0.5269, 0.2693 y hasta 0.1837 mmol/g una cuando las temperaturas de calcinación son 400 y 500 °C, respectivamente.

En los catalizadores soportados en (30)Ti-SBA-15 e impregnados con una solución de HPA+CitNi la concentración de los sitios ácidos de tipo Lewis es la máxima cuando el catalizador se calcina a una temperatura de 500°C. La concentración es de 0.1783 mmol/g y para el catalizador sin calcinar y calcinado a 400 °C es de 0.1442 y de 0.1007 mmol/g (concentración mínima), respectivamente. Al igual que en los catalizadores soportados en SBA-15 y (15)Ti-SBA-15, la temperatura de calcinación influye positivamente en la concentración de los sitios ácidos de tipo Brønsted. En este caso la concentración de los sitios ácidos de tipo Brønsted aumenta de 0.0281 a 0.0338 mmol/g al calcinar a 400 °C (valor máximo) y a 0.0306 mmol/g cuando se calcina a 500 °C. Por lo que, al calcinar a 400 °C la proporción de la acidez de tipo Brønsted es máxima (25.1 %). La acidez total muestra el mismo comportamiento de la acidez de tipo Lewis con respecto a la temperatura de calcinación; la concentración de la acidez total es máxima cuando el

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

catalizador se calcina a 500 °C (0.2089 mmol/g) y mínima a una temperatura de calcinación de 400 °C (0.1345 mmol/g).

### ***Comparación del efecto de la Cantidad de Óxido de Titanio.***

La Figura 6-38 muestra los espectros IR de adsorción de piridina después de se evacuada a 100°C por 15 minutos de los catalizadores preparados con una solución de HPA+CitNi, soportados en SBA-15, (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 sin calcinar, calcinados a 400 y 500 °C.

Para los catalizadores sin calcinar y calcinados a 400 °C, la intensidad de las bandas asignadas a los sitios de ácidos tipo Lewis ( $1444\text{ cm}^{-1}$ ) es máxima aun cuando se agrega un 15% en peso de óxido de titanio en el soporte.

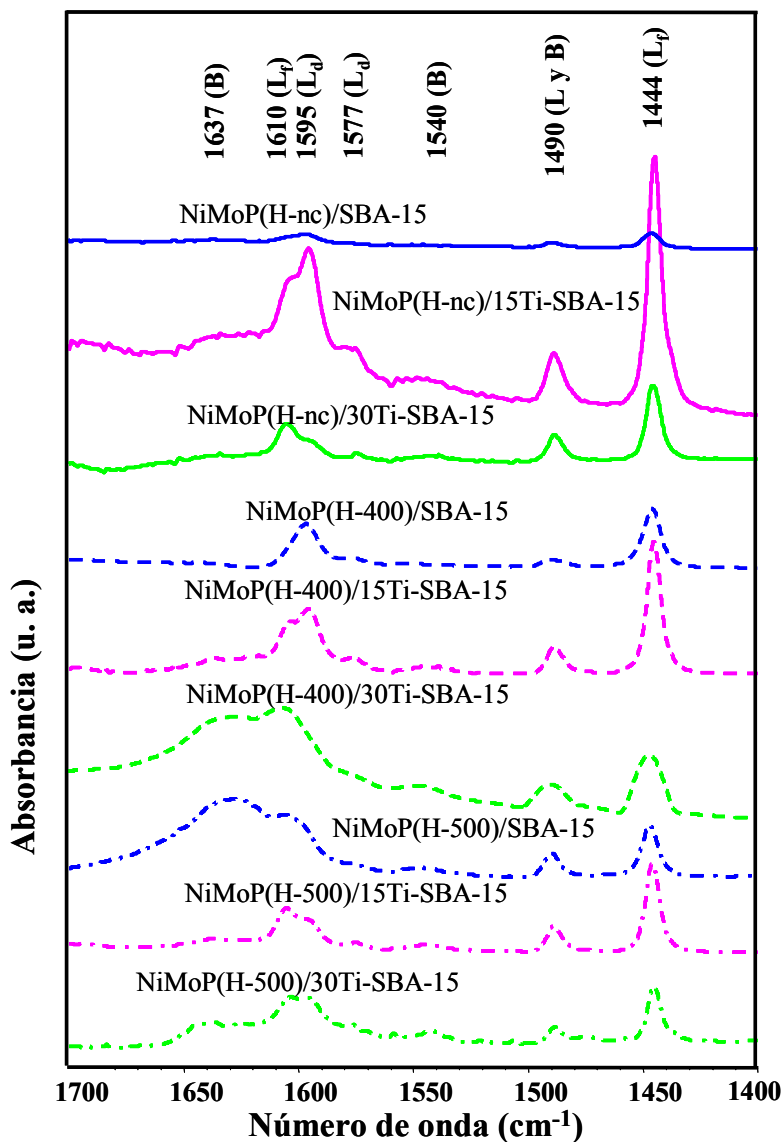
Por ejemplo, en los catalizadores sin calcinar, la concentración de los sitios ácidos de tipo Lewis es de 0.0308, 0.4758 y 0.1442 mmol/g para los catalizadores soportados en SBA-15, (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15, respectivamente. Por lo que, la concentración máxima de la acidez tipo Lewis se observa en el soporte (15)Ti-SBA-15. Asimismo, la máxima concentración de sitios ácidos de tipo Brønsted se da cuando se utiliza el soporte (15)Ti-SBA-15 (0.0512 mmol/g); mientras que la concentración para los catalizadores soportados en SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 es de 0.0053 y 0.0281 mmol/g, respectivamente. Por lo que, la acidez total es máxima cuando el catalizador es soportado en (15)Ti-SBA-15 (0.5269 mmol/g).

En los catalizadores calcinados a 400 °C, la acidez de tipo Lewis presenta el mismo comportamiento que los catalizadores sin calcinar con respecto a la incorporación de óxido de titanio en el soporte. Es este caso, la concentración de los sitios ácidos de tipo Lewis es máxima cuando el soporte contiene un 15% en peso de titania (concentración de 0.2404 mmol/g) y para los catalizadores soportados en SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 la concentración es de 0.1248 y de 0.1007 mmol/g, respectivamente. En cambio, la acidez de tipo Brønsted aumenta con la incorporación de óxido de titanio en el soporte. La concentración de los sitios ácidos de tipo Brønsted aumenta de 0.0070 a 0.0290 mmol/g y hasta un valor máximo de 0.0338 mmol/g para los catalizadores soportados en SBA, (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15, respectivamente. Por lo que, para el catalizador soportado en (30)Ti-SBA-15 el porcentaje de acide Brønsted con respecto a la acidez total es de 25.1 %. Sin



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

embargo, el comportamiento de la acidez total es similar a la de la acidez de tipo Lewis con respecto a la cantidad de titanio en el soporte; así que, la acidez total máxima se da en el catalizador soportado en (15)Ti-SBA-15 (0.2693 mmol/g) mientras la concentración total para los catalizadores soportados en SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 es de 0.1318 y 0.1345 mmol/g, respectivamente.



**Figura 6-38.** Pruebas de acidez mediante adsorción de piridina después de evacuar a 100 °C. Efecto cantidad de titanio en el soporte.

En los catalizadores calcinados a 500 °C la concentración de los sitios ácidos de tipo Lewis es máxima cuando el catalizador se soporta en (30)Ti-SBA-15 (0.1783 mmol/g). La concentración para los catalizadores soportados en SBA-15 y (15)Ti-SBA-15 es de 0.1032

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

y 0.1632 mmol/g. La acidez de tipo Brønsted presenta un comportamiento similar. La concentración de los sitios ácidos de tipo Brønsted es de 0.0234 mmol/g para el catalizador soportado en SBA-15, de 0.0205 mmol/g con el soporte (15)Ti-SBA-15 y de 0.0306 mmol/g para el catalizador soportado en (30)Ti-SBA-15 (valor máximo de concentración). Por lo que, la acidez total presenta el mismo comportamiento. La concentración total de los sitios ácidos, tanto de Brønsted como de Lewis, es máxima cuando el soporte es injertado con un 30% de óxido de titanio en la superficie (concentración de 0.2089 mmol/g).

Con respecto a la acidez superficial, en general, se observa que:

- Los catalizadores preparados con una solución de impregnación con HPA+CitNi presentan una mayor concentración de sitios ácidos tanto de tipo Lewis como de Brønsted.
- La incorporación de óxido de titanio en el soporte incrementa la concentración de la acidez tanto de tipo Lewis como Brønsted.

### **6.5 Actividad Catalítica.**

Los catalizadores sulfurados fueron evaluados a partir de la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6 DMDBT a una temperatura de reacción de 325°C y a una presión de 8.3 MPa (84.4 kg/cm<sup>2</sup>) durante un período de 4 horas (Ver Figura 5-7).

Las Figuras 6-39, 6-40 y 6-41 muestran las gráficas de conversión de 4,6 DMDBT contra el tiempo de los trece catalizadores sintetizados en este trabajo. Estas gráficas están organizadas por efecto, con la finalidad de hacer un mejor análisis.

Asimismo, con la finalidad de seguir comparando el desempeño catalítico de los catalizadores en la HDS de 4,6 DMDBT se optó por tomar los valores de conversión a la tercera hora de reacción.

#### ***Comparación del efecto del tipo de precursor (impregnación con HPA+CitNi contra impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).***

En la Figura 6-39(a) se muestran las gráficas de conversión de 4,6 DMDBT de los catalizadores sin calcinar y soportados en SBA-15, la conversión de 4,6 DMDBT que exhibe el catalizador impregnado con HPA+CitNi es de aproximadamente el doble de la conversión del catalizador preparado a partir de una solución convencional con

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. En el catalizador impregnado con una solución de HPA+CitNi se muestra una conversión de 4,6 DMDBT de 62.4% a las tres horas de reacción, esta conversión es de aproximadamente el doble a la que exhibe el catalizador preparado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; la cual, es de 33.1%.

En los catalizadores calcinados a 400°C y soportados en SBA-15 (ver Figura 6-39(b)), se exhibe una mayor conversión de 4,6 DMDBT en el catalizador impregnado con HPA+CitNi (NiMoP(H-400)/SBA-15) con respecto al catalizador preparado a partir de una solución convencional con HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (NiMoP(C-400)/SBA-15).

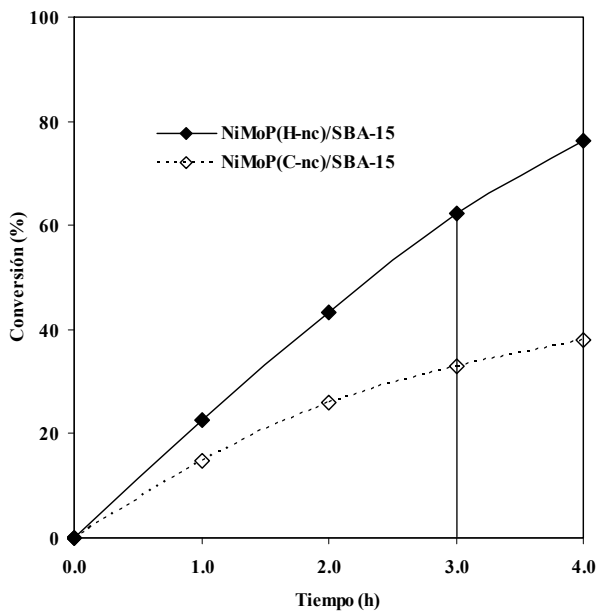
Las gráficas de conversión de 4,6 DMDBT, para los catalizadores calcinados a 500°C y soportados en SBA-15 (ver Figura 6-39(c)), son muy similares a lo largo de las cuatro horas de reacción; sin embargo, la conversión del catalizador preparado con una solución con HPA+CitNi es ligeramente mayor (ver Figura 6-39c).

En los catalizadores calcinados a 400°C y soportados en SBA-15, una mayor conversión de 4,6 DMDBT a las tres horas de reacción se aprecia en el catalizador preparado a partir de una solución HPA+CitNi (NiMoP(H-400)/SBA-15) con respecto al catalizador preparado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (NiMoP(C-400)/SBA-15). La conversión mejora de 52.8% a 59.8%. Las muestras soportadas en SBA-15 y calcinadas a 500 °C, prácticamente presentan la misma conversión de 4,6 DMDBT a las 3 horas de iniciada la reacción (44.4 % para el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi y 44.1 % el catalizador preparado con una solución de impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

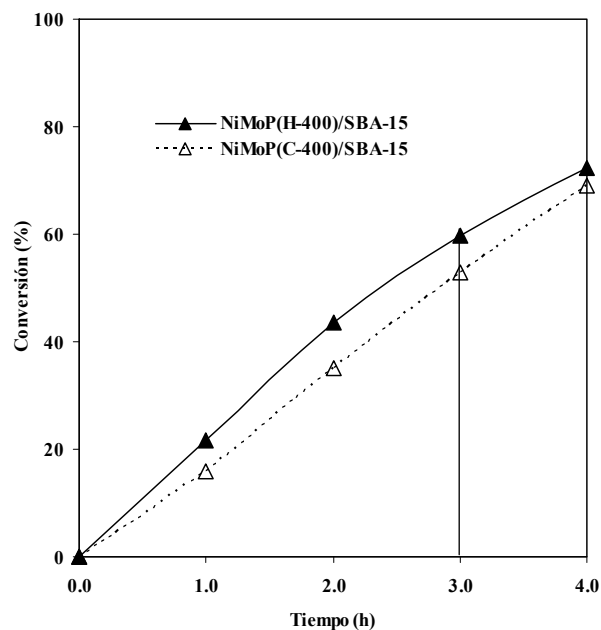
De los seis catalizadores soportados en SBA-15 el catalizador con mayor conversión de 4,6 DMDBT es el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi y sin calcinar (con una conversión de 62.4% las tercera hora de iniciada la reacción).

En el caso de los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y calcinados a 500°C, el catalizador con mejor desempeño catalítico es el preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi (ver Figura 6-39(d)). La conversión de 4,6 DMDBT para este catalizador a la tercera hora de reacción es de 71.9% mientras que en el catalizador impregnado con una solución de convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> es de 59.8%. Claramente se observa que la incorporación de óxido titanio al soporte SBA-15 mejora la

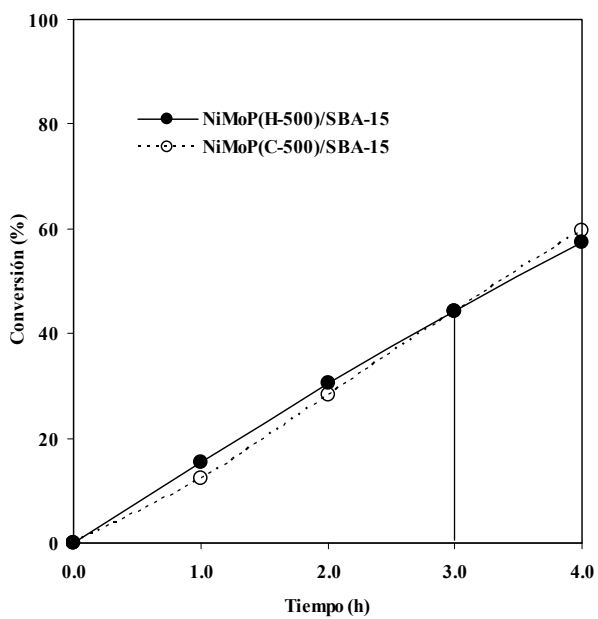
## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



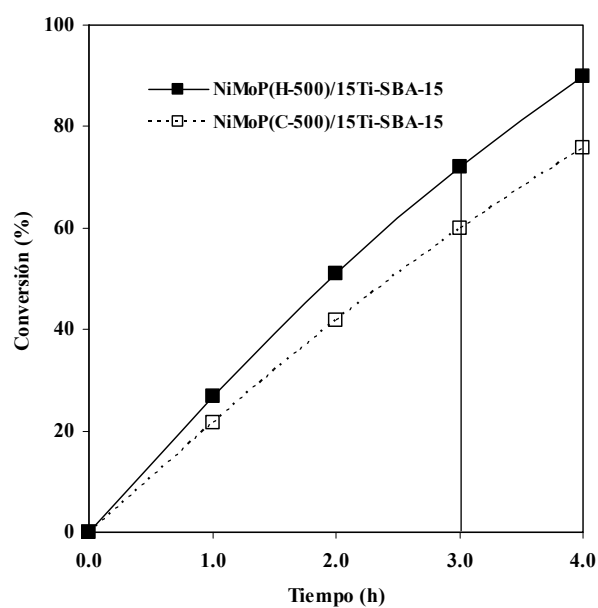
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 6-39.** Gráficas de conversión de 4,6 DMBT contra tiempo a una temperatura de 325°C y a una presión de 8.3 MPa. Efecto del tipo de precursor.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

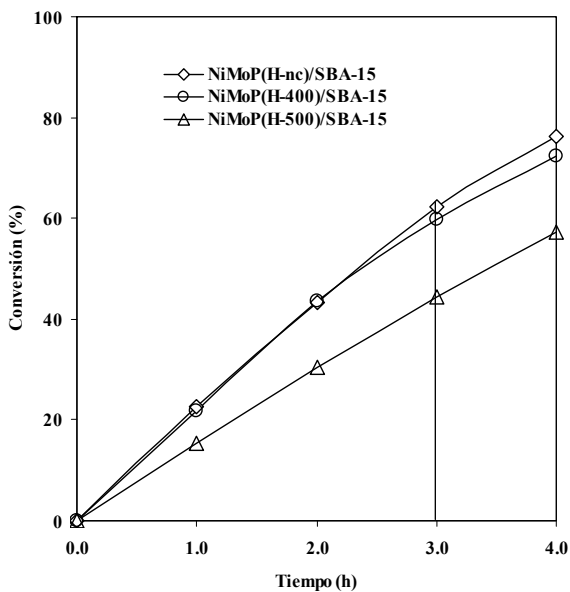
actividad catalítica. Esto puede ser el resultado del efecto promotor que el óxido de titanio, por sus propiedades de semiconductor, ejerce sobre el molibdeno tal como se ha reportado previamente [120].

Al comparar la actividad catalítica de los catalizadores preparados con una solución de HPA+CitNi con respecto a la de los catalizadores preparados con una solución convencional con HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; en general se observa, una mayor conversión de 4,6 DMDBT en los catalizadores impregnados con una solución de HPA+CitNi. Este comportamiento se puede atribuir a que el uso del HPA, por impregnación de las estructuras tipo Keggin que contienen pequeñas unidades juntas de óxidos de molibdeno, permite una mejor dispersión, distribución uniforme y formación de las especies de molibdeno (como fase polimolibdato) y por lo mismo, una mejor interacción de estas especies con los promotores [11-18, 136]. Muy posiblemente las estructuras tipo Keggin del HPA sufren una ruptura en los enlaces Mo—O<sub>b</sub>—Mo para formar fase polimolibdato la cual pudiera tener una estructura o arreglo plano injertado y distribuido en el soporte [134] (ver Figura 6-35). Además, el uso del HPA como precursor evita la presencia de los contraiones, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y el NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, presentes en las sales precursoras de una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Asimismo, los catalizadores preparados con una solución de impregnación con HPA+CitN y calcinados (a 400 y a 500 °C) presentan una mayor cantidad de sitios ácidos de tipo Lewis como de Brønsted que los catalizadores preparados a partir de una solución convencional con HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

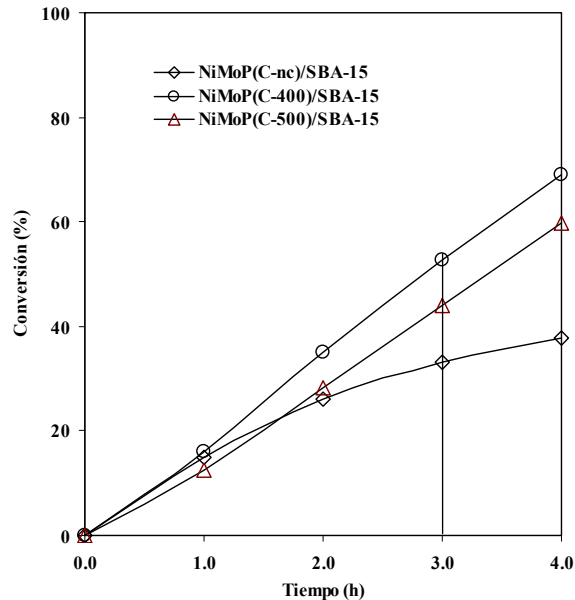
### ***Comparación del efecto de la Temperatura de Calcinación.***

La Figura 6-39(a) muestra el efecto de la temperatura de calcinación en la conversión de 4,6 DMDBT en los catalizadores soportados en SBA-15 e impregnados con una solución de HPA+CitNi. En estos catalizadores, se observa un efecto negativo de la temperatura de calcinación en el desempeño catalítico; ya que en el catalizador calcinado a 500°C (NiMoP(H-500)/SBA-15) la conversión disminuye drásticamente con respecto a la conversión que muestran el catalizador sin calcinar (NiMoP(H-nc)/SBA-15) y el calcinado a 400°C (NiMoP(H-400)/SBA-15). Estos dos catalizadores presentan una conversión muy similar. Por ejemplo, el catalizador sin calcinar presenta un valor de conversión de 62.4% a las tres horas de reacción mientras que en los catalizadores calcinados a 400°C y a 500°C la conversión de 4,6 DMDBT disminuye a 59.8% y a 44.4%, respectivamente.

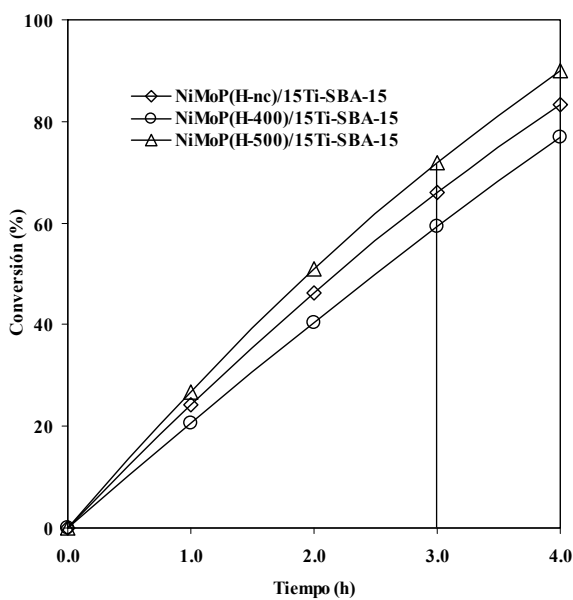
## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



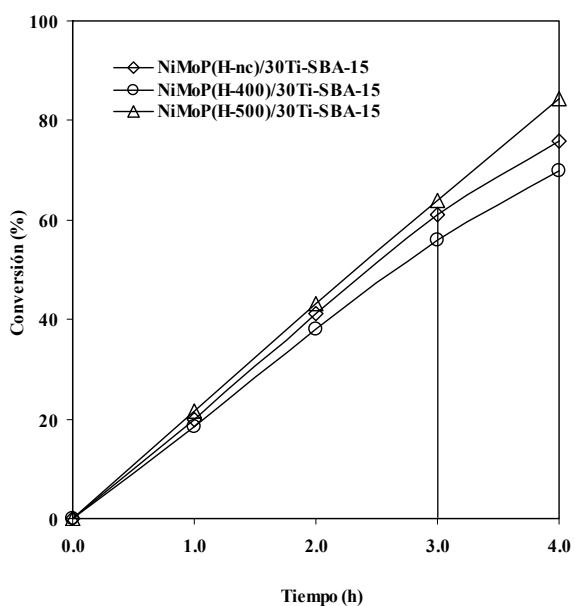
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 6-40.** Gráficas de conversión de 4,6 DMBT contra tiempo a una temperatura de 325°C y a una presión de 8.3 MPa. Efecto de la Temperatura de Calcinación.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

En base a los resultados de las propiedades texturales y de DRX, la disminución en la conversión catalítica de 4,6 DMDBT, puede ser atribuida a la degradación y destrucción de la estructura mesoporosa ordenada que sufre este catalizador al ser calcinado a 500°C. Además, de la posible transformación de la fase polimolibdato, originada por la destrucción de la estructura tipo Keggin del heteropoliácido, hacia especies de molibdeno menos activas debido al proceso de calcinación. Como se apreció en los espectros Raman de estos catalizadores (ver Figura 6-29), la temperatura de calcinación propicia la generación de especies de molibdeno monoméricas; las cuales, como se demuestra aquí, son menos activas en la HDS del 4,6 DMDBT muy posiblemente a su baja dispersión y/o sulfuración (más difíciles de sulfurar).

En los catalizadores soportados en SBA-15 e impregnados con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la temperatura de calcinación tiene un efecto positivo en la conversión de 4,6 DMDBT (ver Figura 6-40(b)). El máximo efecto positivo de la temperatura de calcinación en la conversión de 4,6 DMDBT se observa cuando el sólido es calcinado a una temperatura de 400°C. A una temperatura de calcinación de 500°C la conversión de 4,6 DMDBT disminuye ligeramente con respecto a la que muestra el catalizador calcinado a 400 °C. Aun así, la conversión de 4,6 DMDBT en el catalizador calcinado a 500 °C es mayor que la que muestra el catalizador sin calcinar. Ya que en el catalizador sin calcinar la conversión de 4,6 DMDBT a la tres horas de reacción es de apenas 33.1%; mientras que al calcinar a 400°C la conversión de 4,6 DMDBT aumenta hasta 52.8%. Sin embargo, si se continua calcinando a 500°C la conversión de 4,6 DMDBT disminuye a un valor de 44.1%. No obstante, el catalizador calcinado a 500°C aun presenta una mayor conversión de 4,6 DMDBT que el catalizador sin calcinar.

El aumento, en la conversión de 4,6 DMDBT por efecto de la temperatura de calcinación, puede estar relacionado con una mejor dispersión de las fases activas en los catalizadores calcinados y por la recuperación de las propiedades texturales y del orden mesoporoso estructurado del catalizador por efecto de la temperatura de calcinación debido a la evacuación de los contraiones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presentes en las sales precursoras depositadas durante la impregnación. En base al análisis térmico realizado, la remoción de estos contraiones podría darse entre los 180 y los 300 °C a través de un proceso exotérmico. Por otro lado, la disminución de la conversión de 4,6 DMDBT al calcinar de

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

400 a 500 °C (de 52.8 a 44.1%) se puede vincular con la formación, por efecto de la temperatura de calcinación, de especies de molibdeno monoméricas (detectadas en la espectroscopia Raman) las cuales pudieran encontrarse menos dispersas y/o sulfuradas.

En las muestras preparadas con una solución de impregnación de HPA+CitNi y soportadas en (15)Ti-SBA-15 se observa un efecto positivo en la conversión de 4,6 DMDBT al calcinar a 500°C (ver Figura 6-40(c)).

La HDS de 4,6 DMDBT es muy similar en los tres catalizadores preparados con una solución de impregnación con HPA+CitNi y soportados en (30)Ti-SBA-15 (ver Figura 6-40(d)). La muestra con mayor conversión de 4,6 DMDBT es el catalizador calcinado a 500°C; sin embargo, la conversión sólo es ligeramente mayor con respecto al catalizador sin calcinar. Al comparar con los catalizadores sin calcinar y calcinado a 500 °C, el catalizador calcinado a 400°C muestra la menor conversión de 4,6 DMDBT.

Por lo que, al comparar la conversión del 4,6 DMDBT a las tres horas de reacción, as muestras soportadas en (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 presentan un comportamiento muy similar respecto a la temperatura calcinación. En ambos casos, la conversión de 4,6 DMDBT presenta un mínimo al calcinar a 400°C; las conversiones de 4,6 DMDBT en este caso son de 59.2% y 56.1%, respectivamente. Al calcinar a 500 °C los valores de conversión de 4,6 DMDBT mejoran hasta un 71.9 y 64.0%, respectivamente. En los catalizadores sin calcinar las conversiones son de 66.1 y 61.0%, respectivamente; las cuales son mayores a los catalizadores calcinados a 400°C pero menores a los calcinados a 500°C.

A partir de estos resultados se observa que el efecto de la temperatura de calcinación en la conversión de 4,6 DMDBT es mayor en los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 que en los soportados en (30)Ti-SBA-15. Por ejemplo, en los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 la conversión aumenta de 66.1 a 71.9 % al calcinar a 500°C mientras que en las muestras soportadas en (30)Ti-SBA-15 la conversión sólo aumenta de 61.0 a 64.0%.

En general, puede apreciarse un efecto positivo al calcinar a 500 °C los catalizadores preparados con HPA+CitNi y soportados en (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15. La estructura tipo Keggin del HPA se transforma, durante las etapas de impregnación, secado y



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

calcinación a 500°C, hacia especies de molibdeno posiblemente más dispersas y fáciles de sulfurar (como la fase polimolibdato), además, de favorecer una mejor interacción de los promotores (Ni y P) con el molibdeno [11-18, 136]. En el análisis térmico, en la curva del DTA (Ver Figuras 6-32 y 6-33), a una temperatura de 480 °C se presenta un proceso endotérmico que pudiera deberse a un *reacomodo* de la fase polimolibdato; el cual propicia una mejor actividad catalítica. Este comportamiento no puede explicarse sin un análisis más detallado de lo que ocurre con las fases de molibdeno y níquel durante los procesos de calcinación y sulfuración de estos catalizadores. Aún no ha sido establecido la naturaleza exacta de las especies o fases de molibdeno formadas a partir de la descomposición del HPA por efecto de la temperatura de calcinación [11-18].

Por otro lado, se ha reportado que en catalizadores Mo/SiO<sub>2</sub> y Co(Ni)Mo/SiO<sub>2</sub> la mayor actividad catalítica se consigue cuando los catalizadores son calcinados a 500 °C. A esta temperatura se genera una mayor cantidad de MoO<sub>3</sub> ortorrómbico en la superficie y en menor cantidad de MoO<sub>3</sub> hexagonal [138].

### ***Comparación del efecto de la Cantidad de Óxido de Titanio.***

El efecto de la cantidad de óxido de titanio en la HDS de 4,6 DMDBT, para los catalizadores preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi, se observa en la Figuras 6-41(a), (b) y (c). Para los catalizadores impregnados con una solución convencional con HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se aprecia en la Figura 6-41 (d).

Para el caso de las muestras sin calcinar, se observa una mejora ligera en la conversión de 4,6 DMDBT al incorporar un 15% en peso de TiO<sub>2</sub> en el soporte (ver Figura 6-41(a)). En el catalizador soportado en (30)Ti-SBA-15 la conversión de 4,6 DMDBT es la menor debido a la pérdida de las propiedades texturales y a la destrucción del orden mesoporoso estructurado del catalizador debido a la incorporación de un 30% en peso de TiO<sub>2</sub> en el soporte. El valor de la conversión de 4,6 DMDBT a la terdera hora de reacción para el catalizador soportado en SBA-15 es de 62.4%; mientras que la conversión mejora a 66.1% (valor máximo) para el catalizador soportado en (15)Ti-SBA-15 y a 63.2% para el soportado en (30)Ti-SBA-15. El decremento en la conversión de 4,6 DMDBT en el catalizador soportado en (30)Ti-SBA-15, se debe a que la incorporación del TiO<sub>2</sub> por medio de un injertado post-sintético en un 30% en peso en el soporte, propicia una degradación

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

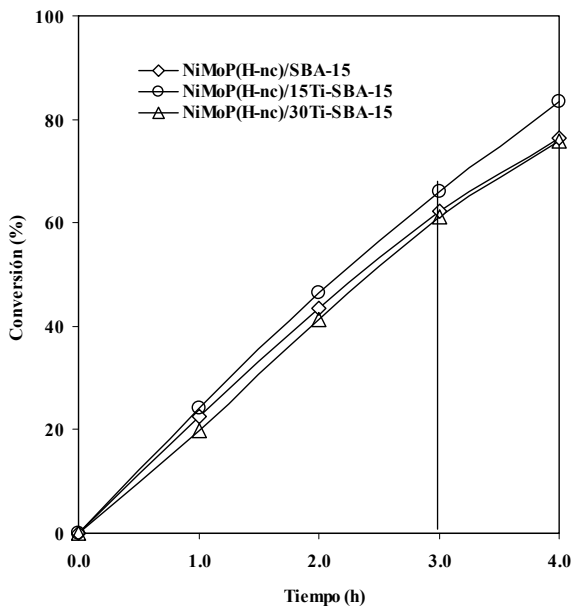
---

en el orden mesoporoso del soporte y una disminución en las propiedades texturales (área y volumen de poro) afectando el desempeño catalítico. Sin embargo, la mejora en el desempeño catalítico en el catalizador soportado en (15)Ti-SBA-15 con respecto al soportado en SBA-15 se puede atribuir a que la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en el soporte favorece la formación de la fase polimolibdato las cuales mejoran la actividad catalítica en la HDS de 4,6 DMDBT [11-18].

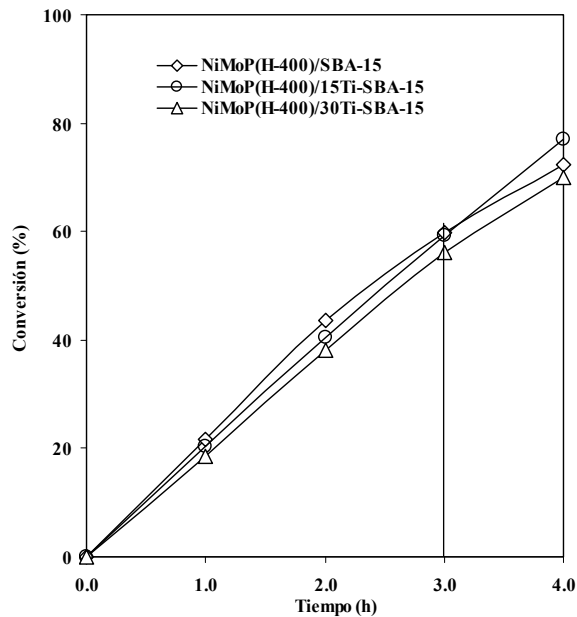
En los catalizadores preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi y calcinados a  $400^\circ\text{C}$ , no se observa un efecto positivo en la actividad catalítica debido a la incorporación del  $\text{TiO}_2$  por injertado post-sintético en la superficie del soporte (ver Figura 6-41(b)).

En contraste, en los catalizadores calcinados a  $500^\circ\text{C}$ , se observa un efecto positivo claro en la HDS de 4,6 DMDBT con respecto a la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en la superficie del soporte (ver Figura 6-41(c)). El catalizador con un 15% en peso de  $\text{TiO}_2$  en el soporte presenta la mayor conversión de 4,6 DMDBT, seguido del catalizador soportado en (30)Ti-SBA-15 y el soportado en SBA-15 presenta los menores valores de conversión de 4,6 DMDBT. La conversión de 4,6 DMDBT a las tres horas de inicie la reacción aumenta de 44.4%, con el soporte SBA-15, a 71.9% y a 64.0% con los soportes (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15, respectivamente. Este efecto se debe a que el orden mesoporoso estructurado del catalizador sin  $\text{TiO}_2$  se destruye totalmente al calcinar a  $500^\circ\text{C}$ ; sin embargo, la incorporación del  $\text{TiO}_2$  (en un 15% en peso) preserva el orden mesoporoso estructurado del soporte cuando los catalizadores son calcinados a  $500^\circ\text{C}$ . Además, como se ha mencionado anteriormente, la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en el soporte favorece la formación de la fase polimolibdato las cuales se relacionan con un mejor desempeño catalítico en las reacciones de HDS [11-18]. La disminución de la actividad catalítica en el catalizador soportado en (30)Ti-SBA-15 (de 71.9% a 64.0%) puede ser atribuida a la disminución de las propiedades texturales y al deterioro del orden mesoporoso estructurado del catalizador por la incorporación de un 30% en peso de  $\text{TiO}_2$  en el soporte SBA-15.

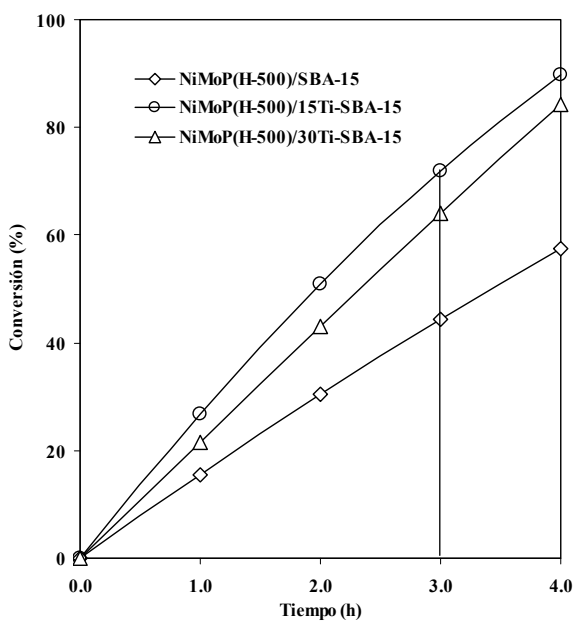
## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



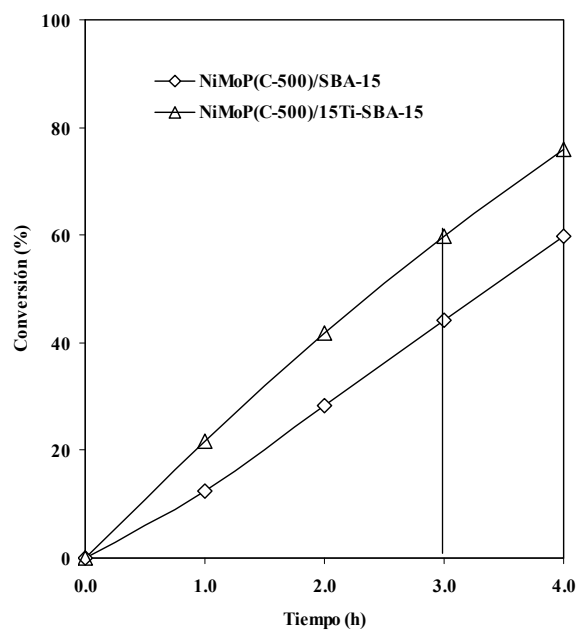
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 6-41.** Gráficas de conversión de 4,6 DMBT contra tiempo a una temperatura de 325°C y a una presión de 8.3 MPa. Efecto cantidad de titania en el soporte.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

En las muestras preparadas con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y calcinadas a 500°C (ver Figura 6-41(d)), la incorporación de titanio en un 15% en peso en el soporte SBA-15 mejora la conversión de 4,6 DMDBT. Por ejemplo, la conversión a las tres horas de reacción mejora de 44.1 % a 59.8%, respectivamente (pero sin llegar al nivel de conversión obtenida con el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi). Por lo que, aún en este método de preparación, se confirma el efecto positivo que tiene la incorporación del óxido de titanio en la superficie del soporte SBA-15 en la HDS del 4,6 DMDBT.

Es importante destacar, si se obtiene un promedio de los valores de conversión a la tercera hora de reacción, se puede concluir que las muestras con mejor desempeño catalítico son las soportadas en (15)Ti-SBA-15, con un promedio de conversión de 65.7%; después, los catalizadores soportados en (30)Ti-SBA-15 con un promedio de conversión de 61.7% y por último los catalizadores soportados en SBA-15, con una conversión promedio de 55.5%. De esta manera, se puede observar mejor, el efecto positivo que tiene la incorporación del TiO<sub>2</sub> en el soporte en la actividad catalítica. La disminución de la actividad catalítica en las muestras soportadas en (30)Ti-SBA-15 puede ser atribuido a la degradación de las propiedades texturales y a la destrucción del orden mesoporoso que sufre el soporte al incorporar un 30% en peso de TiO<sub>2</sub> en su superficie.

En general, se ha observado que la incorporación del óxido de titanio en el soporte incrementa la dispersión, la acidez, reactividad y reducibilidad de las fases de óxido de molibdeno. Sin embargo, el principal efecto del TiO<sub>2</sub> es que durante las condiciones de reacción, una fracción de las especies Ti<sup>4+</sup> presentes en el soporte se reducen a Ti<sup>3+</sup>; los electrones en exceso en cada Ti<sup>3+</sup> tienden a ser transferidos y actúan como centros de electrones. La transferencia de electrones se logra por el carácter semiconductor del TiO<sub>2</sub> (banda de conducción). Los electrones transferidos debilitan el enlace Mo-S en el MoS<sub>2</sub> haciendo más fácil la formación de sitios coordinativamente insaturados (CUS) o vacantes de zufre. Los cuales mejoran la actividad catalítica del MoS<sub>2</sub> [120].

En este caso, la incorporación de TiO<sub>2</sub> en la superficie del soporte por injertado post-sintético propicia la formación de la fase polimolibdato. La formación de esta fase mejora la actividad catalítica hacia la HDS de 4,6 DMDBT [11-18]. A la vez, la acidez de tipo Lewis como de tipo Brønsted, aumentan con la incorporación del óxido de titanio en la superficie

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

del soporte. Además, como se observó, la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en concentraciones de 15% en peso en el soporte ayuda a mantener la estructura mesoporosa ordenada y las propiedades texturales del soporte SBA-15 cuando los catalizadores son calcinados. Sin embargo, la actividad catalítica decrece cuando se incorpora un 30% de  $\text{TiO}_2$  en el soporte debido a que las propiedades texturales y el orden mesoporoso ordenado del soporte se deterioran.

### **6.6 Estudio Cinético.**

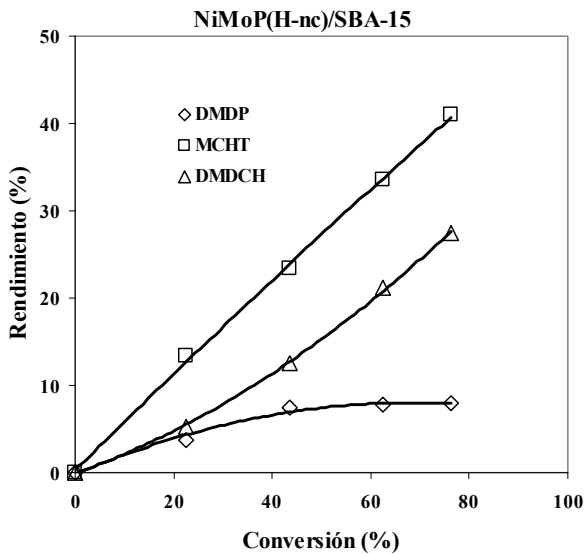
#### **6.6.1 Esquema de Reacción para la HDS de 4,6 DMDBT.**

Para proponer un posible esquema de reacción de la HDS de 4,6 DMDBT son necesarias las gráficas de rendimiento de cada uno de los productos contra la conversión de 4,6 DMDBT. Los principales productos de reacción de la HDS de 4,6 DMDBT son el dimetildifenilo (DMDP), metilciclohexil tolueno (MCHT) y dimetildiciclohexilo (DMDCH). La Figura 6-42 muestra las gráficas de rendimientos de estos productos contra la conversión de 4,6 DMDBT para cada uno de los catalizadores preparados.

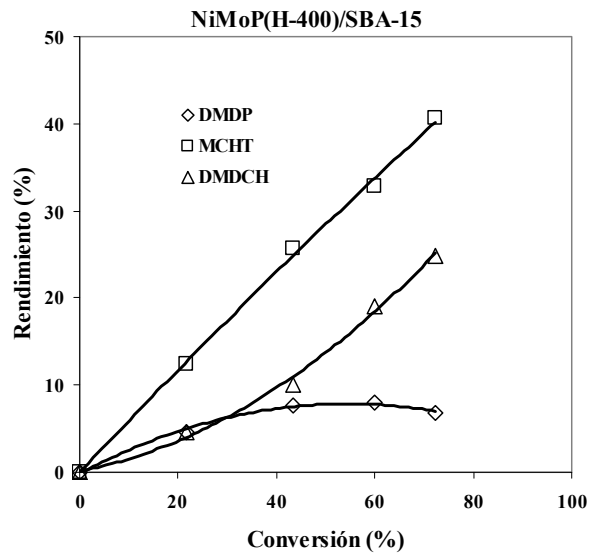
El dimetildifenilo (DMDP) es un producto de la desulfuración directa (ruta DDS) en donde se lleva a cabo una ruptura directa del enlace C-S en el 4,6 DMDBT. En todos los catalizadores el rendimiento de este producto es muy bajo (menor al 10%). Excepto en el catalizador NiMoP(C-nc)/SBA-15 en donde se observa un rendimiento del 15% aproximadamente. Las curvas del DMDP muestran que es un producto primario. No obstante, conforme se avanza en la reacción el rendimiento decrece (curvas asíntotas). Por lo que, este producto se ve involucrado en reacciones subsecuentes que forman otros productos. El DMDP se hidrogena hacia el dimetildiciclohexilo (DMDCH) [121-123].

En los trece catalizadores se observa que el metilciclohexiltolueno (MCHT) es el principal producto en la HDS de 4,6 DMDBT (mayor rendimiento). El MCHT es producido por la hidrogenación parcial de 4,6 DMDBT y una desulfuración subsecuente (ruta HYD1). Antes de la formación del MCHT, la ruta HYD1 presenta dos productos intermediarios: el 4,6-tetrahidrodimetildibenzotiofeno (4,6-THDMDBT) y el 4,6-hexahidrodimetildibenzotiofeno (4,6-HHDMDBT), los cuales aparecen y desaparecen rápidamente durante la reacción [124]. Al analizar las curvas de rendimiento (líneas rectas) se puede establecer al MCHT como un producto primario estable.

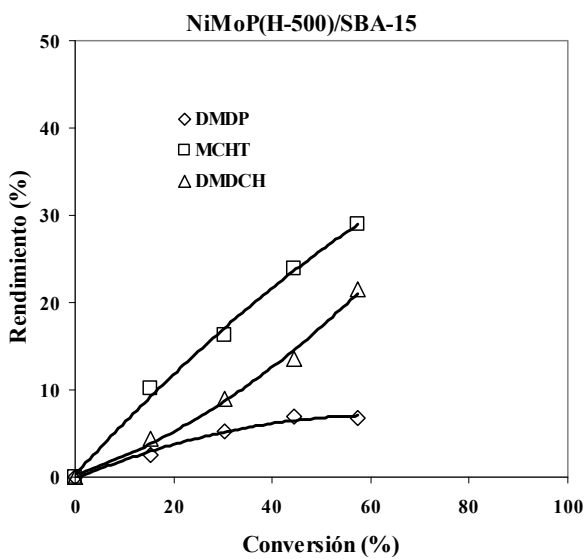
## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



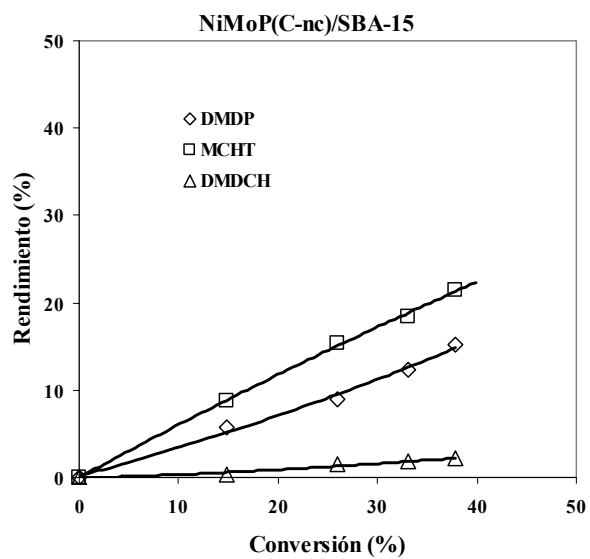
(a)



(b)

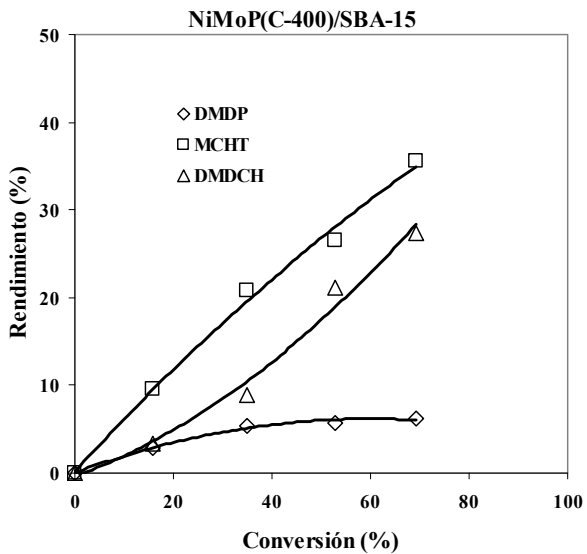


(c)

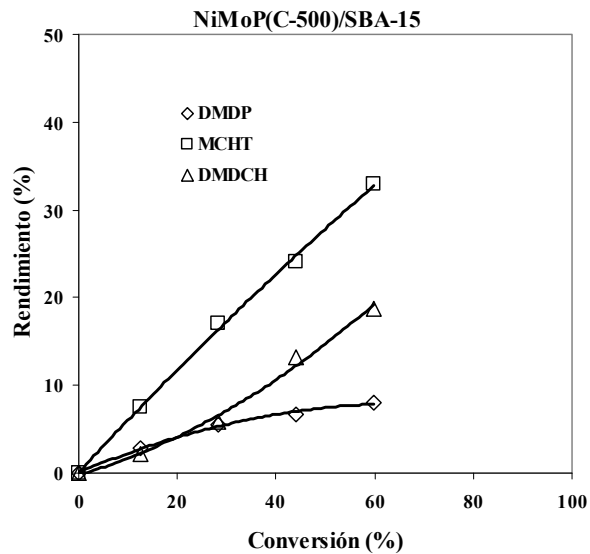


(d)

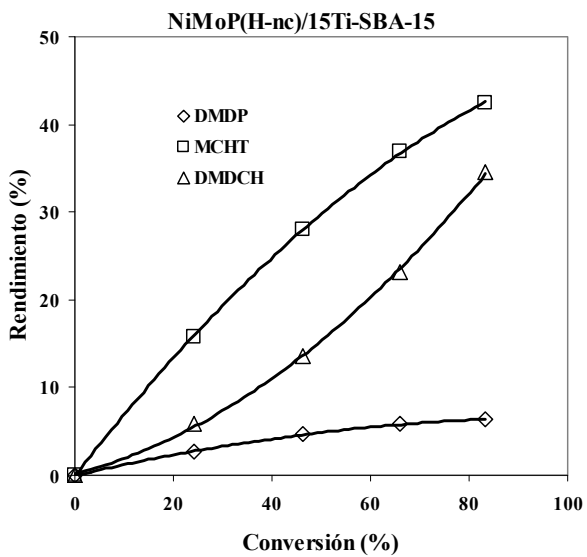
## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



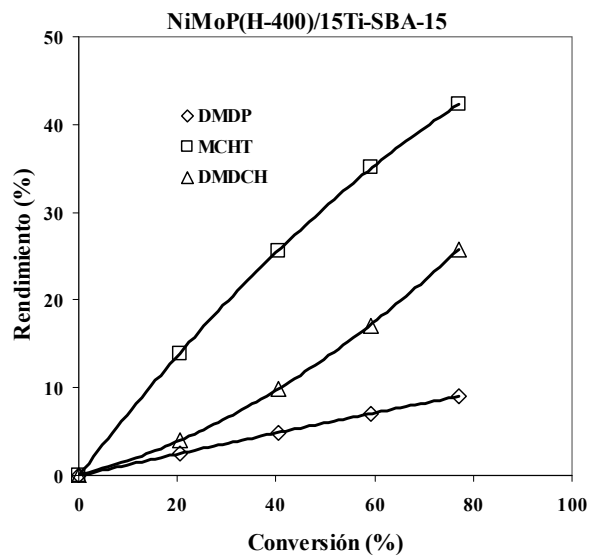
(e)



(f)

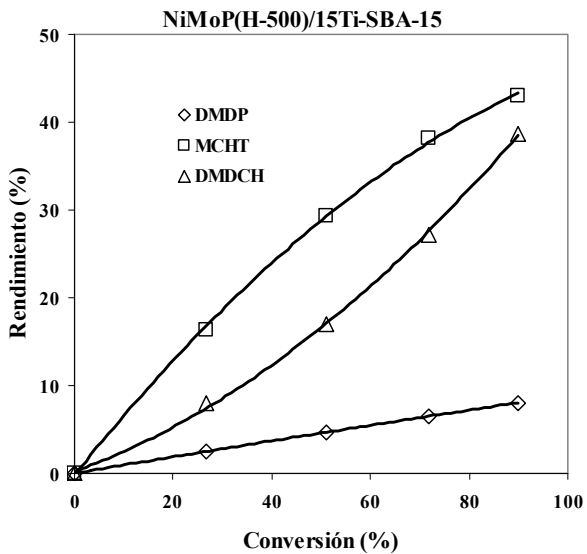


(g)

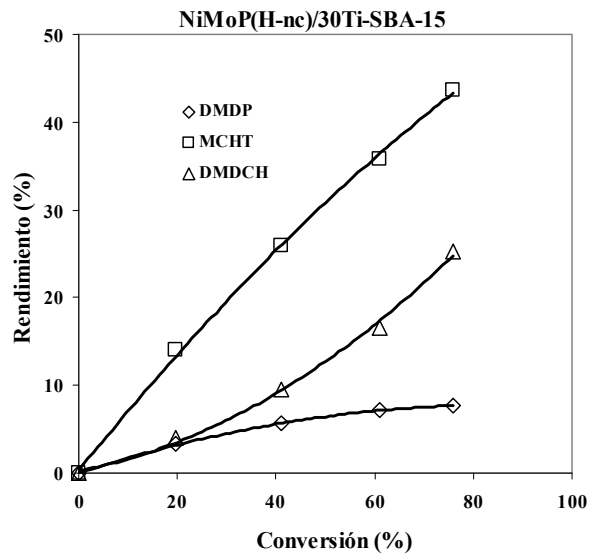


(h)

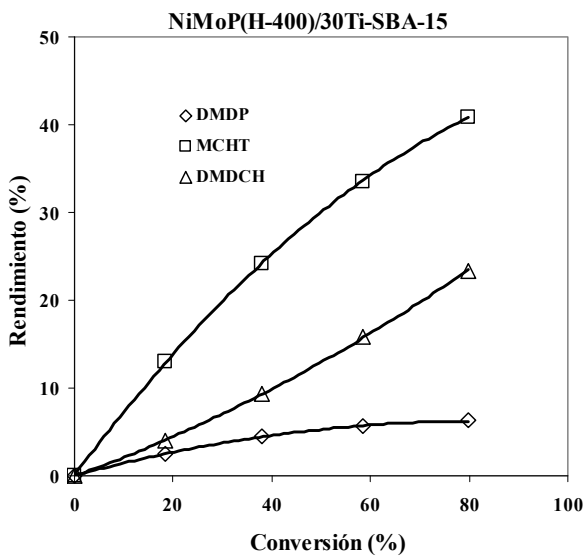
## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



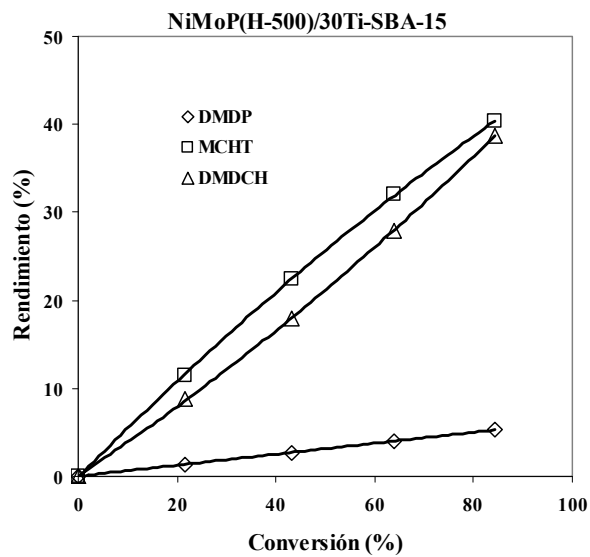
(i)



(j)



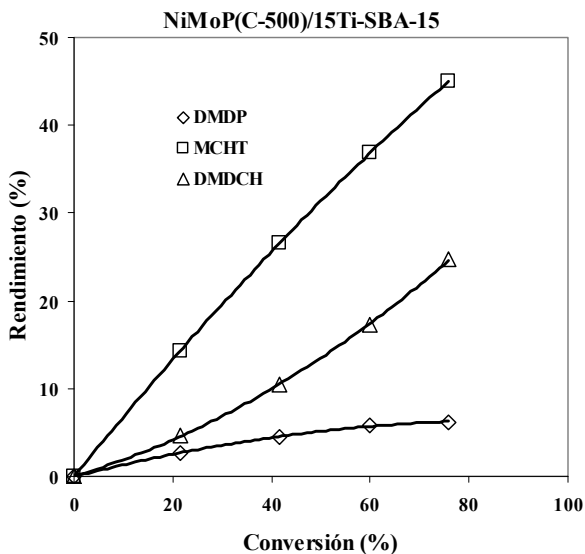
(k)



(l)



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



(m)

**Figura 6-42.** Curvas de rendimiento del dimetildifenilo (DMDP), metilciclohexiltolueno (MCHT) y dimetildiciclohexilo (DMDCH).

A partir de las curvas de rendimiento del dimetildiciclohexilo (DMDCH) se considera a este como un producto secundario estable de reacción. Este producto aparece después de un tiempo y de manera acumulativa. El DMDCH se produce a partir de la hidrogenación sucesiva del DMDP.

Los resultados de rendimiento indican que la HDS de 4,6 DMDBT ocurre principalmente por la ruta de hidrogenación HYD1 [124-129].

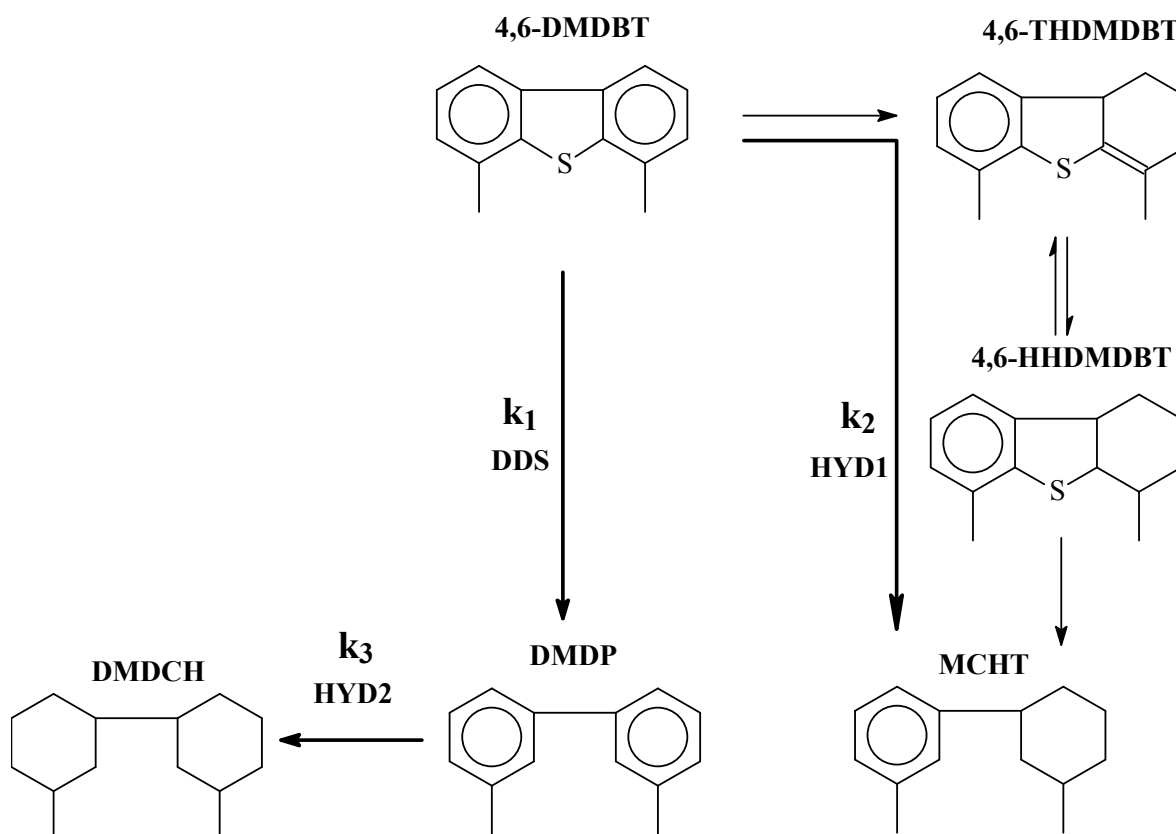
En base al análisis de las gráficas de rendimiento se puede establecer el esquema de reacción que se presenta en la Figura 6-43. Sin embargo, contrario al esquema planteado aquí, en muchos artículos [124, 144-146] se ha establecido al DMDP como un producto primario estable el cual no se hidrogena o se hidrogena muy lentamente hacia MCHT y posteriormente este hacia DMDCH. Además, en estos los esquemas de reacción, el DMDCH se genera a partir de una hidrogenación sucesiva de MCHT [124, 144-146].

### 6.6.2 Modelo cinético.

El estudio cinético realizado está basado en ecuaciones tipo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) [124]. Las consideraciones para el desarrollo del modelo cinético en la HDS de 4,6 DMDBT son las siguientes:

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

1. Los sitios para la hidrogenación (HYD1) y la desulfuración directa (DDS) son los mismos.
2. La HDS de los compuestos azufrados individuales siguen una cinética de pseudoprimer-orden.
3. La concentración de hidrógeno se considera constante durante todo el tiempo de reacción debido a que el hidrógeno se alimentó en exceso.
4. La hidrogenación de los productos intermedios (4,6-THDMDBT y 4,6-HHDMDBT) ocurre muy rápidamente, ya que no se detectaron en los productos de reacción. Por ello, sólo se consideró una constante de reacción para la transformación de 4,6 DMDBT por hidrogenación hacia el MCHT.
5. No se considera el efecto de la adsorción del  $H_2S$ .



**Figura 6-43.** Esquema de reacción de la HDS de 4,6 DMDBT.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

De esta manera, para la HDS de 4,6 DMDBT, se consideró el siguiente sistema de ecuaciones del tipo LHHW [124]:

$$-\frac{dC_{46}}{dt} = \frac{(k_1 + k_2)C_{46}}{(1 + K_A C_{46})^n} \quad (6-3)$$

$$\frac{dC_{DMDP}}{dt} = \frac{k_1 C_{46} - k_3 C_{DMDP}}{(1 + K_A C_{46})^n} \quad (6-4)$$

$$\frac{dC_{MCHT}}{dt} = \frac{k_2 C_{46}}{(1 + K_A C_{46})^n} \quad (6-5)$$

$$\frac{dC_{DMDCH}}{dt} = \frac{k_3 C_{DMDP}}{(1 + K_A C_{46})^n} \quad (6-6)$$

En donde:

$C_{46}$  – Concentración del 4,6 DMDBT (mol/L).

$C_{DMDP}$  – Concentración del DMDP (mol/L).

$C_{MCHT}$  – Concentración del MCHT (mol/L).

$C_{DMDCH}$  – Concentración del DMDCH (mol/L).

$k_1$  – Constante de reacción de desulfuración directa.

$k_2$  – Constante de reacción de hidrogenación primaria.

$k_3$  – Constante de reacción de hidrogenación secundaria.

$K_A$  – Constante de adsorción de 4,6 DMDBT.

$n$  – Número de sitios de adsorción ( $n=1$  ó  $2$ ).

La Ecuación 6-4 puede expresarse de la siguiente manera [124]:

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

$$\frac{dC_{DMDP}}{dt} = \frac{k_1 C_{46} - k_3 F_p C_{46}}{(1 + K_A C_{46})^n} \quad (6-4a)$$

$$\frac{dC_{DMDP}}{dt} = \frac{(k_1 - k_3 F_p) C_{46}}{(1 + K_A C_{46})^n} \quad (6-4b)$$

Para:

$$C_{DMDP} = \frac{X_{DMDP}}{(1 - X_{46})} C_{46} \quad (6-7);$$

y

$$F_p = \frac{X_{DMDP}}{(1 - X_{46})} \quad (6-8)$$

En donde:

$X_{DMDP}$  – Rendimiento del DMDP.

$X_{46}$  – Rendimiento del 4,6 DMDBT.

$F_p$  – Función producto.

Además, la constante global de reacción de 4,6 DMDBT es la suma de la constante de reacción de desulfuración directa más constante de reacción de hidrogenación primaria; quedando de la siguiente manera:

$$k_{46} = k_1 + k_2 \quad (6-9)$$

Para determinar el número de sitios de adsorción el sistema de ecuaciones del tipo LHHW (Ecuaciones 6-3, 6-4, 6-5 y 6-6) se linealizó de la siguiente manera [124]:

Para  $n=1$

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

$$\frac{1}{R_{46}} = \frac{1}{k_{46}} \frac{1}{C_{46}} + \frac{K_A}{k_{46}} \quad (6-10)$$

$$\frac{1}{R_{DMDP}} = \frac{1}{(k_1 - k_3 F_p)} \frac{1}{C_{46}} + \frac{K_A}{(k_1 - k_3 F_p)} \quad (6-11)$$

$$\frac{1}{R_{MCHT}} = \frac{1}{k_2} \frac{1}{C_{46}} + \frac{K_A}{k_2} \quad (6-12)$$

$$\frac{1}{R_{DMDCH}} = \frac{1}{k_3} \frac{1}{C_{46}} + \frac{K_A}{k_3} \quad (6-13)$$

Para n=2

$$\frac{C_{46}^{1/2}}{R_{46}^{1/2}} = \frac{K_A}{k_{46}^{1/2}} C_{46}^{1/4} + \frac{1}{k_{46}^{1/2}} \quad (6-14)$$

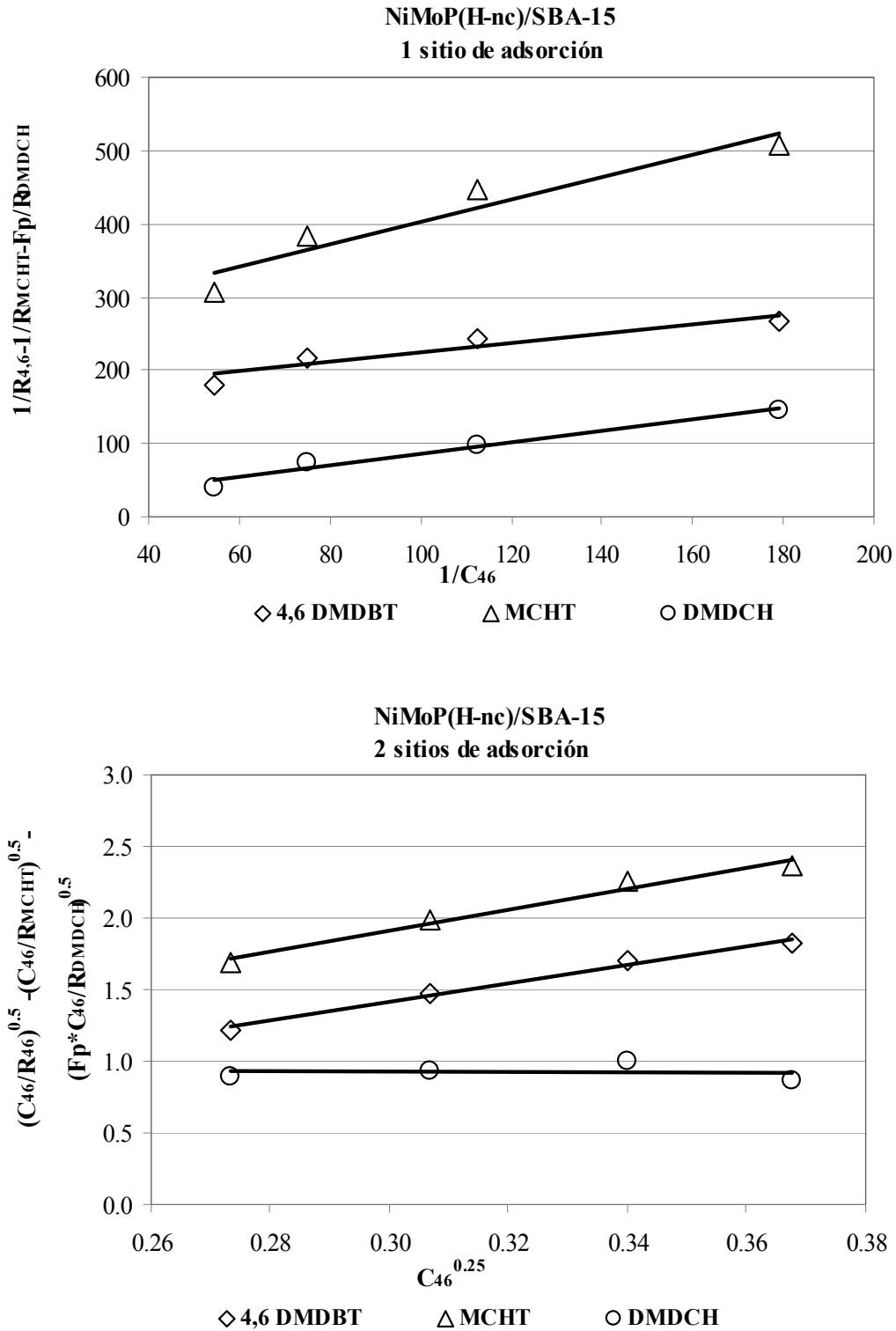
$$\frac{C_{46}^{1/2}}{R_{DMDP}^{1/2}} = \frac{K_A}{(k_1 - k_3 F_p)^{1/2}} C_{46}^{1/4} + \frac{1}{(k_1 - k_3 F_p)^{1/2}} \quad (6-15)$$

$$\frac{C_{46}^{1/2}}{R_{MCHT}^{1/2}} = \frac{K_A}{k_2^{1/2}} C_{46}^{1/4} + \frac{1}{k_2^{1/2}} \quad (6-16)$$

$$\frac{C_{46}^{1/2}}{R_{DMDCH}^{1/2}} = \frac{K_A}{k_3^{1/2}} C_{46}^{1/4} + \frac{1}{k_3^{1/2}} \quad (6-17)$$

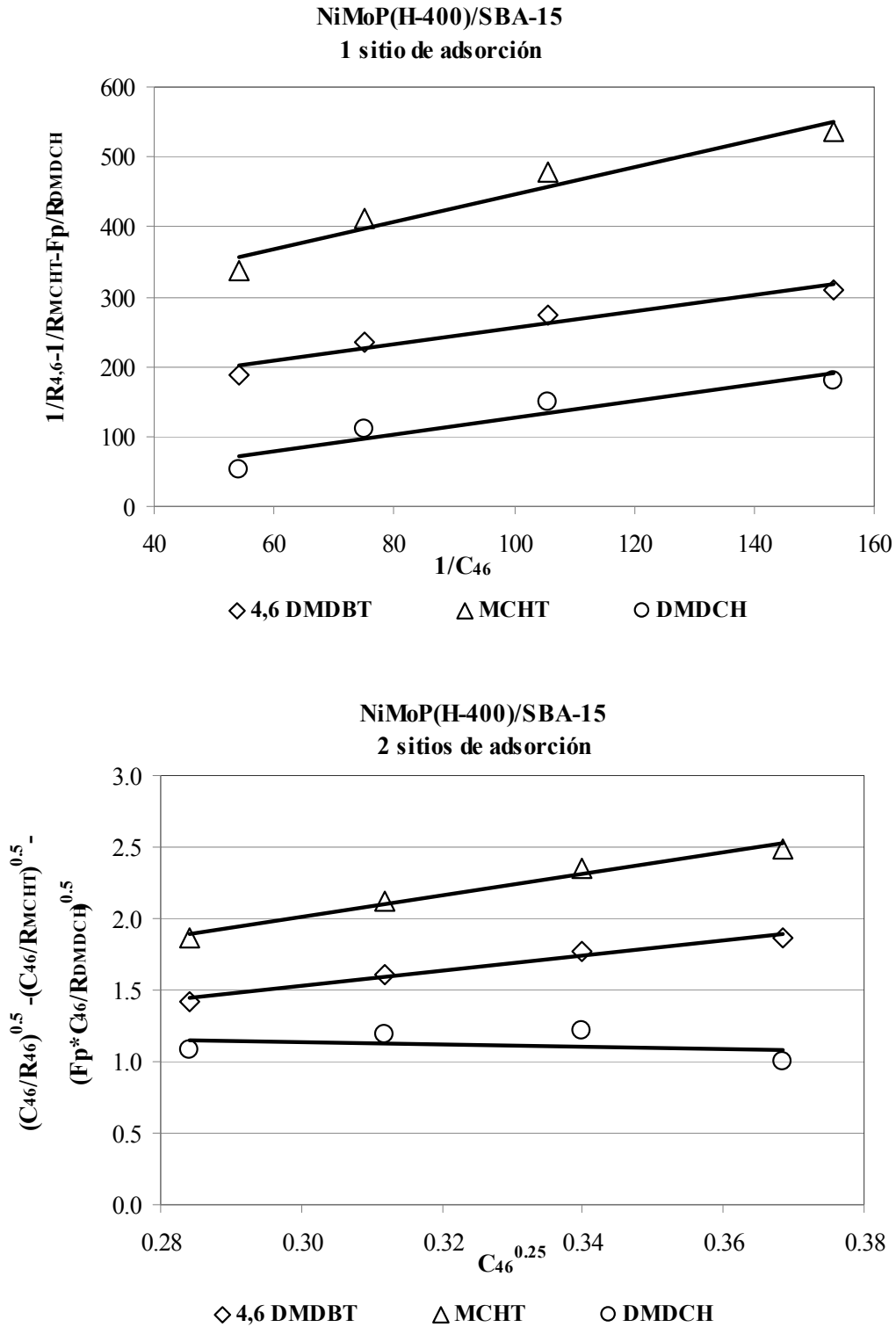
La Figura 6-44 (a-m) muestra para cada uno de los trece catalizadores la estimación de los parámetros de estas ecuaciones a un sitio y dos sitios de adsorción con los valores experimentales de rapidez de reacción y concentración de 4,6 DMDBT a 4 horas de reacción (4 puntos). Estas gráficas muestran que para 4,6 DMDBT y MCHT la mejor correlación se presenta para dos sitios de adsorción mientras que para el producto DMDCH se da a un solo sitio de adsorción [124]. Las correlaciones para el DMDP a un sitio y dos sitios de adsorción no se muestran ya que en las Ecuaciones 6-11 y 6-15 tanto en la pendiente como en el término independiente se encuentra explícito el valor  $F_p$  el cual es función de la conversión de 4,6 DMDBT y del rendimiento del DMDP (función del tiempo).

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



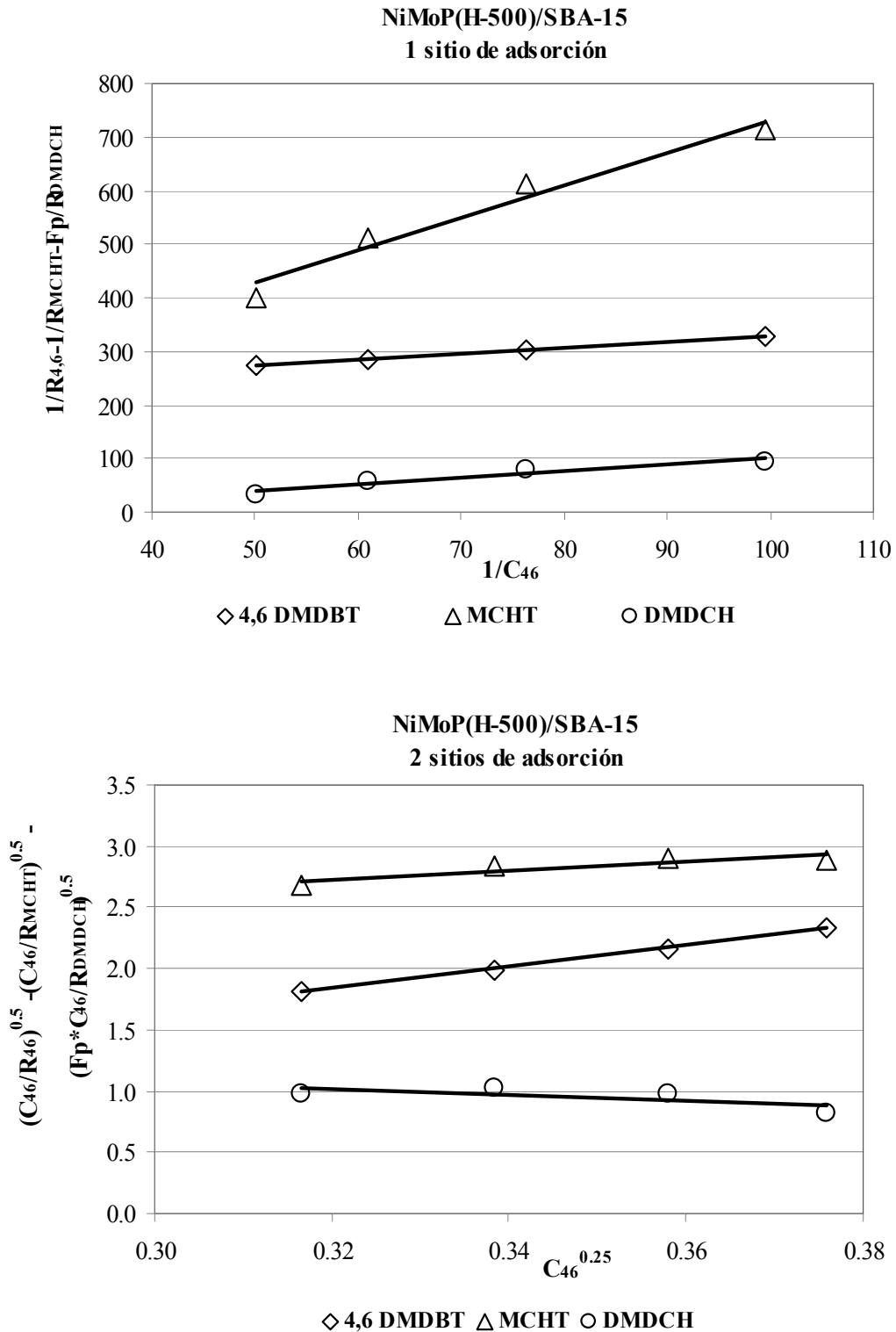
**Figura 6-44 (a).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-44 (b).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

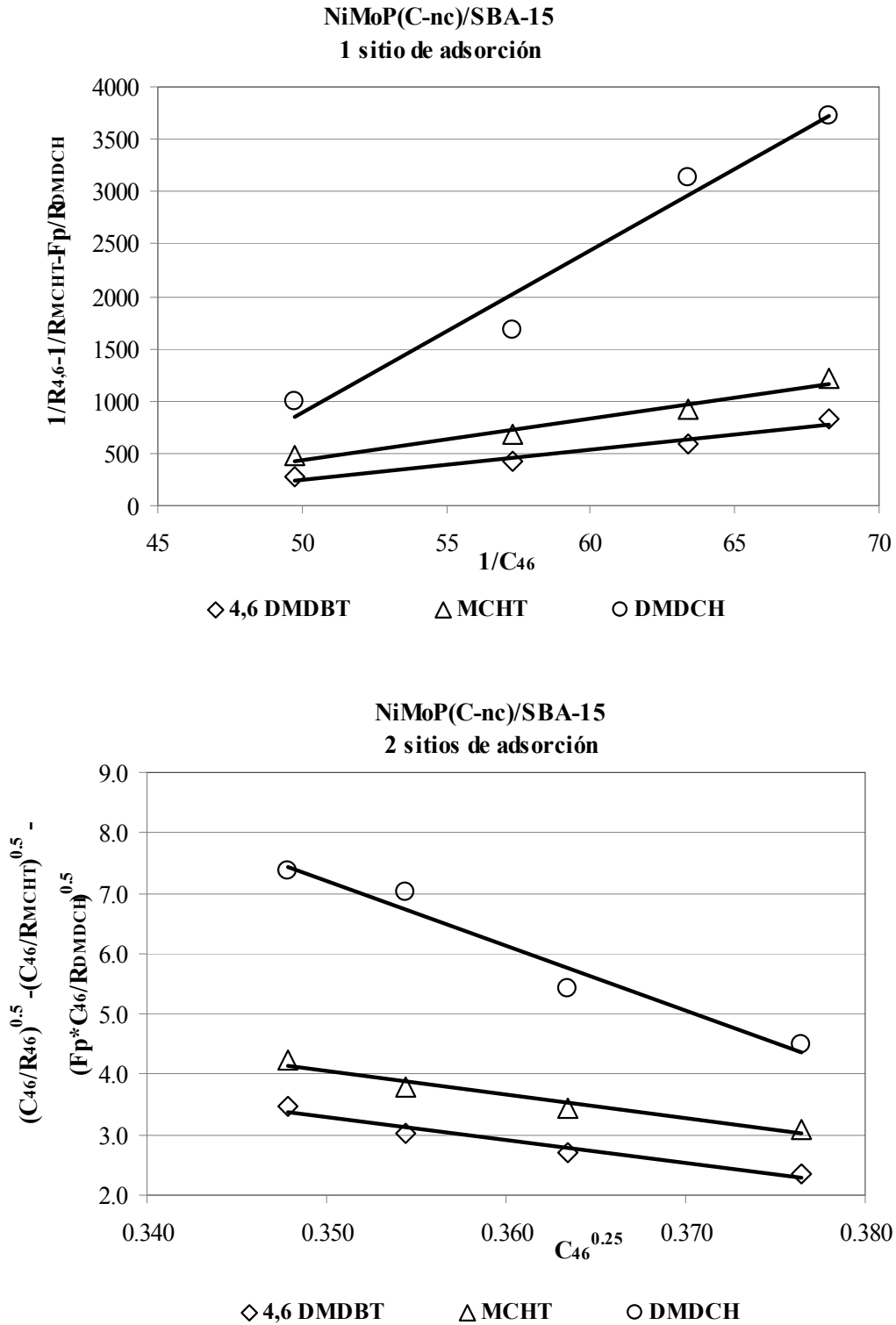
## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-44 (c).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

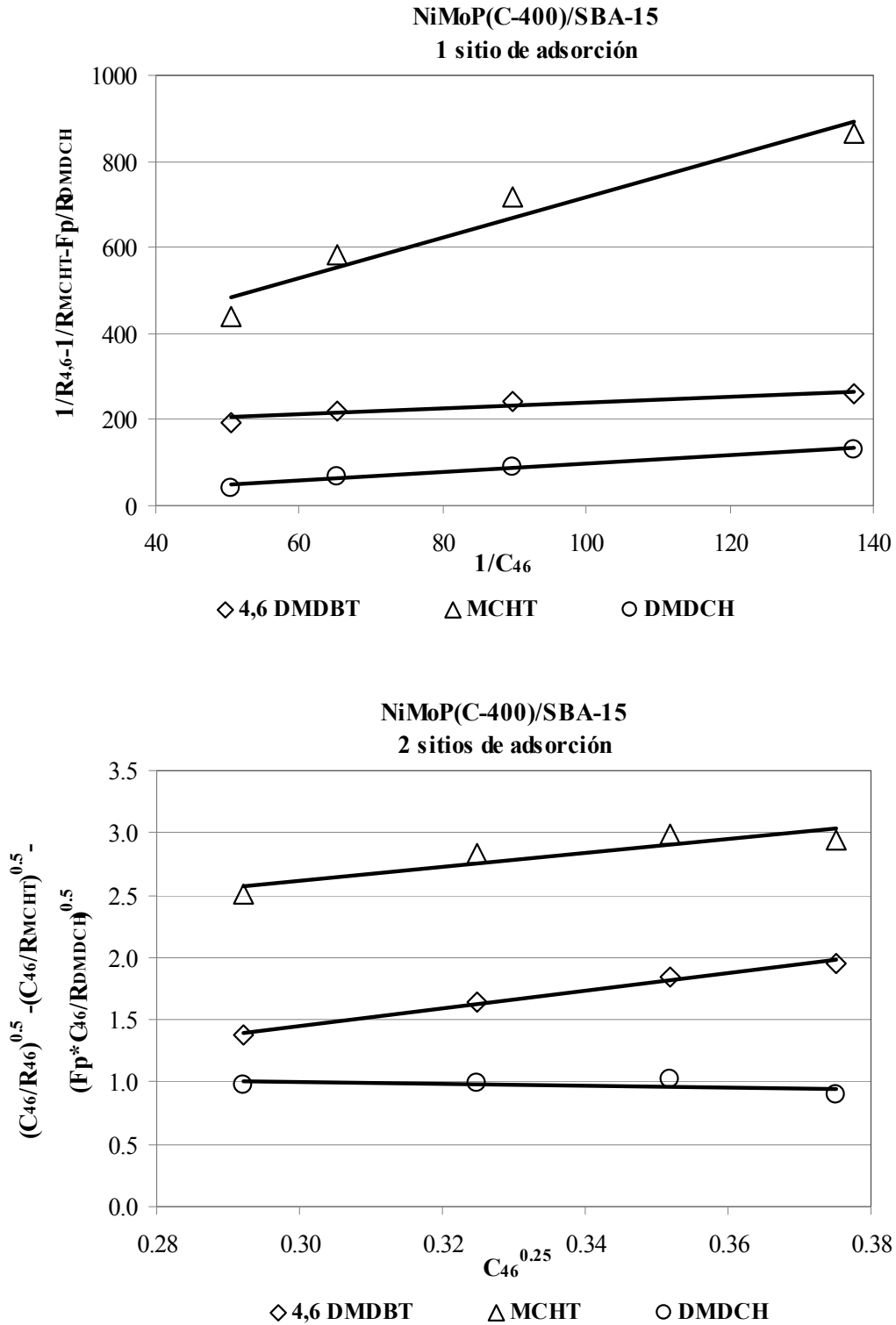


## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



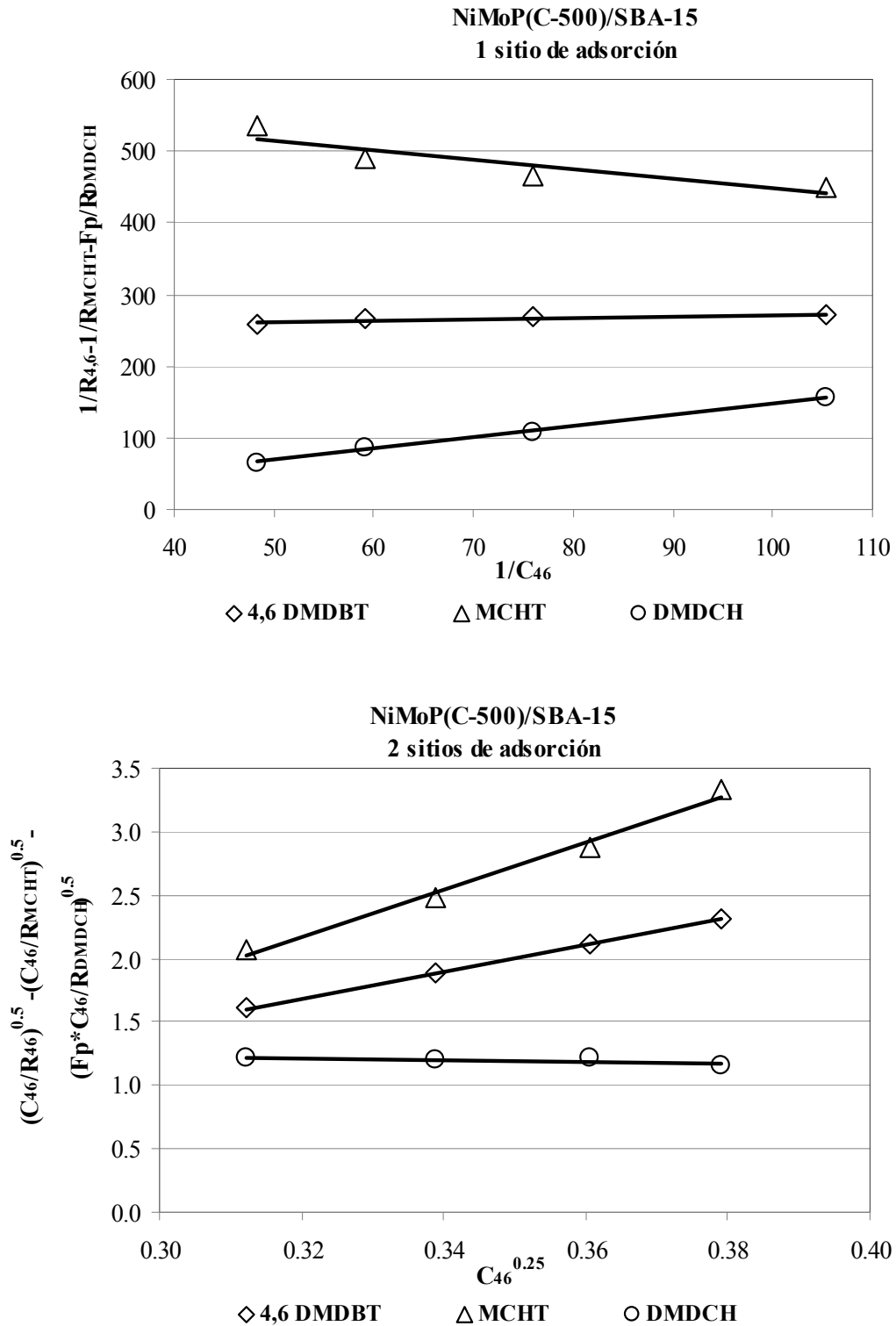
**Figura 6-44 (d).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



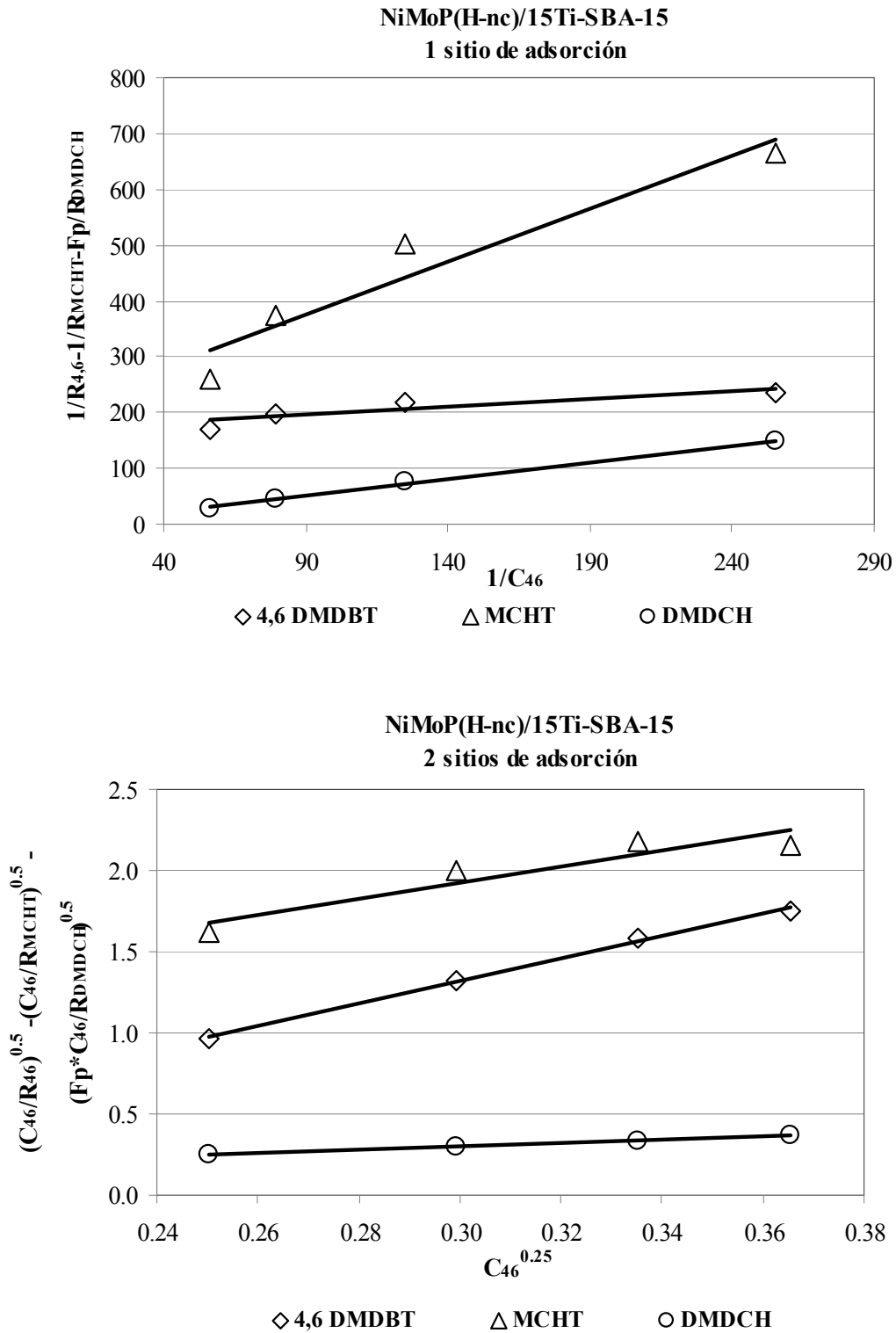
**Figura 6-44 (e).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



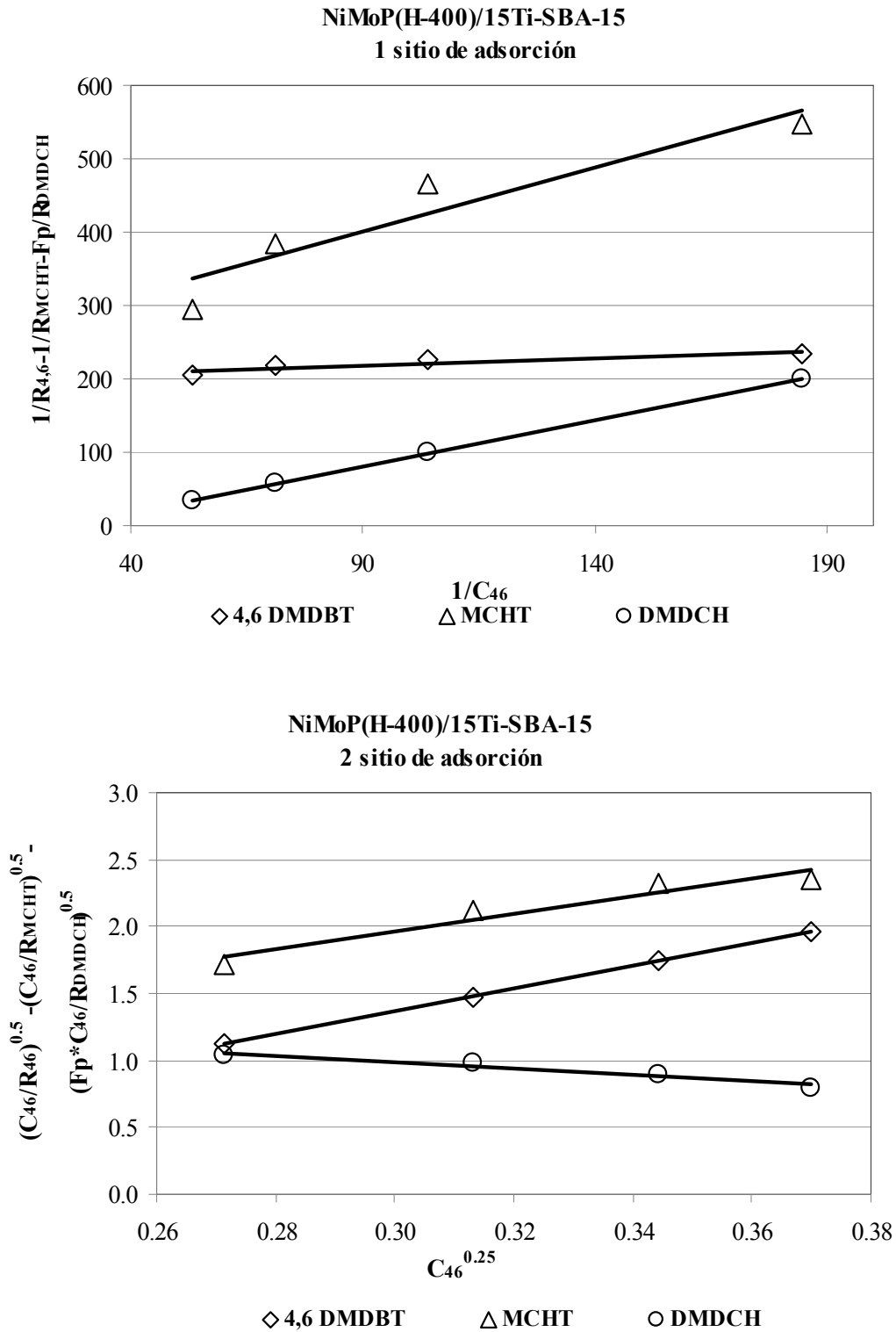
**Figura 6-44 (f).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



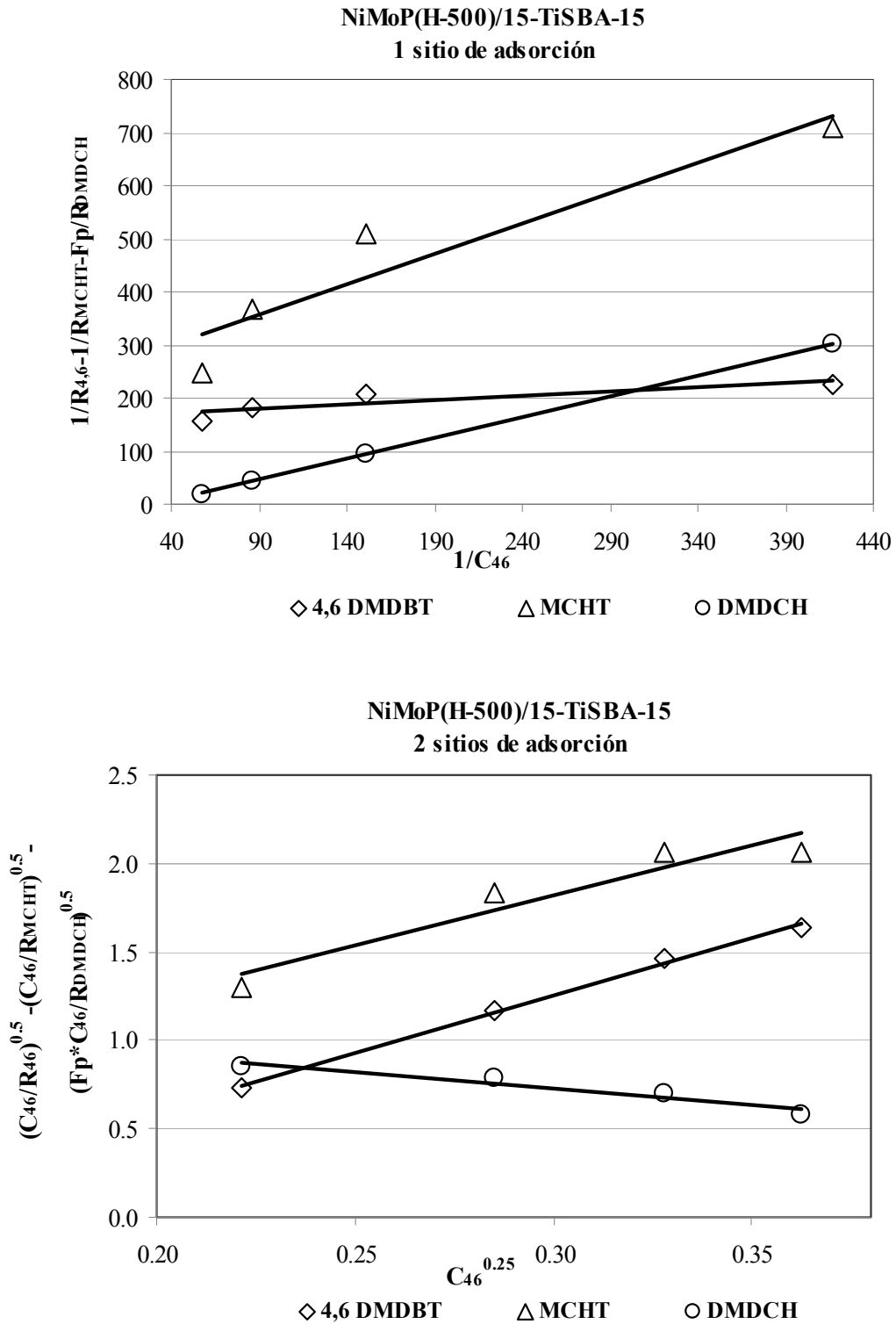
**Figura 6-44 (g).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



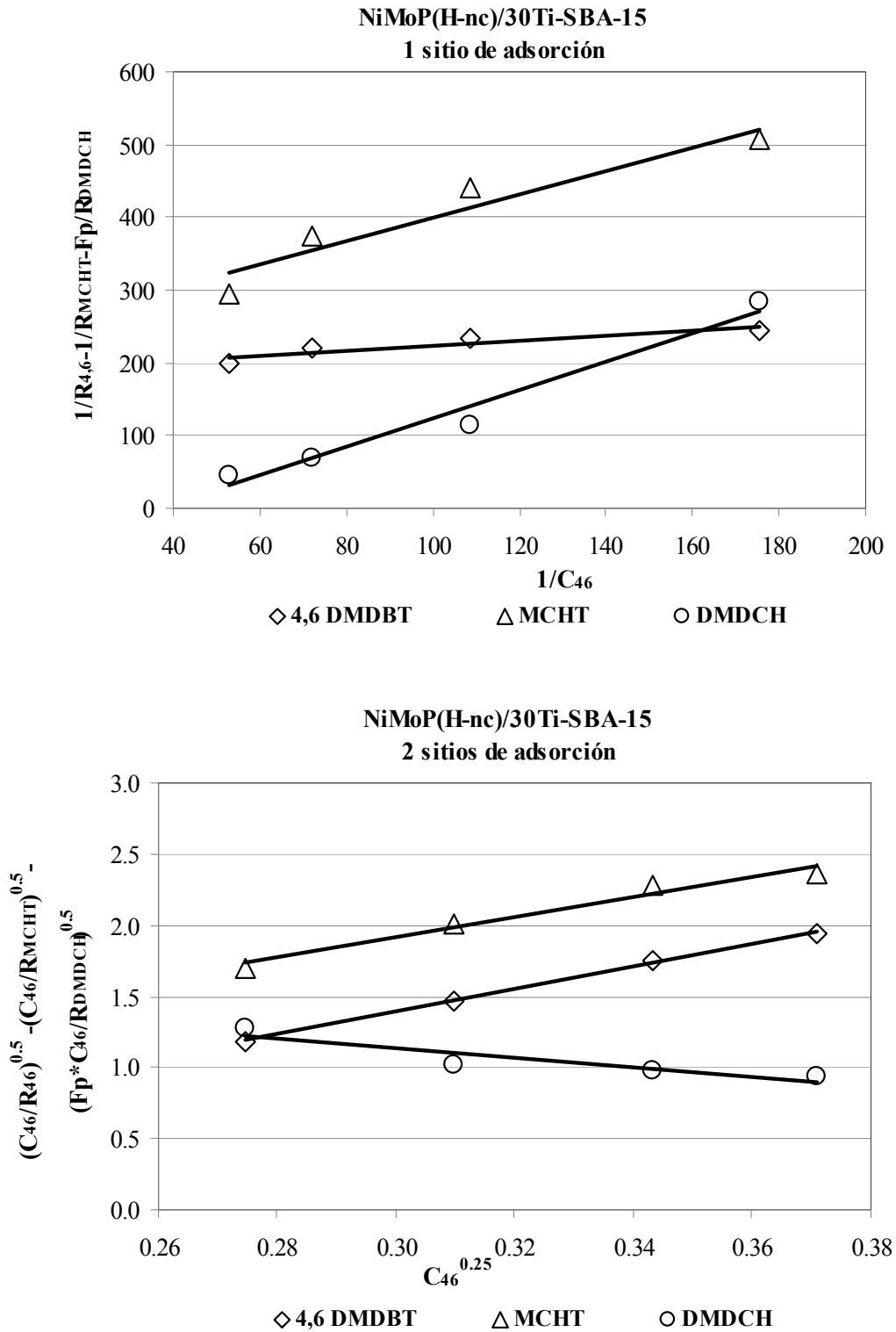
**Figura 6-44 (h).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



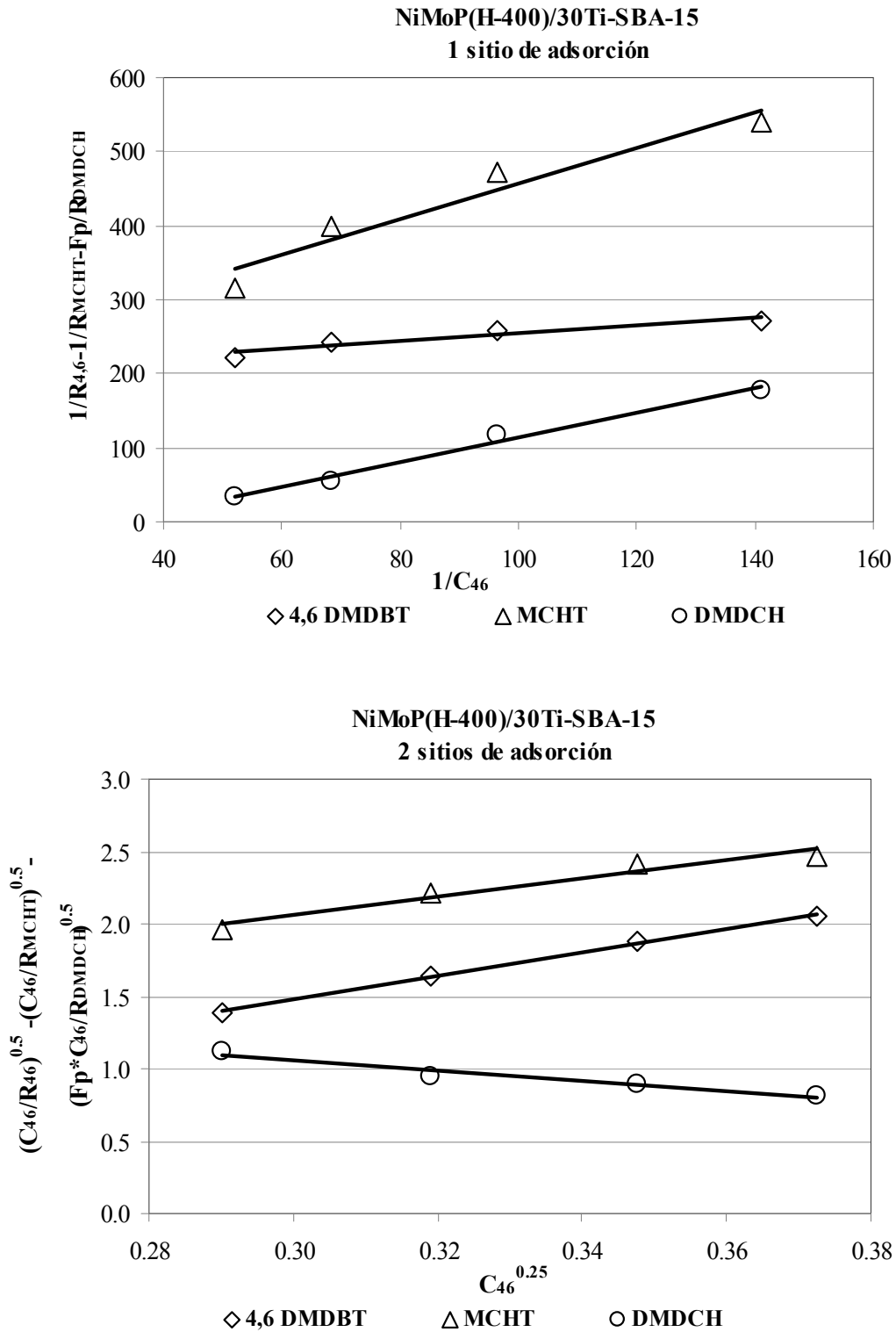
**Figura 6-44 (i).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-44 (j).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

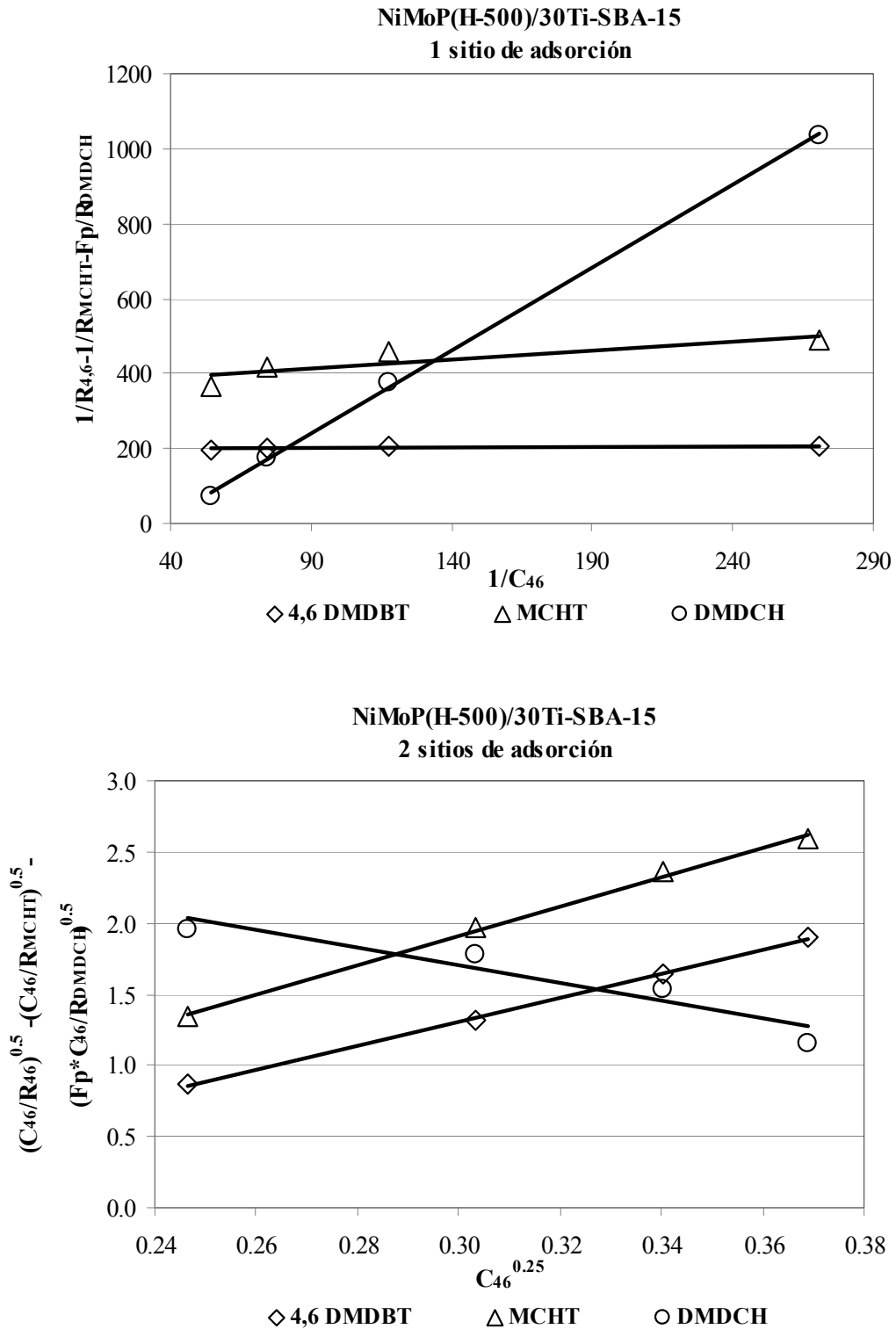
## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-44 (k).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

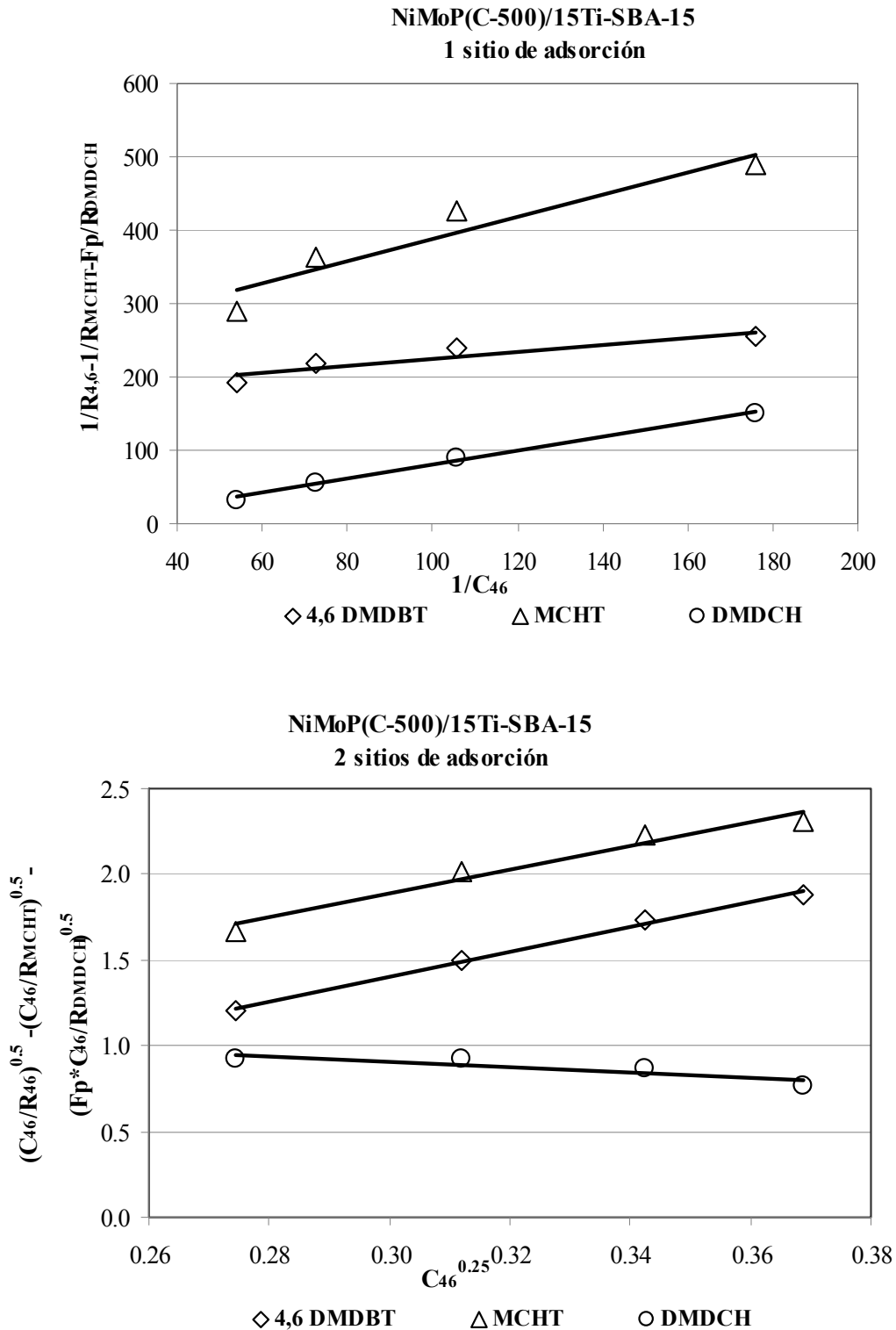


## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-44 (I).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-44 (m).** Estimación de Parámetros de las Ecuaciones LHHW a 1 y 2 sitios de adsorción.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

De esta manera, con los valores de la pendiente y del término independiente de las correlaciones de los datos experimentales de las ecuaciones 6-10, 6-16 y 6-17 se pueden calcular los valores de  $K_A$ ,  $k_{46}$ ,  $k_2$  y  $k_3$ , respectivamente. Mientras que el valor de  $k_1$  se calcula a partir de la ecuación 6-9 con los valores  $k_{46}$  y  $k_2$  obtenidos previamente.

### 6.6.3 Evaluación de los parámetros cinéticos generados a partir del modelo utilizado.

Se espera que el comportamiento de la HDS de 4,6 DMDBT sea descrito por el esquema de reacción de la Figura 6-43 y por el sistema de ecuaciones de LHHW planteadas. Por lo que, los valores de la constante global de reacción deben de correlacionar con los valores de conversión de 4,6 DMDBT. La Tabla 6-7 muestra los valores de conversión en % a las tres horas de reacción y la constante global de reacción ( $k_{46}$ ). En la Figura 6-45 se muestran estos valores graficados por catalizador.

Como se observa en la Figura 6-45 todos los valores de la constante de reacción global correlacionan con la conversión de 4,6 DMDBT.

Por ejemplo, en los catalizadores preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi y soportados en SBA-15 (NiMoP(H-X)/SBA-15) la conversión disminuye por efecto de la temperatura de calcinación, de 62.4 a 59.8 % cuando se calcina a 400 y a 500 °C la conversión disminuye a 44.4%. De la misma forma, la constante global de reacción para la HDS de 4,6 DMDBT disminuye por efecto de la temperatura de calcinación; esta constante es de  $1.07 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$  cuando el catalizador no se ha calcinado y disminuye a 0.83 y  $0.28 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$  cuando el catalizador se calcina a 400 y a 500°C, respectivamente.

Mientras que en los catalizadores preparados con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y soportados en SBA-15 se observa que la conversión aumenta de 33.1 a 52.8% cuando el catalizador se calcina a 400°C; esta conversión es máxima para estos catalizadores ya que a 500°C la conversión disminuye a 44.1%. Asimismo la constante de reacción global es máxima en el catalizador calcinado a 400°C ( $k_{4,6\text{-TOF}}$  de  $0.36 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ) ya que en los catalizadores sin calcinar y calcinado a 500°C la constante es de 0.08 y  $0.17 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ , respectivamente.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

**Tabla 6-7.** Conversión a 3 horas de reacción y constante de reacción global.

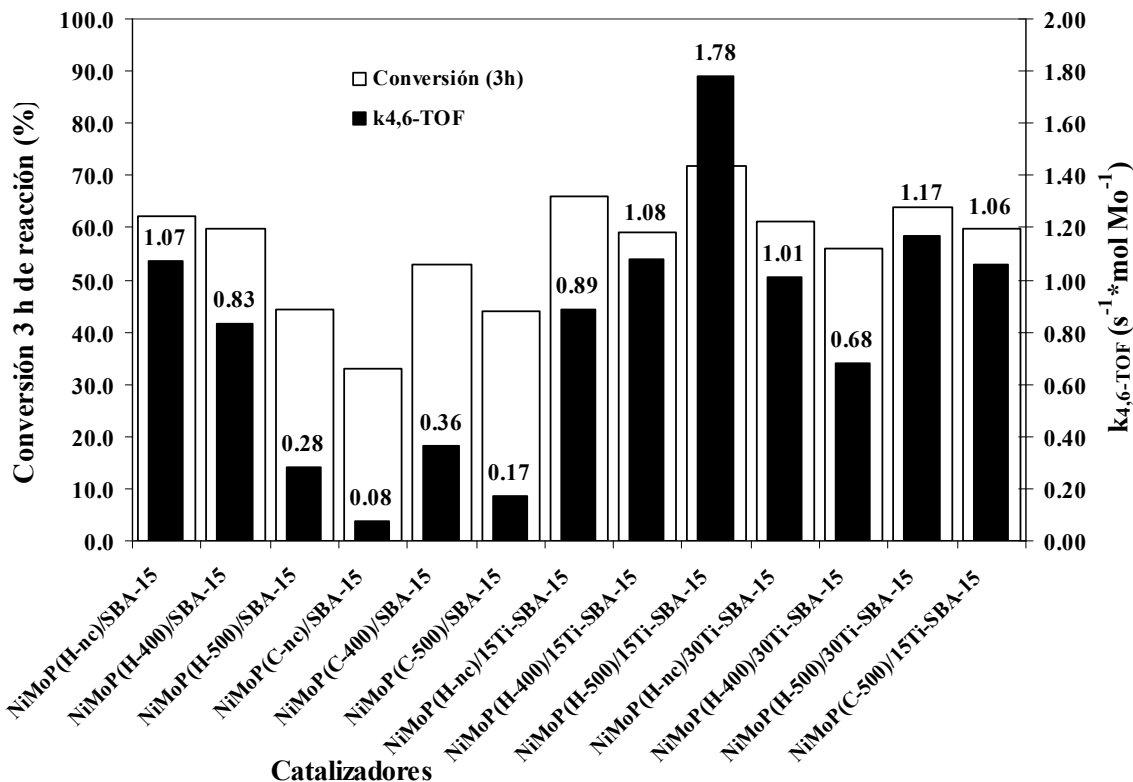
Catalizador	Conversión % (3 h de reacción)	$k_{4,6}$ ( $h^{-1}$ )	$k_{4,6-mas}$ ( $s^{-1} g_{cat}^{-1}$ ) $\times 10^{-4}$	$k_{4,6-TOF}$ ( $s^{-1} molMo^{-1}$ )
<b>NiMoP(H-nc)/SBA-15</b>	62.4	0.70	9.7	1.07
<b>NiMoP(H-400)/SBA-15</b>	59.8	0.54	7.5	0.83
<b>NiMoP(H-500)/SBA-15</b>	44.4	0.19	2.6	0.28
<b>NiMoP(C-nc)/SBA-15</b>	33.1	0.05	0.7	0.08
<b>NiMoP(C-400)/SBA-15</b>	52.8	0.24	3.3	0.36
<b>NiMoP(C-500)/SBA-15</b>	44.1	0.11	1.5	0.17
<b>NiMoP(H-nc)/15Ti-SBA-15</b>	66.1	0.58	8.0	0.89
<b>NiMoP(H-400)/15Ti-SBA-15</b>	59.2	0.70	9.7	1.08
<b>NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15</b>	71.9	1.16	16.1	1.78
<b>NiMoP(H-nc)/30Ti-SBA-15</b>	61.0	0.66	9.1	1.01
<b>NiMoP(H-400)/30Ti-SBA-15</b>	56.1	0.44	6.1	0.68
<b>NiMoP(H-500)/30Ti-SBA-15</b>	64.0	0.76	10.5	1.17
<b>NiMoP(C-500)/15Ti-SBA-15</b>	59.8	0.69	9.5	1.06

En los catalizadores impregnados con una solución de HPA+CitNi y soportados en (15)Ti-SBA-15 la conversión disminuye cuando el catalizador es calcinado a 400 °C, de 66.1 a 59.2% y aumenta a una conversión de 71.9% en el catalizador calcinado a 500°C. No obstante, la constante global de reacción para la HDS de 4,6 DMDBT aumenta de 0.89 a 1.08  $s^{-1} \cdot mol Mo^{-1}$  y a 1.78  $s^{-1} \cdot mol Mo^{-1}$  cuando el catalizador se calcina a 400°C y a 500°C, respectivamente.

En los catalizadores preparados con una solución de HPA+CitNi y soportados en (30)Ti-SBA-15 la conversión de 4,6 DMDBT disminuye de 61.0% a 56.1% cuando el catalizador se calcina a 400°C y aumenta a 64% cuando se calcina a 500°C. De la misma forma la

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

constante global de reacción disminuye por efecto de la temperatura de calcinación, de 1.01 a  $0.68 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$  cuando se calcina a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  y aumenta a  $1.17 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$  a una temperatura de calcinación de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 6-45.** Gráfica de la correlación entre la actividad catalítica (% de conversión a las 3 h de reacción) y la suma de las constantes de reacción para la desulfuración directa ( $k_1$ ) y la hidrogenación primaria ( $k_2$ ).

Los parámetros cinéticos  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  para los trece catalizadores preparados en este trabajo se presentan en la Tabla 6-8 y en las gráficas de las Figuras 6-46, 6-47 y 6-48 las cuales se ordenaron por efecto (en estas gráficas los valores de  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  se muestran únicamente en TOF).

### ***Comportamiento de la constante de reacción de desulfuración directa ( $k_1$ ).***

Como se muestra en las Figuras 6-46, 6-47 y 6-48 y en la Tabla 6-8, los datos de la constante de reacción de desulfuración directa no varían significativamente. La actividad más baja hacia la de reacción de desulfuración directa ( $k_1$  de  $0.031 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ) lo exhibe

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

**Tabla 6-8.** Valores de las constantes de reacción; desulfuración directa ( $k_1$ ), hidrogenación primaria ( $k_2$ ) e hidrogenación secundaria ( $k_3$ ).

Catalizador	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_{1-mas}$	$k_{2-mas}$	$k_{3-mas}$	$k_{1-TOF}$	$k_{2-TOF}$	$k_{3-TOF}$
	$(h^{-1})$			$(s^{-1} g_{cat}^{-1}) \times 10^{-4}$			$(s^{-1} molMo^{-1})$		
<b>NiMoP(H-nc)/SBA-15</b>	0.037	0.66	1.28	0.51	9.14	17.7	0.057	1.01	1.96
<b>NiMoP(H-400)/SBA-15</b>	0.023	0.52	0.84	0.32	7.16	11.6	0.035	0.79	1.29
<b>NiMoP(H-500)/SBA-15</b>	0.022	0.16	0.83	0.31	2.26	11.5	0.034	0.25	1.28
<b>NiMoP(C-nc)/SBA-15</b>	0.025	0.03	0.01	0.35	0.35	0.09	0.038	0.04	0.01
<b>NiMoP(C-400)/SBA-15</b>	0.020	0.22	1.00	0.28	2.99	13.9	0.031	0.33	1.54
<b>NiMoP(C-500)/SBA-15</b>	0.042	0.07	0.64	0.58	0.97	8.88	0.065	0.11	0.98
<b>NiMoP(H-nc)/15Ti-SBA-15</b>	0.044	0.53	1.66	0.61	7.39	23.0	0.068	0.82	2.55
<b>NiMoP(H-400)/15Ti-SBA-15</b>	0.130	0.57	0.80	1.81	7.94	11.1	0.200	0.88	1.22
<b>NiMoP(H-500)/15Ti-SBA-15</b>	0.285	0.87	1.28	3.95	12.1	17.8	0.438	1.34	1.97
<b>NiMoP(H-nc)/30Ti-SBA-15</b>	0.031	0.62	0.51	0.43	8.68	7.10	0.048	0.96	0.79
<b>NiMoP(H-400)/30Ti-SBA-15</b>	0.022	0.42	0.60	0.31	5.83	8.37	0.034	0.64	0.93
<b>NiMoP(H-500)/30Ti-SBA-15</b>	0.049	0.71	1.71	0.68	9.86	23.8	0.075	1.09	2.63
<b>NiMoP(C-500)/15Ti-SBA-15</b>	0.025	0.66	1.05	0.35	9.20	14.6	0.038	1.02	1.62

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi, soportado en SBA-15 y calcinado a 400°C. Mientras que un desempeño mayor ( $k_1$  de  $0.438 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ) lo muestra el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi, soportado en (15)Ti-SBA-15 y calcinado a 500°C. Los únicos efectos apreciables en la constante de reacción de desulfuración directa son los siguientes:

- Efecto del tipo de precursor (Figura 6-46).

Para los catalizadores soportados en SBA-15 y sin calcinar, el catalizador preparado a partir de una solución de HPA+CitNi es 1.5 veces más reactivo hacia la reacción de desulfuración directa,  $k_1$  de  $0.057 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ , con respecto al catalizador preparado con una solución de impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,  $k_1$  de  $0.038 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ .

En los catalizadores soportados en SBA-15 y calcinados a 500°C la constante de reacción de desulfuración directa, para el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi, es de  $0.034 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$  y es menor que para el catalizador preparado con una solución de impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,  $k_1$  de  $0.065 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ . Por lo que, la actividad hacia la reacción de desulfuración directa es de aproximadamente el doble en el segundo catalizador con respecto al segundo.

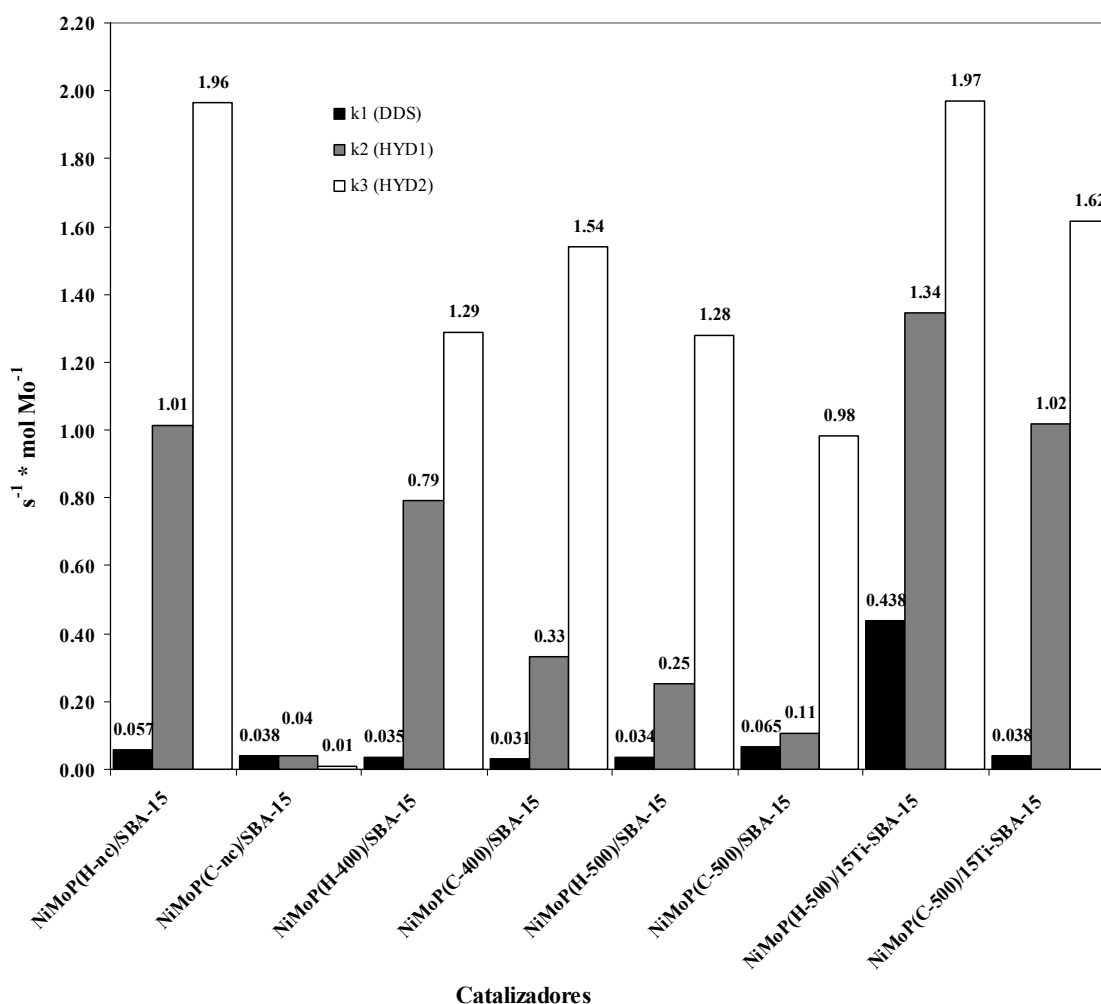
Mientras que en los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y calcinados a 500°C la constante de reacción de desulfuración directa, para el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi es de  $0.438 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ; este catalizador es 11 veces más activo en la desulfuración directa que el catalizador preparado con una solución de impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $k_1$  de  $0.038 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ).

- Efecto de la temperatura de calcinación (Figura 6-47).

En las muestras impregnadas con una solución HPA+CitNi y soportadas en SBA-15, para el catalizador sin calcinar la constante de desulfuración directa presenta un valor de  $0.057 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$  mientras que en los catalizadores calcinados a 400 y a 500 °C el valor de la constante de desulfuración directa es de 0.035 y  $0.034 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ . De esta manera se aprecia un efecto negativo de la temperatura de calcinación en el desempeño catalítico hacia la reacción de desulfuración directa. Este comportamiento se puede relacionar con la

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

destrucción y/o degradación de la estructura mesoporosa ordenada que sufre el soporte por efecto de la temperatura de calcinación; así como, la formación especies de molibdeno menos activas y dispersas.



**Figura 6-46.** Constantes de reacción; desulfuración directa ( $k_1$ ), hidrogenación primaria ( $k_2$ ) e hidrogenación secundaria ( $k_3$ ). Efecto del tipo de precursor.

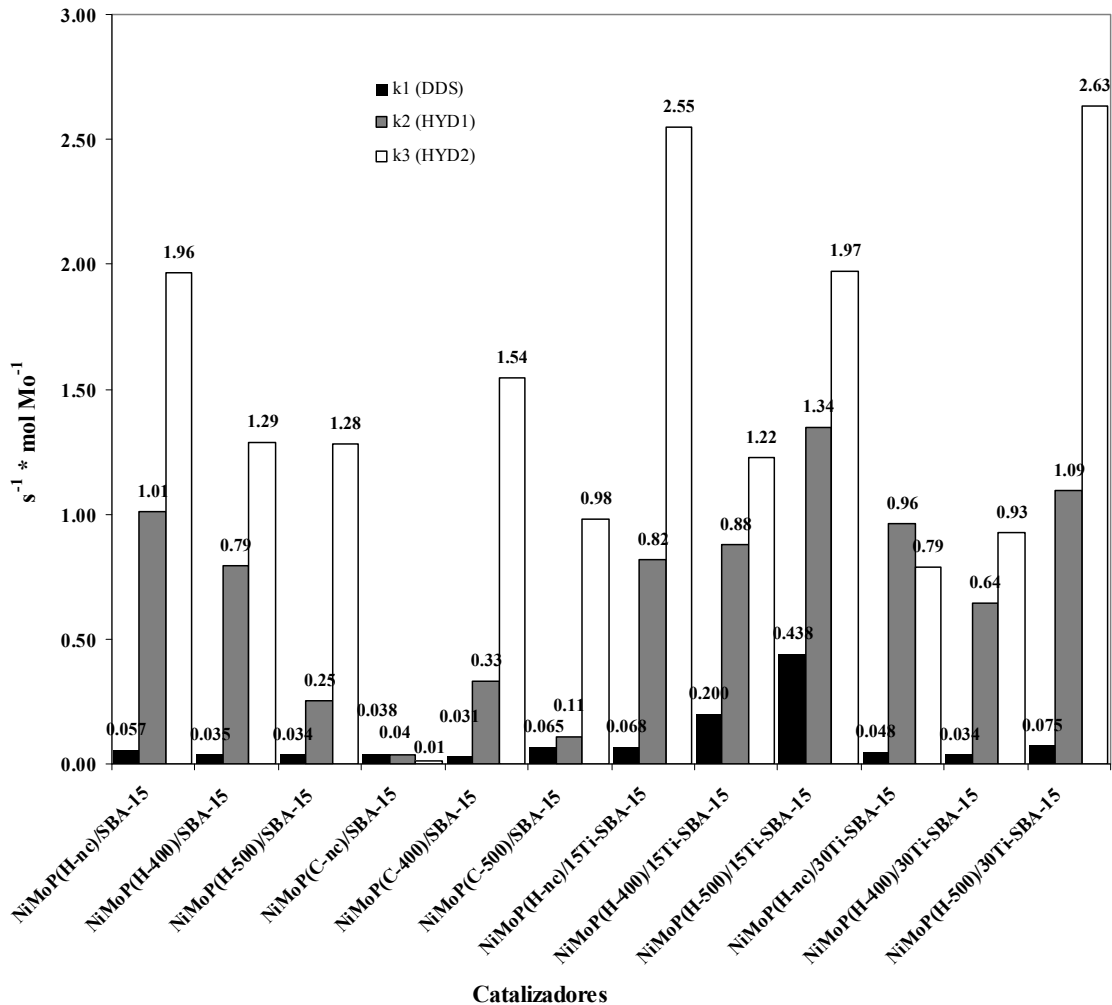
Cuando se calcina a 500 °C el catalizador preparado con una solución de impregnación convencional de  $\text{HMA} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ , la actividad hacia la reacción de desulfuración directa aumenta ( $k_1$  de 0.038 a 0.065  $\text{s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ) mientras que si se calcina a 400 °C la actividad disminuye muy ligeramente ( $k_1$  de 0.031  $\text{s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ).

En el caso de los catalizadores preparados a partir de una solución de impregnación de HPA+CitNi y soportados en (15)Ti-SBA-15, el valor de constante de desulfuración directa



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

aumenta de  $0.068 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ , en la muestra sin calcinar, al triple ( $k_1=0.200 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ) y 6 veces ( $k_1=0.438 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ) en los catalizador calcinados a 400 y a 500°C, respectivamente. De esta manera, la temperatura de calcinación tiene un efecto positivo en la actividad hacia la reacción de desulfuración directa.



**Figura 6-47.** Constantes de reacción; desulfuración directa ( $k_1$ ), hidrogenación primaria ( $k_2$ ) e hidrogenación secundaria ( $k_3$ ). Efecto de la temperatura de calcinación.

En los catalizadores impregnados con una solución de HPA+CitNi y soportados en (30)Ti-SBA-15 la reactividad hacia la reacción de desulfuración directa disminuye cuando el catalizador se calcina a 400 °C, ya que la constante  $k_1$  disminuye de 0.048 a  $0.034 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ . Sin embargo, si se calcina a 500 °C, el desempeño hacia la reacción de desulfuración directa aumenta a 1.5 veces ( $k_1=0.075 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ).

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

En los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15 la actividad catalítica hacia la reacción de desulfuración directa se ve mejorada cuando se calcinan a 500°C; este comportamiento puede ser atribuido a la formación de especies de molibdeno más activas y/o dispersas por efecto de la temperatura de calcinación.

- Efecto de la cantidad de titania en el soporte (Figura 6-48).

Para el caso de los catalizadores impregnados con una solución de HPA+CitNi y calcinados a 400°C, la actividad hacia la reacción de desulfuración directa aumenta 6 veces aproximadamente cuando se incorpora un 15% en peso de óxido de titanio en el soporte; el valor de  $k_1$  para el catalizador soportado en SBA-15 es de 0.035 mientras que para el soportado en (15)Ti-SBA-15 es de  $0.200 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ .

El catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi, calcinado a 500°C y soportado en SBA-15 presenta una constante de reacción de desulfuración directa de  $0.034 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$  mientras que en el catalizador soportado en (15)Ti-SBA-15 el valor es de aproximadamente 12 veces,  $k_1$  de  $0.438 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ . De esta manera, en estos catalizadores se observa un efecto positivo en la actividad de la reacción desulfuración directa debido a la incorporación de un 15% en peso de  $\text{TiO}_2$  en el soporte.

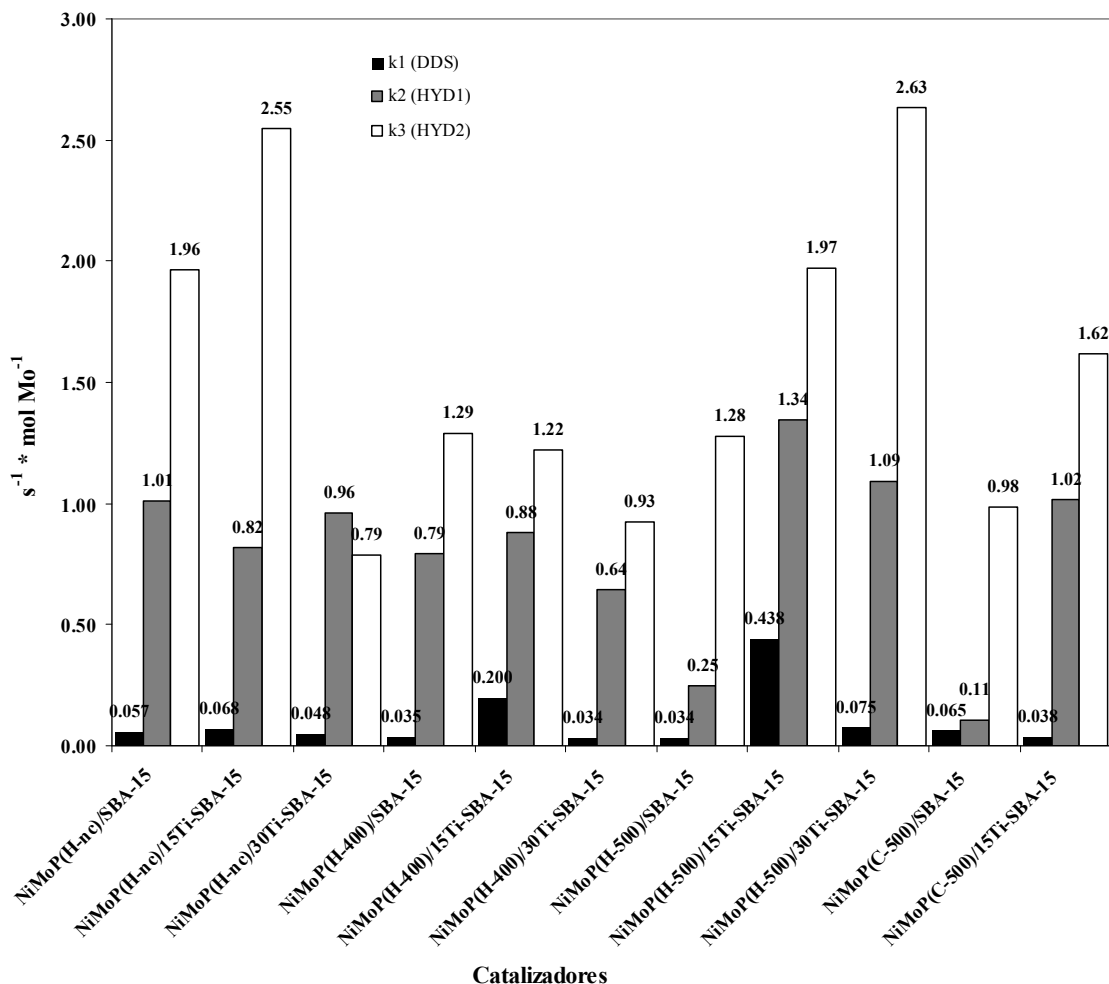
En general, en los catalizadores preparados con una solución de HPA+CitNi la actividad hacia la reacción de desulfuración directa mejora por la incorporación de óxido de titanio en un 15% en el soporte este comportamiento se puede correlacionar con la formación de fases polimolibdato más activas, un incremento en la acidez de tipo Brønsted y de Lewis y en la preservación de la estructura del soporte durante la calcinación.

### ***Comportamiento de la constante de reacción de hidrogenación primaria ( $k_2$ ).***

- Efecto del tipo de precursor (Figura 6-46).

El catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi, soportado en SBA-15 y sin calcinar es aproximadamente 25 veces más activo en la reacción de hidrogenación primaria ( $k_2$  de  $1.01 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$  que el catalizador preparado con una solución convencional de HMA+ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$  ( $0.04 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ).

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-48.** Constantes de reacción; desulfuración directa ( $k_1$ ), hidrogenación primaria ( $k_2$ ) e hidrogenación secundaria ( $k_3$ ). Efecto de la cantidad de titanio en el soporte.

Asimismo, en los catalizadores calcinados a 400 °C, la actividad hacia la reacción de hidrogenación primaria es mayor (aproximadamente el doble) en el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi (valor de  $k_2$  de  $0.79 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ) que en el catalizador preparado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $k_2$  de  $0.33 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ). De igual manera, en las muestras calcinadas a 500 °C, el desempeño catalítico hacia de reacción de hidrogenación primaria es aproximadamente el doble en el catalizador preparado a partir de una solución de impregnación de HPA+CitNi que en el catalizador preparado con una solución de impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Los valores de la constante de reacción de hidrogenación primaria son de 0.25 y  $0.11 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ , respectivamente.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

Para los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y calcinados a 500°C, la reactividad hacia la reacción de hidrogenación primaria es 1.3 veces mayor en el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi ( $k_2$  de  $1.34 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ) que en el catalizador preparado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $k_2$  de  $1.2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ).

Por lo que, el uso del HPA como precursor en los catalizadores de HDS de 4,6 DMDBT mejora la capacidad de hidrogenación lo cual se puede relacionar con una mejor actividad catalítica que muestran los catalizadores preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi con respecto a los preparados con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Este comportamiento se puede atribuir a la impregnación de las estructuras tipo Keggin que contienen pequeñas unidades juntas de óxidos de molibdeno, que permiten una mejor dispersión, distribución uniforme y formación de las especies de molibdeno (como fase polimolibdato) y por lo mismo, una mejor interacción de estas especies con los promotores [11-18, 136].

- Efecto de la temperatura de calcinación (Figura 6-47).

En los catalizadores impregnados con una solución de HPA+CitNi y soportados en SBA-15 las muestra sin calcinar, calcinadas a 400 y a 500°C, exhiben un decremento en la constante de reacción de hidrogenación primaria de 1.01, 0.79 y 0.25  $\text{s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ , respectivamente. El decremento en la actividad catalítica hacia la reacción de hidrogenación primaria por efecto de la temperatura de calcinación, así como en la actividad global, se puede atribuir a que la temperatura de calcinación degrada las propiedades texturales, destruye el orden mesoporoso estructurado del soporte y/o a la poca formación de la fase polimolibdato lo cual es menos activa o más difícil de sulfurar [11-18].

La actividad catalítica hacia la ruta de hidrogenación primaria, en los catalizadores preparados a partir de una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y soportados en SBA-15, muestra un máximo cuando el catalizador es calcinado a 400°C ( $k_2$  de  $0.33 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ); la cual es ocho veces mayor a la actividad que muestra el catalizador sin calcinar ( $k_2$  de  $0.04 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ). Este aumento se puede atribuir a la recuperación de las propiedades texturales y del orden mesoporoso estructurado por efecto de la temperatura

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

de calcinación. Sin embargo, al calcinar a 500°C la reactividad hacia la reacción de hidrogenación primaria disminuye a una tercera parte ( $k_2$  de  $0.11 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ).

Si el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi y soportado en (15)Ti-SBA-15 se calcina a 400°C la actividad hacia la reacción de hidrogenación primaria aumenta ligeramente ( $k_2$  de  $0.82$  a  $0.88 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ) y si se calcina a 500 °C la constante de hidrogenación primaria aumenta más ( $k_2$  de  $1.34 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ). Estos resultados demuestran que la incorporación de titanio en un 15% en peso en el soporte evita el efecto negativo de la temperatura de calcinación en la constante de reacción de hidrogenación primaria que presentan los catalizadores preparados con una solución de impregnación con HPA+CitNi y soportados en SBA-15.

En los catalizadores impregnados con una solución de impregnación de HPA+CitNi y soportados en (30)Ti-SBA-15 la actividad hacia la reacción de hidrogenación primaria ( $k_2$ ) disminuye cuando el catalizador es calcinado a 400 °C ( $k_2$  de  $0.96$  a  $0.64 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ). A esta temperatura de calcinación la actividad hacia la constante de reacción de hidrogenación primaria es mínima ya que si el catalizador se calcina a 500 °C la actividad aumenta ( $k_2$  de  $1.09 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ).

De esta manera, en los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15, la calcinación a 500 °C propicia una mejora en la capacidad de hidrogenación lo se relaciona con una mejor actividad catalítica. Este comportamiento, como se menciona anteriormente, se puede deber a la formación de especies de molibdeno más activas, dispersas y fáciles de sulfurar una vez que los catalizadores se calcinas a 500°C.

- Efecto de la cantidad de titanio en el soporte (Figura 6-48).

En el caso de los catalizadores impregnados con una solución de HPA+CitNi y sin calcinar al incorporar un 15% en peso de  $\text{TiO}_2$  en el soporte la actividad hacia la reacción de hidrogenación primaria disminuye; cuando el catalizador es soportado en SBA-15 el valor de la constante  $k_2$  es de  $1.01 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$  mientras que al ser soportado en (15)Ti-SBA-15 el valor decrece a un valor de  $0.82 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$  (valor mínimo). Cuando el catalizador es soportado en (30)Ti-SBA-15 la actividad catalítica hacia la reacción de hidrogenación primaria vuelve a incrementarse ( $k_2$  de  $0.96 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ).

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

En los catalizadores preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi y calcinados a 400 °C la incorporación de un 15% en peso de TiO<sub>2</sub> en el soporte mejora la actividad hacia la ruta de hidrogenación primaria. La constante de reacción de hidrogenación primaria va de 0.79 s<sup>-1</sup>\*mol Mo<sup>-1</sup>, en el catalizador soportado en SBA-15, a 0.88 s<sup>-1</sup>\*mol Mo<sup>-1</sup> en el catalizador soportado en (15)Ti-SBA-15. Este valor es el máximo ya que al incorporar un 30% en peso de TiO<sub>2</sub> en el soporte la actividad y la constante k<sub>2</sub> disminuyen (k<sub>2</sub> a 0.64 s<sup>-1</sup>\*mol Mo<sup>-1</sup>).

El mismo comportamiento se observa cuando los catalizadores son calcinados a 500°C; en este caso la constante de reacción para la hidrogenación primaria para el catalizador soportado en SBA-15 es de 0.25 s<sup>-1</sup>\*mol Mo<sup>-1</sup> mientras que al incorporar un 15% de titania en el soporte la constante aumenta aproximadamente cinco veces, k<sub>2</sub> de 1.34 s<sup>-1</sup>\*mol Mo<sup>-1</sup>. Cuando el catalizador es soportado en (30)Ti-SBA-15 el valor de la constante de reacción de hidrogenación primaria decrece a 1.09 s<sup>-1</sup>\*mol Mo<sup>-1</sup>.

Asimismo, para los catalizadores preparados con una solución de impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y calcinados a 500°C, la actividad hacia la ruta de hidrogenación primaria es menor en el catalizador soportado en SBA-15, k<sub>2</sub> de 0.11 s<sup>-1</sup>\*mol Mo<sup>-1</sup>, que en el catalizador soportado en (15)Ti-SBA-15 en donde la actividad y la constante de reacción de hidrogenación primaria es 10 veces mayor, 1.02 s<sup>-1</sup>\*mol Mo<sup>-1</sup>.

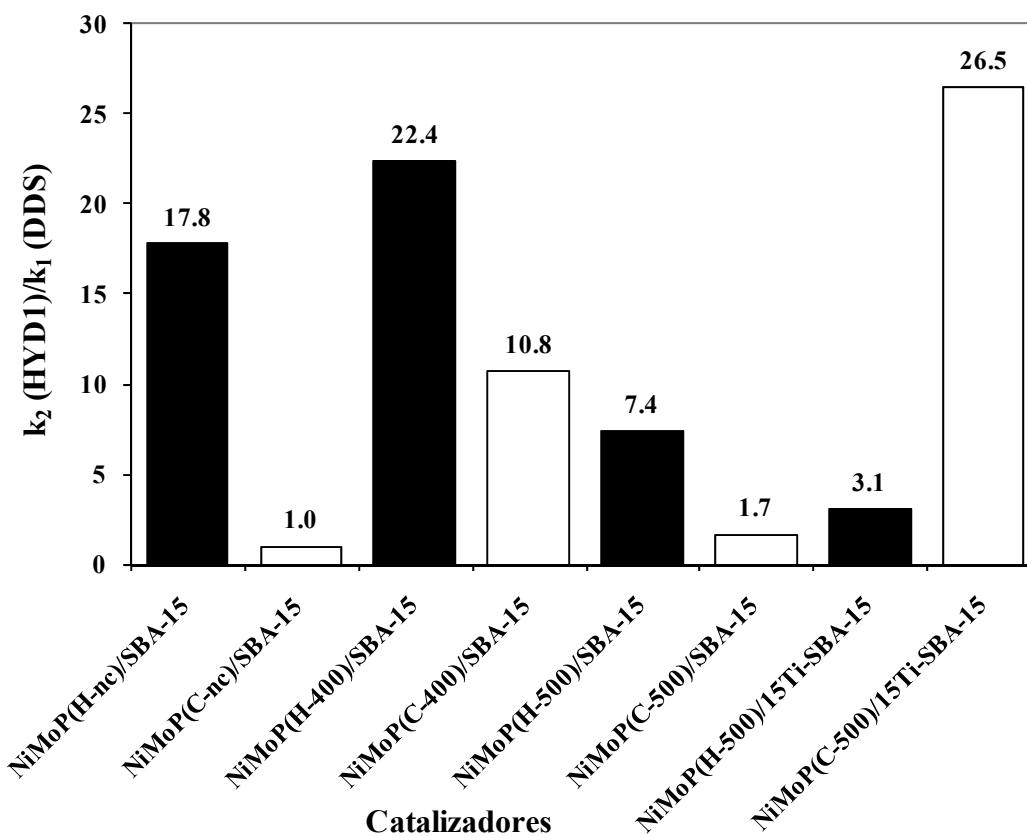
De esta manera, la incorporación de TiO<sub>2</sub> en un 15% en peso en la superficie del soporte mejora la ruta de hidrogenación primaria (HYD1) o la capacidad de hidrogenación de los catalizadores calcinados a 400 y a 500 °C; así como el desempeño catalítico en la HDS de 4,6 DMDBT. Este efecto puede atribuirse a la capacidad del TiO<sub>2</sub> de promover a la fase de Mo sulfurado mediante la transferencia electrones (propiedades de semiconductor). Por lo tanto, la transferencia de electrones favorece la formación de vacantes azufre que mejoran la capacidad de hidrogenar el 4,6 DMDBT hacia el MCHT.

### ***Comportamiento de la relación de la constante de reacción de hidrogenación primaria entre la constante de reacción de desulfuración directa (k<sub>2</sub>/k<sub>1</sub>).***

Las Figuras 6-49, 6-50 y 6-51 muestran las gráficas de la relación k<sub>2</sub>(HYD1)/k<sub>1</sub>(DDS) ordenadas por los tres efectos estudiados en este trabajo.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

Doce de los trece catalizadores tienen como principal ruta de reacción la hidrogenación primaria en la HDS de 4,6 DMDBT (valores de  $k_2/k_1 > 1$ ). El catalizador preparado con una solución convencional de impregnación de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, soportado en SBA-15 y sin calcinar muestra una relación  $k_2/k_1=1$ ; por lo que, las dos rutas de reacción en la HDS de 4,6 DMDBT (DDS y HYD1) se presentan en la misma proporción ( $k_1=0.038 \approx k_2=0.04 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ).



**Figura 6-49.** Relación de la constante de reacción de hidrogenación primaria y la constante de reacción de desulfuración directa ( $k_2/k_1$ ). Efecto del tipo de precursor.

- Efecto del tipo de precursor (Figura 6-49).

Para los catalizadores soportados en SBA-15 y sin calcinar, en el catalizador preparado a partir de una solución de impregnación de HPA+CitNi la ruta de hidrogenación primaria se ve ampliamente privilegiada (17.8 veces más) con respecto al catalizador preparado con

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

una solución convencional de  $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$ . Los valores de  $k_2/k_1$  son de 17.8 y 1.0, respectivamente.

En los catalizadores soportados en SBA-15 y calcinados a  $400^\circ\text{C}$ , la ruta de hidrogenación primaria se ve favorecida al doble en el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi con respecto al catalizador impregnado con una convencional de  $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$ . La relación  $k_2/k_1$  es de 22.4 en el primer catalizador, (NiMoP(H-400)/SBA-15), y de 10.8 en el segundo, (NiMoP(C-400)/SBA-15).

El mismo comportamiento se observa en los catalizadores calcinados a  $500^\circ\text{C}$  en donde el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi muestra una preferencia 4 veces mayor hacia la ruta de hidrogenación primaria con respecto al catalizador preparado con una solución convencional de  $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$ . La relación  $k_2/k_1$  es de 7.4 y 1.7, respectivamente.

En los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y calcinados a  $500^\circ\text{C}$ , la relación  $k_2/k_1$  es extensamente mayor en el catalizador preparado con una solución convencional de  $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$ , que en el catalizador preparado a partir de una solución de impregnación de HPA+CitNi; en el primer catalizador la  $k_2/k_1$  es de 26.5 mientras que en el segundo la relación  $k_2/k_1$  es de 3.1 (8.5 veces mayor).

En general, se aprecia que la ruta de hidrogenación se ve favorecida por las especies de precursores utilizados en las soluciones de impregnación. Por ejemplo, en los catalizadores soportados en SBA-15 y preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi, la ruta de hidrogenación primaria se ve privilegiada en comparación a los catalizadores preparados con una solución de impregnación que emplea precursores convencionales ( $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Por otro lado, en los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y calcinados a  $500^\circ\text{C}$  se observa que en el impregnado con una solución convencional de  $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$  la ruta de hidrogenación primaria predomina ampliamente en comparación con el catalizador preparado con una solución de HPA+CitNi.

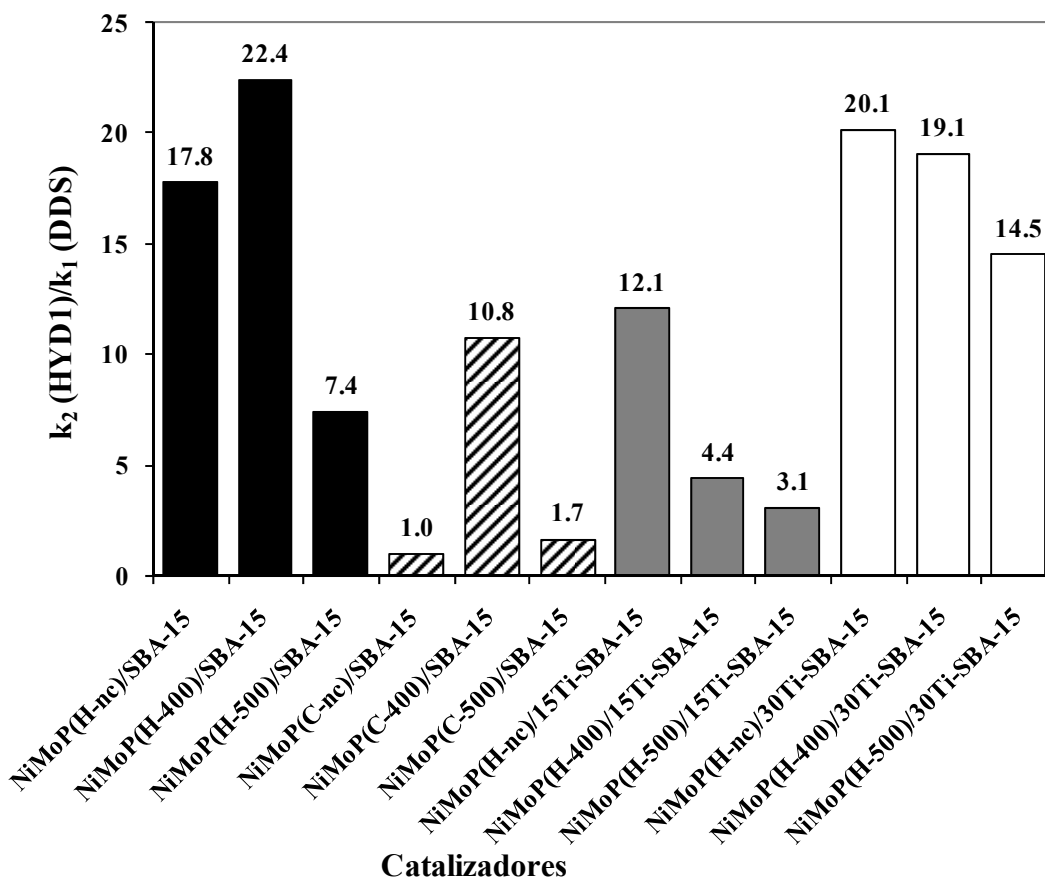
- Efecto de la temperatura de calcinación (Figura 6-50).

En los catalizadores preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi y soportados en SBA-15 la ruta de hidrogenación primaria se ve favorecida cuando el



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

catalizador se calcina a 400 °C. La relación de constante de reacción de hidrogenación primaria y la constante de reacción de desulfuración directa ( $k_2/k_1$ ) aumenta de 17.8 a 22.4 (valor máximo). Sin embargo, a una temperatura de calcinación de 500 °C la relación  $k_2/k_1$  disminuye a 7.4.



**Figura 6-50.** Relación de la constante de reacción de hidrogenación primaria y la constante de reacción de desulfuración directa ( $k_2/k_1$ ). Efecto de la temperatura de calcinación.

En los catalizadores preparados con una solución de impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y soportados SBA-15, la ruta de hidrogenación primaria se beneficiada en más de 10 veces cuando el catalizador se calcina a 400 °C; la relación de constantes de reacción  $k_2/k_1$  aumenta de 1.0 a 10.8. No obstante, al seguir calcinando a 500°C la relación  $k_2/k_1$  muestra un fuerte decremento ( $k_2/k_1=1.7$ ).

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

El catalizador preparado a partir de una solución de HPA+CitNi, soportado en (15)Ti-SBA y sin calcinar muestra una relación de las constantes de reacción  $k_2/k_1$  de 12.1; sin embargo, la temperatura de calcinación tiene un efecto negativo en la ruta de hidrogenación primaria ya que al calcinar a 400°C la relación  $k_2/k_1$  decrece hasta 4.4 y al calcinar a 500°C hasta 3.1.

En los catalizadores preparados con una solución de HPA+CitNi y soportados en (30)Ti-SBA-15 la relación de la constante de reacción de hidrogenación primaria y la constante de reacción de desulfuración directa ( $k_2/k_1$ ) decrece por efecto de la temperatura de calcinación. Los valores de la relación  $k_2/k_1$  disminuyen de 20.1 a 19.1 cuando el catalizador se calcina a 400 °C y hasta un valor de 14.5 para el catalizador calcinado a 500 °C.

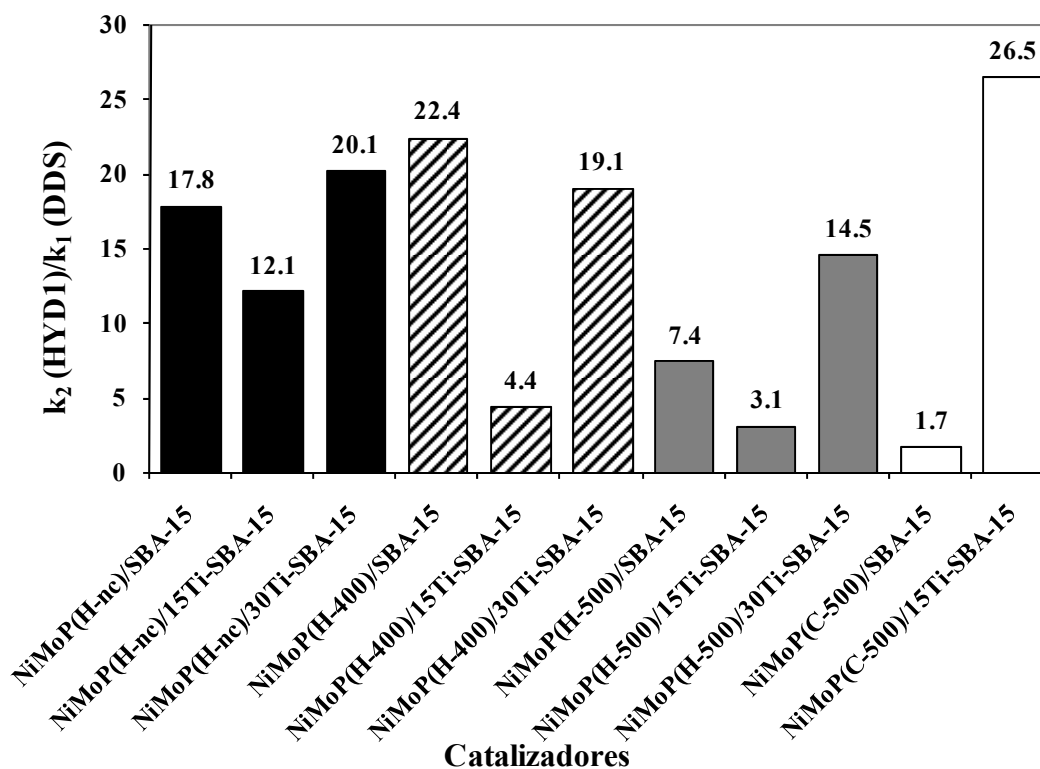
De esta manera, se muestra que en los catalizadores soportados en (15 ó 30)Ti-SBA-15 la calcinación afecta negativamente la ruta de hidrogenación primaria con respecto a la de desulfuración directa. De esta manera, en los catalizadores sin calcinar la ruta HYD1 se ve más favorecida.

- Efecto de la cantidad de titania en el soporte (Figura 6-51)

Los catalizadores preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi y sin calcinar muestran un decremento en la relación de la constante de reacción de hidrogenación primaria y la constante de reacción de desulfuración directa ( $k_2/k_1$ ) cuando se incorpora un 15% en peso de TiO<sub>2</sub> en el soporte; el valor de esta relación disminuye de 17.8 a 12.1 (valor mínimo). Sin embargo, la relación  $k_2/k_1$  vuelve a aumentar hasta un valor máximo de 20.1 una vez que el catalizador es soportado en (30)Ti-SBA-15.

En los catalizadores impregnados con una solución de HPA+CitNi y calcinados a 400°C la relación  $k_2/k_1$  decrece drásticamente de 22.4 a 4.4 cuando en el soporte se incorpora un 15% en peso de titania (valor mínimo). Pero, la relación  $k_2/k_1$  aumenta de nuevo hasta 19.1 cuando el catalizador es soportado en (30)Ti-SBA-15. Asimismo, en los catalizadores calcinados a 500°C la relación  $k_2/k_1$  disminuye de 7.4 a 3.1 cuando en el soporte se injerta un 15% en peso de titania para después incrementar hasta un valor máximo de 14.5 cuando se incorpora un 30% en peso de óxido de titanio en el soporte.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-51.** Relación de la constante de reacción de hidrogenación primaria y la constante de reacción de desulfuración directa ( $k_2/k_1$ ). Efecto de la cantidad de titanio en el soporte.

De lo anterior se desprende que en los catalizadores preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi la incorporación de titanio en un 30% en peso en la superficie del soporte favorece la ruta de hidrogenación primaria con respecto a la ruta de desulfuración directa. Por otro lado, en los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi la relación  $k_2/k_1$  es mínima con respecto a los catalizadores soportados en SBA-15 y (30)Ti-SBA-15. Este comportamiento se debe a que la ruta de desulfuración directa se ve favorecida en los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15.

Sin embargo, en los catalizadores preparados con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y calcinados a 500°C, la incorporación de óxido de titanio en un 15% en peso en el soporte, favorece extensamente la ruta de hidrogenación primaria con respecto a la de desulfuración directa. La relación  $k_2/k_1$  aumenta de 1.7 a 26.5.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

### ***Comportamiento de constante de adsorción de 4,6 DMDBT ( $K_A$ ).***

Las Figuras 6-52, 6-53 y 6-54 muestran los valores de la constante de adsorción ( $K_A$ ) para cada uno de los catalizadores; los cuales, están ordenados por efectos.

La constante de adsorción ( $K_A$ ) está relacionada con la energía de adsorción de 4,6 DMDBT en la superficie del catalizador. La adsorción de las moléculas de 4,6 DMDBT en los sitios activos le permite a los catalizadores hidrodesulfurar el 4,6 DMDBT ya sea por la vía desulfuración directa o por la ruta de hidrogenación primaria.

- Efecto del tipo de precursor (Figura 6-52)

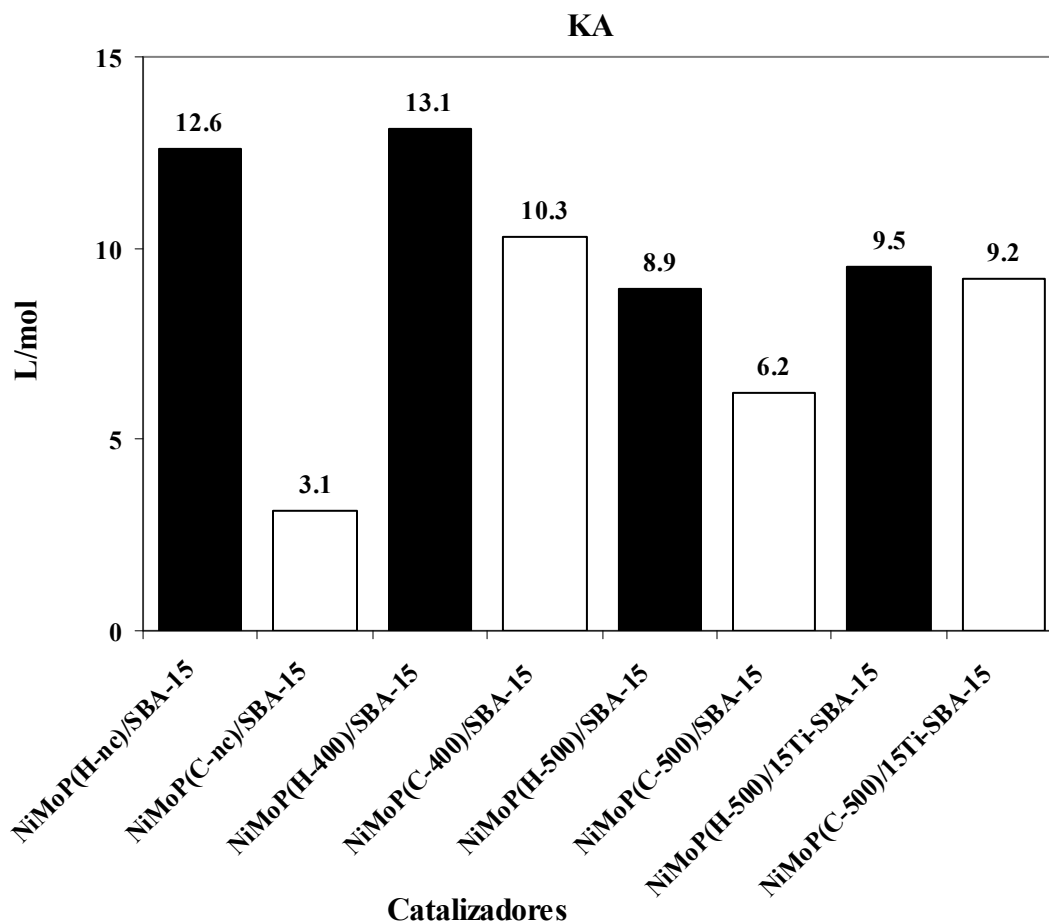
En los catalizadores soportados en SBA-15 y sin calcinar se observa que la constante de adsorción de 4,6 DMDBT es aproximadamente cuatro veces mayor en el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi que en catalizador impregnado con una solución convencional HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Los valores de la constante de adsorción  $K_A$  son 12. L/mol y 3.1 L/mol, respectivamente.

Asimismo, el catalizador calcinado a 400°C, soportado en SBA-15 y preparado con una solución de impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> muestra una constante de adsorción de 4,6 DMDBT de 10.3 L/mol; la cual, es menor a la constante  $K_A$  que presenta el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi ( $K_A$  de 13.1 L/mol).

Asimismo, en los catalizadores calcinados a 500°C, la constante de adsorción de 4,6 DMDBT es de 8.9 L/mol para la muestra preparada con una solución de impregnación con HPA+CitNi mientras que en catalizador preparado con una solución de impregnación convencional HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> es menor, de 6.2 L/mol.

En los catalizadores soportados en (15)Ti-SBA-15 y calcinados a 500°C, las constantes de adsorción de 4,6 DMDBT son muy similares en ambos catalizadores. Las constantes de adsorción son de 9.5 L/mol para el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi y de 9.2 L/mol para el impregnado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



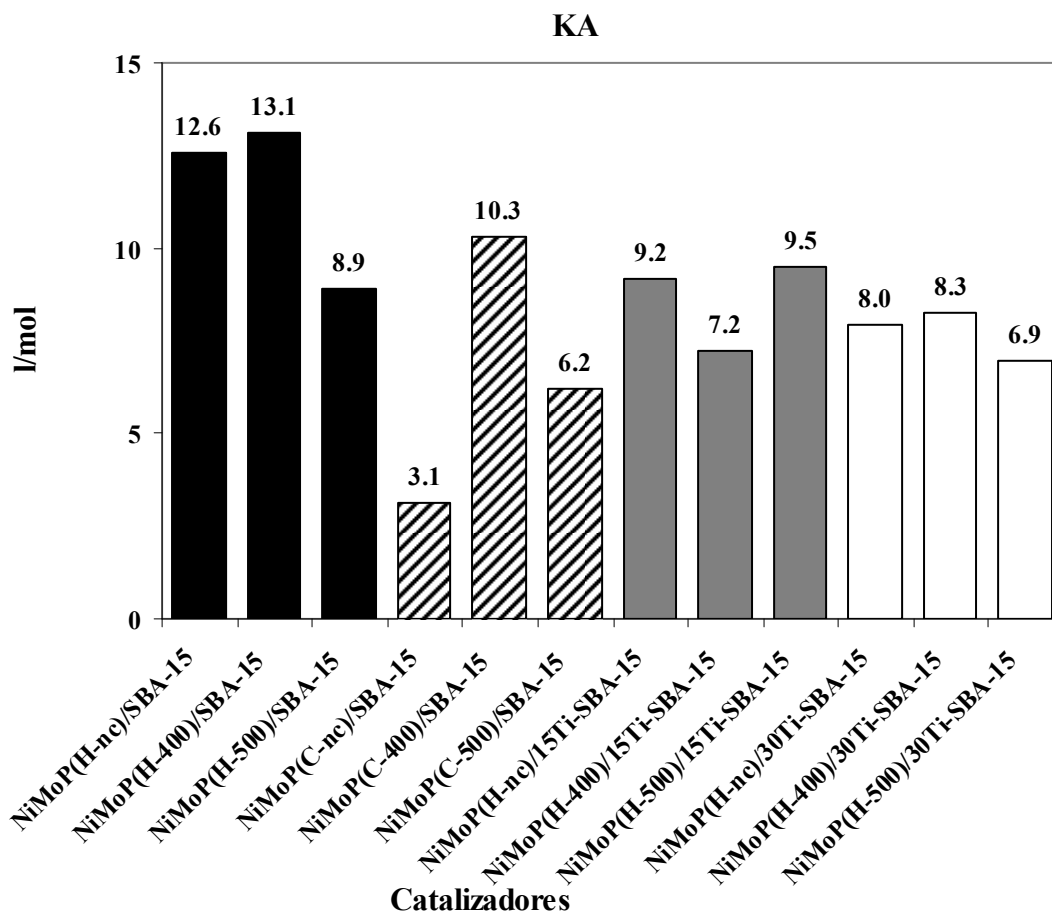
**Figura 6-52.** Constante de adsorción de 4,6 DMDBT ( $K_A$ ). Efecto del tipo de precursor.

- Efecto de la temperatura de calcinación (Figura 6-52).

En los catalizadores soportados en SBA-15 y preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi los valores de la constante  $K_A$  disminuyen por efecto de la temperatura de calcinación. La constante  $K_A$  disminuye de 12.6 a 9.2 L/mol cuando se calcina a 400°C, mientras que si se calcina a 500°C las constante  $K_A$  disminuye hasta 8.0 L/mol.

En los catalizadores soportados en SBA-15 y preparados a partir de una solución de impregnación convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la constante de adsorción aumenta tres veces por efecto de la temperatura de calcinación. Por ejemplo, al calcinar a 400°C la constante  $K_A$  aumenta de 3.1 L/mol hasta 10.3 L/mol mientras que si se calcina a 500°C la constante disminuye a 6.2 L/mol. De esta manera el valor máximo para la constate de adsorción de 4,6 DMDBT se obtiene cuando el catalizador NiMoP(C-nc)/SBA-15 se calcina a 400°C.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

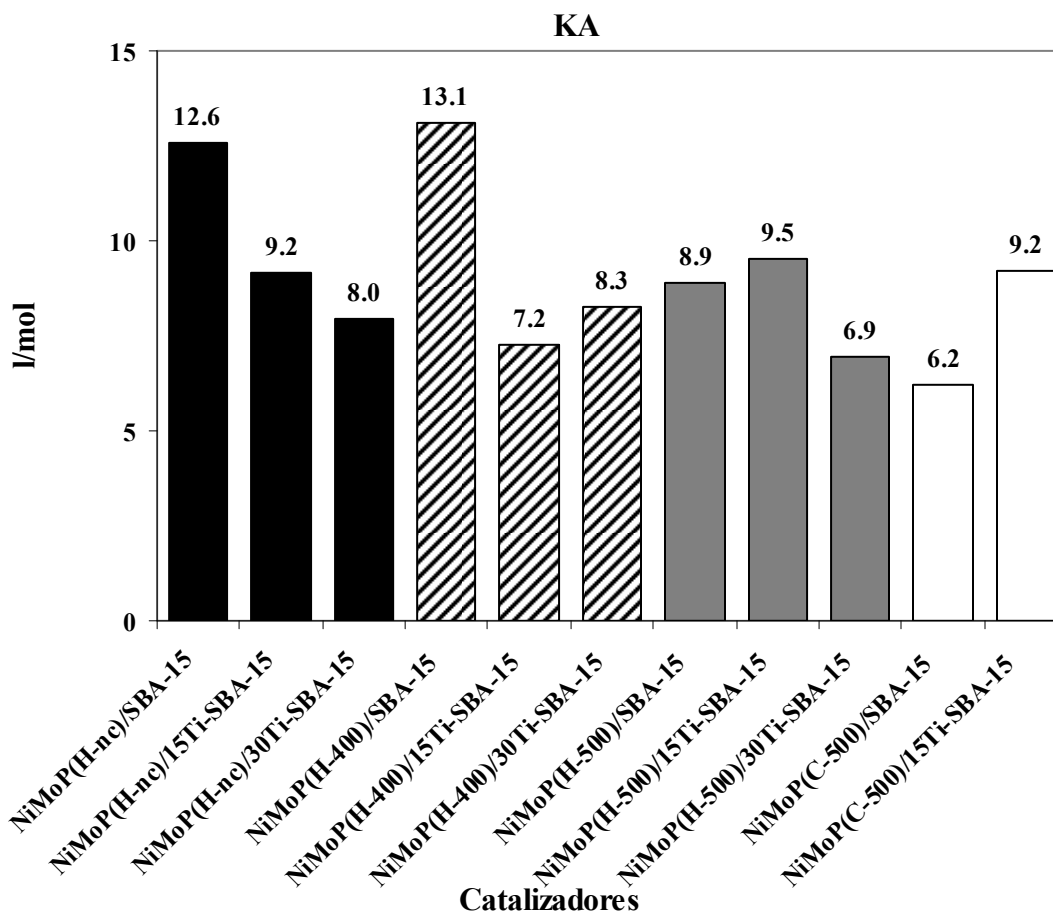


**Figura 6-53.** Constante de adsorción de 4,6 DMDBT ( $K_A$ ). Efecto de la temperatura de calcinación.

La constante de adsorción de 4,6 DMDBT se mantiene prácticamente constante al calcar a 500 °C el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi y soportado en (15)Ti-SBA-15. Para el catalizador sin calcar la constante  $K_A$  es de 9.2 L/mol mientras que al calcar a 500°C aumenta ligeramente a 9.5. Sin embargo, cuando se calcar a 400 °C la constante de adsorción de 4,6 DMDBT disminuye a un valor de 7.2 L/mol.

Mientras que en los catalizadores impregnados con una solución de HPA+CitNi y soportados en (30)Ti-SBA-15 los valores de la constante de adsorción de 4,6 DMDBT son muy similares para los catalizadores sin calcar y calcinado a 400 °C, valores de  $K_A$  de 8.0 y 8.3 L/mol, respectivamente. Al calcar a 500 °C la constante de adsorción de 4,6 DMDBT disminuye a 6.9 L/mol.

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN



**Figura 6-54.** Constante de adsorción de 4,6 DMDBT ( $K_A$ ). Efecto de la cantidad de titania en el soporte.

- Efecto de la cantidad de titania en el soporte (Figura 6-54)

En los catalizadores sin calcinar y preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi, la constante  $K_A$  disminuye de 12.6 a 9.2 L/mol cuando el catalizador es soportado en (15)Ti-SBA-15 y a 8.0 L/mol para el catalizador soportado en (30)Ti-SBA-15. Asimismo, en los catalizadores calcinados a 400 °C la constante de adsorción de 4,6 DMDBT disminuye de 13.1 a 7.2 L/mol cuando el catalizador se soporta en (15)Ti-SBA-15. Cuando el catalizador es soportado en (30)Ti-SBA-15 la constante  $K_A$  es de 8.3 L/mol.

En el caso de los catalizadores calcinados a 500°C y preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi la constante de adsorción de 4,6 DMDBT aumenta de 8.9 a 9.5 L/mol cuando se incorpora un 15% de óxido de titanio en el soporte. Asimismo, para

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

estos catalizadores, si en el soporte se incorpora un 30% en peso de óxido de titanio en la superficie del soporte, la constante  $K_A$  disminuye a 6.9 L/mol.

En los catalizadores preparados con una solución de impregnación convencional de  $\text{HMA} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$  y calcinados a  $500^\circ\text{C}$ , la constante de adsorción de 4,6 DMDBT aumenta de 6.2 a 9.2 L/mol cuando se incorpora un 15% de óxido de titanio en el soporte.

Como conclusión general del estudio de los efectos anteriores puede decirse que el mejor catalizador para la HDS profunda de 4,6 DMDBT será el impregnado con un HPA de estructura Keggin (como precursor de molibdeno) y citrato de níquel (como precursor de níquel), soportado en SBA-15 con injertado post-sintético de óxido de titanio en un 15% en peso (soporte (15)Ti-SBA-15) y calcinado a  $500^\circ\text{C}$ .

### ***6.7 Comparación con un catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado convencionalmente.***

La Tabla 6-9 muestra los valores de conversión del 4,6 DMDBT a la tercera hora de reacción, de las constantes de rapidez de reacción de desulfuración directa ( $k_1$ ), hidrogenación primaria ( $k_2$ ) e hidrogenación secundaria ( $k_3$ ) y de la constante de adsorción de 4,6 DMDBT ( $K_A$ ) para un catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado a partir de un método convencional de impregnación (sales precursoras convencionales) [141]. La reacción de HDS del 4,6 DMDBT se realizó a  $325^\circ\text{C}$  y a 8.3 MPa. El método reacción y de análisis fue similar al descrito en la sección 5.2 (ver Figura 5-7).

Este catalizador se sintetizó a partir de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial como soporte. La impregnación de las sales precursoras fue por medio de una impregnación sucesiva (método de volumen de poro) de Mo y Ni, respectivamente. Primeramente, el soporte fue impregnado con una solución acuosa con la cantidad suficiente de heptamolibdato de amonio (HMA) para obtener una concentración de 2.8 átomos/nm<sup>2</sup>. Posteriormente, este catalizador se secó a  $100^\circ\text{C}$  y se calcinó a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 h. Después, una solución acuosa de nitrato de níquel se usó con una cantidad apropiada de Ni para obtener una relación  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo}) = 0.3$ . El catalizador se secó a  $100^\circ\text{C}$  y se calcinó a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Las propiedades texturales fueron: área BET de 206 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro de 0.39 cm<sup>3</sup>/g y un diámetro de poro promedio de 63.8 Å.



## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

**Tabla 6-9.** Valores de conversión del 4,6 DMDBT a la tercera hora de reacción, contantes de rapidez de reacción global ( $k_{4,6}$ ), de desulfuración directa ( $k_1$ ), de hidrogenación primaria ( $k_2$ ) y de hidrogenación secundaria ( $k_3$ ), relación  $k_2/k_1$  y de la constante de adsorción de 4,6 DMDBT ( $K_A$ ) para el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (preparado por un método convencional).

<b>Conver- sión % (3 h)</b>	<b><math>k_{4,6-TOF}</math></b>	<b><math>K_{1-TOF}</math></b>	<b><math>K_{2-TOF}</math></b>	<b><math>K_{3-TOF}</math></b>	<b><math>k_2/k_1</math></b>	<b><math>K_A</math> (L/mol)</b>
		<b>(s<sup>-1</sup>*mol Mo<sup>-1</sup>)</b>				
47	0.328	0.048	0.280	0.168	5.8	3.82

Al comparar la actividad catalítica de este catalizador con los catalizadores sintetizados en este trabajo se observa que únicamente los catalizadores NiMoP(C-nc)/SBA-15, NiMoP(C-500)/SBA-15 y NiMoP(H-500)/SBA-15 presentan una menor conversión que el catalizador NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las conversiones en estos tres catalizadores son de 33.1, 44.1 y 44.4 %, respectivamente. Los diez catalizadores restantes presentan una mayor conversión en la HDS del 4,6 DMDBT a las tres horas de reacción que el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Tabla 6-7).

De esta manera, por ejemplo, se demuestra que los catalizadores preparado a partir de una solución de HPA+CitNi, soportado en SBA-15, sin calcinar y calcinado a 400 °C presentan una mejor actividad catalítica en la HDS del 4,6 DMDBT (conversiones del 62.4 y 59.8% a las 3 horas de reacción) que el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (conversión de 47.0 % a las 3 horas de reacción). Asimismo, todos los catalizadores en donde se incorporó óxido de titanio en el soporte muestran una mejor conversión del 4,6 DMDBT a las tres horas de reacción (conversiones mayores a 56.1 %).

Cuatro de los seis catalizadores soportados en SBA-15 presentan valores de la constante de reacción de desulfuración directa menores a la del catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con una  $k_1=0.048$  s<sup>-1</sup>\*mol Mo<sup>-1</sup>). Estos son los catalizadores preparados con una solución de impregnación de HPA+CitNi calcinados a 400 y 500 °C, con valores de 0.035 y 0.034 s<sup>-1</sup>\*mol Mo<sup>-1</sup>, respectivamente; y los catalizadores impregnados con una solución de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sin calcinar y calcinado a 400 °C con valores de  $k_1$  de 0.038 s<sup>-1</sup>

## 6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

---

$1 \cdot \text{mol Mo}^{-1}$  y  $0.031 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ , respectivamente. Asimismo, el catalizador preparado con una solución de impregnación de HPA+CitNi, con óxido de titanio al 30% en peso injertado en el soporte y calcinado a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (NiMoP(H-30)/30Ti-SBA-15) también presenta una constante de reacción de desulfuración directa menor ( $k_1=0.034 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ ) a la del catalizador convencional NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De la misma manera, el catalizador impregnado con una solución convencional de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, soportados en (15)Ti-SBA-15 y calcinado a  $500^\circ\text{C}$  NiMoP(C-500)/15Ti-SBA-15 con una  $k_1$  de  $0.038 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$ .

Sólo tres catalizadores, los de menor actividad, exhiben valores en la constante de hidrogenación primaria ( $k_2$ ) menores a los del catalizador convencional NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; los valores son de 0.25, 0.04 y  $0.11 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol Mo}^{-1}$  para los catalizadores NiMoP(H-500)/SBA-15, NiMoP(C-nc)/SBA-15 y NiMoP(C-500)/SBA-15, respectivamente.

Por lo que, se observa que al soportar en SBA-15 o (x)Ti-SBA-15 y utilizar una solución de impregnación de HPA+CitNi se ve mejorada la conversión o la actividad catalítica en la HDS de 4,6 DMDBT con respecto a la que exhibe un catalizador soportado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial e impregnado a través de un método convencional con soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel.

# 7. CONCLUSIONES.

### **7.1 Soporte SBA-15.**

- Con el procedimiento de síntesis utilizado se puede obtener un soporte de sílice mesoporoso ordenado SBA-15 con una área superficial específica BET de 814.2 m<sup>2</sup>/g, tamaño de poro promedio de 60.3 Å y volumen de poro de 1.24 cm<sup>3</sup>/g. Este material obtenido presenta un buen orden mesoporoso de poros paralelos de tamaño uniforme y una simetría tipo hexagonal bidimensional p6mm (tipo panel) característica de este tipo de sílice. Además, con un espaciado d<sub>(100)</sub> de 91 Å, un valor de celda unitaria de 105 Å y un espesor de pared de 39.7 Å. La morfología de este soporte es de aglomerados de partícula de forma hexagonal con un tamaño de aproximado de 2µm.

### **7.2 Soportes Ti-SBA-15.**

- Por medio de un método de injertado post-sintético es posible incorporar TiO<sub>2</sub> en la superficie del soporte SBA-15 con cargas del 15 y 30% en peso. A cargas de 30% en peso de TiO<sub>2</sub> no todo el titanio se encuentra en interacción con el soporte.
- La incorporación de TiO<sub>2</sub> produce un decremento en el área superficial, tamaño de poro promedio BJH y volumen de poro. Sin embargo el orden mesoporoso aún se conserva (Adsorción de N<sub>2</sub>, TEM y DRX a ángulo bajo).
- Con una carga de 15% en peso de óxido de titanio se obtiene una buena dispersión en la superficie de la sílice SBA-15 ya que no se observaron cristales de TiO<sub>2</sub> mayores a 40 Å (DRX) ni bandas asociadas al TiO<sub>2</sub> fase anatasa (espectroscopia Raman).

### **7.3 Catalizadores oxidados.**

- La impregnación del soporte SBA-15 con un método convencional usando una solución de HMA+Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> propicia una disminución drástica de las propiedades texturales en el catalizador resultante: NiMoP(C-nc)/SBA-15. Sin embargo, la calcinación a 400 y 500°C produce una recuperación de las propiedades texturales debido posiblemente al desalajo o remoción de los contraiones (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y el NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) presentes en las sales precursoras de impregnación.

## 7. CONCLUSIONES

---

- Contrario a lo que ocurre con el método de impregnación convencional, la impregnación de SBA-15 con una solución de HPA+CitNi, no altera significativamente las propiedades texturales del soporte. Aun más, al calcinar a 500°C las propiedades texturales del soporte se ven fuertemente disminuidas.
- La impregnación de TiO<sub>2</sub> al soporte SBA-15 lo estabiliza provocando que la impregnación de las fases activas por los dos métodos utilizados no deterioran de manera drástica las propiedades texturales del soporte original modificado TiO<sub>2</sub> ((x)Ti-SBA-15).
- Los espectros Raman y de UV-Vis-DRS de los catalizadores preparados con HPA+CitNi y sin calcinar muestran que la estructura tipo Keggin del HPA no se preserva durante las etapas de impregnación, maduración y secado.
- La descomposición de la estructura tipo Keggin del HPA da lugar a la formación de las fases polimolibdato.
- La temperatura de calcinación propicia la generación de especies de molibdeno monoméricas.
- La incorporación de óxido de titanio por injertado post-sintético en la superficie del soporte SBA-15 favorece la formación de la fase polimolibdato a partir de la estructura tipo Keggin del HPA cuando los catalizadores son calcinados a 400°C y 500°C.
- En todos los catalizadores no se detectaron microcristales de MoO<sub>3</sub> (espectroscopia Raman).
- En los catalizadores preparados con HPA+CitNi, la fase polimolibdato pudiera darse por a la ruptura de los enlaces Mo—O<sub>b</sub>—Mo de la estructura tipo Keggin, las cual se arreglaría en una estructura plana de varios molibdenos octaédricos injertados en la superficie del soporte SBA-15 de sílice.

### **7.4 Catalizadores sulfurados (HDS de 4,6 DMDBT).**

- En general, los catalizadores preparados con una solución de HPA+CitNi tienen una mejor actividad catalítica en la HDS del 4,6 DMDBT que los preparados con una

## 7. CONCLUSIONES

---

solución convencional de  $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$ . Este comportamiento se relaciona con un mejor desempeño tanto hacia la ruta de desulfuración directa así como a la ruta de hidrogenación primaria.

- Los catalizadores con menor desempeño catalítico ( $\text{NiMoP}(\text{H-500})/\text{SBA-15}$  y  $\text{NiMoP}(\text{C-500})/\text{SBA-15}$ ) muestran una fuerte degradación en las propiedades texturales y una destrucción del orden mesoporoso.
- Los catalizadores preparados con  $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$  y soportados en SBA-15 presentan un máximo en la actividad catalítica cuando se calcinan a  $400^\circ\text{C}$ .
- El catalizador preparado por un método convencional con una solución de  $\text{HMA}+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_3\text{PO}_4$  requiere calcinarse para obtener una actividad catalítica cercana a la del catalizador no calcinado y preparado con  $\text{HPA}+\text{CitNi}$  que resultó ser el mejor catalizador de los soportados en SBA-15.
- Los catalizadores más activos son los preparados con  $\text{HPA}+\text{CitNi}$ , con una carga de 15 % en peso de óxido de titanio en el soporte y calcinados a  $500^\circ\text{C}$ .
- En los catalizadores soportados en  $(x)\text{Ti-SBA-15}$  ( $x=15$  ó  $30$ ), la calcinación a  $500^\circ\text{C}$  mejoró el desempeño catalítico. Tanto la ruta de desulfuración directa como la de hidrogenación primaria se ven mejoradas a esta temperatura de calcinación.
- Un mejor desempeño catalítico por incorporación de óxido de titanio en el soporte se relacionó con la formación, dispersión y estabilidad de la fase molibdato soportada y con la observación reportada de que el óxido de titanio favorece la generación de los sitios coordinativamente insaturados (CUS) o vacantes de azufre debido a su carácter de semiconductor. Asimismo, la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en la superficie del soporte SBA-15 por injertado post-sintético estabiliza las propiedades texturales y orden mesoporoso del catalizador cuando se calina a  $500^\circ\text{C}$ .
- La incorporación de  $\text{TiO}_2$  en un 30% en peso en el soporte degrada las propiedades texturales y contribuye a la destrucción del orden mesoporoso lo que impacta negativamente el desempeño catalítico. No obstante, los catalizadores soportados en  $(30)\text{Ti-SBA-15}$  mostraron un mejor desempeño catalítico que los soportados en SBA-15.

## 7. CONCLUSIONES

---

- A partir de las curvas de rendimiento de los productos principales en la HDS de 4,6 DMDBT estableció al DMDP como un producto primario inestable, al MCHT como un producto primario estable y al DMDCH como un producto secundario estable.
- La principal ruta de reacción en la HDS de 4,6 DMDBT es la hidrogenación primaria HYD1 (valores de  $k_2/k_1 \geq 1$  en todos los catalizadores).
- Los catalizadores soportados en SBA-15 o (x)Ti-SBA-15 e impregnados con una solución HPA+CitNi presentan una mayor actividad catalítica en la HDS de 4,6 DMDBT que un catalizador soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial e impregnado a través de un método convencional con soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel.

## 8. APÉNDICES.

### **Apéndice 8-1. Preparación de los soportes (15, 30)Ti-SBA-15.**

La cantidad en mL de isopropóxido de titanio (IPT) para preparar el soporte (15)Ti-SBA-15 se cálculo de la siguiente manera:

Ya que este soporte tiene un 15% en peso de  $TiO_2$ , por lo tanto, se tiene la siguiente ecuación:

$$15\% \text{ en peso de } TiO_2 = \left[ \frac{TiO_2(g)}{TiO_2(g) + SBA-15(g)} \right] * 100 \quad (8-1)$$

Despejando la cantidad en gramos de  $TiO_2$  la ecuación anterior queda como:

$$TiO_2(g) = \left[ \frac{SBA-15(g) \left( \frac{15}{100} \right)}{1 - \left( \frac{15}{100} \right)} \right] \quad (8-2)$$

Este valor se divide entre el peso molecular del óxido de titanio (79.9 g/mol) para obtener las moles de Ti necesarias. Las moles de Ti así obtenidas equivalen a las moles de IPT necesarias; ya que en una mol de IPT hay una mol de Ti. De esta manera, con el peso molecular y la densidad del IPT, se calcula la cantidad de IPT en ml requerida:

$$IPT(ml) = TiO_2(g) \left[ \frac{1}{PM_{TiO_2}} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol IPT}}{1 \text{ mol } TiO_2} \right] [PM_{IPT}] \left[ \frac{1}{\rho_{IPT}} \right] \quad (8-3)$$

La preparación del soporte de sílice mesoporosa SBA-15 con una carga del 30% en peso de  $TiO_2$  ((30)Ti-SBA-15) se hizo a partir del soporte (15)Ti-SBA-15 previamente injertado con  $TiO_2$ . Por lo tanto, el 30% en peso  $TiO_2$  en este soporte quedo determinado por la siguiente ecuación:

$$30\% \text{ en peso de } TiO_2 = \left[ \frac{TiO_2(g) + \left( \frac{15}{100} \right) (15)Ti - SBA-15(g)}{TiO_2(g) + (15)Ti - SBA-15(g)} \right] * 100 \quad (8-4)$$

## 8. APÉNDICES

---

A partir de esta ecuación, la cantidad de  $TiO_2$  en gramos necesaria queda de la siguiente forma:

$$TiO_2(g) = \left[ \frac{\left( \frac{30}{100} \right) (15)Ti - SBA - 15(g) - \left( \frac{15}{100} \right) (15)Ti - SBA - 15(g)}{1 - \left[ \frac{30}{100} \right]} \right] \quad (8-5)$$

Para calcular los ml de IPT necesarios, y con el resultado anterior, se utiliza la Ecuación 8-3.



## 8. APÉNDICES

### **Apéndice 8-2. Cálculos para la preparación de las soluciones impregnantes.**

- **Solución impregnante a partir del HPA ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) y citrato de níquel.**

La cantidad de níquel impregnada en todos los catalizadores fue del 13% en peso con respecto al  $MoO_3$ . De esta manera, se tiene la siguiente relación.

$$13\% \text{ en peso de } MoO_3 = \left[ \frac{MoO_3(g)}{MoO_3(g) + Soporte(g)} \right] * 100 \quad (8-6)$$

*Soporte(g)* – Cantidad en gramos de soporte que se impregnó; en este caso, los soportes utilizados fueron: SBA-15, (15)Ti-SBA-15 y (30)Ti-SBA-15.

A partir de la ecuación anterior se calculó la cantidad de  $MoO_3(g)$ :

$$MoO_3(g) = \left[ \frac{Soporte(g) \left( \frac{13}{100} \right)}{1 - \left( \frac{13}{100} \right)} \right] \quad (8-7)$$

A partir de este valor y con la relación estequiométrica del HPA, de 12 moles de Mo por 1 mol de HPA, se obtuvo la cantidad de HPA necesaria:

$$HPA(g) = MoO_3(g) \left[ \frac{1}{PM_{MoO_3}} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol HPA}}{12 \text{ moles } MoO_3} \right] PM_{HPA} \quad (8-8)$$

A partir de aquí, fue necesario calcular el volumen total de la solución de impregnación, este valor se estimó a partir de la siguiente ecuación:

$$V_{SI} (ml) = V_p (ml/g) * Soporte(g) \quad (8-9)$$

$V_{SI}$  – Volumen total de la solución impregnante.

$V_p$  – Volumen de poro.

Por lo tanto, las moles de HPA necesarias por mililitro de solución impregnante fueron:

## 8. APÉNDICES

---

$$\frac{Moles_{HPA}}{1 ml_{SI}} = \frac{HPA(g)}{PM_{HPA} * V_{SI}} \quad (8-10)$$

Sin embargo, dependiendo el volumen total de la solución impregnante necesario, esta se preparó en matraces de aforo de volúmenes distinto (de 25 ml o 10ml). En general, la cantidad de HPA para preparara un determinado volumen de solución impregnante fue:

$$HPA(g) = \left[ \frac{Moles_{HPA}}{1 ml_{SI}} \right] * PM_{HPA} * V_m \quad (8-11)$$

$V_m$  – Volumen matraz de aforo utilizado.

La cantidad de Ni necesaria se estimo a partir de la relación atómica:

$$\frac{Ni}{Ni + Mo} = 0.3 \quad (8-12)$$

De donde:

$$\text{Átomos Ni} = \frac{0.3}{1-0.3} Mo = 0.4286 * \text{Átomos Mo} \quad (8-13)$$

Los átomos de molibdeno en la solución impregnante son:

$$\text{Átomos Mo} = V_{SI} \left[ \frac{Moles_{HPA}}{1 ml_{SI}} \right] \left[ \frac{12 moles Mo}{1 mol HPA} \right] * No. Avogrado \quad (8-14)$$

Por lo tanto, con las ecuaciones 8-13 y 8-14, se obtuvieron los átomos de Ni necesarios para la cantidad del soporte impregnado. En este caso, se uso  $NiCO_3$  como precursor del níquel el cual se hizo reaccionar con ácido cítrico (AC) para formar citrato de níquel (quelante). De esta manera, la cantidad de  $NiCO_3$  en gramos para una preparar un determinado volumen de solución impregnante, se calculo a partir de las siguientes ecuaciones:

$$Moles de NiCO_3 = \frac{\text{Átomos de Ni}}{No. de Avogrado} * \frac{Mol NiCO_3}{Mol Ni} \quad (8-15)$$

## 8. APÉNDICES

---

$$\frac{\text{Moles de NiCO}_3}{1 \text{ ml}_{SI}} = \frac{\text{Moles de NiCO}_3}{V_{SI}} \quad (8-16)$$

$$\text{NiCO}_3(g) = \frac{\text{Moles NiCO}_3}{1 \text{ ml}_{SI}} * V_m * \text{PM}_{\text{NiCO}_3} \quad (8-17)$$

La preparación del citrato de níquel se obtuvo con una relación molar de 2:3 de ácido cítrico y carbonato de níquel [98, 99]. Por lo tanto, la cantidad de ácido cítrico para un volumen dado de solución impregnante fue:

$$\frac{\text{Moles de AC}}{1 \text{ ml}_{SI}} = \frac{2 \text{ Moles AC}}{3 \text{ Moles NiCO}_3} * \frac{\text{Moles de NiCO}_3}{V_{SI}} \quad (8-18)$$

$$\text{AC}(g) = \frac{\text{Moles de AC}}{1 \text{ ml}_{SI}} * V_m * \text{PM}_{AC} \quad (8-19)$$

En esta solución, primeramente, fue necesaria la preparación del citrato de níquel. Para lo cual, se adicione el carbonato de níquel y el ácido cítrico a una vaso de precipitado con agitación y con una cierta cantidad de agua desionizada (menor al volumen a aforar). Posteriormente, se calentó esta solución a aproximadamente 85°C hasta que todo el precipitado se solubiliza y se forma una solución verde brillante [98, 99]. En este momento la solución transvasa al matraz de aforo, se adiciona el HPA y se completa el volumen de aforo con agua desionizada.

- **Solución impregnante a partir del heptamolibdato de amonio (HMA), nitrato de níquel y ácido fosfórico.**

En la preparación de esta solución convencional, la cantidad de MoO<sub>3</sub> se obtiene a partir de la ecuación 8-7. De esta manera, la cantidad de HMA necesaria fue:

$$\text{HPA}(g) = \text{MoO}_3(g) \left[ \frac{1}{\text{PM}_{\text{MoO}_3}} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ moles MoO}_3} \right] * \text{PM}_{\text{HMA}} \quad (8-20)$$

De forma similar que en la solución impregnante con el HPA, la cantidad de HMA para un volumen dado de solución impregnante fue (Ecuación 7-22):

## 8. APÉNDICES

$$\frac{Moles_{HMA}}{1 ml_{SI}} = \frac{HMA(g)}{PM_{HMA} * V_{SI}} \quad (8-21)$$

$$HMA(g) = \left[ \frac{Moles_{HMA}}{1 ml_{SI}} \right] * PM_{HMA} * V_m \quad (8-22)$$

La cantidad de  $Ni(NO_3)_2$  usada al preparar la solución impregnante convencional se calculo a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Átomos Ni} = 0.4286 * V_{SI} \left[ \frac{Moles_{HMA}}{1 ml_{SI}} \right] \left[ \frac{7 moles Mo}{1 mol HMA} \right] * No. Avogrado \quad (8-23)$$

$$Moles de Ni(NO_3)_2 = \frac{\text{Átomos de Ni}}{No. de Avogrado} * \frac{Mol Ni(NO_3)_2}{Mol Ni} \quad (8-24)$$

$$\frac{Moles de Ni(NO_3)_2}{1 ml_{SI}} = \frac{Moles de Ni(NO_3)_2}{V_{SI}} \quad (8-25)$$

$$Ni(NO_3)_2(g) = \frac{Moles Ni(NO_3)_2}{1 ml_{SI}} * V_m * PM_{Ni(NO_3)_2} \quad (8-26)$$

Debido a que en todos los catalizadores las cargas del  $MoO_3$ ,  $NiO$  y  $P_2O_5$  fueron las mismas; la cantidad de  $H_3PO_4$ , precursor del fósforo en este caso, quedo determinada por la estequiométrica del heteropoliácido utilizado anteriormente, en donde se tiene la siguiente relación atómica:

$$\frac{P}{Mo} = \frac{1}{12} = 0.08\bar{3} \quad (8-27)$$

Por lo tanto, la cantidad de  $H_3PO_4$  se cálculo de la siguiente forma:

$$\text{Átomos P} = \left[ \frac{1 \text{ átomo P}}{12 \text{ átomos Mo}} \right] * V_{SI} * \left[ \frac{Moles_{HMA}}{1 ml_{SI}} \right] * \left[ \frac{7 moles Mo}{1 mol HMA} \right] * No. Avogrado \quad (8-28)$$

$$Moles de H_3PO_4 = \frac{\text{Átomos de P}}{No. de Avogrado} * \frac{Mol H_3PO_4}{Mol P} \quad (8-29)$$

## 8. APÉNDICES

---

$$\frac{\text{Moles de } H_3PO_4}{1 \text{ ml}_{SI}} = \frac{\text{Moles de } H_3PO_4}{V_{SI}} \quad (8-30)$$

En este caso, fue necesario calcular la cantidad en gramos de  $H_3PO_4$  por ml de solución impregnante.

$$\frac{H_3PO_4(g)}{1 \text{ ml}_{SI}} = \frac{\text{Moles de } H_3PO_4}{V_{SI}} * PM_{H_3PO_4} \quad (8-31)$$

Los ml necesarios de solución al 85.4 % en peso de  $H_3PO_4$  para el volumen de solución impregnante preparada fueron:

$$H_3PO_4(ml) = \frac{H_3PO_4(g)}{1 \text{ ml}_{SI} * 0.854 * \rho_{H_3PO_4}} * V_m \quad (8-32)$$

$\rho_{H_3PO_4}$  - Densidad solución de  $H_3PO_4$  al 85.4 % en peso (1.88 g/ml).

# 9. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] NOM-086-Semarnat-Sener-SCFI-2005. *Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental*. Diario Oficial (30 de enero 2006), 64.
- [2] H. Schulz, W. Bohringer, F. Ousmanov, P. Waller. *Refractory sulfur compounds in gas oils*. Fuel Process. Fuel Proc. Techn., 61 (1999) 5.
- [3] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire and M. Vrinat. *Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study*. Appl. Catal. A: General 187 (1999) 179
- [4] R. Iwamoto, J. Grimblot. *Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts*. Advances in Catalysis 44 (2000) 417.
- [5] C Wivel, B. S. Clausen, R. Candia, S. Mørup and H. Topsøe. *Mössbauer emission studies of calcined Co---Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Catalytic significance of Co precursors*. J. of Catal. 87 (1984) 497.
- [6] J. M. Lewis y R. A. Kydd. *The MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction: Influence of phosphorus on MoO<sub>3</sub> impregnation and reactivity in thiophene HDS*. J. of Catal. 136 (1992) 478-486
- [7] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka y G. D. Stucky. *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*. Science 279 (1998) 548.
- [8] W. A. Adams, M. G. Bakker, T. I. Quickenedn. *Photovoltaic properties of ordered mesoporous silica thin film electrodes encapsulating titanium dioxide particles* J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181 (2006) 166–173.
- [9] G. Murali Dhar, B. N. Srinivas, M. S. Rana, M. Kumar, S. K. Maity. *Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts—a review*. Catalysis Today 86 (2003) 45
- [10] Z. Luan, E. M. Maes, P. A. W. van der Heide, D. Zhao, R. S. Czernuszewicz, L Kevan. *Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15*. Chem. Mater. 11 (1999) 3680.
- [11] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois. *Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds*. Stud. Surf. Sci. Catal. 106 (1997) 181.
- [12] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois. *Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co–Mo–P coimpregnation*. Catal. Today 45 (1998) 277.
- [13] A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, and J. R. Bernard. *Hydrotreatment Catalysts Prepared with Heteropolycompound: Characterisation of the Oxidic Precursors*. J. of Catal. 188 (1999) 102.
- [14] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard. *Characterization and catalytic performances of hydrotreatment catalysts prepared with silicium*

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

*heteropolymolybdates: comparison with phosphorus doped catalysts.* Appl. Catal. A: General 217 (2001) 173.

[15] C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier, O. Mentré, V. Harlé, D. Guillaume, and E. Payen. *Evidence and Characterization of a New Decamolybdocobaltate Cobalt Salt: An Efficient Precursor for Hydrotreatment Catalyst Preparation.* Chem. Mater., 17, (2005), 4438.

[16] J.-M. Manoli, P. Da Costa, M. Brun, M. Vrinat, F. Maugé y C. Potvin. *Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over promoted (Ni,P) alumina-supported molybdenum carbide catalysts: activity and characterization of active sites.* J. of Catal. 221 (2004) 365–377

[17] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen. *Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts.* Appl. Catal. B: Environmental 70 (2007) 548-556.

[18] P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval y E. Payen. *New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach.* Appl. Catal. A: General 322 (2007) 33.

[19] D. Li, X. Guan, J. Song, Y. Di, D. Zhang, X. Ge, L. Zhao y F. S. Xiao. *Highly efficient synthesis of ordered mesoporous silica materials with controllable microporosity using surfactant mixtures as templates.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 272 (2006) 194.

[20] R. Pitchumani, W. Li y M. O. Coppens. *Tuning of nanostructured SBA-15 silica using phosphoric acid.* Catalysis Today 105 (2005) 618.

[21] F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. Yu, B. Tu, y D. Zhao. *Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesostructured Silica SBA-15.* J. Phys. Chem. B 109 (2005) 8723.

[22] C. M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt y Ferdi Schüth. *Consecutive Generation of Mesopores and Micropores in SBA-15* Chem. Mater. 15 (2003) 3739.

[23] J. de A. Galo, A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, y C. Sánchez. *Block copolymer-templated mesoporous oxides.* Current Opinion in Colloid and Interface Science 8 (2003) 109.

[24] C. Alex, C. Chang, S. Steven, C. Chuang, M. Gray y Y. Soong. *In-Situ Infrared Study of CO<sub>2</sub> Adsorption on SBA-15 Grafted with  $\gamma$ -(Aminopropyl)triethoxysilane.* Energy & Fuels 17 (2003) 468.

[25] S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau y D. Goldfarb. *Study of the Formation of the Mesoporous Material SBA-15 by EPR Spectroscopy.* J. Phys. Chem. B 107 (2003) 1739.

[26] C. Peter, A. Alberius, K. L. Frindell, R. C. Hayward, E. J. Kramer, G. D. Stucky y Bradley F. Chmelka. *General Predictive Syntheses of Cubic, Hexagonal, and Lamellar Silica and Titania Mesostructured Thin Films.* Chem. Mater. 14 (2002) 3284-3294.

[27] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo y F. Fajula. *True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature.* Langmuir 17 (2001) 8328-8335.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

- [28] M. Kruk, M. Jaroniec, C. Hyun Ko y R. Ryoo. *Characterization of the Porous Structure of SBA-15*. Chem. Mater. 12 (2000) 1961-1968.
- [29] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka y G. D. Stucky. *Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups*. Chem. Mater. 12 (2000) 2448.
- [30] D. Zhao, J. Sun, Quanzhi Li y G. D. Stucky. *Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15*. Chem. Mater. 12 (2000) 275.
- [31] R. Ryoo, C. Hyun Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec. *Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore–Micropore Network?* J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11465.
- [32] D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka y G. D. Stucky. *Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures*. Advanced Mater. Comm. 10 (1998) 1380-1385.
- [33] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka y G. D. Stucky. *Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures*. J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6024-6036.
- [34] V. Hoang, Q. Huang, M. Eic, Trong-On Do, S. Kaliaguine. *Structure and Diffusion Characterization of SBA-15 Materials*. Langmuir 21 (2005) 2051.
- [35] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. Nature 359 (1992) 710.
- [36] 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. *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834-10843.
- [37] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schrodén. *Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Silicates—Nanoscopic Reactors Coming of Age*. Adv. Mater. 12 (2000) 1403-1419.
- [38] U. Ciesla, F. Schuth. *Ordered mesoporous materials*. Microporous Mesoporous Mater. 27 (1999) 131.
- [39] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong. *Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials*. Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 56-77.
- [40] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky. *Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array*. Science 268 (1995) 1324-1327.
- [41] F. Schuth. *Ordered mesoporous materials — State of the art and prospects*. Stud. Surf. Sci. Catal. 135 (2001) 1-12.
- [42] I. R. Schmolka, P. J. Tarcha. *In Polymers for Controlled Drug Delivery*. Ed. CRC Press, Boston, (1991) Chapter 10.



## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

- [43] B. Chu, Z. Zhou, V. M. Nace. *In Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers*. Surface Science Series Vol. 60, Ed. Marcel Dekker, New York, 1996.
- [44] J. Sjöblom, P. Stenius, I. Danielsson, V. M. Nace. *In Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*. Surface Science Series Vol. 23, Ed. Marcel Dekker, New York, 1987.
- [45] A. Mezziani, D. Tourand, A. Zradba, S. Pulvin, I. Pezron, M. Clause, W. J. Kunz. *Comparison of Enzymatic Activity and Nanostructures in Water/Ethanol/Brij 35 and Water/1-Pentanol/Brij 35 Systems*. Phys. Chem. B 101 (1997) 3620.
- [46] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla. *Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays*. Chem. Mater. 6 (1994) 1176.
- [47] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks*. Nature 396 (1998) 152-155.
- [48] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework*. Chem. Mater. 11 (1999) 2813.
- [49] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama, O. Terasaki. *Ordered mesoporous carbon molecular sieves by templated synthesis: the structural varieties*. Surf. Sci. Catal. 135 (2001) 71.
- [50] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. J. Terasaki. *Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure*. J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 10712.
- [51] B. L. Newalkar, S. Komarneni. *Control over Microporosity of Ordered Microporous–Mesoporous Silica SBA-15 Framework under Microwave-Hydrothermal Conditions: Effect of Salt Addition*. Chem. Mater. 13 (2001) 4573.
- [52] K. Miyazawa, S. Inagaki. *Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15*. Chem. Commun. 21 (2000) 2121-2122.
- [53] P. Van Der Voort, M. Benjelloum, E.F. Vansant. *Rationalization of the Synthesis of SBA-16: Controlling the Micro- and Mesoporosity*. J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9027-9032.
- [54] M. Cheng, Z. Wang, K. Sakurai, F. Kumata, T. Saito, T. Komatsu, T. Yashima. *Creation of Acid Sites on SBA-15 Mesoporous Silica by Alumination*. Chem. Lett. 28 (1999) 131.
- [55] Y.-H. Yue, A. Gedeon, J.-L. Bonardet, N. Melosh, J.-B. D’Espinose, J. Fraissard. *Direct synthesis of AISBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities*. Chem. Commun. 19 (1999) 1967.
- [56] Y.-H. Yue, A. Gedeon, J.-L. Bonardet, J. B. d’Espinose, N. Melosh, J. Fraissard. *Direct incorporation of Al in SBA mesoporous materials: characterization, stability and catalytic activity*. Stud. Surf. Sci. Catal. 129 (2000) 209-218.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

- [57] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima. *Postsynthesis, Characterization, and Catalytic Properties in Alkene Epoxidation of Hydrothermally Stable Mesoporous Ti-SBA-15*. Chem Mater. 14 (2002) 1657-1664.
- [58] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- [59] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda. *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- [60] Z. Luan y L. Kevan. *Characterization of titanium-containing mesoporous silica molecular sieve SBA-15 and generation of paramagnetic hole and electron centers*. Microporous and Mesoporous Materials 44-45 (2001) 337-344.
- [61] I. Mandache, V.I. Parvulescu, A. Popescu, L. Parvulescu, M.D. Banciu, P. Amoros, D. Beltran, D. Trong On, S. Kaliaguine. *Epoxidation of dibenzocycloalkenes on Ti-Ge-MCM-41 and Ti-SBA-15 catalysts*. Microporous and Mesoporous Materials 81 (2005) 115-124.
- [62] M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky. *Hydrothermal and Postsynthesis Surface Modification of Cubic, MCM-48, and Ultralarge Pore SBA-15 Mesoporous Silica with Titanium*. Chem. Mater. 12 (2000) 898-911.
- [63] B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni. *Direct Synthesis of Titanium-Substituted Mesoporous SBA-15 Molecular Sieve under Microwave-Hydrothermal Conditions*. Chem. Mater. 13 (2001) 552.
- [64] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas. *Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica*. Nature 378 (1995) 159-162.
- [65] T. Tatsumi, K. A. Koyano, N. Igarashi. *Remarkable activity enhancement by trimethylsilylation in oxidation of alkenes and alkanes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by titanium-containing mesoporous molecular sieves*. Chem. Commun. (1998) 325-326.
- [66] R. van Grieken, J. Aguado, M.J. López-Muñoz, J. Marugán. *Synthesis of size-controlled silica-supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts*. J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 315-322.
- [67] G. Calleja, R. van Grieken, R. García, J.A. Melero, J. Iglesias. *Preparation of titanium molecular species supported on mesostructured silica by different grafting methods*. J. of Molecular Catalysis A: Chemical 182-183 (2002) 215-225.
- [68] J. Aguado, R. van Grieken., M.J. López-Muñoz, J. Marugán. *Removal of cyanides in wastewater by supported TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts*. Catalysis Today 75 (2002) 95-102.
- [69] A. Tuel, L.G. Hubert-Pfalzgraf. *Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: synthesis, characterization, and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase*. J. of Catal. 217 (2003) 343-353.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

- [70] Y. Segura, P. Cool, P. Kustrowski, L. Chmielarz, R. Dziembaj, and E. F. Vansant. *Characterization of Vanadium and Titanium Oxide Supported SBA-15*. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 12071-12079.
- [71] G. Perot. *Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials—mechanistic aspects related to deep desulfurization*. Catalysis Today 86 (2003) 111-128.
- [72] S. Damyanova, A. Spozhakina, D. Shopov. *Study of low-percentage alumina-supported nickel-molybdenum catalysts by ESR spectroscopy and magnetic measurements*. Appl. Catal. 48 (1989) 177-186.
- [73] A.M. Maitra, N.W. Cant, D.L. Trimm. *Novel hydrotreating catalysts prepared from heteropolyanion complexes impregnated on alumina*. Appl. Catal. 48 (1989) 187-197.
- [74] R. Shafi, M. Rafiq H. Siddiqui, Graham J. Hutchings, E. G. Derouane, I. V. Kozhevnikov. *Heteropoly acid precursor to a catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization*. Appl. Catalysis A: General 204 (2000) 251-256.
- [75] L. R. Pizzio, P. G. Vázquez, C. V. Cáceres, M. N. Blanco. *Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions*. Appl. Catalysis A: General 256 (2003) 125-139.
- [76] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono. *Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds*. Advances in Catalysis 41 (1996) 113-252
- [77] I. V. Kozhevnikov. *Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions*. Chem. Rev. 98 (1998) 171-198.
- [78] I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R. J. J. Jansen, H. Bekkum.  *$^{17}\text{O}$  NMR determination of proton sites in solid heteropoly acid  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR, FT-IR and XRD study of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  supported on carbon*. Catalysis Letters 27 (1994) 187-197.
- [79] K. Tanabe. *Solid Acids and Bases*. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [80] J. A. R. Van Veen, E. Gerkema, A. M. van der Kraan, P. A. J. M. Hendricks, H. Beens. *A  $^{57}\text{Co}$  Mössbauer emission spectrometric study of some supported CoMo hydrodesulfurization catalysts*. J. Catal. 133 (1992) 112-123.
- [81] Y. Inzumi, K. Urabe, M. Onaka. *Zeolites, Clay and heteropoly acid in organic reactions*. Kodansha, Tokio-VCH Publishers, N.Y, 1992.
- [82] M. Misono, N. Mizuko, Y., Konishi, K. Katamura, A. Kasai, K. Sakata, T. Okahura, Y. Yoneda. *Catalysis by Heteropoly Compounds. III. The Structure and Properties of 12-Heteropolyacids of Molybdenum and Tungsten ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}$ ) and Their Salts Pertinent to Heterogeneous Catalysis*. Bull. Chem. Soc. Jpn. 55 (1982) 400-406.
- [83] M. Furata, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda. *Structure and acidity of 12-Molibdophosphoric acid and its salts in solid state as characterized by infrared spectroscopy*. Chem. Lett. (1979) 31-34.
- [84] M. Misono. *Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten*. Catal. Rev. Sci. Eng. 29 (1987) 269-321.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

- [85] G. A Tsigdinos, C. J. Hallada. *Molybdovanadophosphoric acids and their salts. I. Investigation of methods of preparation and characterization.* Inorg. Chem. 7 (1968) 437-441.
- [86] D. P. Smith, M. T. Pope. *Heteropoly 12-metallophosphates containing tungsten and vanadium. Preparation, voltammetry, and properties of mono-, di-, tetra-, and hexavanado complexes.* Inorg. Chem. 12 (1973) 331-336.
- [87] G. A. Tsigdinos. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. *Preparation and Characterization of 12-Molybdophosphoric and 12-Molybdosilicic Acids and Their Metal Salts.* 13 (1974) 267-274.
- [88] M. Barzca, T. Pope. *Heteroconjugation of inorganic anions in nonaqueous solvents. III. Complexes of polymolybdates and -tungstates with chloral hydrate.* J. Phys. Chem. 79 (1975) 92-93
- [89] Y. Izumi, K. Matsuo, K Urabe. *Efficient homogeneous acid catalysis of heteropoly acid and its characterization through ether cleavage reactions.* J. Mol. Catal., 18 (1983) 299-314
- [90] Y. Izumi, R. Hasabe, K. Urabe. *Catalysis by heterogeneous supported heteropoly acid.* J. Catal. 84 (1983) 402-409.
- [91] K. Nowinska, R. Fiedorow, J. Adamiec. *Catalytic activity of supported heteropoly acids for reactions requiring strong acid centres.* J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 87 (1991) 749-753.
- [92] S. Damyanova, J. L. G. Fierro. *Surface properties of titania-supported 12-molybdophosphoric acid hydrodesulphurization catalysts.* Appl. Catal. A: General. 144 (1996) 59-77.
- [93] Y. Izumi, K. Urabe. *Catalysis of Heteropoly acid entrapped in activated carbon.* Chem. Lett. (1981) 663-666.
- [94] M.A. Schwegler, P. Vinke, M. van der Eijk, H. van Bekkum. *Activated carbon as a support for heteropolyanion catalysts.* Appl. Catal. A: General, 80 (1992) 41-57.
- [95] T. Baba, Y. Ono. *Heteropolyacids and their salts supported on acidic ion-exchange resin as highly active solid-acid catalysts.* Appl. Catal. 22 (1986) 321-324.
- [96] J. G. Espinosa García. *Implementación de un procedimiento de deshidratación de 4-metil, 2-pentanol como reacción modelo para catalizadores sólidos ácidos.* Tesis, UNAM, 2002.
- [97] W. Chu, X. Yang, X. Ye, Y. Wu. *Vapor phase esterification catalyzed by immobilized dodecatungstosilicic acid (SiW12) on activated carbon.* Appl. Catal. A: General. 145 (1996) 125-140.
- [98] D. J. Lensveld. University of Utrecht. <http://www.library.uu.nl/digiarchief/dip/diss/2003-0325-14324/inhoud.htm>.
- [99] D. J. Lensveld, J G. Mesu, A. J. van Dillen, K. P. de Jong. *Synthesis and characterisation of MCM-41 supported nickel oxide catalysts.* Microporous and Mesoporous Materials. 44-45 (2001) 401-407.
- [100] Y. Sun, K. Fang, J. Ren. *Effect of nickel precursors on the performance of Ni/AlMCM-41 catalysts for n-dodecane hydroconversion.* J. Molecular Catal. A: Chemical 229 (2005) 51-58.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

- [101] T. Fujikawa, H. Kimura, K. Kiriyaama, K. Hagiwara. *Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels*. Catalysis Today 111 (2006) 188-193.
- [102] T. Fujikawa, M. Kato, H. Kimura, K. Kiriyaama, M. Hashimoto, N. Nakajima. *Development of Highly Active Co-Mo Catalysts with Phosphorus and Citric Acid for Ultra-deep Desulfurization of Diesel Fractions (Part 1) Preparation and Performance of Catalysts*. J. of the Japan Petroleum Institute 48 (2005) 106-113.
- [103] T. Fujikawa, M. Kato, H. Kimura, K. Kiriyaama, M. Hashimoto, N. Nakajima. *Development of Highly Active Co-Mo Catalysts with Phosphorus and Citric Acid for Ultra-deep Desulfurization of Diesel Fractions (Part 2) Characterization of Active Sites*. J. of the Japan Petroleum Institute 48 (2005) 114-120.
- [104] W.J.J. Welters, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen. *Influence of zeolite acidity on thiophene hydrodesulfurization activity*. Appl. Catal. A: General 119 (1994) 253-269.
- [105] S.K. Maity, J. Ancheyta, M.S. Rana, P. Rayo. *Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude*. Catal. Today 109 (2005) 42-48.
- [106] J. Ramirez, V.M. Castaño, C. Leclercq, A. López Agudo. High-resolution electron microscopy study of phosphorus-containing  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  hydrotreating catalysts Appl. Catal. A: General 83 (1992) 251.
- [107] J. Trawczynski. *Effect of ammonium salts on alumina surface properties*. Appl. Catal. A: General 144 (1996) 195-203.
- [108] M. L. Hair. *Infrared Spectroscopy in surface chemistry*. M. Dekker, 1967, New York.
- [109] E. P. Parry. *An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity*. J. Catal. 2 (1963) 371-379.
- [110] J. B. Peri. *Infrared Study of Adsorption of Ammonia on Dry  $\gamma$ -Alumina*. J. Phys. Chem. 69 (1965) 231-239.
- [111] J. M. Campelo, A. Blanco, A. García, D. Luna, J. M. Marinas y M. S. Moreno. *Aluminium phosphate-zirconia catalysts: I. Structure, texture, acid-base properties and catalytic activity in cyclohexene isomerization of catalysts obtained with propylene oxide*. Appl. Catal. 53 (1989) 135-156.
- [112] J. M. Campelo, F. M. Bautista, A. García, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, G. Colon, J. A. Navio y M. Macías. *Structure, Texture, Surface Acidity, and Catalytic Activity of  $\text{AlPO}_4\text{-ZrO}_2$  (5-50 wt%  $\text{ZrO}_2$ ) Catalysts Prepared by a Sol-Gel Procedure*. J. Catal. 179 (1998) 483-494.
- [113] J. M. Campelo, F. M. Bautista, A. García, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero.  *$\text{AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts with low-alumina content: II. Acidity and catalytic activity in cyclohexene conversion and cumene cracking of catalysts obtained with aqueous ammonia*. Appl. Catal. A: General 104 (1993) 109-135.
- [114] S. Brunauer, P. H. Emmet y E. Teller. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

- [115] S. Brunauer, L. S. Demming W. E. Demming y E. Teller. *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*. J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 1723-1732.
- [116] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot. *Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure*. Inorg. Chem. 22 (1983) 207-216.
- [117] J-M. Tatibouët, C. Montalescot, K. Brückman, z J. Haber, M. Che. *A Two-Step Transformation of the Magnesium Salt of Phosphomolybdic Acid HMgPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> Supported on Silica*. J. Catal. 169, 22-32 (1997).
- [118] A. Spojakina, S. Damyanova, L. Petrov, Z. Vit. *Effect of phosphorus on the surface state of alumina-supported nickel--molybdenum catalysts for hydrodesulphurization*. Appl. Catal. 56 (1989) 163
- [119] K.P. Barteau J.E. Lyons I.K. Song, M.A. Barteau. *UV-visible spectroscopy as a probe of heteropolyacid redox properties: application to liquid phase oxidations*. Topics in Catalysis Vol. 41, (2006) 55-62.
- [120] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo. *The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences*. Catal. Today 98 (2004) 19-30.
- [121] J. J. Lee, H. Kim, S. H. Moon. *Preparation of highly loaded, dispersed MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes*. Appl. Catal. B: Environmental 41 (2003) 171.
- [122] H. Farag, K. Sakanishi. *Investigation of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over a highly active bulk MoS<sub>2</sub> catalyst*. J. Catal. 225 (2004) 531-535.
- [123] M. Vrinat, R. Bacaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez. *New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts*. Catal. Today 107-108 (2005) 570-577.
- [124] J. Ramirez, F. Sanchez-Minero, R. Cuevas-García, A. Gutierrez-Alejandre, C. Fernandez-Vargas. *Kinetic Study of the HDS of 4,6-DMDBT over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(x) Catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 1178-1185.
- [125] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth. *Hydrotreating Catalysis-Science and Technology, 11*; Eds. J. R. Anderson, M. Boudart, Springer-Verlag-Berlin (1996).
- [126] D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida. *Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds*. Adv. Catal. 42 (1998) 345-471.
- [127] T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*; Kodasha, Wiley-VCH: Weinheim, Tokyo (1999).
- [128] M. Egorova, R. Prins. *Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Catal. 224 (2004) 278.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

- [129] S. Kasztelan, D. Guillaume. *Inhibiting effect of hydrogen sulfide on toluene hydrogenation over a molybdenum disulfide/alumina catalyst*. Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 203-210.
- [130] V. Sasca, M. Stefanescu, A. Popa. *Thermal behavior of the polyoxometalates derived from  $H_3PMo_{12}O_{40}$  and  $H_4PVMo_{11}O_{40}$* . J. Thermal Anal. 72 (2003) 311-322.
- [131] Cai Xian-e, Du Daichun, Ni Jianping, Jin Youming, Zhu Jing, Qian Yixiang. *Enthalpies of formation and DSC and TG results of heteropoly acids containing tungsten and molybdenum*. Thermochimica Acta 292 (1997) 45.
- [132] H. Kim, J. C. Jung, P. Kim, S. H. Yeom, K-Y Lee, I. K. Song. *Preparation of  $H_3PMo_{12}O_{40}$  catalyst immobilized on surface modified mesostructured cellular foam (SM-MCF) silica and its application to the ethanol conversion reaction*. J. of Molecular Catalysis A: Chemical 259 (2006) 150-155.
- [133] B. B. Bardin, R. J. Davis. *Characterization of copper and vanadium containing heteropolyacid catalysts for oxidative dehydrogenation of propane*. Appl. Catal. A: General 185 (1999) 283-292.
- [134] J-M. Tatibouët, C. Montalescot, K. Brückman, J. Haber, M. Che. *A Two-Step Transformation of the Magnesium Salt of Phosphomolybdic Acid  $HMgPMo_{12}O_{40}$  Supported on Silica*. J. of Catal. 169 (1997) 22-32.
- [135] R. Alcántara, P. Lavela, J. L. Tirado, R. Stoyanova, E. Kuzmanova, E. Zhecheva. *Lithium-Nickel Citrate Precursors for the Preparation of  $LiNiO_2$  Insertion Electrodes*. Chem. Mater. 9 (1997) 2145-2155.
- [136] L. Lizama, T. Klimova. *Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15*. Appl. Catal. B: Environmental 82 (2008) 139-150.
- [137] M. A. Bañares, I. E. Wachs. *Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments*. J. Raman Spectrosc. 33 (2002) 359-380.
- [138] D. Romualdo Escobar. *Modificación del método de preparación de catalizadores  $Co(Ni)Mo(EDTA)/SiO_2$  para HDS*. Tesis, UNAM, 2010.
- [139] R. B. Laughlin. *Optical absorption edge of  $SiO_2$* . Phys. Rev. B 22, (1980) 3021-3029.
- [140] C. A. Emeis. *Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Absorbed on Solid Acid Catalysts*. J. Of Catal. 141 (1993) 347-354.
- [141] F. Sánchez-Minero, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, C. Fernández-Vargas, P. Torres-Mancera, R. Cuevas-García. *Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over  $NiMo/Al_2O_3-SiO_2(x)$  catalysts*. Catal. Today 133-135 (2008) 267-276.
- [142] C. Song. *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catal. Today 86 (2003) 211-263.
- [143] B. Pawelec, S. Damyanova, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz y L. Petrov. *HDS of dibenzothiophene over polyphosphates supported on mesoporous silica*. J of Catal. 223 (2004) 86-97.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

- [144] F. Bataille, J-L Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan. *Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism*. J. Catal. 191 (2000) 409-422.
- [145] F. Bataille, J. L. Lemberon, G. Pérot, P. Leyrit, T. Cseri, N. Marchal, S. Kasztelan. *Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene*. Appl. Catal. A: General 220 (2001) 191-205.
- [146] P. Da Costa, J-M. Manoli, C. Potvin, G. Djéga-Mariadassou. *Deep HDS on doped molybdenum carbides: From probe molecules to real feedstocks*. Catal. Today 107-108 (2005) 520-530.