



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA**

**DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES DE  
HIDROTRATAMIENTO SOPORTADOS EN  
MATERIALES MESOPOROSOS DE SiO<sub>2</sub>**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTORA EN INGENIERIA**

INGENIERIA QUIMICA – INGENIERIA DE PROCESOS

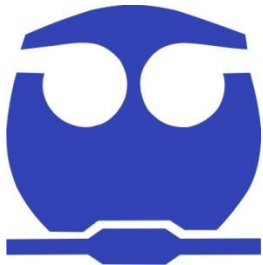
P R E S E N T A :

**M. EN I. GABRIELA MACIAS ESQUIVEL**

TUTOR:

**DR. JORGE FERNANDO RAMIREZ SOLIS**

**2012**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO**

Presidente: DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

Secretario: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

Vocal: DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO

1<sup>er</sup> Suplente: DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO

2<sup>do</sup> Suplente: DR. JORGE FERNANDO RAMIREZ SOLIS

Lugar donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE QUÍMICA, UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS  
(UNICAT)

**TUTOR DE TESIS:**

DR. JORGE FERNANDO RAMIREZ SOLIS



Handwritten signature of Jorge Fernando Ramirez Solis, written in dark ink over a horizontal line. Below the signature, the acronym "EIRMA" is printed in a bold, sans-serif font.

## **Agradecimientos:**

*A la Facultad de Química de la UNAM por brindarme tantas oportunidades a manos llenas y regalarme un mundo de posibilidades.*

*A CONACyT por la beca otorgada 173401.*

*A DGEP por el complemento de beca otorgado.*

*A DGAPA-UNAM, proyecto PAPIIT-IN-114112 por el financiamiento otorgado*

*A mi Tutor, el Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís por su infinita paciencia, sus consejos y disposición a apoyarme siempre.*

*A la Q. María Cecilia Salcedo Luna de la USAI por la realización de todos los difractogramas de rayos X.*

*Al Ing. Gerardo Cedillo Valverde del Instituto de Materiales por la realización de las Resonancias Magnéticas <sup>27</sup>Al MAS NMR.*

*Al Ing. Iván Puente Lee de la USAI, por el apoyo técnico en HRTEM y SEM..*

*A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre de la UNICAT por la ayuda brindada en las técnicas espectroscópicas FTIR y Raman.*

*Al Dr. Rogelio Cuevas García de la UNICAT por su asesoría técnica en la utilización de reactores químicos y técnicas cromatográficas.*

*A la Dra. Perla Castillo Villalón de la UNICAT por su asesoría en la técnica UV-Vis DRS.*

*Al Dr. Luis Cedeño Caero de la UNICAT por sus valiosos consejos.*

*A todos los estudiantes de la UNICAT que fueron mis compañeros y me apoyaron siempre que los necesité.*

*A mi familia, por su infinita paciencia y disposición a apoyarme y ayudarme en todo momento.*

*A todas las personas que a lo largo de mi vida me enseñaron que el esfuerzo siempre vale la pena, en especial a todos los que fueron mis maestros, en verdad muchas gracias.*

Dedico este trabajo, con todo mi amor, a Luis Felipe,  
Catalina y Arturo, los tres motores que mueven toda mi  
vida...

A mis papás, por ser mis incondicionales siempre y en todo  
momento...

A mi esposo, Luis Felipe, por no dejarme jamás morir sola y  
siempre “seguirme la corriente”...

Te dedico este trabajo, a Ti que eres todo y me lo has dado  
todo...

## Contenido

Resumen	9
1. Introducción	10
2. Antecedentes	15
2.1. Procesos de hidrotratamiento (HDT).	15
2.2. Importancia del material soporte.	18
2.3. Soportes mesoporosos de SiO <sub>2</sub> .	20
2.4 Soportes tipo Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .	22
2.5. Catalizadores de Mo y W soportados en materiales mesoporosos.	27
2.6. Catalizadores promovidos con Ni.	33
2.7 Catalizadores Ni/MCM-41.	38
2.8. HDS de 4,6-DMDBT.	42
3. Objetivos	47
4. Desarrollo experimental	52
4.1 Preparación de catalizadores.	52
4.1.1. Preparación de soportes Al-Si(y).	52
4.1.2. Preparación de catalizadores NiMo(W)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	53
4.1.3. Preparación de catalizadores NiMo(W)/Al-Si(y) y NiMo(W)/SBA-15.	55
4.2 Métodos de caracterización.	57

4.2.1. Fisisorción de N <sub>2</sub> .	57
4.2.2. Espectroscopia ultravioleta-visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS).	63
4.2.3. Difracción de rayos X.	67
4.2.4. Espectroscopia Raman.	70
4.2.5. Espectroscopia de Infrarrojo.	74
4.2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución.	76
4.2.7. Espectroscopia <sup>27</sup> Al MAS NMR.	80
4.3. Evaluación de la actividad catalítica.	83
4.3.1. Activación de los catalizadores.	83
4.3.2. Hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-DMDBT.	84
4.3.3. Hidrogenación (HYD) de Naftaleno.	85
4.3.4 Hidrodesnitrogenación (HDN) de Carbazol.	86
5. Resultados y discusión	87
5.0 . Determinación de los métodos de síntesis de soportes y catalizadores a emplear.	87
5.0.1 Síntesis del material SBA-15.	87
5.0.1.1 Fisisorción de N <sub>2</sub> .	89
5.0.1.2 Difracción de rayos X.	91
5.0.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión.	93

4.0.2 Elección de los soportes Al-Si(y) a emplear en el trabajo de investigación.	97
4.0.2.1. Fisisorción de N <sub>2</sub> .	98
4.0.2.2. Difracción de rayos X.	101
4.0.2.3. Espectroscopia <sup>27</sup> Al MAS NMR.	103
4.0.2.4. Espectroscopia Raman.	105
4.0.2.5. Espectroscopia UV-Vis. de Reflectancia Difusa.	106
4.0.3. Elección del método de síntesis de catalizadores NiMo(W) a emplear en el trabajo de investigación.	108
4.0.3.1 Comparación de catalizadores preparados a pH ácido y solución acuosa.	110
5.1. Caracterización de soportes.	114
5.1.1. Fisisorción de N <sub>2</sub> .	114
5.1.2. Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa.	117
5.1.3. Difracción de rayos X.	119
5.1.4. Espectroscopia Raman	121
5.1.5. Espectroscopia FT-IR.	123
5.1.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).	126
5.1.7. Espectroscopia <sup>27</sup> Al MAS NMR.	129
5.2. Catalizadores.	130
5.2.1. Método de preparación de catalizadores de Mo y W.	130



5.2.2. Caracterizaciones de Catalizadores	137
5.2.2.1. Fisisorción de N <sub>2</sub> .	137
5.2.2.2. Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa.	141
5.2.3. Difracción de rayos X.	146
5.2.2.4. Espectroscopia Raman.	151
5.2.2.5. Espectroscopia <sup>27</sup> Al MAS NMR.	153
5.2.6. Espectroscopia de Infrarrojo.	156
5.2.7. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución de catalizadores sulfurados.	166
5.3. Actividad Catalítica.	170
5.3.1 HDS 4,6-DMDBT.	170
5.3.2. HYD de Naftaleno.	177
5.3.3. HDN de carbazol.	179
5.4 Discusión general	183
6. Conclusiones	189
Conclusión general	192
Referencias	193
Apéndice I	208
Apéndice II	210

## RESUMEN

El desarrollo de nuevos y mejores catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) es hoy en día una prioridad, dada la necesidad de producir combustibles limpios que cumplan con las regulaciones para la protección del medio ambiente, además de que cada día existen en México más yacimientos de petróleo pesado como el maya. En general, los catalizadores comerciales actuales son sulfuros de molibdeno o tungsteno promovidos con níquel o cobalto y soportados en alúmina.

Un material que ha despertado el interés por sus posibles aplicaciones en hidrotratamiento es la SBA-15, un soporte de  $\text{SiO}_2$  mesoporoso cuya área específica elevada ( $700\text{-}1400\text{ m}^2/\text{g}$ ) y gran porosidad ( $0.8\text{-}15\text{ cm}^3/\text{g}$ ), ofrecen la posibilidad de alcanzar un alto grado de dispersión de las fases activas así como tener poros con una distribución uniforme. Por otro lado, los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , ofrecen la posibilidad de que el aluminio se incorpore a la red de sílice, generándose un exceso de carga negativa la cual se neutraliza con un protón (acidez) lo cual puede favorecer las reacciones de HDS de moléculas refractarias.

En el presente trabajo se propone la síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la reacción de HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno de catalizadores NiMo y NiW soportados en SBA-15 modificada con aluminio. El aluminio incorporado en la SBA-15 modifica la acidez superficial, facilitando la reacción de HDS propuesta. Adicionalmente se demuestra que esta mejora no se debe a un cambio en la capacidad hidrogenante de los catalizadores, ya que las reacciones de hidrogenación de naftaleno y hidrodesnitrogenación de carbazol no muestran una clara diferencia entre la actividad de un soporte puro de SBA-15 y uno modificado con Al.

## 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales propósitos que la humanidad se ha planteado para esta década es combatir los problemas de contaminación ambiental por medio de una legislación más estricta. Reducir los niveles de emisiones de contaminantes representa un reto científico y tecnológico, ya que existen muchos procesos que deberán ser modificados para resultar menos dañinos al medio ambiente. Los gases nocivos que se encuentran en la atmósfera se deben principalmente a la generación de energía por medio de la combustión de productos derivados del petróleo (hidrocarburos y carbón) los cuales son y seguirán siendo la principal fuente de energía, a razón de su menor costo y mayores eficiencias en su transformación. Sin embargo, el impacto ambiental por la emisión de gases con efecto invernadero como consecuencia de su combustión, limitará su utilización en el futuro cercano. Los principales contaminantes que se encuentran en dichos gases de combustión son los SO<sub>x</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, partículas suspendidas y trazas de algunos elementos pesados.

Una pieza clave para lograr un control ambiental es el disminuir las emisiones de SO<sub>2</sub>, ya que este gas contribuye a la generación de fenómenos ambientales como la lluvia ácida, además de ser un componente integral en el ciclo de la química de los gases ambientales que producen el ozono a nivel de la biosfera y el smog. Sin embargo, no todo el daño es causado por el SO<sub>2</sub>; este compuesto puede oxidarse a SO<sub>3</sub> por varias vías, dependiendo de las condiciones particulares de la atmósfera. Una vez formado el

$\text{SO}_3$  se disuelve en las pequeñas gotas de agua presentes en la atmósfera, formando así el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Además del aspecto ambiental, la presencia de azufre en las distintas fracciones del petróleo trae consigo aspectos adversos desde el punto de vista económico. La corrosión de los equipos que se utilizan en los procesos de refinación del petróleo, así como el envenenamiento de los catalizadores son algunos de los problemas causados por la presencia de azufre en el crudo.

El término hidrotratamiento (HDT) abarca un grupo de procesos de refinación que se han utilizado en la industria del petróleo desde hace más de 50 años. El esfuerzo dedicado a su investigación ha sido muy intenso y los numerosos y relevantes desarrollos industriales aplican tanto para los procesos de hidro-refinación como para los de hidroconversión. Los procesos de hidro-refinación se centran en la eliminación de heteroátomos (azufre→HDS, nitrógeno→HDN, oxígeno→HDO, metales (Ni, V) →HDM) de las fracciones del petróleo, mientras que los de hidroconversión incluyen aquellos que cambian la estructura de las moléculas integrantes (hidrogenación→HYD, hidrocraqueo→HYC, isomerización→ISM, desaromatización→HDA). Las razones que aconsejan la eliminación de estos heteroátomos o estructuras moleculares complejas radican en la minimización de las emisiones gaseosas ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ) y partículas sólidas durante la combustión, así como en la mejora de las propiedades físicas y químicas del combustible y en la revaloración de las fracciones más pesadas del petróleo.

La industria del transporte es la mayor consumidora de combustibles fósiles y aunque es posible mejorar los convertidores catalíticos de los vehículos de gasolina y los sistemas de control para los que utilizan diesel, el desarrollo en estas áreas ha sido lento. Por lo anterior, la protección ambiental cae sobre los productores de combustible haciendo que los procesos para la eliminación de contaminantes contenidos en el petróleo deban ser a mayor profundidad.

El azufre presente en el diesel está contenido en compuestos orgánicos. Cerca del 60% de ellos han sido identificados como derivados del benzotiofeno (BT) y del dibenzotiofeno (DBT). Para disminuir la contaminación por motores de combustión interna, el contenido máximo de azufre permitido en diesel se ha disminuido en ciertos países, lo cual obliga a obtener un diesel prácticamente hidrodesulfurado en su totalidad. Este objetivo es muy difícil de alcanzar con los catalizadores usados actualmente en las unidades hidrodesulfuradoras de la industria, a menos de que sean usadas condiciones muy severas de reacción, lo cual podría significar una menor calidad de los combustibles y una pérdida del rendimiento líquido por el rompimiento de moléculas promovido a altas temperaturas. La dificultad en obtener una hidrodesulfuración (HDS) intensiva del diesel parece ser debida a la presencia de moléculas resistentes a la HDS, como el 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Mientras el DBT es fácilmente convertido, éste no es el caso para el 4,6-DMDBT. La mayoría de los otros dialquildibenzotiofenos son tan reactivos como el DBT, aunque algunos de ellos lo son aún más. Es posible incrementar la conversión de 4,6-DMDBT al transformarlo en una molécula más reactiva, por ejemplo a través de la isomerización. Esta reacción es posible mediante el empleo de

catalizadores ácidos. Otra opción es mediante la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos, lo que vuelve a la molécula más flexible y permite que su desulfuración sea más sencilla [1-4].

Por otro lado, se ha encontrado que la actividad de los catalizadores de HDT se ve fuertemente afectada por la composición del soporte catalítico. En general, los catalizadores comerciales actuales son sulfuros de molibdeno o tungsteno promovidos con níquel o cobalto y soportados en alúmina. La elección de un material soporte adecuado es frecuentemente dictada por las condiciones de proceso a las cuales un catalizador tiene que operar, no obstante, una de las características clave de un material soporte es el presentar un área específica grande sobre la cual la fase catalíticamente activa esté presente con una dispersión muy alta.

Los tamices moleculares microporosos de alúmino-silicatos conocidos como zeolitas han recibido gran atención en las últimas décadas debido a sus excelentes propiedades catalíticas en reacciones de hidrotratamiento [5-14]. Sin embargo, la mayoría de estos materiales son sólidos microporosos, y sus aplicaciones están restringidas a moléculas relativamente pequeñas, debido a la limitación del tamaño de poro [15]. En 1992, los investigadores de Mobil Corporation reportaron la síntesis de materiales mesoporosos de sílice, siendo la MCM-41 uno de los más populares debido a que posee una gran área específica, arreglo hexagonal y canales mesoporosos uniformes [16-17]. Estas propiedades hacen de los materiales derivados de la MCM-41 buenos candidatos para

una amplia gama de aplicaciones en catálisis [18]. Sin embargo, los materiales tipo MCM-41 no son tan activos en la catálisis de moléculas voluminosas como se desearía [19]. Afortunadamente, un marcado avance en la síntesis de materiales ordenados mesoporosos fue logrado por Zhao et al. [20-21] en 1998, quienes usaron surfactantes de copolímeros triblock para moldear la formación de sílice mesoporosa de poros grandes ordenados con diferentes estructuras bajo condiciones fuertemente ácidas. Debido a su síntesis sencilla, tamaño de poro ajustable, paredes de poro gruesas y remarcable estabilidad hidrotérmica, la SBA-15 ordenada hexagonalmente es el miembro más prominente de la familia de los materiales sintetizados con el uso de agentes plantilla del tipo copolímeros triblock. Este material mesoporoso con canales tubulares uniformes entre 50 y 300Å es adecuada para la adsorción y transformación de moléculas orgánicas grandes [21-22].

En el presente trabajo se propone cambiar el soporte tradicional de alúmina por formulaciones Al-SBA 15 para mejorar las propiedades de la fase activa (NiMo ó NiW) y a su vez darle al catalizador una nueva funcionalidad al cambiar las propiedades físicas y químicas de los catalizadores de tal manera que favorezcan la reacción de HDS de una de las moléculas más refractarias: 4,6-DMDBT. También se medirá el desempeño de estos catalizadores en reacciones de HDN de carbazol y HYD de naftaleno con el fin de comprender la ruta de reacción que sigue en estos materiales la HDS de 4,6-DMDBT. El material de sílice a utilizar es la SBA-15, por sus propiedades excepcionales ya mencionadas. Con este fin se sintetizarán y caracterizarán diferentes catalizadores NiMo y NiW soportados en materiales de SBA-15 pura y modificada con Al.

## 2. ANTECEDENTES

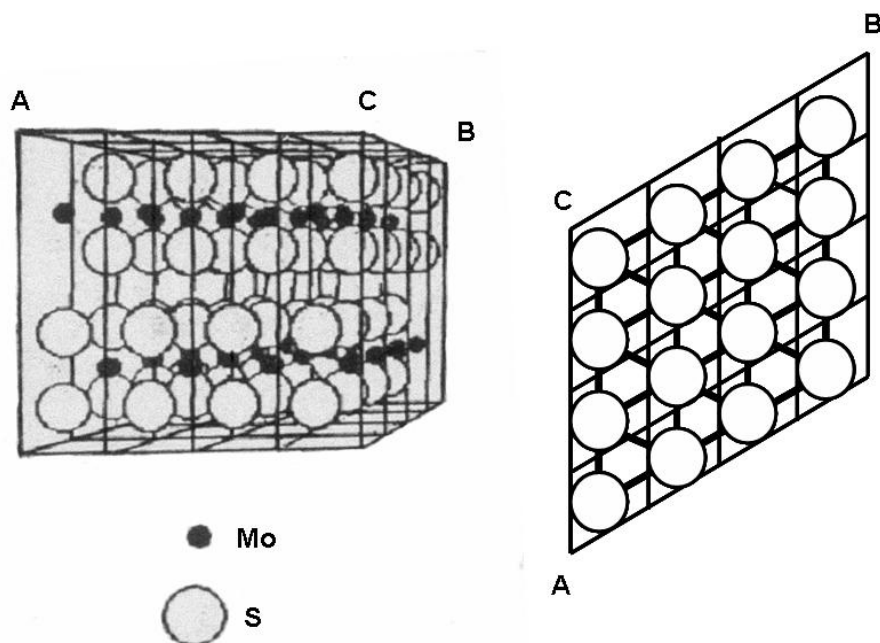
### 2.1. Procesos de hidrotratamiento (HDT).

El proceso de HDT se lleva a cabo poniendo en contacto los reactivos con un catalizador en atmósfera de hidrógeno. Durante este proceso se llevan a cabo reacciones mediante las cuales se remueven los átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y algunos otros metales de las moléculas que los contienen y se hidrogenan algunos dobles enlaces. En general, los catalizadores comerciales de HDT están formados por una fase activa (tungsteno o molibdeno), un promotor (níquel o cobalto) y un soporte ( $\gamma$ -alúmina).

Los sulfuros de los metales activos tienen como finalidad la eliminación del heteroátomo no deseado, mientras que los promotores tienen la función de que, al agregarse en pequeñas cantidades al catalizador, imparten una mejor actividad, estabilidad y/o selectividad, pero por sí mismos tienen poca o nula actividad catalítica [23]. Tradicionalmente los catalizadores de HDT se obtienen en forma de óxidos de los metales a partir de una secuencia de impregnación de sus sales en solución acuosa, secado y calcinación. Posteriormente los catalizadores se activan al ser sulfurados con una mezcla de  $H_2/H_2S$  a temperaturas de 400°C a 500°C.



La fase activa de los catalizadores de HDT es la fase sulfurada de  $\text{MoS}_2$  ó  $\text{WS}_2$ . El  $\text{MoS}_2$  es un compuesto con estructura en capas formado por bloques de S-Mo-S unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals (figura 2.1). Cada bloque está compuesto por dos planos hexagonales de átomos de azufre y un plano hexagonal intermedio de átomos de molibdeno, los cuales presentan un estado formal de oxidación de 4+ y están coordinados con una geometría trigonal a los átomos de azufre [24].



**Figura 2.1. Estructura en capas de  $\text{MoS}_2$ .**

Aunque la naturaleza exacta de los sitios activos de HDS en los catalizadores de molibdeno promovidos por níquel sigue siendo tema de debate, en general es aceptado que la actividad de HDS se relaciona con la presencia de estructuras “Ni-Mo-S” que consisten en pequeños aglomerados de  $\text{MoS}_2$ , con átomos del promotor enlazados en los bordes por medio de puentes de azufre.

Numerosos estudios [25] indican que existen dos distintos tipos de sitios activos (figura 2.2):

- Sitios esquina: responsables de la desulfuración directa producida por la vacancia de un átomo de azufre en la superficie del cristal de  $\text{MoS}_2$ .
- Sitios borde: responsables de la hidrogenación, la cual se relaciona con la vacancia de tres átomos de azufre en el cristal.

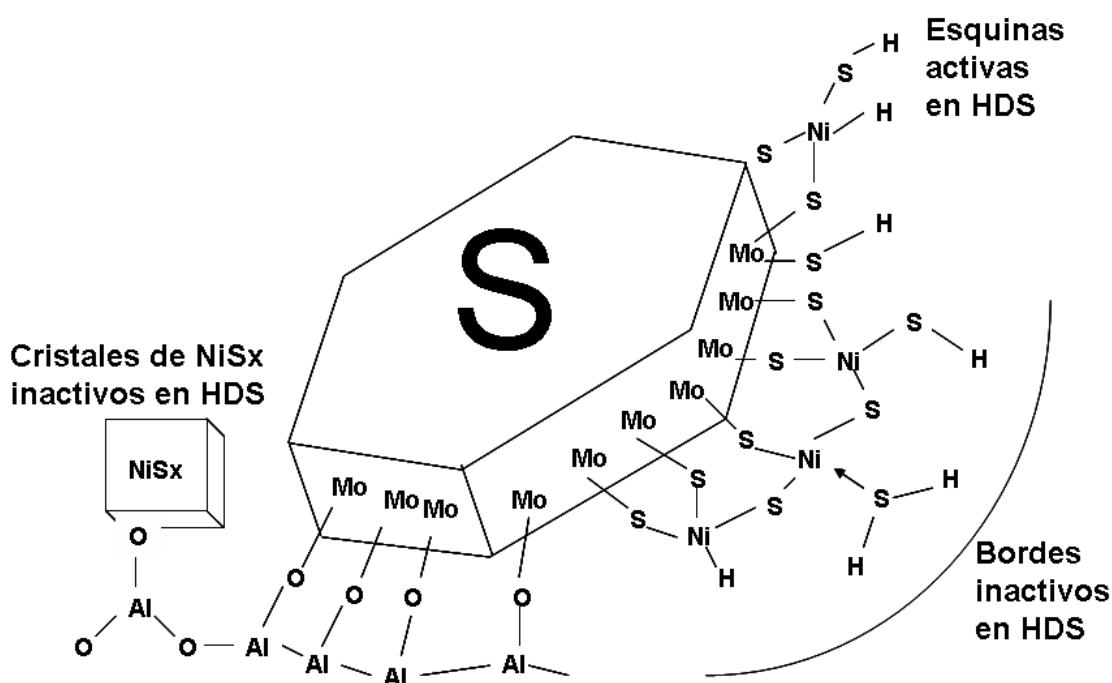


Figura 2.2. Cristal Ni/Mo/S. Representación de los distintos tipos de sitios activos en HDS.

El número y disponibilidad de sitios catalíticamente activos depende de la dispersión que presenten las fases metálicas sulfuradas en el soporte. Cuando los cristales se

encuentran en monocapas, habrá un mayor número de sitios activos que cuando se aglomeran en multicapas.

## **2.2. Importancia del material soporte.**

El punto clave en varias industrias químicas está determinado por los catalizadores. Debido a sus propiedades favorables, los catalizadores heterogéneos son los más empleados y consisten en materiales sólidos inorgánicos que contienen en sus superficies los llamados “sitios activos”, los cuales son capaces de afectar la cinética de las reacciones químicas. Los catalizadores heterogéneos pueden ser materiales de una sola fase como el níquel Raney o las zeolitas, pero más frecuentemente consisten en un material soporte inerte sobre el cual es dispersada la fase activa. Esta fase activa generalmente contiene un metal (de transición), el cual puede estar presente en estado metálico o en una red iónica, por ejemplo como un óxido o un sulfuro. Debido a que la catálisis sólo tiene lugar sobre la superficie del componente activo, un objetivo importante de la catálisis heterogénea es la preparación de catalizadores que contengan exclusivamente partículas / cristales / aglomerados muy pequeños de fase activa, con el fin de obtener una alta proporción de átomos superficiales respecto a los del seno del material. Desafortunadamente, las partículas pequeñas no son estables termodinámicamente debido a su energía superficial relativamente grande. Como resultado, estas partículas mostrarán tendencia a sinterizarse en grandes agregados, especialmente a temperaturas elevadas. El papel de un material soporte es el prevenir

los procesos de sinterización al proveer un área específica grande sobre la cual las partículas de la fase activa puedan quedar ancladas. Gracias al proceso de anclaje, las partículas pequeñas de fase activa se vuelven estables y más resistentes a los procesos de sinterización.

Existe una amplia variedad de materiales soporte sobre los cuales las fases activas pueden ser estabilizadas. Los materiales soporte más comunes son simples óxidos de metales, tales como alúminas, sílicas y titanias, aunque también han encontrado aplicación las zirconias y las cerias. Además, los materiales soporte de carbón también son usados con frecuencia, aunque desafortunadamente, estos materiales son por lo general microporosos, lo que es una desventaja para aplicaciones catalíticas. Las ventajas que ofrecen los soportes óxidos son la fácil modificación de sus propiedades físicas, tales como el tamaño de las partículas primarias del soporte, el área específica, volumen y tamaño (distribución) de poro, así como propiedades químicas, como la composición y la reactividad superficial. Más aún, la formación de cuerpos robustos de material soporte a partir de partículas primarias del mismo, son un trabajo manual bien establecido que da lugar a catalizadores adecuados para su empleo en una gran variedad de diseños de reactores.

La superficie de muchos óxidos está cubierta por una capa de grupos hidroxilo, la cual puede ser disociada como un ácido o como una base, dependiendo de la electronegatividad del catión. Las sustancias que deben su acidez a la presencia de

protones se denominan ácidos de Brønsted. Otras sustancias son capaces de aceptar un par electrónico de alguna otra molécula, en otras palabras, son aceptores de pares de electrones: éstas son llamadas ácidos de Lewis. Sobre una superficie parcialmente deshidroxilada mediante calentamiento, se esperaría encontrar sitios de ambos tipos. Un solo óxido raramente exhibe un grado de acidez útil para una reacción de catálisis ácida; en cambio los óxidos mixtos sí pueden, y el principio se ilustrará respecto al sistema alúmina-sílice.

### **2.3. Soportes mesoporosos de SiO<sub>2</sub>.**

El conocimiento de los parámetros morfológicos es útil para comprender el comportamiento catalítico en el medio de reacción. Por un lado, los procesos catalíticos tienen lugar sobre la superficie del catalizador, por lo tanto, su área afecta fuertemente la actividad catalítica. Por otro lado, para alcanzar la superficie, las moléculas reactivas deben correr a través del sistema poroso, del mismo modo que los productos de reacción tienen que abandonar el catalizador, es por estas razones que el tamaño de poro es determinante en el funcionamiento de un catalizador.

Los reportes hechos en 1992 sobre el descubrimiento de una nueva clase de materiales mesoporosos basados en la sílice por investigadores de Mobil Company [16, 17] han impulsado la investigación sobre la aplicación de fases activas dentro de los mesoporos

de estos materiales. Dichos materiales son mejor conocidos por sus abreviaturas, MCM-41, MCM-48 y MCM-50. MCM se refiere a Mobil Composition of Matter, y los números 41, 48 y 50 indican una estructura hexagonal, cúbica o lamelada.

La conveniencia de utilizar estos materiales radica principalmente en sus propiedades texturales, las cuales se mencionan a continuación:

- Área específica elevada ( $700-1400 \text{ m}^2/\text{g}$ ), lo que permite tener un mayor número de sitios activos y como consecuencia, una mayor actividad catalítica y capacidad de adsorción.
- Porosidad elevada ( $0.8-15 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), que da la posibilidad de obtener poros con una distribución uniforme y con tamaños que pueden ser regulados desde 1.5 hasta 10 nm, por lo que se puede controlar la difusión de las moléculas de reactivos y productos en el catalizador.

El soporte mesoporoso mejor conocido es la MCM-41. Este material presenta una estructura porosa en forma de panal con paredes de 1 nm de espesor. Debido a estas paredes tan delgadas es que el material puede presentar inestabilidad en vapor de agua y soluciones básicas, limitando sus aplicaciones como material soporte. La investigación que sigue el desarrollo de estos materiales tipo MCM ha dado como resultado la evolución de un gran número de otros materiales mesoporosos, que exhiben diferentes tamaños y geometrías de poro así como áreas específicas, como son los materiales SBA

[20], FSM [26-27], HMS [28], KIT-1 [29, 30] y otros. Por lo tanto, otros materiales soportes mesoporosos, que presentan diámetros de poro y paredes de poro mayores, como la SBA-15, pueden tener mayor aplicación como resultado de su notable mayor estabilidad térmica. Sin embargo, la SBA-15 [21] es un material que tiene relativamente pocos años de haber sido sintetizado por primera vez (Universidad de Santa Bárbara en Estados Unidos, 1998), por lo que su uso como soporte para catalizadores de hidrotratamiento es un campo nuevo y sumamente prometedor.

#### **2.4 Soportes tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .**

Comparados con los materiales microporosos cristalinos (zeolitas), los catalizadores mesoporosos (MCM-41 y SBA-15) presentan dos desventajas, esto es, baja actividad catalítica intrínseca debido a la naturaleza amorfa de las paredes de los poros y baja estabilidad mecánica debido a su alta hidrofiliidad derivada de los grupos silanol superficiales tan abundantes [26].

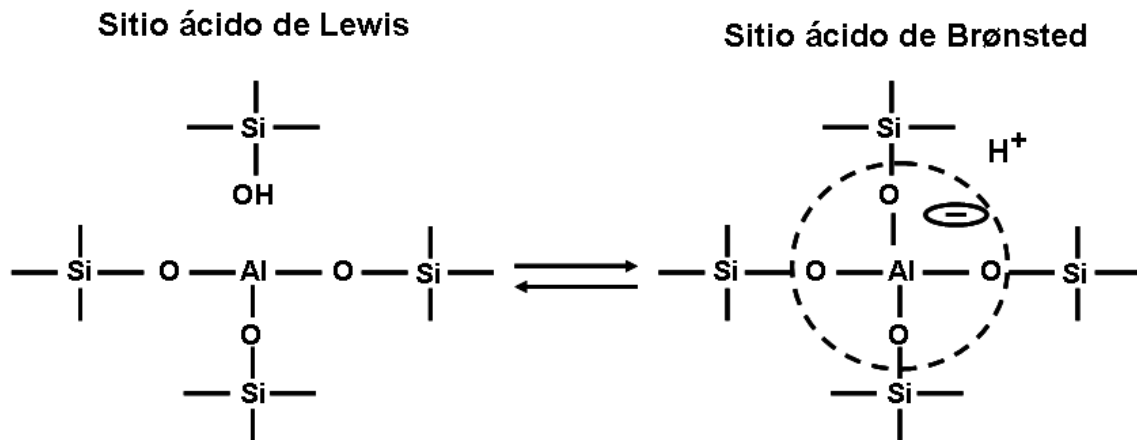
La incorporación de iones de metales de transición dentro de la red estructural de tamices moleculares es un método comúnmente usado para introducir sitios de interés catalítico en las zeolitas [27] y materiales mesoporosos [28-31]. Sin embargo, se ha hecho relativamente poco trabajo respecto a la síntesis de materiales de SBA-15 sustituidos con metales. No obstante, se ha intentado preparar SBA-15 que contenga

metales vía reacciones de injertado químico post-sintético [22, 32, 33]. Yue et al. [34] han tratado de incorporar aluminio directamente en la red de materiales tipo SBA-15, pero el resultado ha sido la obtención de muchas especies de aluminio extra-red. Xiao et al. [35] han usado un complejo método de síntesis para obtener materiales de sílice substituidos con Al ó Ti en los cuales la red consiste en nanocristales ZSM-5, que es muy diferente de los otros materiales mesoporosos que poseen una red amorfa. Newalkar et al. [36], han obtenido recientemente materiales SBA-15 con titanio incorporado usando un método sintético asistido por microondas. Sin embargo, permanece el reto de preparar directamente materiales SBA-15 substituidos con metales vía los métodos hidrotérmicos usuales. Sobre las bases de condiciones de síntesis, las dificultades pueden ser clasificadas de dos maneras. Una es que los materiales SBA-15 han sido generalmente sintetizados bajo condiciones hidrotérmicas fuertemente ácidas que fácilmente inducen la disociación de los enlaces Ti-O-Si, si han sido formados. La otra es la gran diferencia en la rapidez de hidrólisis entre los precursores de titanio y de silicio, los cuales son usualmente alcóxidos. La hidrólisis de alcóxidos de titanio es virtualmente instantánea, mientras la hidrólisis de los precursores de silicio es más lenta. Pasa casi lo mismo con los alcóxidos de aluminio.

Ningún óxido por sí mismo tiene un carácter ácido fuerte; sin embargo, cuando un material está hecho de aproximadamente 10% de alúmina dispersa en una matriz de sílice, se observa una marcada acidez. Esto surge de la siguiente manera: la sílice puede ser concebida como un ente formado por tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , estando cada oxígeno compartido por dos tetraedros. La sustitución de silicio por aluminio da lugar al



ión  $\text{AlO}_4^{5-}$ , por lo que por cada átomo de aluminio introducido existe un exceso de carga negativa que necesita ser balanceada: si esto es hecho por un protón, el material es fuertemente ácido (figura 2.3) [34]. Equivalentemente se puede decir que, si el aluminio permanece tri-coordinado, un  $\text{SiO}_4^{4-}$  vecino tendrá un exceso de carga negativa, la cual puede ser balanceada por un protón en la forma de grupo hidroxilo; tal átomo de aluminio constituye un centro ácido de Lewis, el cual puede reaccionar con el grupo silanol ( $\text{Si-OH}$ ) para formar el centro ácido de Brønsted en la forma de un protón (figura 2.3). Muchos otros óxidos mixtos que contienen átomos con diferentes valencias muestran acidez por la misma razón.



**Figura 2.3. Representación de un sitio ácido en el sistema sílice-alúmina.**

Los materiales de sílice pura tienen una red eléctricamente neutra y consecuentemente carecen de sitios ácidos. Mucho esfuerzo ha sido destinado a la introducción de aluminio dentro de redes de sílice [37-41]. Típicamente, el aluminio es incorporado dentro de la red del material silicato vía un procedimiento llamado “síntesis directa” en el cual un

precursor de aluminio es adicionado al gel antes de la síntesis hidrotérmica. Este método de síntesis directo a veces requiere de condiciones especializadas de síntesis dependiendo de las estructuras respectivas de los materiales, y la incorporación de aluminio dentro de la matriz de sílice usualmente provoca una disminución del orden estructural [41] . La SBA-15 es una fase de sílice pura sintetizada en un medio fuertemente ácido (solución 2M HCl) [21]. Ya que la mayoría de las fuentes de aluminio disuelven en medios fuertemente ácidos, la precipitación para incorporar el aluminio en la red parece imposible.

Estudios previos han mostrado que el aluminio puede ser efectivamente incorporado dentro de materiales MCM-41 de sílice vía varios procedimientos post-sintéticos al injertar químicamente el aluminio en la superficie de las paredes de la MCM-41 con  $\text{AlCl}_3$  anhidro [42], con isopropóxido de aluminio en solución no acuosa [43-46], o con aluminato de sodio en solución acuosa [47] seguido de calcinación. Los autores aseguran que los materiales producidos vía estos procedimientos post-sintéticos tienen una integridad estructural, acidez y actividad catalítica superiores a las de aquellos materiales en los que el aluminio ha sido incorporado durante la síntesis. Estas rutas de aluminización se resumen a continuación:

Ruta 1. 0.5 g de MCM-41 se combinan con 50 ml de etanol seco conteniendo varias cantidades de  $\text{AlCl}_3$  con agitación magnética a temperatura ambiente por 12 h. El

material sólido es filtrado, lavado vigorosamente con etanol seco y secado a temperatura ambiente en aire [42].

Ruta 2. 0.5 g de MCM-41 se dispersan en 50 ml de hexano seco conteniendo varias cantidades de isopropóxido de aluminio. La mezcla resultante es agitada a temperatura ambiente por 12 h, y el polvo fue filtrado, lavado con hexano seco y secado a temperatura ambiente en aire [43-46].

Ruta 3. La aluminización es realizada mediante agitación de 0.5 g de MCM-41 en 50 ml de agua conteniendo varias cantidades de aluminato de sodio a temperatura ambiente por 12 h. El material sólido es filtrado, lavado con agua destilada y secado a temperatura ambiente en aire [47].

Los sólidos obtenidos por estas 3 rutas son calcinados en aire estático a 550°C por 5 h. Con la técnica  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, empleada para identificar la incorporación del aluminio en la red de sílice de la MCM-41, se encontró que la eficiencia variaba según el procedimiento de aluminización. Parece que la presencia de cationes  $\text{Na}^+$  (ruta 3) promueve el proceso de aluminización probablemente debido a que  $\text{Na}^+$  puede balancear la carga negativa asociada a aluminios tetraédricos en la red, pero se pierde parte de la estructura del material mesoporoso.

## **2.5. Catalizadores de Mo y W soportados en materiales mesoporosos.**

Debido a que los catalizadores industriales de hidrotratamiento son a base de molibdeno, se han estudiado durante la última década varios métodos para aplicar el molibdeno dentro de los poros de soportes mesoporosos.

Los métodos para la aplicación del molibdeno, de una manera un poco ambigua, pueden ser divididos en dos grupos:

1. Métodos que preservan la estructura única y propiedades texturales de los soportes mesoporosos. Desafortunadamente, estos métodos son usualmente caros o difíciles (laboriosos). Además, las cargas de molibdeno de los catalizadores son generalmente bajas (soluciones preparadas electrolíticamente y procesos de precipitación-depositación).
2. Impregnación con heptamolibdato de amonio (HMA). Con este método se pueden alcanzar grandes cargas de molibdeno. Desafortunadamente, los soportes mesoporosos no son estables con respecto al HMA, resultando en su destrucción durante la impregnación.

El método convencional para la preparación de catalizadores  $\text{MoS}_2$  soportados en sílice o alúmina es el de impregnación incipiente con una solución de heptamolibdato de amonio, seguida de calcinación y sulfuración [48-51].

Hensel et al. [52] han demostrado que las interacciones débiles entre la sílice y el molibdeno resultan en una baja y no homogénea dispersión de la fase  $\text{MoS}_2$ , pero también en un mayor apilamiento de bloques de  $\text{MoS}_2$  que sobre soportes de alúmina. De acuerdo con estos autores, este mayor apilamiento es responsable de la mayor actividad intrínseca observada en la HDS de DBT de  $\text{Mo/SiO}_2$  comparada con  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ .

Se ha reportado que catalizadores  $\text{Mo/MCM-41}$  preparados por impregnación incipiente de una solución acuosa de heptamolibdato de amonio, sufrieron la destrucción completa del soporte MCM-41. Piquemal et al, explicaron que la incorporación de especies molibdato dentro de la red de sílice es más eficiente cuando el “molibdato” está presente como especies oxo-peroxo pequeñas y poco condensadas o alternativamente como especies oxo o polioxo, con preferencia a las especies oxo-peroxo [53,54]. Zhang et al. [55] encontraron que se incorporaba más molibdeno en la red de sílice cuando se seguía una ruta de síntesis ácida, en comparación con una ruta seguida en condiciones neutras. Es de mencionarse que todas las rutas aquí indicadas como “ácidas” se llevaron a cabo a temperatura ambiente para permitir la formación de las especies deseadas de molibdeno.

El método de preparación más frecuentemente usado para materiales mesoporosos recubiertos con molibdeno involucra el contacto del soporte con una solución que contenga sales de molibdatos inorgánicos; un proceso comúnmente referido como impregnación incipiente. Durante este proceso, un compuesto inorgánico precursor de molibdeno relativamente simple es admitido dentro de los mesoporos, el cual es convertido en  $\text{MoO}_3$  después de la subsiguiente calcinación. El precursor más comúnmente empleado es el heptamolibdato de amonio (HMA), el cual es fácilmente disuelto en agua. La razón de que este precursor sea ampliamente usado es por los resultados tan satisfactorios obtenidos en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento con HMA. Sin embargo, los catalizadores de hidrotratamiento están usualmente soportados sobre varios tipos de alúmina y, como ya se mencionó aquí, las interacciones entre alúmina y  $\text{MoO}_3$  y sus precursores son notablemente diferentes a aquellas que se pueden establecer con sílice o materiales a base de sílice [56]. Debido a que los soportes mesoporosos están generalmente compuestos a base de sílice, los resultados obtenidos después de la preparación de catalizadores vía impregnación con HMA son generalmente mucho menos satisfactorios.

Wang et al [57] y Kostova et al. [58] atribuyen una marcada disminución del área específica y del volumen de poro después de la impregnación con HMA al bloqueo de poros (junto con el aumento en densidad de los materiales debido al recubrimiento de óxido de molibdeno, 20 ó 18 % en peso, respectivamente). Klimova et al. [59] quienes aplicaron óxido de molibdeno (12% en peso) sobre MCM-41 de sílice pura y otra modificada con titanio, atribuyen la disminución en área específica y volumen de poro al

taponamiento en las bocas de los poros; sin embargo, también aluden a la posibilidad de una destrucción parcial del soporte, debido a una disminución significativa de la integridad estructural del soporte observada mediante difracción de rayos X. Esta observación también es hecha por Rana y Viswanathan [60], en combinación con un decremento en el tamaño y volumen de poro (con recubrimientos de  $\text{MoO}_3$  tan bajos como el 0.10%), aunque no atribuyen estos resultados a la destrucción del soporte MCM-41, sino al recubrimiento de las paredes de los poros por parte de las especies de molibdeno.

Un estudio comprensivo sobre catalizadores heterogéneos soportados en MCM-41, incluyendo catalizadores de óxido de molibdeno preparados mediante impregnación con HMA, por Wong et al [61] claramente mostró que el soporte MCM-41 de sílice pura no era estable con respecto al procedimiento de impregnación con HMA. Los difractogramas de rayos X mostraron que la estructura única de la MCM-41 desaparece casi por completo, mientras las isothermas de adsorción de nitrógeno indicaron una severa pérdida de condensación capilar en los mesoporos uniformes inicialmente presentes. Más aún, una gran disminución del área específica y del volumen de poro fue observada para aquellos catalizadores preparados. Aún peores resultados fueron obtenidos después de la impregnación con una solución de molibdato de sodio. Por lo tanto, se puede concluir que este método no es viable para la preparación de catalizadores de molibdeno soportados en materiales mesoporosos de sílice pura, debido a la destrucción casi completa de la estructura del soporte que ocurre durante la aplicación del molibdeno. Estos hallazgos fueron extensamente corroborados mediante

el trabajo de Cheng et al. [62], en el cual, el HMA fue aplicado a un gran número de materiales MCM-41 con diferentes relaciones Si:Al. Para materiales con un contenido de aluminio de bajo a medio se obtienen exactamente los mismos resultados reportados por Wong et al. [61]: una tremenda disminución del área específica, del diámetro y volumen de poro, así como la desaparición de la etapa de llenado de la condensación capilar en las isothermas de nitrógeno (carga de  $\text{MoO}_3 = 9\%$  en peso). Únicamente para un material con un contenido de aluminio relativamente alto (Si:Al=27) las propiedades texturales del soporte mesoporoso son completamente retenidas a esta carga de óxido de molibdeno. Junto con la destrucción parcial del soporte, la dispersión del óxido de molibdeno también disminuye, ya que se observan cristales de  $\text{MoO}_3$  con la técnica de difracción de rayos X.

Lensveld [63] reportó que después de la preparación de catalizadores con soluciones de  $\text{Mo}^{3+}$  en ácido clorhídrico, el óxido de molibdeno está bien disperso sobre el soporte MCM-41. Una comparación entre ácido clorhídrico y ácido sulfúrico muestra que el cloruro es un mucho mejor compensador de aniones para el  $\text{Mo}^{3+}$  que el sulfato, ya que los enlaces entre  $\text{Mo}^{3+}$  y los aniones cloruro son suficientemente fuertes para formar complejos de molibdeno (III) los cuales son estables para resistir la reoxidación durante el proceso de preparación del catalizador. Con los aniones sulfato, éste no es el caso y como resultado los catalizadores de óxido de molibdeno soportados en MCM-41, preparados con una solución de  $\text{Mo}^{3+}$  en ácido sulfúrico (diluido) son de una calidad inferior, aunque mucho mejores que los catalizadores preparados por impregnación de HMA. Se encontró para los catalizadores preparados con soluciones de  $\text{Mo}^{3+}$  en ácido



clorhídrico que no hay cloro presente después de la calcinación. Los hallazgos de este trabajo contradicen el comportamiento normalmente observado para catalizadores de óxido de molibdeno soportados en sílice, donde la dispersión de la fase activa es generalmente baja. Dos fenómenos independientes cuentan para las características más favorables de estos catalizadores de molibdeno soportados en MCM-41. Primero que todo, los precursores  $\text{Mo}^{3+}$  no previenen únicamente la destrucción de la estructura ordenada del soporte, sino que también probablemente dan lugar a interacciones de atracción electrostática con el soporte durante las etapas de impregnación y secado [56]. En segundo lugar, a diferencia de otros soportes de sílice, la estructura única de la MCM-41 ofrece una alta área específica sobre la cual el  $\text{MoO}_3$ , generado durante la calcinación, puede llegar a dispersarse.

Un nuevo método que involucra un precursor inusual de molibdeno para la aplicación del molibdeno dentro de los mesoporos de MCM-41 de sílice pura fue descubierto intuitivamente por Lensveld [63]. El precursor, que se piensa es  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , fue preparado mediante la cuidadosa adición de la sal de heptamolibdato de amonio a una mezcla de agua desmineralizada y ácido clorhídrico en proporción 1:1. La solución resultante ligeramente amarillenta fue impregnada sobre un soporte de MCM-41 en polvo mediante la técnica de impregnación incipiente, seguida de secado y calcinación.

Estos catalizadores exhiben tanto altos recubrimientos de  $\text{MoO}_3$ , arriba del 20% en peso, y altas dispersiones, como se evidencia por la ausencia de reflexiones de  $\text{MoO}_3$  en DRX.

Además, la estructura hexagonal única del soporte es totalmente retenida, indicando la estabilidad de la red ante la solución precursora impregnada. Los análisis texturales indican que el taponamiento de poros no ocurre, implicando que el óxido de molibdeno está presente como capas incompletas bien dispersas dentro de los mesoporos. Una disminución relativamente pequeña del área superficial, la cual ha sido observada después de la preparación del catalizador, puede ser totalmente atribuida a la carga de molibdeno de los materiales.

Con el fin de combinar lo mejor de ambos métodos, es decir, altas cargas de molibdeno y la preservación de la estructura del soporte, en el presente trabajo se utiliza otro método de preparación de catalizadores de molibdeno soportados en materiales mesoporosos Al-SBA15. Este método involucra el uso de un precursor reducido  $\text{Mo}^{3+}$ , el cual es impregnado sobre los materiales mesoporosos mediante la técnica de impregnación incipiente.

## **2.6. Catalizadores promovidos con Ni.**

A través de los años ha sido establecido el hecho de que los catalizadores que contienen molibdeno (o tungsteno) y níquel (o cobalto) muestran la más alta actividad en la desulfuración del diesel. Se piensa que la fase activa de este tipo de catalizadores está compuesta de pequeños bloques de  $\text{MoS}_2$ , dispersados sobre la superficie del

material soporte, conteniendo iones níquel aislados en los bordes. Más aún, puede ser observado que el níquel y el molibdeno son elementos interesantes para un gran número de otras aplicaciones catalíticas como la hidrogenación y la oxidación selectiva. Por lo tanto, muchos investigadores han tratado de tomar ventaja de las propiedades texturales únicas de los materiales mesoporosos (ordenados con alta accesibilidad y área específica) para realzar la dispersión de la fase MoS<sub>2</sub> catalíticamente activa promovida con níquel o cobalto y así incrementar la actividad catalítica.

Recientemente, han sido reportadas algunas maneras para incrementar la eficiencia de la funcionalidad del promotor [76], basadas en el modelo generalmente aceptado de la fase CoMoS, en el cual los átomos de promotor están localizados en los bordes de la estructura apilada de la fase MoS<sub>2</sub>. Un elemento clave en las rutas efectivas de preparación hacia fases tipo CoMoS es que la transición del óxido de Co ó Ni a su estado sulfurado debería ocurrir después de que las fases MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> estén formadas [93-100]. Los agentes quelantes como el ácido nitrilotriacético (NTA), el ácido etiléndiaminotetraacético (EDTA), el ácido 1,2-ciclohexanodiamin-N, N, N, N-tetraacético (CyDTA) y derivados de estas moléculas estabilizan el Ni y el Co respecto a la formación de sulfuros a temperaturas donde todo o la mayoría del Mo o del W ha sido transformado en sulfuro. Estos procedimientos permiten preparar catalizadores CoMoS, NiMoS y NiWS altamente activos, independientemente del soporte [77-82, 101].

Los trabajos realizados en los laboratorios de Prins [83-85], de Jong [86] y Coulier [87,88] han identificado la retardación de la formación de sulfuros de Co y Ni como la etapa clave para permitir la formación de las fases activas NiMoS y CoMoS. Shimuzu et al. también han demostrado que los agentes quelantes mejoran la actividad de HDS del DBT y la hidrogenación de o-xileno sobre catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [89].

Los catalizadores industriales NiMo y NiW de hidrotratamiento están, sin excepción, soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, principalmente debido a que los catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>, preparados convencionalmente por impregnación de llenado de poro y calcinación, tienen una actividad de hidrotratamiento mucho más baja. Esto ha sido atribuido a la baja dispersión de los óxidos de molibdeno y níquel después de la calcinación, y consecuentemente a la baja dispersión del MoS<sub>2</sub> y del sulfuro de níquel sobre SiO<sub>2</sub> [76]. Al adicionar moléculas quelantes a la solución de impregnación y dejando a un lado la etapa de calcinación (responsable de la pérdida de dispersión), ha sido posible preparar catalizadores de hidrotratamiento soportados en SiO<sub>2</sub> que tienen al menos la misma actividad de hidrotratamiento que sus contrapartes comerciales soportados en  $\gamma$ -alúmina [84].

Los resultados presentados por Crajé et al. [102] claramente muestran que la fase NiMoS no existe antes de que el Mo esté en forma de cristales de MoS<sub>2</sub> bien dispersos los cuales se presentan por arriba de los 583 K. Cuando no está presente un quelante, el Ni y el Mo se sulfuran por debajo de los 493 K, antes de que la fase MoS<sub>2</sub> se forme. Las

especies sulfuradas resultantes de Ni ó Mo sinterizan lentamente en  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  ó  $\text{Mo}_9\text{S}_8$ , respectivamente, debido a las débiles interacciones con el soporte  $\text{SiO}_2$ .

Las especies de Mo más estables sobre la superficie de sílice, cuyo punto isoeléctrico es 2, son polimolibdatos  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24-m}(\text{OH})_m]^{(6-m)-}$ , sin embargo, los estudios Raman sugieren la presencia de interacciones con el soporte y la formación de ácido molibdosílico. El níquel puede interactuar con la sílice para formar filosilicatos  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$  de Ni. Esto es, sin embargo, pocas veces observado en muestras Ni/ $\text{SiO}_2$  preparadas mediante el método clásico de impregnación incipiente [104].

La adición de ligantes quelantes a la solución de impregnación tiene un efecto benéfico sobre la actividad catalítica de los catalizadores NiMo/ $\text{SiO}_2$  [105-108]. Los catalizadores resultantes son aún más activos que los soportados en alúmina. La actividad mejorada ha sido atribuida a una mejor dispersión del Ni y del Mo sobre los soportes en los catalizadores precursores y, en el caso de la NTA, a la sulfuración retardada del Ni [84]. Ambos factores pueden favorecer la formación de la fase llamada Ni-Mo-S, la cual, en la actualidad, es considerada la fase activa en catalizadores de HDT [109, 110].

El efecto benéfico de los ligantes quelantes durante la preparación húmeda del catalizador sobre la actividad catalítica de HDS no está limitado a complejos que contienen mezclas amino-ácido acético como NTA y EDTA. Las aminas, los ésteres en

corona y ácidos orgánicos también mejoran la actividad. Sin embargo, los ligantes con mayor número de átomos en coordinación (NTA, EDTA, PT, ácido cítrico) tienen el mayor efecto. Para el caso de NTA y EDTA es el níquel y no el molibdeno el que se encuentra coordinado con los ligantes [84]. Estas observaciones indican que la mejor protección de los iones de níquel en los precursores del catalizador permite la preparación de catalizadores más activos. También se puede utilizar la habilidad quelante de un ácido carboxílico polifuncional, el ácido cítrico (ácido 2-hidroxi, 1, 2, 3-propanotricarboxílico) [103].

Según Burattin et al [111, 112], los complejos hidroacuoso Ni(II) cercanos a la superficie de sílice pueden reaccionar con los grupos silanol vía una adsorción hidrolítica. Ellos sugieren que se forma una capa de filosilicato de níquel sobre la superficie con el subsiguiente apilamiento. En la ausencia de ligantes, el níquel está presente casi exclusivamente como silicato de níquel. Los quelantes inhiben la formación de silicatos de níquel, porque las moléculas quelantes impiden la adsorción hidrolítica sobre el soporte.

Shimizu et al [113] reportaron que el uso de CyDTA, EDTA y NTA como agentes quelantes en catalizadores Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no afecta su actividad catalítica en la HDS de benzotiofeno. En cambio para el caso de CoMo y NiMo en el mismo soporte, es obvio que el agente quelante, mejora la promoción de Co y Ni. Los quelantes podrían tener el papel de promover la formación de fases bimetálicas específicas.

## 2.7 Catalizadores Ni/MCM-41.

La impregnación por mojado incipiente con un precursor quelante de citrato de níquel produce catalizadores de níquel soportados en MCM-41 con una alta dispersión de nanoclusters de níquel (óxido) dentro de los mesoporos. La impregnación con una solución de precursor común de nitrato de níquel resulta en la formación de una distribución de tamaño de partícula bimodal del níquel (óxido), con partículas muy grandes situadas fuera de los mesoporos. Las interacciones del nitrato de níquel con la superficie de los poros de la sílice son demasiado débiles para proveer suficiente anclamiento de los iones de níquel durante el secado (acarreamiento con el flujo del solvente) y calcinación (sinterizado) [175].

Las soluciones de citrato de níquel, por otro lado, muestran un aumento en la viscosidad después del secado y como resultado se forma una película delgada y amorfa del material precursor, fuertemente adherida a la superficie del poro. Durante la calcinación esta película se descompone y se obtiene un catalizador de níquel soportado en MCM-41 que combina una alta dispersión con un gran recubrimiento de la fase activa. Por ambos métodos no ocurre ni el bloqueo de poros ni el colapso de la estructura del soporte [176].

En la literatura, únicamente un pequeño número de publicaciones se han enfocado a la aplicación del níquel sobre los soportes mesoporosos. El método más frecuentemente empleado para preparar catalizadores de níquel soportados por materiales mesoporosos es la impregnación incipiente con sales precursoras simples de níquel, como nitrato de níquel [114-120] y cloruro de níquel [117]. Ziolk et al. mostraron que la estructura hexagonal de la MCM-41 modificada con aluminio se preserva después de la impregnación con nitrato de níquel (la carga de níquel fue del 5% en peso) [114]. La preparación de catalizadores vía impregnación con nitrato de níquel sólo ha resultado en catalizadores con cargas menores al 5% en peso [115,116]. Desafortunadamente, aún en cargas bajas de entre 6% y 10% en peso el uso de este precursor resulta en la aparición de reflexiones intensas de NiO en DRX después de calcinación, indicando la formación de partículas grandes de óxido de níquel. Más aún, se ha observado un gran decremento en los valores de área específica y volumen de poro con la MCM-41 [115-116].

Otros dos métodos para la incorporación de níquel dentro de los poros de materiales mesoporosos son la “síntesis in situ” [117] y el intercambio iónico [121-123]. Durante la síntesis in situ una sal precursora de níquel está presente en el gel de síntesis de la MCM-41. Sin embargo, este no es un método exitoso para la preparación de catalizadores de níquel soportados en MCM-41, como demostraron Junges et al. con la desaparición del distintivo paso de condensación capilar en la isoterma de nitrógeno al exceder del 1.5% en peso [117]. Hartmann et al. usaron soluciones acuosas de cloruro de níquel para preparar catalizadores de níquel soportados tanto en sílice como en



MCM-41 modificada con aluminio vía intercambio iónico [121-123]. Desafortunadamente, aparte de la resonancia electrónica de espín durante los experimentos de catálisis, no se presentaron más caracterizaciones físicas de los materiales preparados.

Lensveld [63] hizo uso de una solución acuosa que contiene un precursor quelante de níquel para la preparación de catalizadores heterogéneos de níquel soportados en MCM-41 vía impregnación incipiente. Demostró que las propiedades únicas de este tipo de soluciones precursoras durante el secado resulta en la formación de catalizadores que combinan tanto recubrimientos altos de níquel como alta dispersión. Los catalizadores de níquel preparados por impregnación incipiente de soluciones acuosas de nitrato de níquel presentan partículas de óxido de níquel muy grandes, así como nanopartículas muy pequeñas en aquellos preparados con citrato de níquel, las cuales están situadas dentro de los mesoporos del material soporte.

Varias técnicas de caracterización indican que las características del material soporte MCM-41 se retienen (estructura hexagonal, lo que indica estabilidad de la estructura) después de la aplicación de níquel con la solución de nitrato de níquel. La posible explicación es que después de la impregnación incipiente, una gran cantidad de iones de níquel ha sido sacada de los mesoporos con el flujo de solvente durante el secado. Como resultado, grandes cristales de nitrato de níquel han precipitado en o cerca de la superficie externa durante el secado, dando lugar a la formación de cristales muy grandes de óxido de níquel durante la calcinación. Sin embargo, también una cantidad

significativa de iones de níquel ha permanecido dentro de los mesoporos después del secado, dando lugar a la formación de partículas de níquel muy pequeñas dentro de los mesoporos del soporte. Por lo tanto, debido a la interacción limitada entre los iones níquel y las paredes de los poros de la sílice durante el proceso de preparación de los catalizadores se obtiene un catalizador con una distribución de tamaño de poro amplia, que consecuentemente exhibe una dispersión de níquel (óxido) relativamente baja [116].

Cuando un precursor quelante de citrato de níquel es usado para la preparación del catalizador, se obtienen resultados visiblemente diferentes [63]. Sólo nanopartículas muy pequeñas de óxido de níquel pueden ser observadas después de la calcinación, las cuales están situadas dentro de los mesoporos del soporte. Como resultado la dispersión del óxido de níquel de estos catalizadores es mayor que en el caso del precursor de nitrato. La explicación de estas observaciones puede encontrarse en el comportamiento de la solución impregnante, conteniendo el precursor quelante de citrato, durante el secado y posterior calcinación. La viscosidad de dicha solución es más alta que la de aquella preparada con nitrato de níquel con el mismo contenido de níquel. Más aún, después de la remoción del solvente durante el secado, la viscosidad de la solución con complejos quelados aumenta rápidamente, al contrario del comportamiento de una solución de nitrato de níquel. Entonces, el flujo saliente de solvente en los mesoporos durante el secado será mucho menor o casi ausente para una solución con un compuesto precursor quelante. Además, debido a la alta viscosidad de la solución impregnada, la difusión de los complejos quelados dentro de los mesoporos está mucho más impedida durante el secado, lo cual resulta en una distribución homogénea del

compuesto precursor en los mesoporos, donde interacciona con los grupos silanol en la superficie del poro vía enlaces de hidrógeno. Después del secado, se esperaría que el precursor quelado de níquel haya formado una fina película sobre la superficie del poro del soporte. Debido al enlazamiento con hidrógeno, esta película está muy adherida a la superficie del poro. Durante la calcinación del precursor inmovilizado, la delgada película de citrato de níquel se rompe y descompone debido a la combustión del ligante orgánico. El catalizador resultante contiene únicamente nanopartículas muy pequeñas de óxido de níquel situadas dentro de los mesoporos. Además, el volumen de poro para este catalizador disminuye mucho más que en los catalizadores preparados con nitrato, indicando que una cantidad significativamente más grande de óxido de níquel debe estar presente dentro de los mesoporos.

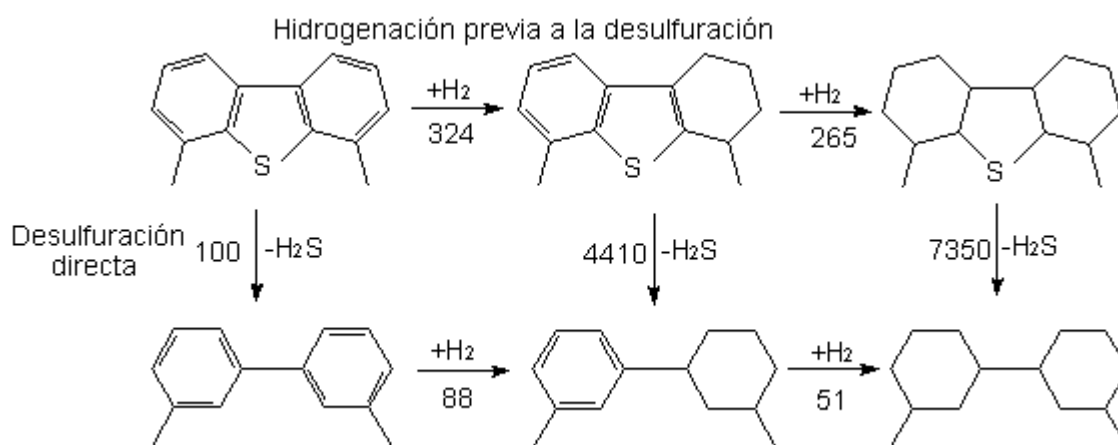
La relación superficial Ni:Si para el catalizador preparado con citrato es más baja que el valor calculado para todo el material, lo cual es un indicativo que sólo una pequeña cantidad de níquel es detectada por técnicas superficiales y que una cantidad considerable de níquel está presente dentro de los mesoporos de MCM-41, implicando que la deposición de níquel no se ha restringido a la parte externa del material soporte.

## **2.8. HDS de 4,6-DMDBT.**

La incorporación de heteroelementos dentro de las paredes de los poros de la estructura de la SBA-15 puede ayudar a mejorar el desempeño de los catalizadores soportados en este material. La presencia del aluminio en las paredes de los poros genera un exceso

de carga negativa en la estructura (como en las zeolitas y sílice-alúmina amorfa). Cuando esta carga es compensada con protones el material resultante es un ácido de Brönsted.

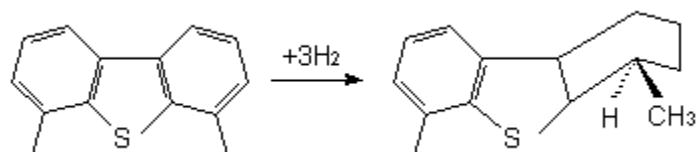
Se ha encontrado que al utilizar un catalizador convencional ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se lleva a cabo mediante dos rutas principales; desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD) previa a la desulfuración (figura 2.4).



**Figura 2.4. Rutas de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT (320°C, 2.5MPa,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [31].**

La baja reactividad de 4,6-DMDBT se atribuye al impedimento estérico debido a la presencia de grupos metilo, ya que estos grupos no permiten que el átomo de azufre se coordine con los sitios activos, haciendo que la ruta de DDS no sea favorecida. En el caso de la hidrogenación previa a la desulfuración, no existe el problema por el efecto estérico de los metilos (figura 2.5), ya que al hidrogenarse el anillo aromático, el grupo

metilo puede salir del plano y el azufre puede acercarse al sitio activo con mayor facilidad.

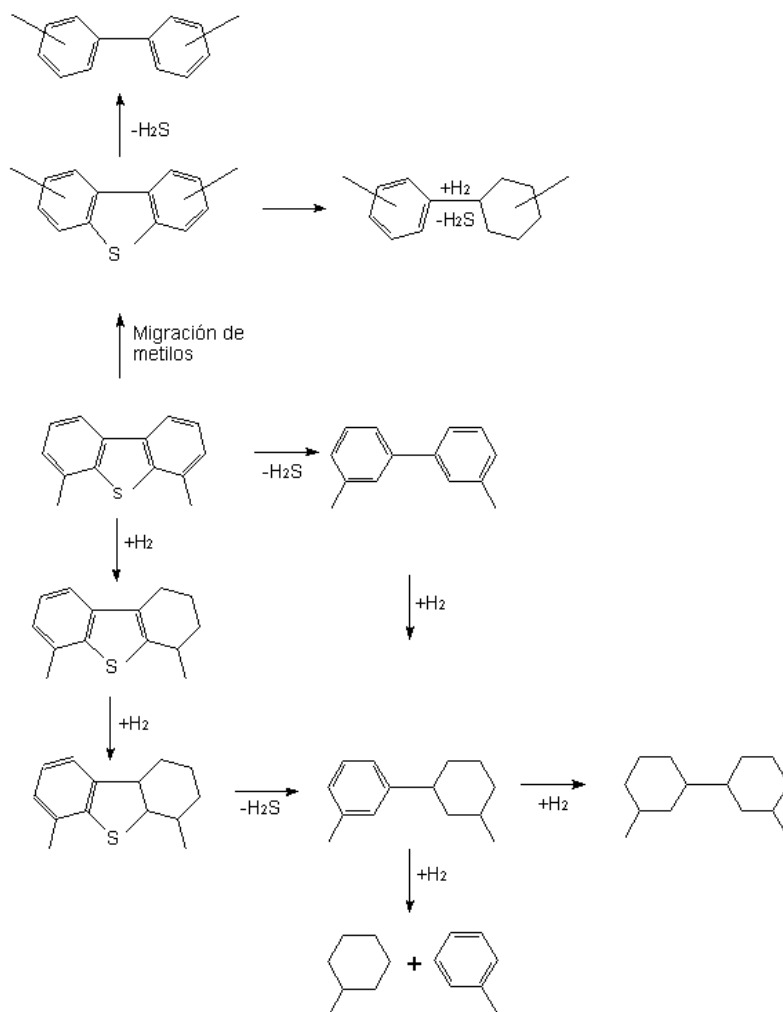


**Figura 2.5. Disminución del impedimento estérico después de la HYD de 4,6-DMDBT.**

Una forma de aumentar la reactividad de 4,6-DMDBT es modificando su estructura para disminuir problemas estéricos inducidos por la presencia de grupos metilo en posiciones 4 y 6, para después llevar a cabo la desulfuración con una mayor facilidad. Algunas de estas nuevas rutas de reacción incluyen la isomerización e hidrocraqueo previo a la desulfuración. Estas nuevas rutas pueden ser promovidas al agregar al catalizador una funcionalidad ácida mediante la modificación del soporte (figura 2.6).

Por otro lado, recientemente se ha propuesto que los compuestos de tipo carbazol tienen una importante influencia negativa en el desempeño de los catalizadores de hidrodesulfuración [124]. Más aún, se ha establecido que el modo de adsorción para compuestos de carbazol es similar a la de los aromáticos polinucleares como el naftaleno [125] y que se espera que estas moléculas inhiban la HDS del 4,6-DMDBT vía la ruta de hidrogenación. Para compensar el efecto negativo del nitrógeno y de los compuestos aromáticos sobre la HDS de 4,6-DMDBT es necesario diseñar catalizadores con elevada capacidad de hidrogenación. Se ha reportado que los catalizadores

soportados en  $\text{SiO}_2$  presentan buenas propiedades de hidrogenación [126]. Entonces el uso de SBA-15, un material de  $\text{SiO}_2$  modificado con aluminio puede mejorar las capacidades hidrogenantes de los catalizadores de hidrotratamiento NiW y NiMo.



**Figura 2.6. Rutas de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT al utilizar catalizadores con funcionalidad ácida.**

Por todo lo mencionado anteriormente, en el presente trabajo se plantea un estudio sistemático de las características físicas y químicas de los soportes y catalizadores para poder correlacionar estas características con el comportamiento catalítico de los distintos catalizadores preparados en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, a la vez que se comparan entre sí las formulaciones  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2(y)$ . Debido a las características de la SBA-15 aquí mencionadas, este material mesoporoso será el que se emplee como soporte fuente de  $\text{SiO}_2$ . Para medir la capacidad hidrogenante de los diferentes catalizadores, se llevará a acabo en este trabajo la reacción de hidrogenación de naftaleno e hidrodeshidrogenación de carbazol. Se proponen también métodos de síntesis de catalizadores NiMo y NiW que no dañen la estructura particular de la SBA-15 modificada con aluminio.

### **3. OBJETIVOS**

La hipótesis del presente trabajo es la siguiente: para catalizadores de HDS NiMo y NiW, la modificación del soporte SBA-15 con Al inducirá cambios en la estructura superficial del soporte, provocando consecuentemente variaciones en la estructura de las especies oxidadas de tungsteno y molibdeno, precursoras de la fase activa sulfurada. La preparación de los catalizadores permitirá la conservación de la estructura mesoporosa ordenada de la SBA-15. Los cambios estructurales generados se reflejarán en la actividad catalítica de los catalizadores aquí preparados durante la HDS de 4,6-DMDBT.

#### **3.1. Objetivo General.**

El presente trabajo tiene por objetivo estudiar los cambios que ocurren en soportes (área específica, porosidad, fases presentes y estructura electrónica) y catalizadores oxidados (área específica, porosidad, fases presentes, especies superficiales de molibdeno o tungsteno y estructura electrónica) al variar el contenido de Aluminio en catalizadores NiW y NiMo soportados en SBA-15 pura y modificada, nombrados Al-Si(y), donde “y” representa la relación molar Si/Al, respectivamente; así como evaluar su actividad catalítica en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT y relacionarla con las propiedades del catalizador.



### 3.2. Objetivos particulares.

Con el fin de cumplir el objetivo de este trabajo experimental, se fijaron las siguientes metas:

- Preparar y caracterizar materiales soporte tipo SBA-15 y Al-Si(y).
- Preparar y caracterizar catalizadores NiMo(W)/SBA-15 y NiMo(W)/Al-Si(y). Estas caracterizaciones incluyen la evaluación catalítica en las reacciones de HYD de naftaleno y HDN de carbazol.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Las actividades realizadas para alcanzar el objetivo a través del logro de las metas fijadas son:

- i) Preparación de los soportes SBA-15 y Al-Si(y) por el método de injertado químico del aluminio en SBA-15 de sílice pura.
- ii) Caracterización de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2(\text{y})$  por medio de:
  - Fisisorción de Nitrógeno → propiedades texturales (área específica y porosidad).

- Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS) →propiedades electrónicas.
  - Difracción de rayos X de polvos (DRX) →fases presentes, arreglo hexagonal del soporte.
  - Espectroscopia Raman →tipo de estructuras superficiales.
  - Espectroscopía FT-IR →características de los grupos OH presentes en las diferentes formulaciones de los soportes.
  - Adsorción de piridina sobre soportes mediante Espectroscopia FT-IR →identificación del tipo de sitios ácidos presentes en SBA-15 y materiales Al-Si(y).
  - Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) →estructura hexagonal del material SBA-15.
  - Espectroscopía  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR →ambiente de coordinación del aluminio en la red de sílice.
- iii) Preparación de los catalizadores NiMo y NiW preservando la estructura del soporte SBA-15 mediante impregnación incipiente y sucesiva de los precursores requeridos.
- iv) Caracterización de los catalizadores NiMo(W)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(y) por medio de:
- Fisorción de Nitrógeno →propiedades texturales (área específica y porosidad).

- Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS) → propiedades electrónicas y ambientes de coordinación de las especies presentes.
- Difracción de rayos X de polvos (DRX) → fases presentes, arreglo hexagonal del material soporte.
- Espectroscopia Raman → tipo de estructuras superficiales.
- Espectroscopia  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR → ambiente de coordinación del aluminio en la red de sílice después de la incorporación de los precursores de las fases activas.
- Espectroscopia FT-IR → evolución de los grupos OH presentes en las diferentes formulaciones de los soportes después de la incorporación de los precursores de las fases activas.
- Adsorción de NO sobre catalizadores sulfurados mediante Espectroscopia FT-IR → determinación de grado de insaturación de los sitios Mo ó W y Ni en catalizadores.
- Adsorción de piridina sobre catalizadores sulfurados mediante Espectroscopia FT-IR → identificación del tipo de sitios ácidos presentes en catalizadores.
- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) → preservación de la estructura hexagonal del material SBA-15. Grado de apilamiento de cristales de  $\text{MoS}_2$  ó  $\text{WS}_2$ .

v) Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores preparados en las reacciones:

- HDS de 4,6-DMDBT: reacción propuesta como modelo para determinar actividad catalítica de todos los catalizadores preparados y medir así su eficiencia en HDT.
- HYD de Naftaleno y HDN de Carbazol: determinación de capacidad hidrogenante de los catalizadores preparados para determinar la ruta más probable de reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

#### 4.1.1. Preparación de soportes Al-Si(y).

En primera instancia, se preparó el material SBA-15 como fuente de SiO<sub>2</sub> puro mediante la siguiente técnica [20]: se disolvió la cantidad requerida del polímero poli(etilén glicol)-block-poli(propilén glicol)-block-poli(etilén glicol) (Aldrich average Mn ca. 5,800) en HCl 2N (Aldrich 37%), relación 1:20 en peso con agitación constante a 40°C hasta la disolución total del polímero. Se agregó la cantidad necesaria de Si[OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub> (TEOS, Aldrich 98%) para mantener una proporción en peso de 1:2.2 de polímero y TEOS, respectivamente. Se dejó reaccionar durante 20 h. Pasado el tiempo de reacción, se añejó la mezcla de reacción, ya sin agitación, a 100°C durante 48 h. El sólido obtenido fue filtrado al vacío para su posterior lavado con agua desmineralizada. Fue secado en vacío a temperatura ambiente durante 24 h y calcinado a 200°C durante 4 h y a 500°C durante 6 h.

Una vez que se obtuvo el material SBA-15, se prepararon por el método de injertado químico del aluminio [43-46] en la matriz de SiO<sub>2</sub>, dos soportes de óxidos mixtos alúmina-sílice con una relación de moles de silicio por mol de aluminio,  $y = \frac{\text{moles de Si}}{\text{mol de Al}}$ , de 15 y 30 (5.3 y 2.7 % en peso, respectivamente, que se prepararon en la sección 5.0).

El método empleado es el siguiente:

Se disolvió la cantidad requerida de isopropóxido de aluminio (IPA, Aldrich 98+%) en 100 ml de hexano seco con agitación rápida hasta disolución total del IPA. En esta solución se dispersó la SBA-15 y se dejó en agitación durante 24 h. Posteriormente se filtró, se lavó con hexano seco y se secó a temperatura ambiente para su posterior calcinación a 550°C durante 5 h. Las cantidades empleadas de los reactivos se muestran en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Reactivos empleados en la síntesis de soportes Al-Si(y)**

	Al-Si(15)	Al-Si (30)
<i>SBA-15 (g)</i>	1	1
<i>IPA (mg)</i>	230	115

#### 4.1.2. Preparación de catalizadores NiMo(W)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los soportes preparados se impregnaron con Mo(W) y Ni de tal forma que cada catalizador tuviera una carga de 2.8 átomos de Mo(W) por nm<sup>2</sup> de soporte y que la fracción atómica de Ni respecto al Mo(W) fuera igual a 0.3.

Para la preparación de los catalizadores se empleó el método de impregnación incipiente y secuencial de las soluciones precursoras de los óxidos requeridos. Para la

incorporación de dichos precursores de la fase activa en los catalizadores NiMo y NiW se impregnó el soporte con la cantidad adecuada de solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (HMA, Aldrich A. C. S. reagent) o de metatungstato de amonio hidratado  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot \text{H}_2\text{O}$  (MTA, Fluka  $\text{WO}_3 \geq 85\%$  gravimétrico), respectivamente. Los catalizadores fueron madurados durante 2 h a temperatura ambiente para posteriormente ser secados a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 h y calcinados a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 h. La incorporación del níquel se llevó a cabo mediante la impregnación de la cantidad adecuada de solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (NNH, Baker 99%), con la posterior maduración, secado y calcinación, análogos a los efectuados durante la impregnación de Mo y W, con la única diferencia de que ahora se llevó a cabo un secado de sólo 12 horas.

Las cantidades empleadas de cada uno de los reactivos durante la síntesis de los catalizadores se presentan en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2. NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

	HMA (g / 5 ml sol.)	MTA (g / 5 ml sol.)	NNH (g / 5 ml sol.)	Volumen de poro del soporte (ml/g)
<b>NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.30	-	0.78	0.80
<b>NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	1.73	0.79	0.80

### 4.1.3. Preparación de catalizadores NiMo(W)/Al-Si(y) y NiMo(W)/SBA-15.

Los soportes preparados se impregnaron con Mo(W) y Ni de tal forma que cada catalizador tuviera una composición del 12% en peso de MoO<sub>3</sub> ó WO<sub>3</sub>, según fuera el caso, y 3% en peso de NiO.

Para la preparación de los catalizadores se empleó el método de impregnación incipiente y secuencial de las sales precursoras de los óxidos requeridos. Las soluciones precursoras de molibdeno y tungsteno fueron preparadas al disolver las cantidades requeridas de HMA (Aldrich A. C. S. reagent) y MTA (Fluka WO<sub>3</sub>≥85% gravimétrico), respectivamente, en mezclas 1:1 de HCl en agua desmineralizada, con agitación vigorosa. Los soportes fueron impregnados con estas soluciones, secados a 120°C por 12 h y calcinados a 450°C por 6 h.

Los catalizadores de níquel fueron preparados por impregnación incipiente del soporte con soluciones de citrato de níquel. Para preparar estas soluciones se hizo una suspensión de carbonato de níquel, NiCO<sub>3</sub> (Baker analyzed reagent) en agua desmineralizada y después de calentar hasta 100°C se adicionó ácido cítrico hasta que se formó una solución clara (relación molar NiCO<sub>3</sub> : ácido cítrico ≈ 3 : 2). Después de la



impregnación las muestras fueron secadas por 12 horas a 120°C y calcinadas por 4 horas a 450°C, ambas en aire.

Las cantidades empleadas de cada uno de los reactivos durante la síntesis de los catalizadores se presentan en las tablas 4.3 y 4.4.

**Tabla 4.3. Reactivos empleados en la síntesis de catalizadores NiMo/Al-Si(y) y NiMo/SBA15.**

	<b>HMA</b> (g /20 ml sol.)	<b>NiCO<sub>3</sub></b> (g /10 ml sol.)	<b>Volumen de poro</b> <b>del soporte (ml/g)</b>
<b>NiMo/Al-Si(15)</b>	1.45	0.37	1.09
<b>NiMo/Al-Si(30)</b>	1.23	0.37	1.17
<b>NiMo/SBA-15</b>	0.90	0.25	1.33

**Tabla 4.4. Reactivos empleados en la síntesis de catalizadores NiW/Al-Si(y) y NiW/SBA15.**

	<b>MTA</b> (g /20 ml sol.)	<b>NiCO<sub>3</sub></b> (g /10 ml sol.)	<b>Volumen de poro</b> <b>del soporte (ml/g)</b>
<b>NiW/Al-Si(15)</b>	1.26	0.37	1.09
<b>NiW/Al-Si(30)</b>	1.07	0.36	1.17
<b>NiW/SBA-15</b>	0.78	0.25	1.33

## **4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.**

### **4.2.1. Fisisorción de N<sub>2</sub> [129-132].**

El conocimiento de los parámetros texturales es útil para comprender el comportamiento catalítico en el medio de reacción. Por un lado, los procesos catalíticos tienen lugar sobre la superficie del catalizador, por lo tanto, su área específica afecta fuertemente la actividad catalítica. Por otro lado, para alcanzar la superficie, las moléculas reactivas deben viajar a través del sistema poroso, del mismo modo que los productos de reacción tienen que abandonar el catalizador. También los fenómenos de desactivación son afectados por el tamaño de poro. La deposición de carbono bloqueando las bocas de los micro y mesoporos y cubriendo las paredes son ejemplos típicos. La fisisorción de nitrógeno examina las propiedades texturales de los materiales como son el área específica, el volumen de poro, el tamaño de poro (distribución) y la geometría del poro.

Existen dos tipos de adsorción sobre un sólido, adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). En la fisisorción, un gas se deposita en el sólido por las fuerzas de Van der Waals, llevándose a cabo este fenómeno a temperaturas bajas. En cambio, en la quimisorción se produce una reacción química en la superficie del sólido, y las moléculas del gas se mantienen unidas con enlaces químicos relativamente fuertes, llevándose a cabo este fenómeno a temperatura elevada.

El método más común para la medición de áreas específicas se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal ( $-195.8^{\circ}\text{C}$ ) en un intervalo de presiones inferiores a la presión de saturación. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas de  $\text{N}_2$  sobre la superficie. Para poder medir el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular.

Uno de los métodos más empleados para la determinación del área específica es el desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (BET). Puede existir alguna incertidumbre con relación a si los valores obtenidos con este método corresponden con exactitud al área específica. Sin embargo, esto tiene poca importancia relativa, pues el proceso está normalizado y los resultados son reproducibles. Cabe aclarar que el área específica medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis. Por ejemplo, sólo algunas partes de la superficie, esto es, los centros activos, pueden ser efectivos para la quimisorción de un reactante, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor.

Además cuando la fase activa está dispersa en un portador o soporte de área considerable, es posible que sólo una parte del área del portador esté recubierta con átomos catalíticamente activos. Por tanto, los átomos activos pueden estar juntos en grupos, de modo que la superficie catalítica sea menor que si los átomos estuvieran

completamente dispersos o separados. Sería muy útil conocer las áreas específicas para quimisorción del reactante en las condiciones de la reacción. Sin embargo, esto requeriría la medición de cantidades de quimisorción relativamente pequeñas, a diferentes y a veces difíciles condiciones (alta temperatura y/o presión), para cada sistema reaccionante. En contraste, el nitrógeno puede adsorberse fácilmente y de manera rápida en forma rutinaria con el equipo normal.

En el método clásico para determinar áreas específicas se usa un aparato para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra de material sólido. El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta 1 atm. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal del nitrógeno. Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones en la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0 °C y 1 atm (temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros, o en forma de la relación entre la presión y la presión de saturación a la temperatura de operación.

El modelo matemático empleado para el tratamiento de los datos obtenidos por esta técnica es la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller, la cual se presenta a continuación:

$$\frac{p}{v(p^0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{c v_m p^0}$$

Donde  $p^0$  es la presión de vapor a la temperatura de ebullición normal,  $c$  es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido,  $p$  es la presión parcial del gas,  $v$  es el volumen adsorbido a la presión  $p$  y  $v_m$  es el volumen de gas necesario para formar una monocapa sobre la superficie del sólido.

De acuerdo con la ecuación anterior, una gráfica de  $\frac{p}{v(p^0 - p)}$  en función de  $\frac{p}{p^0}$  es una línea recta. Con los valores de la pendiente y la ordenada al origen se obtiene el valor de  $v_m$ , con lo cual se calcula el valor del área específica,  $s$ , del sólido, a partir de la siguiente ecuación:

$$s = \left[ \frac{v_m N_0}{V} \right] \alpha$$

Donde  $N_0$  es el número de Avogadro,  $V$  es el volumen que ocupa un mol de gas en condiciones normales de presión y temperatura y  $\alpha$  es el área ocupada por una molécula de  $N_2$ .

La determinación de la distribución del volumen de poros resulta de gran interés ya que da una idea de la efectividad de la difusión en un catalizador poroso. Para esta determinación se pueden emplear dos métodos: la adsorción física de un gas, empleado en este caso, el cual es aplicable en poros con diámetros en el intervalo de 2 nm a 60 nm y el método de penetración de mercurio, aplicable a poros con diámetros mayores a 3.5 nm.

Los poros se clasifican en diferentes categorías dependiendo de su tamaño:

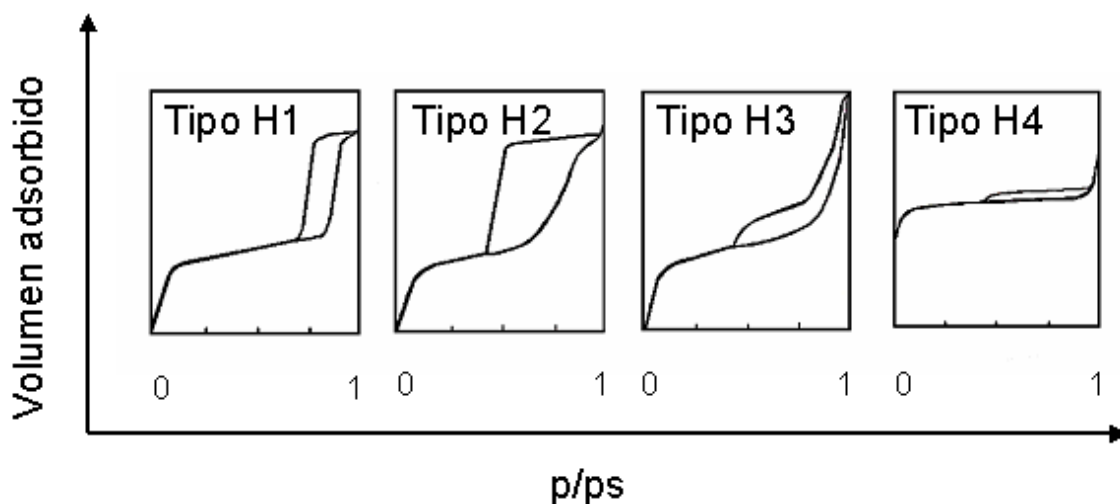
1. microporos (tamaño  $< 2$  nm), ultramicroporos (tamaño  $< 0.7$  nm),
2. mesoporos ( $2$  nm  $<$  tamaño  $< 50$  nm),
3. macroporos (tamaño  $> 50$  nm).

Los poros pueden tener una forma regular o, más comúnmente, irregular. Las formas geométricas usadas para representar la forma del poro son la cilíndrica (en algunos óxidos como alúmina y magnesia), hendidura ó slit (en carbones activados y arcillas) y huecos entre esferas sólidas conectadas (en sílice y muchos sólidos obtenidos a partir de geles).

Estos modelos asumen que cada poro tiene un diámetro uniforme a todo lo largo, pero muy a menudo hay con forma de botella (el cuerpo del poro es mayor que la boca) o con forma de embudo (lo contrario). Los poros pueden estar cerrados (no son accesibles desde el exterior), tapados (abiertos en uno solo de sus extremos), o directo (abierto en sus dos extremos). Cada poro puede estar aislado o, más frecuentemente, conectado con otros poros para formar una red porosa.

Las características morfológicas de interés son el área específica, el volumen de poro y las distribuciones de tamaño de área y poro. La desorción, después de que la saturación es alcanzada, es lo opuesto a la adsorción, pero la evaporación a partir de los

mesoporos usualmente tiene lugar a menor presión que la condensación capilar generándose una histéresis. Esto se debe a la forma del poro y se han reconocido 4 tipos de histéresis, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (figura 4.1).



**Figura 4.1. Las cuatro formas de histéresis de las isoterma de adsorción usualmente encontradas por adsorción de nitrógeno.**

Las isoterma que se esperaría obtener para todos los sistemas Al-Si(y) son del tipo H1. Esta clase de histéresis es característica de sólidos conformados por partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o formados por agregados o aglomerados de partículas esféricas. En ambos casos los poros tienen forma y tamaño uniformes. La histéresis se atribuye usualmente a la tensión superficial y a tamaños diferentes de la boca y del cuerpo del poro (este es el caso de los poros en forma de cuello de botella) o a un comportamiento diferente en la adsorción y en la desorción en poros casi cilíndricos. En los poros con forma de cuello de botella la condensación tiene lugar en cada sección a una presión de vapor dada por la ley de Kelvin:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\tau \omega \cos \alpha}{RT \rho r_k}$$

donde  $P_0$  es la presión de vapor saturado,  $P$  la presión sobre el adsorbato,  $\tau$  la tensión superficial del adsorbato,  $\omega$  peso molecular del adsorbato,  $\alpha$  el ángulo de contacto,  $\rho$  la densidad del adsorbato y  $r_k$  el radio de curvatura o radio de Kelvin.

El área específica de BET, el volumen de poro y el tamaño de poro de los soportes y de los catalizadores fueron obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno medidas a 77 K (temperatura de ebullición del nitrógeno líquido) con un analizador automático Micromeritics TriStar 3000. Previo a las mediciones de fisisorción, todas las muestras fueron desgasificadas por 3 h a 270°C.

#### **4.2.2. Espectroscopia ultravioleta-visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS) [39, 133, 134].**

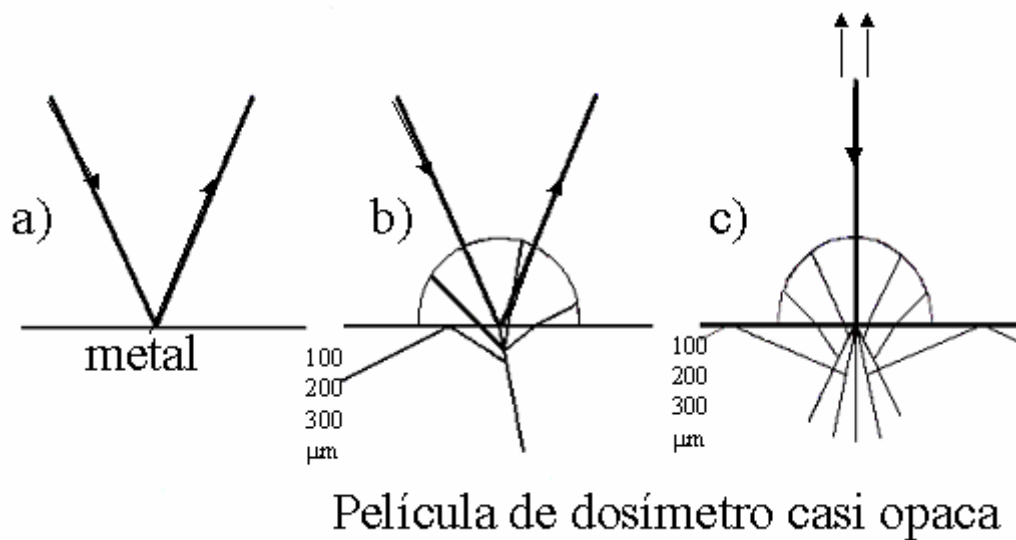
La espectroscopia UV-Vis DRS permite obtener información sobre la estructura electrónica de los componentes de sistemas heterogéneos. Así mismo, los espectros aquí obtenidos aportan información acerca de la simetría de coordinación tetra u octaédrica de los metales en los sistemas catalíticos. Esta técnica mide la señal óptica



resultado del espectro de luz (UV) dispersado por una muestra de catalizador. Las frecuencias de absorción son características de ciertos arreglos de moléculas y del ambiente que las rodea. Desafortunadamente, aún los espectros de compuestos puros llegan a producir bandas demasiado anchas para su estudio y en los catalizadores encontramos a menudo este problema. La información que se espera obtener al utilizar esta técnica son los ambientes de coordinación del Mo, W y Ni en las muestras preparadas así como la Energía de banda prohibida, "band gap", ( $E_g$ ) que es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción de los soportes y de los catalizadores y que caracteriza el comportamiento del material.

La espectroscopia de reflectancia difusa es el método en el cual la luz emitida desde la muestra lleva información de las especies absorbentes. Una explicación sencilla de su principio es la siguiente: la reflexión debida a una superficie metálica (figura 4.2 a), también llamada reflexión especular, involucra únicamente unas pocas capas atómicas y explica el color de ciertos metales como el oro y el cobre. El espectro reflectado es también interesante en la construcción de aparatos ópticos, en los cuales se desea el mayor grado de reflexión posible, como en regiones selectas del infrarrojo. De acuerdo con las leyes de la óptica, el rayo analizador que cae diagonalmente sobre la superficie de un material transparente (figura 4.2 b) es parcialmente reflejado (reflexión especular) y parcialmente refractado dentro del material. Esta última fracción de luz es la importante, porque debido a reflexiones internas, es atenuada por la absorción de algunas de las especies en la muestra cuando el rayo que escapa lleva la importante información de la absorción a longitudes de onda particulares, que es la que se busca.

En un tercer caso (figura 4.2 c), se puede representar el rayo vertical de luz analizada. El rayo reflejado de manera especular escapa en la misma ruta que el rayo incidente. El rayo que penetra la muestra causa un fenómeno similar al caso del rayo diagonal, es decir, produce pérdida de luz reflectada, conteniendo información sobre nuevos compuestos y/o destrucción de los existentes en la muestra.



**Figura 4.2. Gráfico simplificado del origen de la espectroscopia de reflectancia difusa.**

La figura 4.2 muestra que la cantidad de luz que escapa es pequeña, y las pérdidas son sustanciales, debido en parte a las reflexiones internas totales. Es por eso que se hace un gran esfuerzo para coleccionar la mayor cantidad posible de luz emitida, por ejemplo, al colocar los detectores en los lugares donde la emisión es mayor, aunque la distribución de la luz depende de muchos factores involucrados, no sólo de las propiedades del material, sino también de la longitud de onda.

La teoría de la espectroscopia de reflectancia difusa data del primer cuarto del siglo XX cuando Kubelka y Munk desarrollaron el tratamiento teórico del fenómeno, empleando ecuaciones relacionadas con ecuaciones tradicionales de extinción, conocidas como la ley de Lambert-Beer.

La  $F(R_\infty)$  es  $\frac{1 - R_\infty^2}{2R_\infty}$  donde  $R_\infty$  es la reflectancia definida de la siguiente manera:

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

$F(R_\infty)$  es proporcional a la concentración de las especies absorbentes a una longitud de onda definida, sólo si las propiedades ópticas de la matriz no cambian con la variación de la concentración de las especies absorbentes. Las bandas de absorción que se observan en compuestos que contienen iones de metales de transición se deben a transiciones electrónicas de transferencia de carga o a transiciones d-d que se observan cuando orbitales d degenerados se separan por la colocación de un ión metálico de transición en un campo cristalino.

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

### **4.2.3. Difracción de rayos X [135, 136].**

La difracción de rayos X (DRX), es una técnica espectroscópica que permite identificar fases cristalográficas del material en estudio. La identificación se realiza por comparación del espectro o difractograma obtenido del compuesto químico con las tarjetas de la American Society for Testing Materials (ASTM) que se encuentran en la base de datos del equipo de difracción.

Se ha convenido llamar rayos X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre 0.1 y 100 Å. La radiación X se produce generalmente al bombardear materia con electrones de alta energía. Al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial, sobre un trozo de metal, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico.

Los rayos X interactúan con la materia de tal manera que un rayo incidente en un material cristalino será difractado en varias direcciones por los átomos o iones del material. Si los centros de difracción se encuentran separados por distancias comparables a la longitud de onda de los rayos X puede ocurrir interferencia entre los rayos X difractados por algún átomo. Debido a un arreglo ordenado de los centros difractores se puede alcanzar interferencia máxima o mínima. Las distancias entre los átomos o iones en los sólidos son típicamente de unos pocos cientos de picómetros (equivalente a pocos Angstroms), que son comparables con la longitud de onda de la

radiación producida por el bombardeo de metales con electrones. La difracción de rayos X de un sólido cristalino se puede ver al considerar la difracción de los puntos de una familia de planos, como se muestra en la figura 4.3:

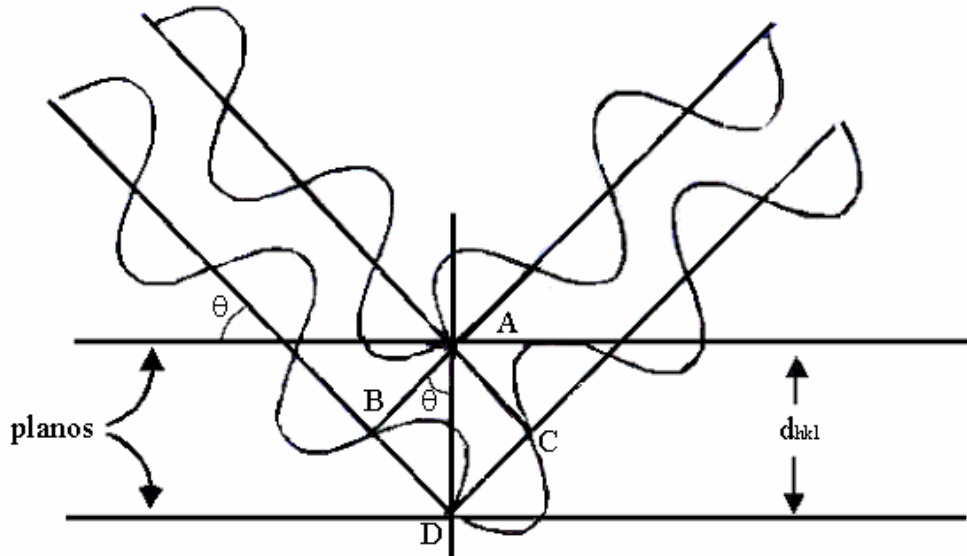


Figura 4.3. Derivación de la ley de Bragg.

La difracción del rayo incidente a partir de los puntos A y D en los planos vecinos produce una difracción en fase (interfase constructiva) si la distancia adicional recorrida por el fotón difractado de D es un múltiplo entero de la longitud de onda. Esta diferencia de trayectoria  $BD+DC$  dependerá de la distancia interplanar  $d_{hkl}$ , donde hkl son los índices de Miller de los planos en consideración, y también está relacionado con el ángulo de incidencia  $\theta$  del rayo X. Para una diferencia de trayectoria que sea un múltiplo entero de la longitud de onda se puede obtener la siguiente relación entre  $\theta$  y  $d_{hkl}$ :

$$BD + DC = 2 * d_{hkl} * \text{sen} \theta = n\lambda$$

donde  $n$  es un entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X. La expresión  $2 * d_{hkl} * \text{sen} \theta = n\lambda$  se conoce como la ley de Bragg. Esta ecuación expresa el requerimiento de que los rayos difractados aparezcan sólo a ciertos ángulos discretos, cuando la radiación de una longitud de onda fija incide sobre los planos de un cristal cuyas distancias interplanares están dadas por  $d_{hkl}$ .

La determinación de los parámetros de celda se realizó utilizando la siguiente expresión para un sistema tetragonal:

$$\frac{1}{d^2} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

Donde

$d$  = distancia interplanar

$hkl$  = índices de Miller

$a$  y  $c$  = parámetros de celda

Los difractogramas de rayos X fueron medidos en un rango de  $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  a una velocidad de goniómetro de  $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$  y de  $0.5^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$  a  $0.5^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$  en un difractor Phillips PW 1050/25, usando una radiación Cu  $K\alpha$  con filtro de Ni ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ).

#### **4.2.4. Espectroscopia Raman [137-139].**

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en unos cuantos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo de esta forma su identificación. Se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Es una técnica de análisis no destructiva que no necesita ninguna preparación especial, por lo que se puede aplicar directamente sobre el material a estudiar.

El efecto Raman se basa en la dispersión inelástica de una radiación electromagnética debido a su interacción con vibraciones moleculares. Cuando la radiación incide en una muestra, parte de los fotones son dispersados debido a los momentos dipolares

inducidos a través de la polarizabilidad estática de los electrones. Esta es la dispersión elástica o Rayleigh, la cual mantiene la misma frecuencia que la luz incidente,  $\nu_0$ , y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. Sin embargo, una pequeña parte de los fotones es dispersada a través de la modulación de la polarizabilidad por movimientos electrónicos, vibracionales o rotacionales, dando lugar a la dispersión Raman o inelástica. Esta luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente,  $+\nu_r$  y  $-\nu_r$ , es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra. Las frecuencias Raman son características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

La dispersión Raman es resultado de colisiones inelásticas entre fotones y moléculas. Supóngase que un fotón de una energía dada (y respectiva longitud de onda) colisiona con una muestra; cuando la energía es transferida de la molécula al fotón, la luz de más alta energía (menor longitud de onda) será dispersada por la muestra (dispersión anti-Stokes). Sucede entonces que si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón entonces es dispersado con frecuencia  $\nu_0 + \nu_r$ , y se produce la dispersión Raman Anti-Stokes. Por otra parte, cuando la energía es transferida del fotón a la molécula, la luz de menor energía (mayor longitud de onda) será dispersada por la muestra (dispersión Stokes). Es decir, si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor



a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 - \nu_r$  y se produce la dispersión Raman Stokes. La cantidad de energía intercambiada entre la molécula y el fotón cambia los estados vibracional y rotacional de la molécula. De esta forma, la espectroscopia Raman da información sobre la naturaleza de los enlaces químicos y la estructura poliatómica de las moléculas.

El espectro Raman recoge todos los fenómenos aquí descritos, representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda ( $\nu$ ). Está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes (izquierda) y anti-Stokes (derecha), situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente  $\nu_0$  es independiente de esta última, por lo que suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento, situando en el centro a la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en el eje de las abscisas en realidad aparece la diferencia entre la frecuencia Raman y la de extinción del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz de la siguiente forma:

$$\nu=(\nu-\nu_0)/c \text{ en cm}^{-1}$$

A temperatura ambiente, según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman, el 99% de las moléculas se encuentra en estado vibracional de menor energía, y por tanto, la probabilidad de que ocurran trnasferencias de energía que den lugar a la dispersión Stokes es mucho mayor que la de 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 anti-Stokes. La diferencia entre la intensidad del efecto Stokes y el anti-Stokes hace que habitualmente se trabaje midiendo sólo el efecto Stokes y por comodidad se sitúa el resultado en la parte positiva del eje de las abscisas.

En ocasiones, debido a la naturaleza química del material que se analiza, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman; en estos casos, podría resultar de interés medir el espectro anti-Stokes debido a que a estas frecuencias, aunque el efecto Raman es débil, también lo es el efecto de fluorescencia y pueden aparecer bandas Raman en la parte anti-Stokes del espectro, que se encuentran enmascaradas en la parte Stokes.

Los espectros Raman fueron tomados en condiciones atmosféricas con un instrumento Nicolet 950 FT equipado con un detector InGaAs y una fuente láser Nd:YAG

(neodymium-doped yttrium aluminium garnet) con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 200 barridos.

#### **4.2.5. Espectroscopia de Infrarrojo [140].**

Los principios en los que se basa la espectroscopia de infrarrojo son los mismos que ya se discutieron para la espectroscopia UV-Vis, excepto que ahora el rango de energía de la región de infrarrojo corresponde a aquella requerida para causar excitación vibracional de los enlaces dentro de una molécula. Cuando un átomo o molécula es colocado en un campo electromagnético, existe una transferencia de energía entre el campo y los niveles de energía cuantizados de las moléculas. Cuando la energía es absorbida, la medición de la energía transmitida contra la frecuencia de la radiación produce un espectro único de la molécula excitada. Si la frecuencia de la radiación está en el rango de IR, el espectro es debido a transiciones en niveles de energía vibracionales y rotacionales. La espectroscopia de IR da información cualitativa acerca de la forma en que las moléculas adsorbidas son enlazadas a las superficies, así como también información estructural en sólidos.

Con la técnica de FT-IR se llevó a cabo el estudio de los soportes que contienen  $\text{SiO}_2$ , bajo condiciones de vacío y temperatura controlados, en la región de los grupos hidroxilo ( $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ ). Para el estudio se produce primero una pastilla. Posteriormente ésta es colocada en una celda especial para estudios de IR y se efectúa un pre-tratamiento

en vacío secundario ( $10^{-4}$  torr) a  $500^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos, transcurrido este tiempo el sistema se lleva a temperatura ambiente y se toma el espectro IR.

Para investigar las fases sulfuradas de níquel, molibdeno y tungsteno en los catalizadores empleados en este trabajo se llevó a cabo la adsorción de NO seguida por FTIR. Se prepara una pastilla con el catalizador a analizar ( $8\text{ mg/cm}^2$ ) y se coloca en una celda especial de IR donde es sulfurada a las mismas condiciones que en las pruebas de actividad catalítica (sección 4.3.1). Después se le da un pre-tratamiento a vacío a 773 K por una hora. Entonces se introduce un pulso de NO (56 Torr) a temperatura ambiente y se toma el espectro IR después de sacar el gas excedente a temperatura ambiente y a 373 K.

En la caracterización de la acidez de sólidos, la fuerza, la distribución y la cantidad de sitios ácidos son parámetros importantes. Los sólidos ácidos son importantes en los procesos industriales de craqueo, isomerización de alcanos y alquenos, alquilación de aromáticos, deshidratación de alcoholes y reacciones de esterificación. Entre las técnicas rutinarias empleadas para la determinación de la acidez se destaca el FTIR de moléculas sonda básicas, como la piridina, que permite cualificar los sitios Brønsted y Lewis.

Las características deseables de una molécula sonda son: alta presión de vapor, par no compartido u orbital vacío (Lewis), capacidad de ceder o captar protones (Brönsted), bandas IR modificadas al formar el par ácido-base conjugado, bandas en región “visible” en los espectros de óxidos ( $>1000\text{ cm}^{-1}$ ).

Para los experimentos de adsorción de piridina, las muestras son pre-tratadas bajo atmósfera de oxígeno a 273 K durante 12 horas y bajo vacío por 2 horas a 723 K. Después de esto se introduce un pulso de piridina a temperatura ambiente y se toma el espectro evacuando a temperatura ambiente y 373 K.

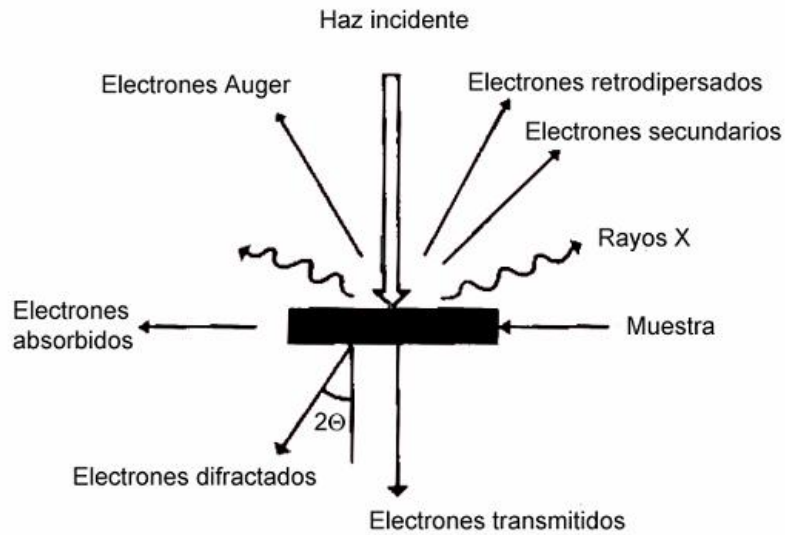
Los estudios de FT-IR en la región de hidroxilos, de adsorción de NO y de piridina se llevaron a cabo en un espectrómetro IR-Magna 760 NICOLET en la región de infrarrojo medio ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), con una celda especial con ventanas de KBr y una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 100 barridos por espectro.

#### **4.2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución [141].**

La microscopía electrónica es una técnica fundamental en la ciencia moderna. Desde su desarrollo en los años treinta, ha dado lugar a una infinidad de descubrimientos en áreas como física, biología, medicina, geología y materiales, entre otras.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico, las demás son lentes electromagnéticas. La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. La figura 4.4 muestra esquemáticamente la interacción haz electrónico-muestra y las señales que se generan.



**Figura 4.4. Interacción haz electrónico-muestra y señales generadas.**

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella; estos electrones son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella.

Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan a través de la muestra; y difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y

difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión, debido a que aportan información sobre las características estructurales de ésta.

El microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) mantiene el mismo principio que el microscopio electrónico de transmisión (TEM), sin embargo, tiene como característica principal la inclusión de una pequeña lente auxiliar y la calidad de su lente objetiva, que permiten disminuir bastante la aberración esférica del sistema y aumentar su poder de resolución.

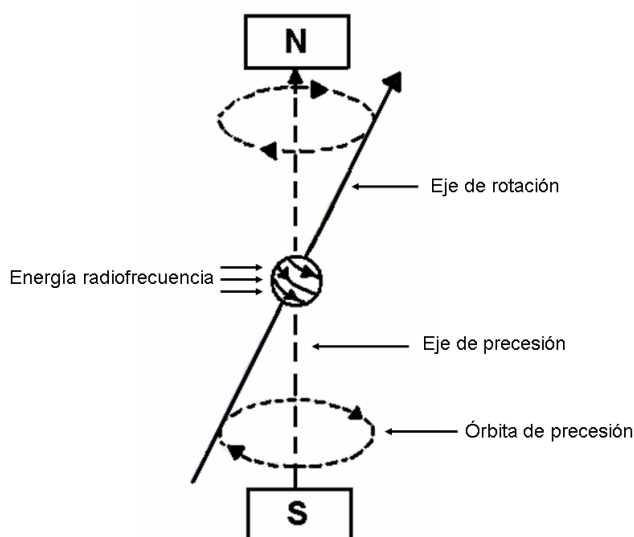
Con el fin de obtener imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe permitir el paso de varios haces difractados. Mientras más grande sea el número de haces difractados que se usen para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra.

Con esta técnica se busca es identificar la estructura hexagonal del material SBA-15 y de los soportes que lo contienen y para determinar cualitativamente el grado de sulfuración y apilamiento de cristales de sulfuros de Mo ó W en los catalizadores ya activados. Las microscopías se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, marca JEOL modelo 2010, con una amplificación de 250X y un voltaje de 200 kV.



#### 4.2.7. Espectroscopia $^{27}\text{Al}$ MAS NMR [142].

Todos los núcleos atómicos poseen carga eléctrica y en algunos de ellos esta carga presenta un movimiento circular alrededor de un eje de giro, generando un momento magnético a lo largo de dicho eje. La magnitud de este momento magnético nuclear, se expresa con el número cuántico de spin nuclear,  $I$ , que tiene distintos valores, dependiendo de la carga y de la masa del núcleo. Cuando un núcleo con spin nuclear distinto de cero se coloca en un campo magnético, la interacción entre el momento magnético del núcleo y el campo magnético impuesto externamente da lugar a que el núcleo atómico adquiera un movimiento de precesión alrededor de la dirección del campo magnético externo, comportándose como un giróscopo o un trompo infantil que gira sobre sí mismo y tiene un movimiento de precesión debido a la gravedad (figura 4.5).



**Figura 4.5. Fundamento de la Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear. Efecto de un campo magnético externo sobre un núcleo con spin distinto de cero.**

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear se basa en la interacción de momentos magnéticos nucleares con ondas electromagnéticas en la región de la radiofrecuencia. En esta técnica, la muestra sólida se coloca bajo un campo magnético externo y se irradia con pulsos de radiofrecuencia, en un rango de frecuencias requerido según el núcleo al que se quiera llevar de un estado magnético de spin basal a otro estado de mayor energía. Cuando el núcleo regresa a su estado basal, la muestra reemite una señal, la cual es detectada por inducción electromagnética y procesada mediante una transformada de Fourier.

El núcleo de  $^{27}\text{Al}$  tiene un spin no entero ( $I=5/2$ ) por lo que es susceptible a ser estudiado mediante este método. Una característica importante de este núcleo es que, al igual que todos los núcleos con spin mayor a  $1/2$ , presenta el llamado “efecto cuadrupolar”. Este efecto se debe a que la distribución de la carga en estos núcleos no es esférica sino elíptica, por lo cual se crean campos eléctricos fluctuantes o cuadrupolares, los cuales producen espectros con líneas muy anchas, por lo tanto es difícil estudiarlos. Debido a estas limitaciones, la información que se obtiene de los espectros no es más que el estado de coordinación del aluminio.

Cuando se tiene una solución, el rápido movimiento isotrópico promedia las escisiones dipolares y la anisotropía química posicionada en cero, permitiendo la observación de líneas bien definidas en la señal química isotrópica. En los sólidos, tanto el acoplamiento

bipolar como la señal de la anisotropía química tienen una dependencia angular de la forma  $3\cos^2\theta - 1$ . Se puede producir un tiempo promedio de una forma muy poco diferente haciendo uso del hecho de que, para  $\theta=54^\circ 44'$ ,  $3\cos^2\theta - 1=0$ . Este ángulo es referido como el ángulo mágico.

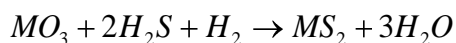
En una muestra policristalina, existirán muchas orientaciones diferentes que generarán un amplio rango de señales. Si la muestra se hace girar alrededor de un eje orientado en el ángulo mágico hacia el campo magnético, la orientación promedio de los ejes del cristal será la misma que el ángulo mágico. Este movimiento giratorio del ángulo mágico (magic angle spinning, MAS), permitirá que se obtengan señales bien definidas.

Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR se obtuvieron en un equipo Bruker Avance 400, utilizando  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  como referencia externa de  $^{27}\text{Al}$ . Las determinaciones se llevaron a cabo a 300 K con una frecuencia de 104 MHz, una velocidad de giro de 9 kHz y un reciclado diferido de 0.5 s.

## 4.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

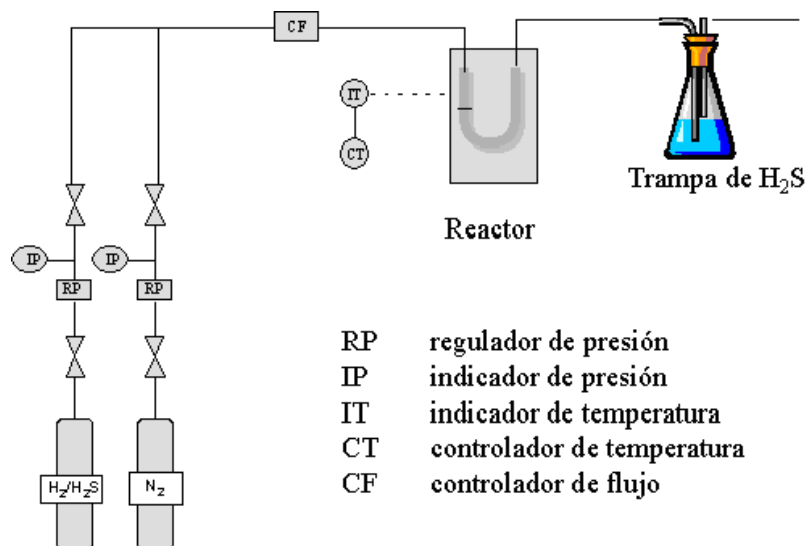
### 4.3.1. Activación de los catalizadores.

Debido a que el catalizador se encuentra en estado oxidado a condiciones ambientales y que éste trabaja en su forma sulfurada, es necesario llevarlo a su consiguiente fase activa por medio de la siguiente reacción:



donde M es el metal (Mo ó W).

El proceso de activación fue llevado a cabo en un reactor de vidrio, operado en modo continuo y equipado con un sistema de calentamiento y control de temperatura automáticos. El reactor (figura 4.6) consistió en un tubo de vidrio en forma de U con un plato poroso, donde el catalizador fue depositado. La sulfuración de los precursores metálicos oxidados se llevó a cabo a 400°C durante 4h en una atmósfera de 15% de H<sub>2</sub>S y el resto de Hidrógeno.



**Figura 4.6. Equipo de sulfuración empleado para la activación de catalizadores evaluados en reactor por lotes.**

#### **4.3.2. Hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-DMDBT.**

La reacción de HDS de 4,6-DMDBT se llevó a cabo en un reactor por lotes con capacidad de 0.3 litros marca Parr de acero inoxidable diseñado para trabajar a una presión máxima de 3000 psig (figura 4.7). El procedimiento experimental fue el siguiente:

Para evitar su oxidación, el catalizador sulfurado (0.2 g) se transvasaba al reactor batch en atmósfera inerte de Argón, previa activación, donde ya habían sido cargados 40 ml de una solución de 500 ppm de S de 4,6-DMDBT en n-hexadecano. La reacción se llevaba a cabo a 300°C y una presión de 1000 psig durante 6 horas siendo tomada una

muestra cada hora. Todas las muestras fueron analizadas en un Cromatógrafo de gases HP 6890 con detector FID e inyector automático con una columna capilar HP-1 de 50 m de longitud X 0.2 mm de diámetro X 0.5  $\mu\text{m}$  de espesor de película.

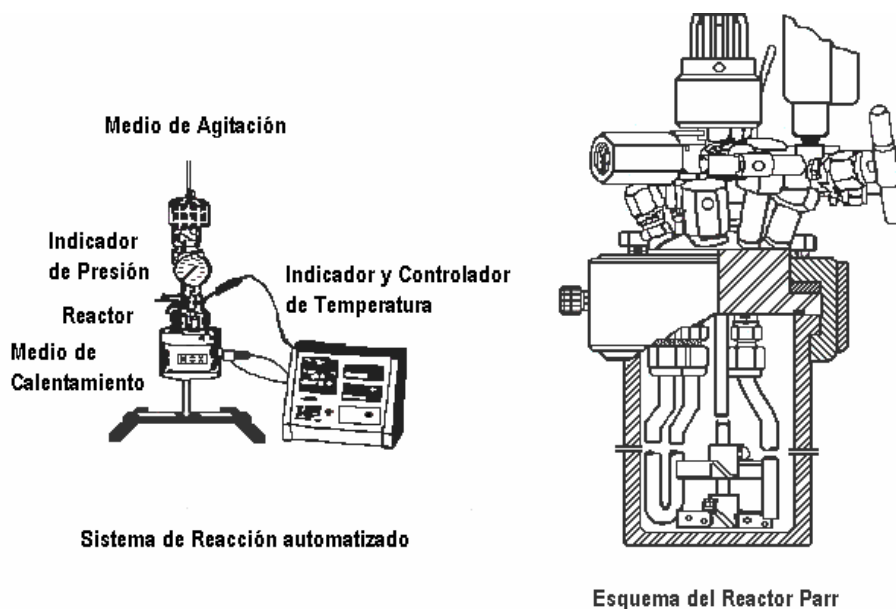


Figura 4.7. Reactor por lotes.

#### 4.3.3. Hidrogenación (HYD) de Naftaleno.

La evaluación de la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de naftaleno se realizó de la siguiente manera: para evitar su oxidación, 0.1 g de catalizador sulfurado se transvasaba a un reactor por lotes Parr de 300 ml en atmósfera inerte de Argón y eran adicionados 40 ml de n-hexadecano y 1 g de Naftaleno (solución 3% en peso de Naftaleno). La reacción se llevaba a cabo a 300°C y una presión de 1000 psig durante 6 horas siendo tomada una muestra cada hora. Todas las muestras fueron analizadas en

un Cromatógrafo de gases HP 6890 con detector FID e inyector automático con una columna capilar HP-1 de 50 m de longitud X 0.2 mm de diámetro X 0.5  $\mu$ m de espesor de película.

#### **4.3.4 Hidrodesnitrogenación (HDN) de Carbazol.**

La reacción de HDN de carbazol se llevó a cabo a 300°C y 1000 psig en un reactor por lotes (el mismo empleado para HYD de naftaleno y HDS de 4,6-DMDBT). Se alimentaban 0.2 g de catalizador pre-sulfurado al reactor junto con 40 ml de una solución de 100 ppm de N como carbazol en una mezcla de n-decano y m-xileno en proporción 70/30 en peso. Todas las muestras fueron analizadas en un Cromatógrafo de gases HP 6890 con detector FID e inyector automático con una columna capilar HP-1 de 50 m de longitud X 0.2 mm de diámetro X 0.5  $\mu$ m de espesor de película.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **5.0 Determinación de los métodos de síntesis de soportes y catalizadores a emplear.**

Como ya se mencionó en el capítulo de Antecedentes, existen varios métodos a través de los cuales se pueden sintetizar los soportes y catalizadores a emplear en este proyecto de investigación. A continuación se presenta la secuencia experimental a través de la cual se determinó el desarrollo a seguir para la preparación de los catalizadores que fueron evaluados catalíticamente y las características buscadas en cada uno de ellos.

#### **5.0.1 Síntesis del material SBA-15.**

Según lo planteado en esta tesis, las primeras actividades a realizar debían estar enfocadas a la síntesis correcta del material SBA-15. No fue tarea sencilla dar con el método de preparación que permitiera obtener el material que cumpliera con las especificaciones reportadas en la literatura para una SBA-15 [20]. A continuación se presenta una pequeña semblanza de las muestras más representativas que dan secuencia a cómo se fue perfeccionando la técnica de síntesis de la SBA-15, hasta llegar a la muestra llamada “síntesis bien” que concuerda perfectamente con lo reportado en la literatura y cuyo método de preparación es el que se ha reportado en la



sección 4.1.1 de este trabajo (se omitieron los intentos donde el material sintetizado no se parecía en nada a la SBA-15).

**Tabla 5.1. Diferencias en la técnica de síntesis de SBA-15 respecto a la Síntesis Bien.**

<b>Primera síntesis</b>	<b>Segunda síntesis</b>	<b>Tercera síntesis</b>	<b>Síntesis Bien</b>
-Disolución del polímero a temperatura ambiente durante 2 horas.	-Disolución del polímero a 30°C durante 1 hora y media.	-Disolución del polímero a 40°C durante 2 horas	-Disolución del polímero a 40°C durante 3 horas.
-Temperatura de reacción de 30°C.	-Temperatura de reacción de 30°C.		-Temperatura de reacción de 40°C.
-Después de filtrar la muestra no fue lavada			-Después de filtrar la mezcla fue lavada con agua desmineralizada.
-La muestra no fue secada en vacío.			-La muestra fue secada a vacío, a temperatura ambiente durante 24 horas.

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

Las propiedades texturales de los materiales soporte tipo SBA-15 fueron determinadas por fisisorción de N<sub>2</sub> y se resumen en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Propiedades texturales de soportes tipo SBA-15.

	<i>Area Específica</i> (m <sup>2</sup> /g)	<i>Diámetro de poro</i> <i>promedio</i> (Å)	<i>Volumen de poro</i> (ml/g)
<b>Primera síntesis</b>	696	42.3	0.83
<b>Segunda síntesis</b>	818	41.2	1.04
<b>Tercera síntesis</b>	848	58.2	1.21
<b>Síntesis bien</b>	903	62.2	1.33

Al observar estos resultados es evidente que el material con mayor área específica es la SBA-15 Síntesis bien, la cual concuerda con los valores reportados para este material en la literatura [20].

La figura 5.1 muestra las isothermas de adsorción-desorción de los soportes tipo SBA-15. Se observa una isoterma típica irreversible tipo IV con una histéresis H1, como lo define la IUPAC [127]. La isoterma de la SBA-15 “síntesis bien” muestra una inflexión en su forma en el rango de  $P/P_0$  de 0.60 a 0.80, característica de la condensación capilar dentro de poros cilíndricos uniformes. Para las muestras “primera, segunda y tercera síntesis” se observa una marcada distorsión en la isoterma debido a la heterogeneidad de la estructura.

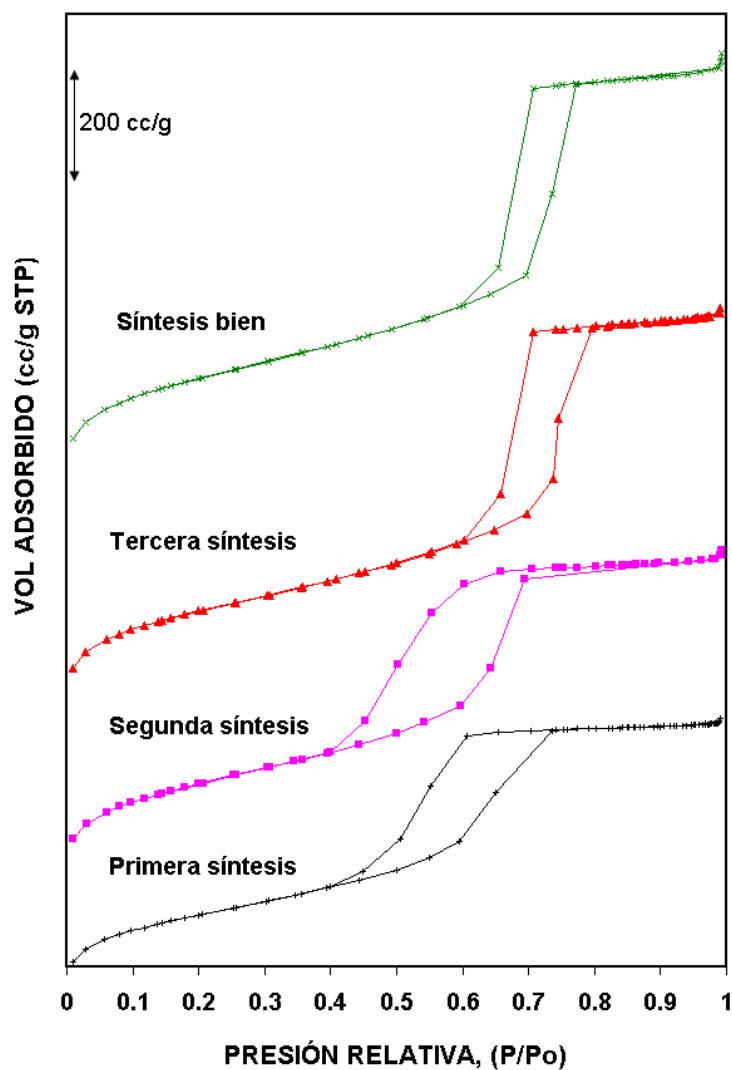


Figura 5.1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de soportes tipo SBA-15.

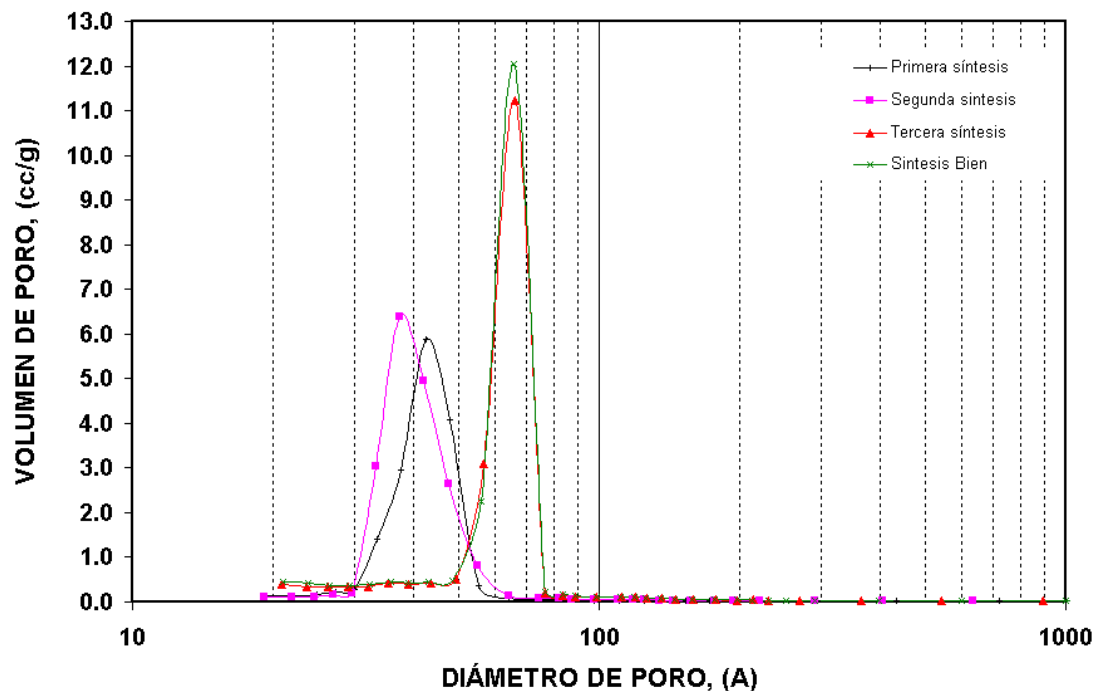


Figura 5.2. Volumen de poro de desorción  $dV/d\log(D)$  soportes tipo SBA-15.

La distribución de tamaño de poro se presenta como un gráfico BJH en la figura 5.2. La muestra Síntesis Bien presenta un máximo bien definido aproximadamente en  $65\text{\AA}$ , el cual es un valor aceptable para una SBA-15.

### 5.0.1.2 Difracción de rayos X.

Como se observa en la figura 5.3, el difractograma de ángulo bajo de la muestra Síntesis bien presenta cuatro picos bien resueltos que pueden ser indexados como las

reflexiones (100), (110), (200) y (210) asociadas con la simetría hexagonal  $p6mm$  [20] . Es evidente la ausencia de estos picos en las otras muestras, principalmente primera y segunda síntesis.

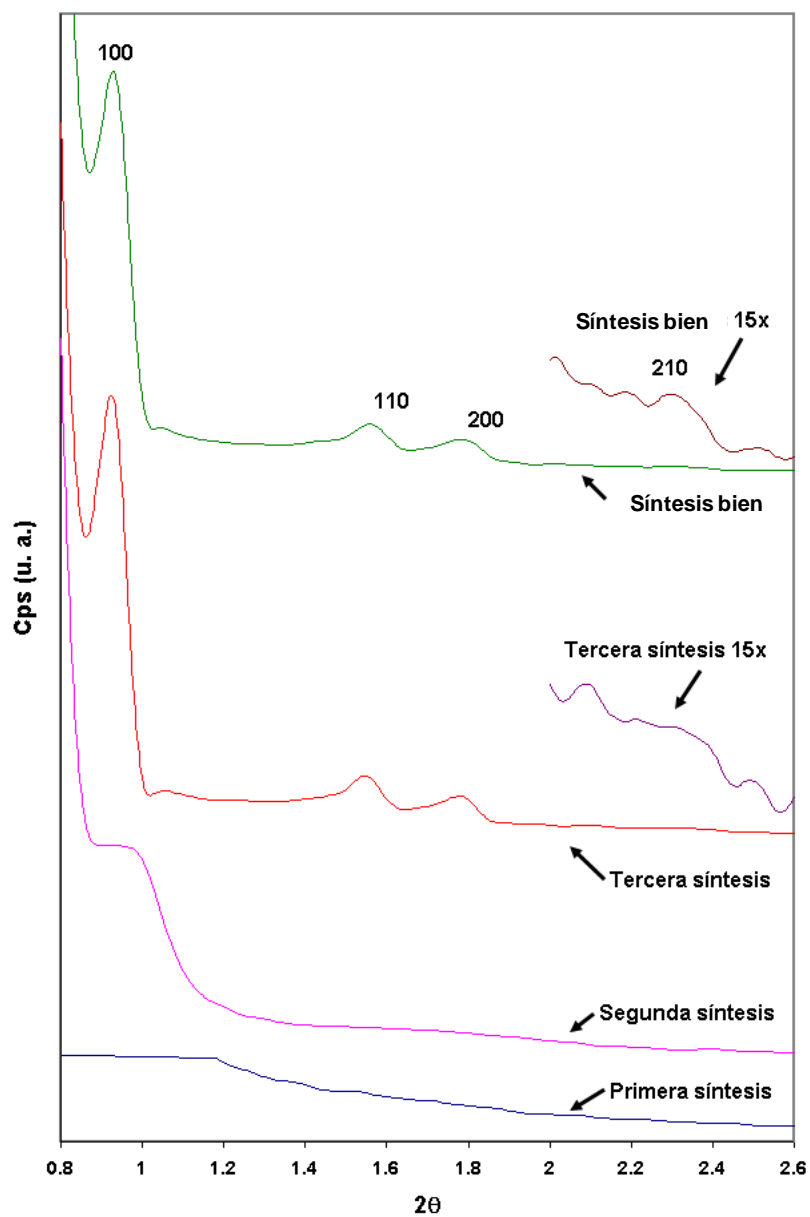
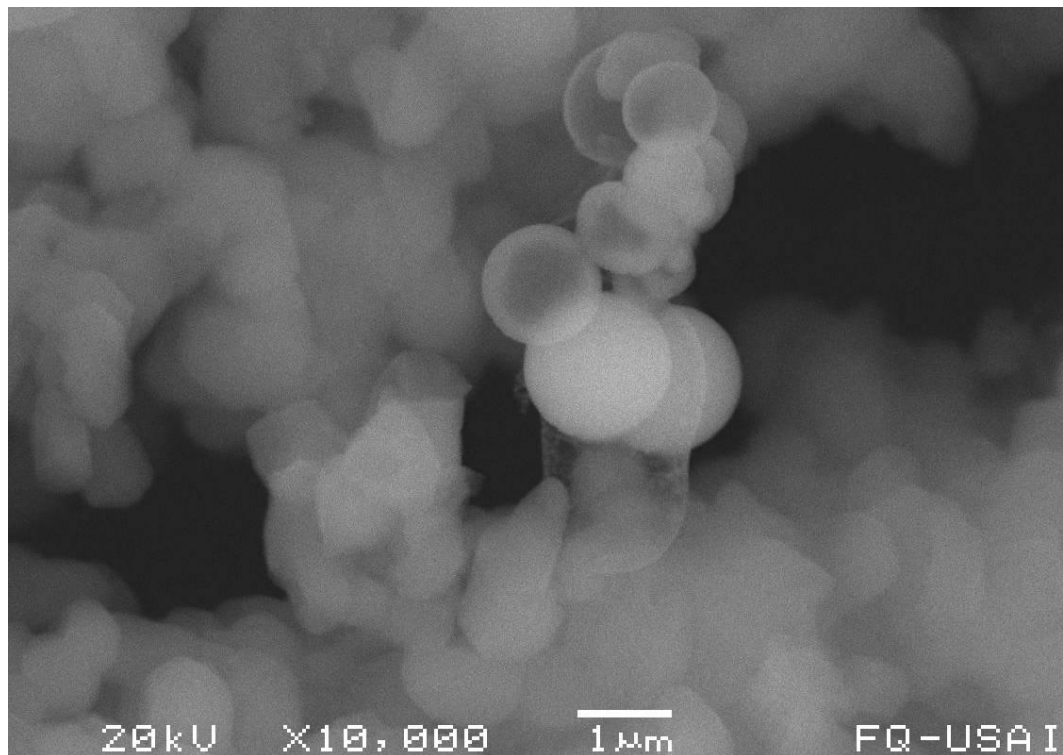


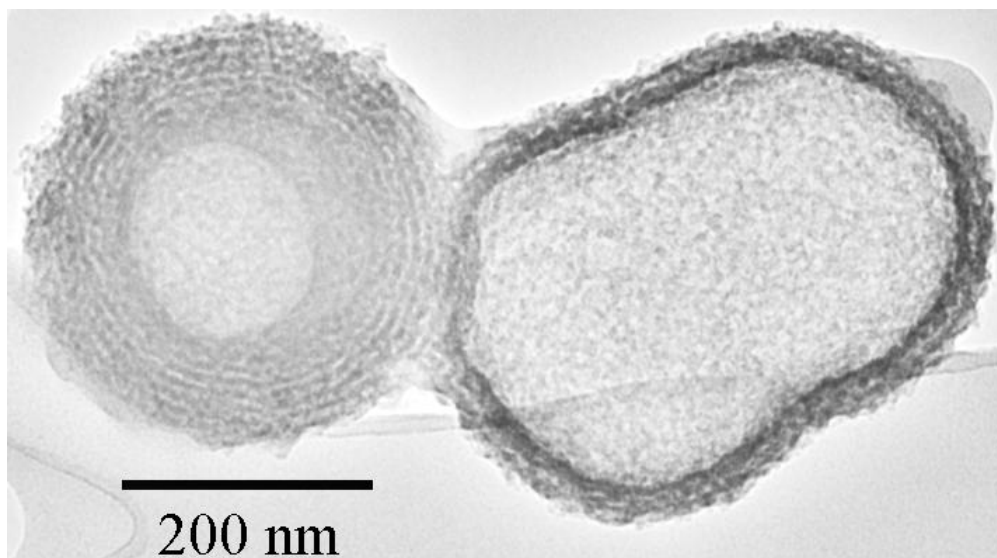
Figura 5.3. Difractogramas de soportes tipo SBA-15.

### 5.0.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión.

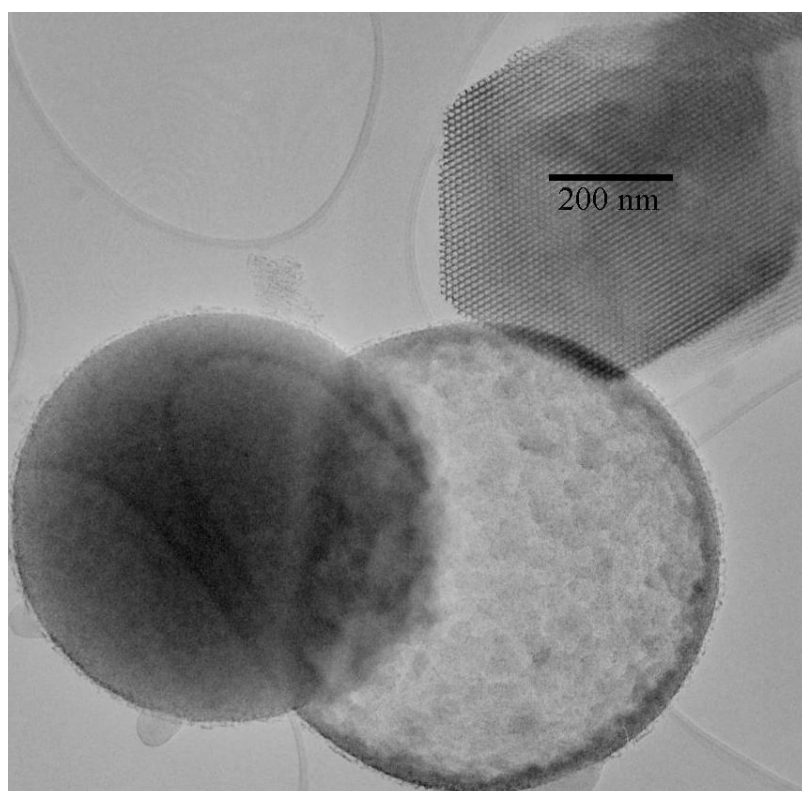
Con esta técnica, lo que se busca es identificar la estructura hexagonal del material SBA-15. En la figura 5.4 se muestra la microscopía de barrido obtenida de la Primera síntesis, donde son evidentes esferas del material de sílice en vez de hexágonos, que es la forma que se presenta comúnmente en la SBA-15. En las figuras 5.5 y 5.6 se muestran las microscopías de los materiales Segunda y Tercera Síntesis, donde es evidente la ausencia del arreglo hexagonal característico de la SBA-15, aunque en la tercera síntesis ya está presente este arreglo, pero no en todo el material.



**Figura 5.4. Microscopía de barrido de la Primera Síntesis.**

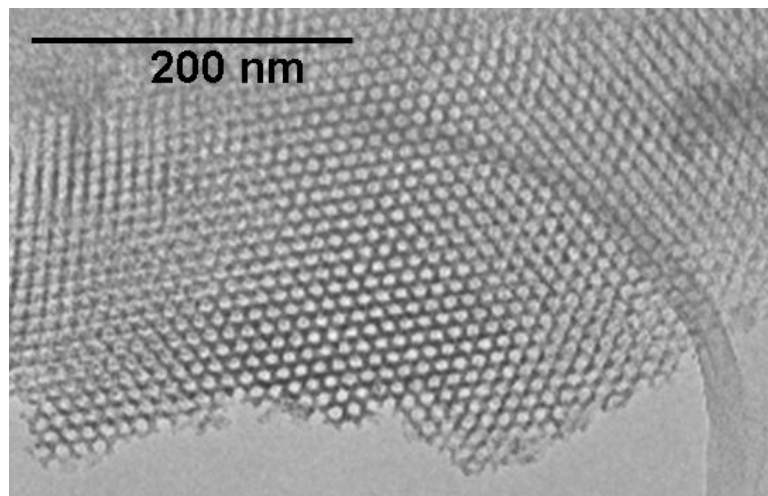


**Figura 5.5. Microscopía HRTEM de la Segunda Síntesis.**



**Figura 5.6. Microscopía HRTEM de la Tercera Síntesis.**

En la figura 5.7 se presenta la imagen TEM de la SBA-15 (Síntesis bien). El arreglo hexagonal altamente ordenado de canales uniformes de aproximadamente 60 Å de diámetro y un espesor de pared de cerca de 40 Å es directamente visible.



**Figura 5.7. Micrografía electrónica de transmisión del soporte SBA-15 Síntesis bien.**

Al comparar los datos obtenidos con las diferentes caracterizaciones aquí empleadas en las distintas muestras preparadas, es evidente que con la técnica de síntesis empleada en el material “Síntesis bien” se obtiene una SBA-15 que cumple perfectamente con lo reportado en la literatura para este material<sup>2</sup>. Mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno se pudo determinar que la SBA-15 obtenida presenta un área específica de 903 m<sup>2</sup>/g, y un diámetro de poro promedio de 65 Å, los cuales son valores muy buenos para este tipo de materiales. Así también, con el uso de las técnicas de Difracción de rayos X y Microscopía Electrónica se estableció que la SBA-15 producida presenta un



arreglo poroso hexagonal uniforme. Con esto se cumple a cabalidad el objetivo de sintetizar el material SBA-15. En cuanto al procedimiento de síntesis es importante mencionar los puntos clave para la síntesis de SBA-15:

- A concentraciones de copolímero block mayores a 6% en peso se da lugar a la formación de sílica gel únicamente o no se produce la precipitación de sílice, mientras que a concentraciones de copolímero menores a 0.5% en peso sólo se obtiene sílice amorfa.
- Si la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, se obtiene polvo de sílice amorfa o productos pobremente ordenados, mientras que a temperaturas mayores a 80°C se obtiene sílica gel.
- A  $\text{pH} < 1$  se obtiene SBA-15 mesoporosa hexagonal. Con  $\text{pH}$ 's de 2 a 6, arriba del punto isoeléctrico de la sílice ( $\text{pH} \sim 2$ ) no hay precipitación o se presenta la formación de sílica gel. A  $\text{pH}$  neutro,  $\text{pH} \sim 7$ , se obtiene sílice desordenada o amorfa.
- A más altas temperaturas y mayores tiempos de reacción se obtienen tamaños de poro mayores y paredes de sílice más delgadas, que pueden ser causadas por protonación o por la hidrofiliidad dependiente de la temperatura del bloque óxido de polietileno del copolímero bajo condiciones de síntesis ácidas, o una combinación de ambas.
- La síntesis estructural dirigida de la sílice mesoscópicamente ordenada mediante copolímeros triblock diluidos en un medio ácido, al parecer ocurre mediante una ruta que involucra la combinación de interacciones electrostáticas y puentes de

hidrógeno. Bajo condiciones ácidas, es de esperarse que el bloque PPO presente mayor hidrofobicidad que el bloque PEO al calentar de 35 a 80°C, incrementándose la tendencia a que ocurra el ordenamiento mesoscópico. A  $\text{pH} \approx 1$ , las especies de sílice protonadas cargadas positivamente con el (los) bloque(s) más hidrofílico PEO promueven el auto-ensamblado de una mesofase rica en sílice-polímero block a partir de una fase diluida rica en agua. La concurrencia y posterior condensación de las especies de sílice en presencia de especies de surfactantes copolímeros block, origina la formación de una mesofase compuesta de sílice. La ausencia de interacciones suficientemente fuertes o de puentes de hidrógeno a  $\text{pH}$  de 2 a 7 da como resultado la formación de sílice desordenada o amorfa.

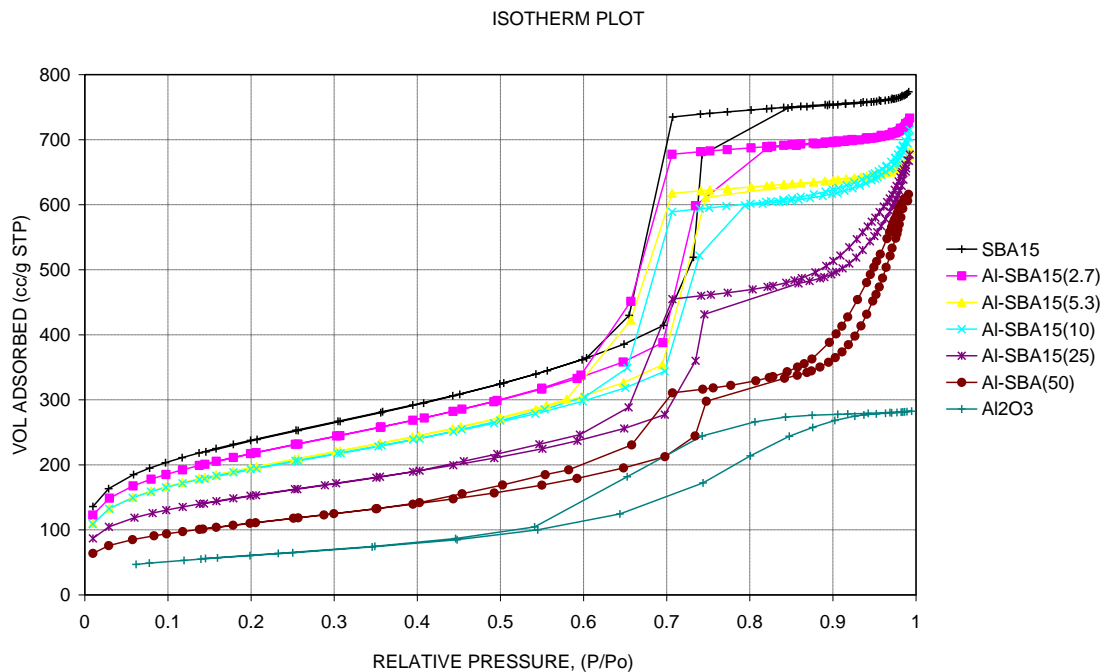
### **5.0.2 Elección de los soportes Al-Si(y) a emplear en el trabajo de investigación.**

Se prepararon 5 soportes Al-Si(y) por el método de injertado químico descrito en la sección 4.1.1. Los soportes se representarán como Al-SBA15(x) donde x representa el por ciento en peso del óxido de aluminio en el soporte y puede ser de 2.7, 5.3, 10, 25 y 50%. Esta nomenclatura es diferente a la utilizada en el resto del trabajo con el fin de evitar confusión con los soportes que se emplearon en las pruebas de actividad catalítica.

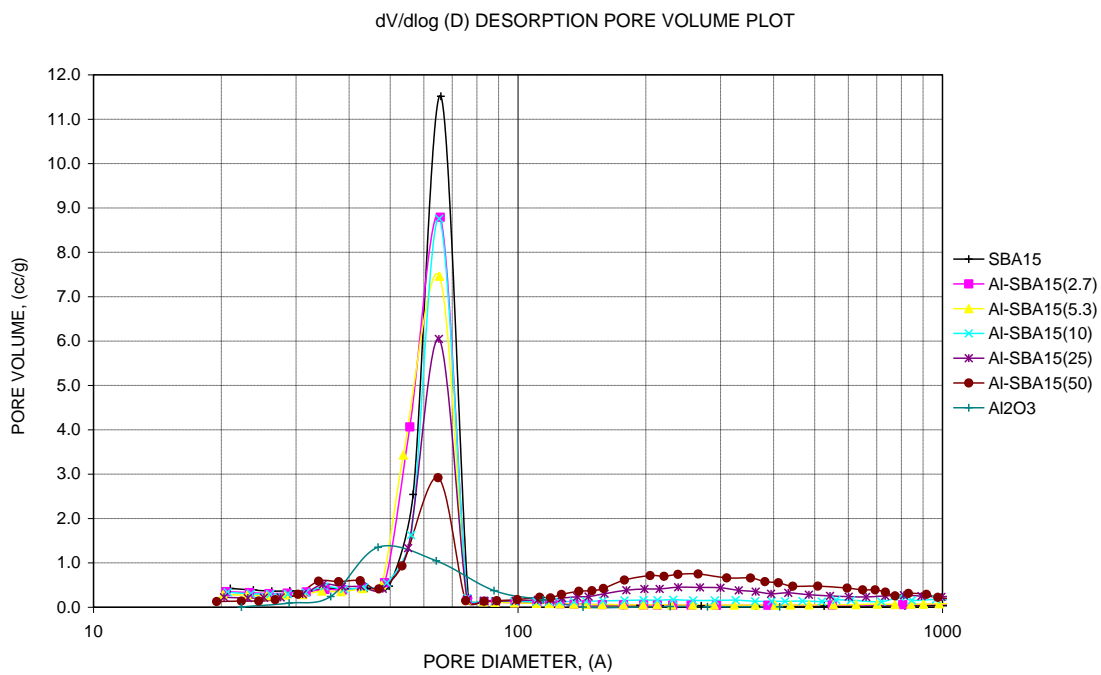
### 5.0.2.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>.

La figura 5.8 muestra las isotermas de adsorción-desorción de los soportes Al-SBA15 (x) de donde se puede determinar que las muestras con contenido de óxido de aluminio menor al 10% en peso tienen una isoterma prácticamente idéntica a la de la SBA-15 pura. Las posiciones de inflexión se desplazan a valores de  $P/P_0$  menores al aumentar el contenido de aluminio, lo que indica que la aluminización reduce el área específica y hace más estrecho el diámetro de poro de la SBA-15, indicando el depósito del aluminio en las paredes de los poros de la SBA-15.

Las muestras Al-SBA15(25) y Al-SBA15 (50) pierden en cambio la isoterma del tipo de la SBA-15, indicándose la merma del arreglo hexagonal uniforme característico de este material. Es más, en estas muestras es posible observar que a presiones relativas cercanas a 1, el nitrógeno consumido por la muestra aumenta nuevamente y surge una pequeña histéresis de la subsiguiente desorción de nitrógeno, correspondiendo a una del tipo H3. Esto es una indicación de la condensación y evaporación de N<sub>2</sub> dentro de interpartículas.



**Figura 5.8. Isotermas de adsorción – desorción de las muestras Al-SBA15(x).**



**Figura 5.9. Distribución de tamaño de poro de las muestras Al-SBA15(x).**

La distribución de tamaño de poro se presenta como un gráfico BJH en la figura 5.9. Se observa una distribución de tamaño de poro muy estrecha con un valor promedio de 65 Å; sin embargo, es evidente la disminución del valor máximo de volumen de poro al aumentar la carga de aluminio.

**Tabla 5.3. Propiedades texturales de soportes Al-SBA15.**

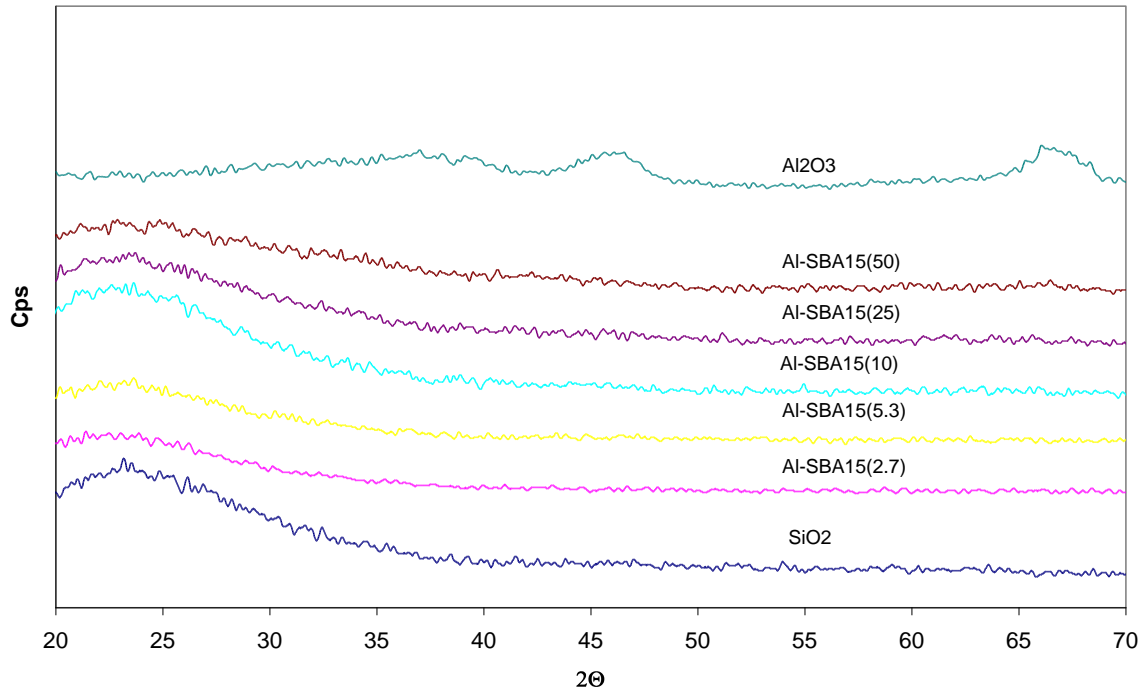
	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (Å)
SBA-15	857	1.24	57.68
Al-SBA15(2.7)	785	1.17	57.66
Al-SBA15(5.3)	708	1.09	58.08
Al-SBA15(10)	698	1.14	64.05
Al-SBA15(25)	550	1.07	74.3
Al-SBA15(50)	398	0.96	86.85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	218	0.8	46.8

Las propiedades texturales de los diferentes soportes se resumen en la tabla 5.3. Al observar estos resultados es evidente que el material con mayor área específica es la SBA-15, la cual concuerda con los valores reportados para este material en la literatura.

Las muestras ricas en aluminio (25 y 50% en peso) presentan una pérdida muy grande de área específica lo que sugiere una alteración significativa del arreglo del soporte. La distribución de tamaño de poro aumenta con la carga de aluminio, indicando el rompimiento de los poros originales de la SBA15.

#### **5.0.2.2. Difracción de rayos X.**

Al observar los difractogramas mostrados en la figura 5.10 se puede determinar que la alúmina tiene un grado de cristalinidad muy bajo, y que en el caso de los sólidos Al-SBA15(x), al ser incorporado el aluminio en la SBA-15, no se observan picos que indiquen la presencia de alguna fase cristalina. Esto está de acuerdo con el carácter amorfo de las paredes de la SBA-15, ya que el pico ancho que se presenta a aproximadamente  $23^\circ$  se asocia con  $\text{SiO}_2$  amorfo.



**Figura 5.10. Difractogramas de muestras Al-SBA15(x).**

Como se muestra en la figura 4.11, el difractograma a ángulo bajo de la sílice mesoporosa (SBA-15) muestra tres picos bien resueltos que pueden ser indexados como las reflexiones (100) a  $2\theta$  de  $0.93^\circ$ , (110) a  $2\theta$  de  $1.57^\circ$  y (200) a  $2\theta$  de  $1.8^\circ$  asociadas con la simetría hexagonal  $p6mm$ . Es evidente que la estructura porosa hexagonal de la SBA-15 se mantiene prácticamente intacta después del injertado del aluminio en las muestras Al-SBA15(2.7) y Al-SBA15(5.3), en todas las demás sí se observa que la estructura hexagonal es dañada, como ya se había detectado con el análisis de propiedades texturales.

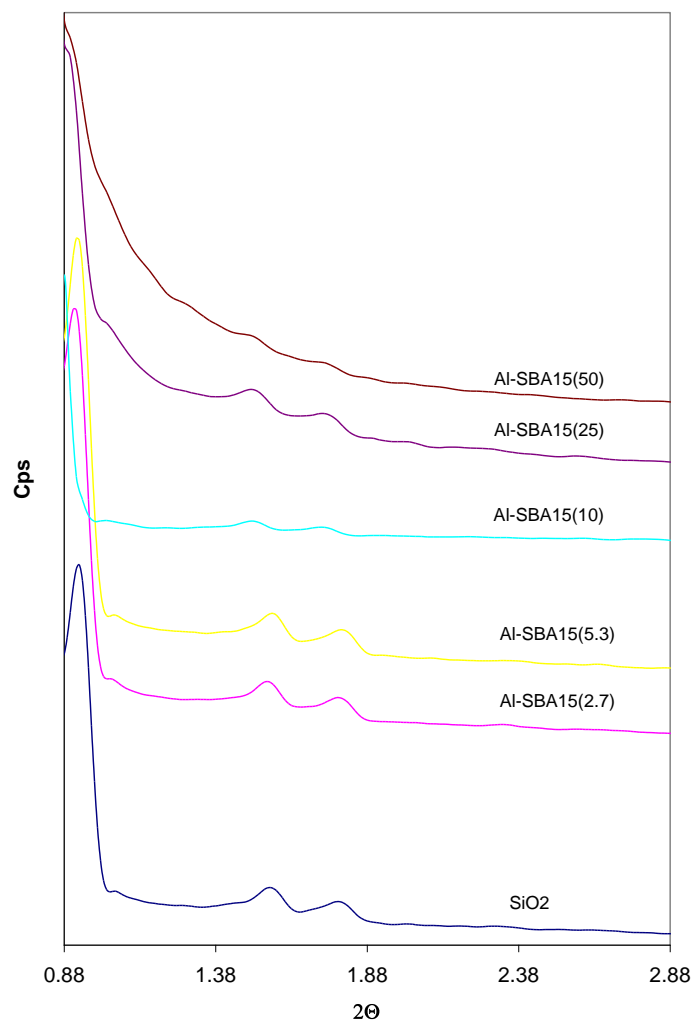


Figura 5.11. Difractogramas de ángulo bajo de muestras Al-SBA15(x).

### 5.0.2.3 Espectroscopia $^{27}\text{Al}$ MAS NMR.

La figura 5.12 muestra los espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de los soportes Al-SBA15(x). Los espectros Al-SBA15(2.7) y Al-SBA15(5.3) muestran dos señales bien definidas aproximadamente a 50 ppm y 0 ppm. La línea a 50 ppm puede ser asignada a aluminio en un ambiente tetraédrico (unidad estructural  $\text{AlO}_4$ , Al(tet)), en el cual el aluminio está



unido covalentemente a cuatro átomos de silicio vía puentes de oxígeno. La señal a 0 ppm puede ser asignada a aluminio octaédrico (unidad estructural  $\text{AlO}_6$ ,  $\text{Al}(\text{oct})$ ) [128]. Los resultados muestran claramente la presencia simultánea de las unidades estructurales  $\text{AlO}_4$  y  $\text{AlO}_6$ , sin embargo al comparar la intensidad de los dos picos es evidente que hay mayor concentración de la unidad  $\text{AlO}_4$ , lo que indica que la mayor parte del aluminio injertado en la SBA-15 es de coordinación tetraédrica, es decir, que ha sido incorporado a la red de silicio. En las muestras Al-SBA15(10), Al-SBA15(25) y Al-SBA15(50), se observa la evolución de un pico a aproximadamente 25 ppm que puede ser asignado a aluminio pentacoordinado en un ambiente tetraédrico distorsionado. Cabe recalcar que en las muestras Al-SBA15(25) y Al-SBA15(50) el pico de aluminio octaédrico es mayor lo que indica la segregación de aluminio como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de hecho, los espectros de estas muestras son muy parecidos a los de la alúmina pura.

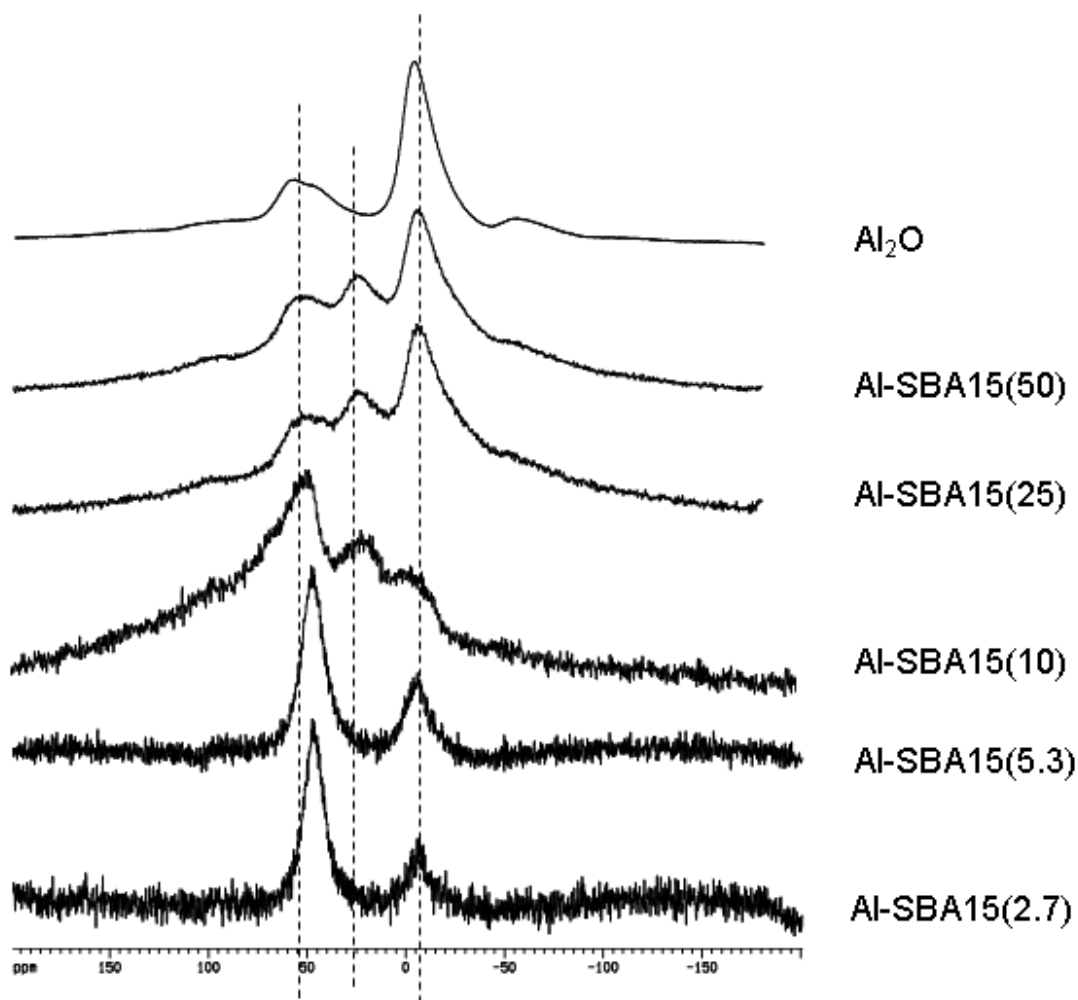


Figura 5.12. Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de muestras Al-SBA15(x).

#### 5.0.2.4 Espectroscopia Raman.

El espectro de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figura 5.13) muestra una absorción ancha e intensa en la región de  $2200\text{ cm}^{-1}$  a  $100\text{ cm}^{-1}$  que se puede asignar al fenómeno de fluorescencia, el cual aparece típicamente con dispersores Raman muy pobres, tales como polvos altamente dispersos y pobremente cristalinos. Lo mismo se observa en las muestras Al-SBA15(10),

Al-SBA15(25) y Al-SBA15(50), por lo que no es posible hacer ninguna asignación de bandas a posibles especies presentes en estos soportes, es decir, son prácticamente iguales a la alúmina.

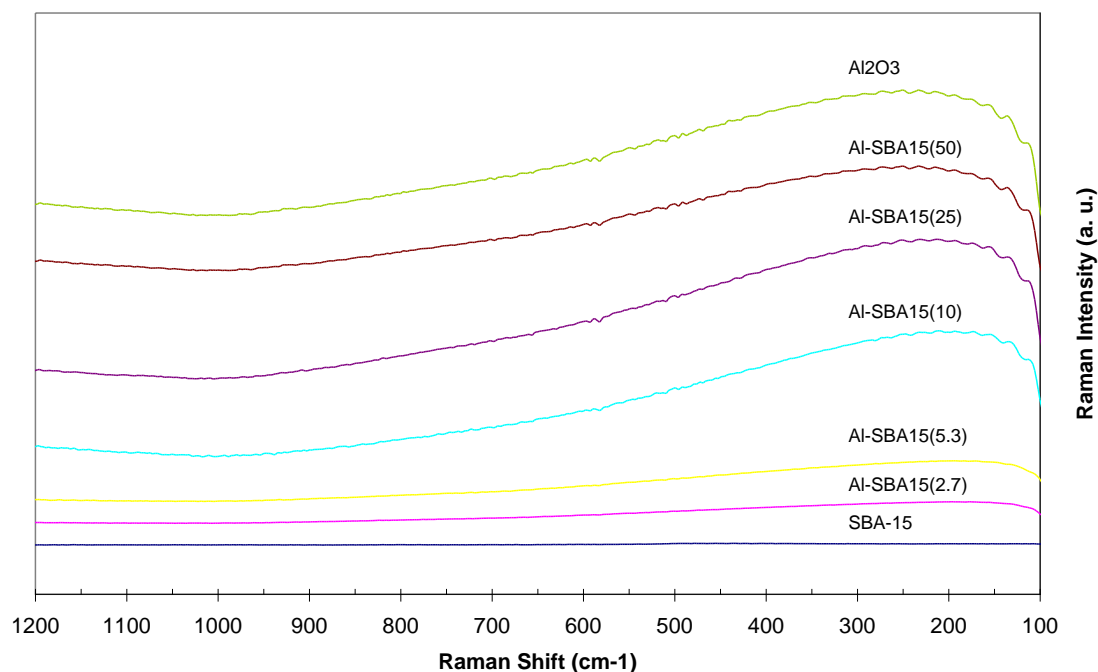


Figura 5.13. Espectros Raman de muestras Al-SBA15(x).

### 5.0.2.5 Espectroscopia UV-Vis. de Reflectancia Difusa.

Los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  son casi transparentes a la radiación arriba de 200 nm, mostrando la alúmina y los soportes Al-SBA15(10), Al-SBA15(25) y Al-SBA15(50), cómo se observa en la figura 5.14, sólo una absorción débil cercana a los 260 nm, debida posiblemente a la presencia de alguna impureza asociada con el precursor de aluminio a

altas concentraciones. La energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de los materiales  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  son 7.4eV y 8eV, respectivamente, lo cual confirma su carácter aislante.

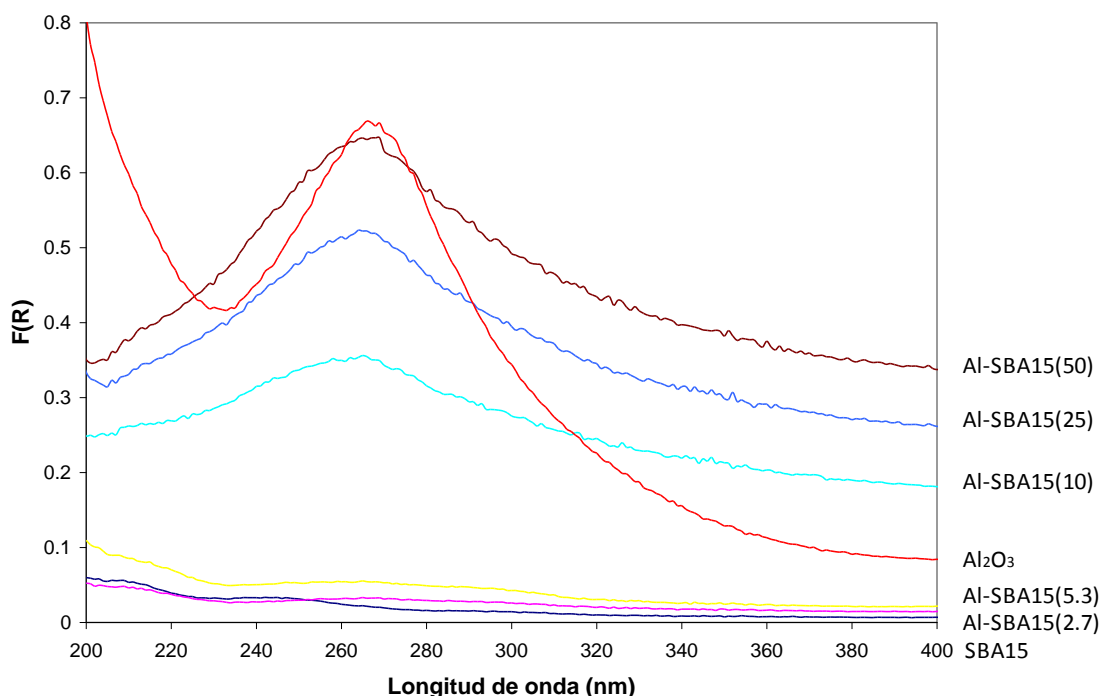


Figura 5.14. Espectros DRS UV-Vis de muestras Al-SBA15(x).

Del análisis de todas las técnicas de caracterización aquí empleadas, se concluye que los soportes Al-SBA(2.7) y Al-SBA15(5.3) son los que mantienen la estructura de la SBA-15, después del injertado químico del aluminio, por lo que se eligieron como soportes para este trabajo de investigación. En el resto del trabajo se denominarán Al-Si(30) y Al-Si(15), respectivamente haciendo énfasis a la relación molar Si:Al presente en el soporte (30 moles de silicio por mol de aluminio y 15 moles de silicio por mol de aluminio, respectivamente). Es curioso observar que el espectro de la alúmina tiene una señal

intensa en aproximadamente 270 nm, la cual es posible que se deba a una impureza ya que la alúmina no debería tener ninguna señal.

### **5.0.3. Elección del método de síntesis de catalizadores NiMo(W) a emplear en el trabajo de investigación.**

Para averiguar si los soportes son destruidos al llevar a cabo la impregnación de los precursores metálicos en soluciones acuosas (pH~5), como se supuso en la sección 2.5, y evidenciar la eficiencia de precursores ácidos (pH~0), se prepararon los catalizadores Mo/SBA-15 y W/SBA-15 mediante las dos técnicas descritas a continuación:

Soluciones acuosas: Los soportes preparados se impregnaron con Mo(W) de tal forma que cada catalizador tuviera una composición del 12% en peso de  $\text{MoO}_3$  ó  $\text{WO}_3$ , según fuera el caso. Para la preparación de los catalizadores se empleó el método de impregnación incipiente y secuencial de las soluciones precursoras de los óxidos requeridos. Para la incorporación de dichos precursores de la fase activa en los catalizadores Mo y W se impregnó el soporte con la cantidad adecuada de solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (HMA) y de metatungstato de amonio hidratado  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot \text{H}_2\text{O}$  (MTA), respectivamente. Los catalizadores fueron madurados durante 2 h a temperatura ambiente para posteriormente ser secados a 100°C durante 24 h y calcinados a 500°C durante 3 h.

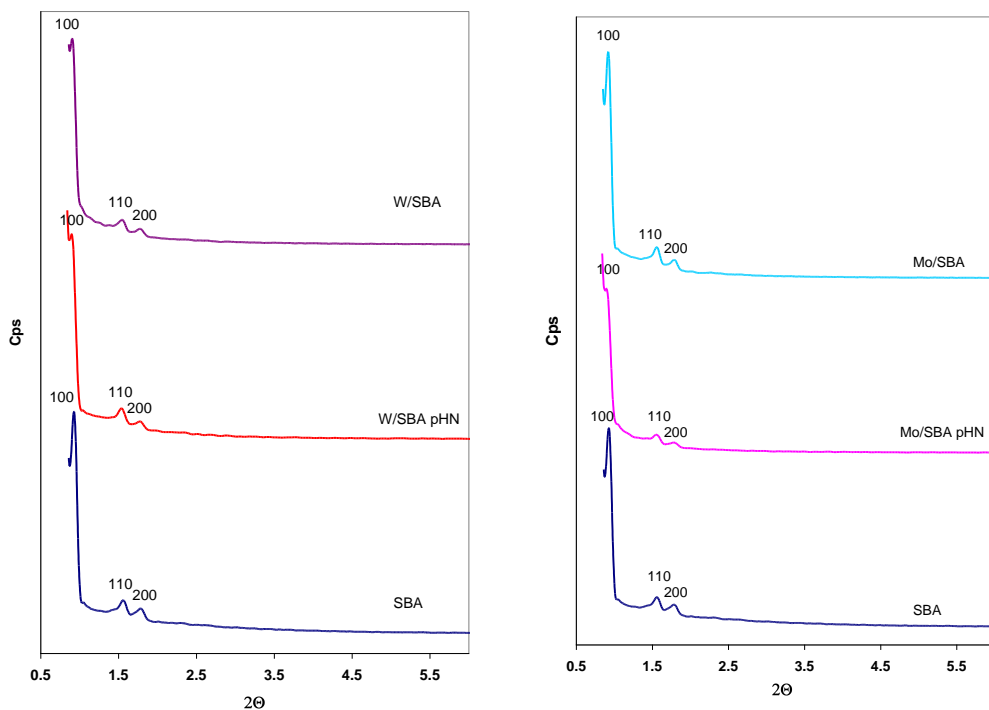
Soluciones ácidas: Las soluciones precursoras de molibdeno fueron preparadas cuidadosamente al disolver la cantidad requerida de HMA en una mezcla 1:1 de agua desmineralizada y ácido clorhídrico concentrado (37%). Es de notarse que el HMA debe ser adicionado lentamente para prevenir la precipitación de  $\text{MoO}_3$ , es decir, el HMA se adiciona poco a poco hasta que una “nube” blanca de producto comience a formarse dentro de la solución amarillenta. En este momento la adición de HMA se detiene hasta que la “nube” blanca desaparezca. Afortunadamente, la disolución del producto blanco usualmente es muy rápida (en algunos segundos). Este procedimiento de la adición de HMA y disolución es repetida hasta alcanzar la concentración de molibdeno deseada. La agitación vigorosa de la solución precursora durante las adiciones de HMA ayuda significativamente para acelerar el proceso de disolución. Con un procedimiento análogo se preparó una solución ácida de MTA.

Las soluciones de precursor de molibdeno obtenidas fueron impregnadas sobre los soportes preparados vía impregnación incipiente. Después de la impregnación los materiales fueron secados a  $120^\circ\text{C}$  por 12h y calcinados a  $450^\circ\text{C}$  por 6h, todo en aire. La carga de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$  de estos catalizadores fue de 12% en peso también.

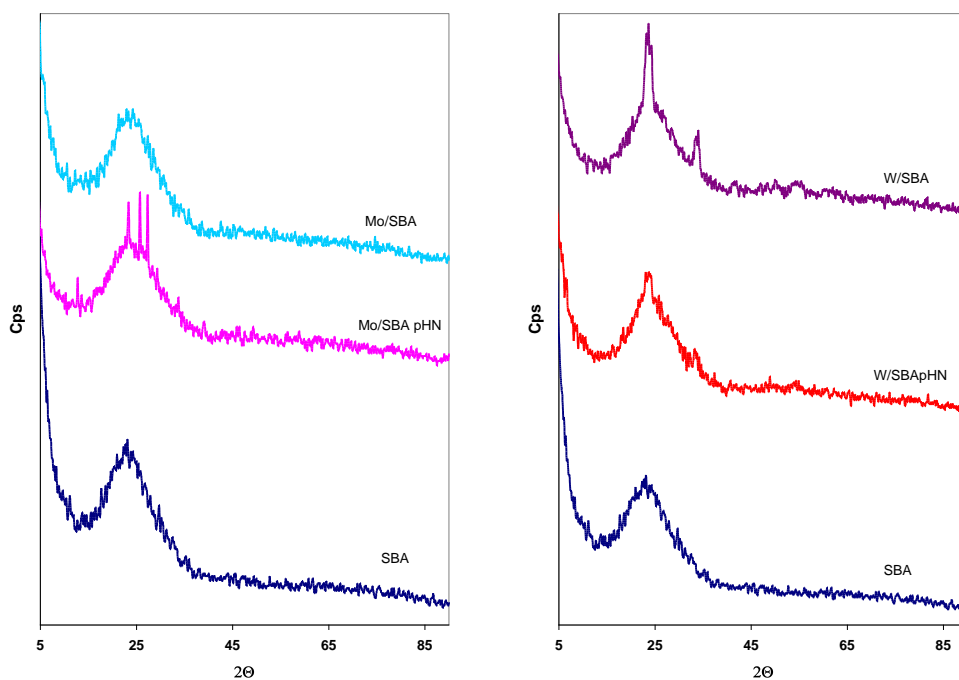
### **5.0.3.1 Comparación de catalizadores preparados a pH ácido y solución acuosa.**

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante diversas técnicas de caracterización para demostrar que la técnica de precursores ácidos es más conveniente. Se nombrará pHN a las muestras sintetizadas con soluciones acuosas.

Mediante la técnica de difracción de rayos X se puede determinar que las muestras sintetizadas con soluciones ácidas conservan mejor la estructura del soporte SBA-15 (figura 5.15), siendo más evidente en el caso de los catalizadores de Mo. En cuanto a los difractogramas de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  (figura 5.16), es claramente observado que en el caso del Mo, la síntesis acuosa (pHN) favorece la aparición de cristales de  $\text{MoO}_3$ . Lo contrario pasa con los catalizadores de W, ya que en ambos se aprecia la formación de cristales de  $\text{WO}_3$ , pero principalmente en la síntesis con solución ácida. Esto se puede relacionar con las diferentes especies que se forman al utilizar distinto pH, como se indica en la sección 5.2.1.



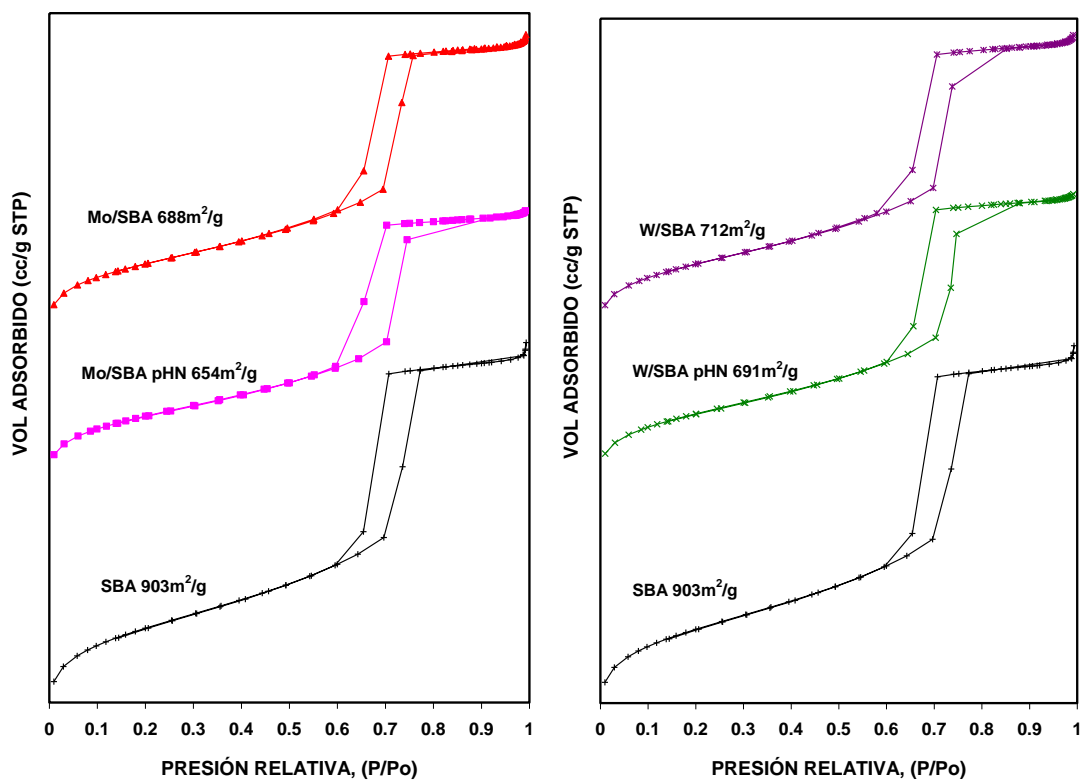
**Figura 5.15. Difractogramas de ángulo bajo de catalizadores sintetizados con soluciones ácidas y acuosas (pHN).**



**Figura 5.16. Difractogramas de catalizadores sintetizados con soluciones ácidas y acuosas (pHN).**



Mediante la técnica de Fisorción de Nitrógeno, se pudo determinar que la estructura del soporte SBA-15 se mantiene en mejores condiciones después de la síntesis con soluciones ácidas (figura 5.17).



**Figura 5.17. Isothermas de adsorción de catalizadores preparados con soluciones ácidas y acuosas (pHN).**

También es de remarcar que el área específica es mayor en los catalizadores sintetizados con soluciones ácidas, y aunque el diámetro de poro se mantiene casi

constante, sí es de notar la reducción que se observa en la muestra de molibdeno preparada con precursor acuoso (Tabla 5.4)

**Tabla 5.4. Propiedades texturales de catalizadores de Mo y W sintetizados con precursores ácidos y acuosos (pHN).**

	<b>Área Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro promedio (Å)</b>
<b>W/SBA-15 pHN</b>	691	65
<b>W/SBA-15</b>	712	65
<b>SBA-15</b>	903	66
<b>Mo/SBA-15</b>	688	65
<b>Mo/SBA-15 pHN</b>	654	62

Los difractogramas de estas muestras (figura 5.15) indican que el soporte ha resistido satisfactoriamente el tratamiento con un compuesto precursor de molibdeno hexavalente. Estos hallazgos fueron corroborados mediante HRTEM (no mostrados), los cuales también evidenciaron que la red del soporte de los catalizadores se mantiene intacta después de la preparación. Claramente, la disolución de los aniones (poli)molibdato en ácido clorhídrico resulta en la formación de otro tipo de compuesto precursor de molibdeno hexavalente, con una reactividad química diferente hacia la sílice amorfa de las paredes de los poros del soporte.

En base a estos resultados se decidió preparar los catalizadores a evaluar en este trabajo de investigación por el método de solución ácida, que se explica más a profundidad en la sección 4.1.3.

## 5.1. CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES.

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

Las propiedades texturales de los soportes fueron determinadas por fisisorción de N<sub>2</sub> y se resumen en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Propiedades texturales de soportes.

	Area Específica (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro promedio (Å)	Volumen de poro (ml/g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	218	46.8	0.80
Al-Si (15)	708	65.3	1.09
Al-Si (30)	785	65.6	1.17
SBA-15	903	65.8	1.33

Al observar estos resultados es evidente que el material con mayor área específica es la SBA-15, la cual concuerda con los valores reportados para este material en la literatura [20]. Para el caso de los soportes Al-Si(15) y Al-Si(30) se observa una disminución del 22% y del 13%, respectivamente, en el valor del área específica respecto al de la SBA-15, pero poco más de tres veces el del soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En cuanto a los valores de diámetro de poro promedio se puede observar que los materiales con mayor tamaño son aquellos que contienen en su estructura a la SBA-15, no habiendo prácticamente ninguna diferencia entre ellos. Respecto al volumen de poro, éste sigue la misma tendencia que los valores de área específica, siendo el mayor el que corresponde a la SBA-15.

La figura 5.18 muestra las isotermas de adsorción-desorción de los soportes Al-Si(y), SBA-15 y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de donde se puede determinar que los óxidos mixtos Al-Si(y) tienen una isoterma prácticamente idéntica a la de la SBA-15. Se observa una isoterma típica irreversible tipo IV con una histéresis H1, como lo define la IUPAC [145]. La isoterma de la SBA-15 muestra una inflexión en su forma en el rango de  $P/P_0$  de 0.60 a 0.80, característica de la condensación capilar dentro de poros cilíndricos uniformes. La posición  $P/P_0$  de los puntos de inflexión está claramente relacionada con un diámetro en el rango de mesoporos y la agudeza del paso indica la uniformidad de la distribución del tamaño del mesoporo. Las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  de todos los materiales Al-Si(y) son muy similares a la de la SBA-15, mientras que las posiciones de inflexión se desplazan a valores de  $P/P_0$  menores al aumentar el contenido de aluminio. La aluminización prácticamente no cambia el área específica ni el diámetro de poro de la

SBA-15, pudiendo sugerir la incorporación de gran parte del aluminio en las paredes de los poros de la SBA-15.

La distribución de tamaño de poro puede ser calculada a partir de la ecuación de Kelvin y se presenta como un gráfico BJH en la figura 5.19 donde se observa una distribución de tamaño de poro muy estrecha con un valor promedio de 65 Å.

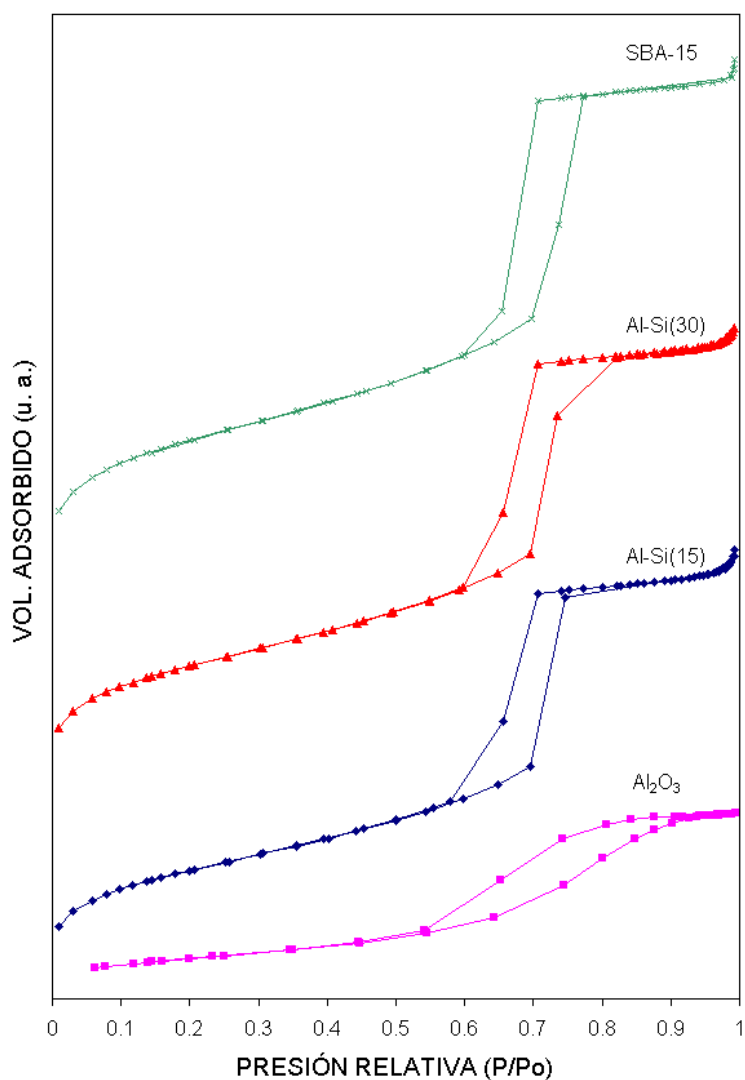
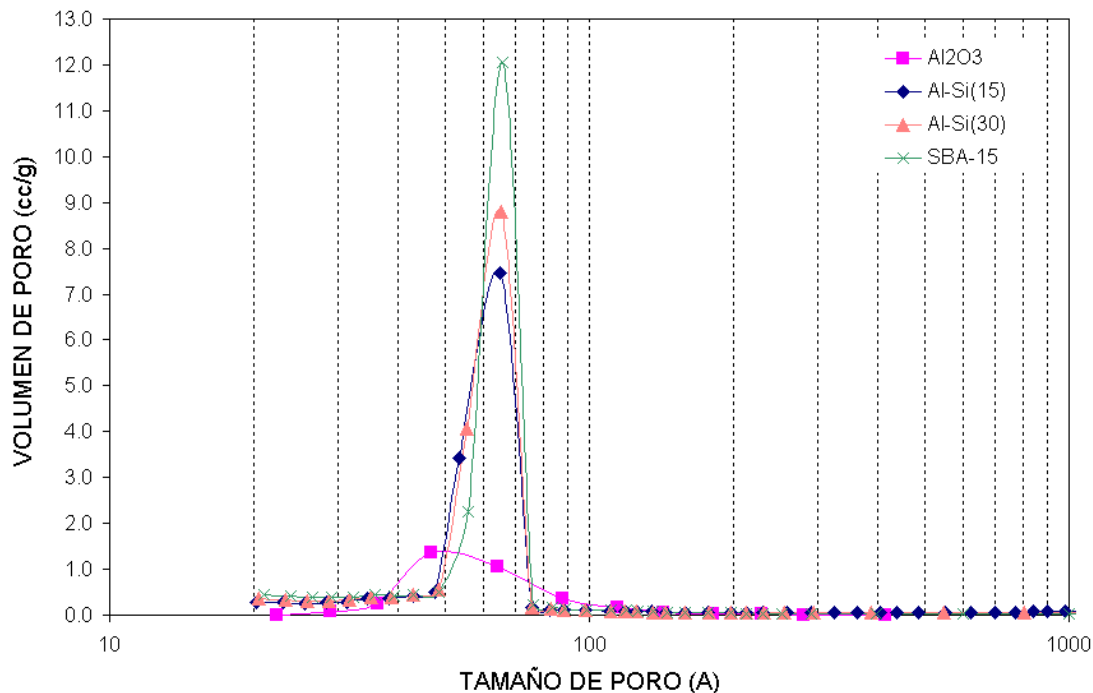


Figura 5.18. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al-Si(y) y SBA-15.



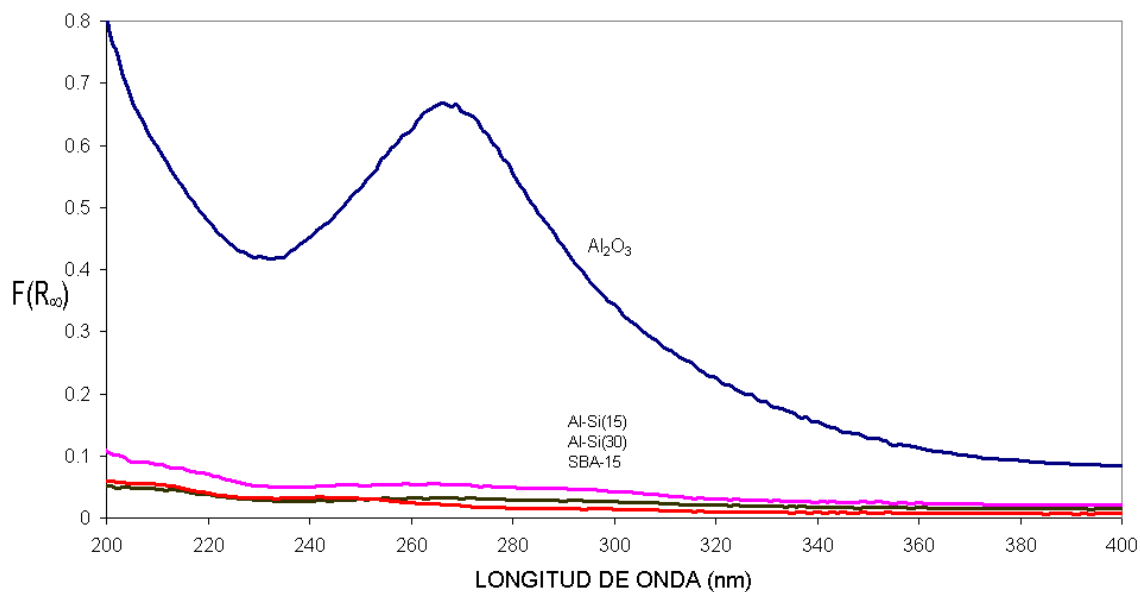
**Figura 5.19. Volumen de poro de desorción  $dV/d\log(D)$  soportes Al-Si(y).**

Estos datos sugieren la preservación de la estructura hexagonal de la SBA-15 después de la aluminización.

### 5.1.2. Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa.

Esta técnica mide la señal óptica resultado del espectro de luz (UV-Vis) dispersado por una muestra de catalizador. Las frecuencias de absorción son características de ciertos arreglos moleculares y del ambiente que los rodea, por lo que mediante esta técnica se puede conseguir información de la estructura electrónica y de la simetría de coordinación

tetra u octaédrica de los componentes de sistemas heterogéneos. Los espectros de los soportes obtenidos mediante esta técnica son presentados en la figura 5.20.



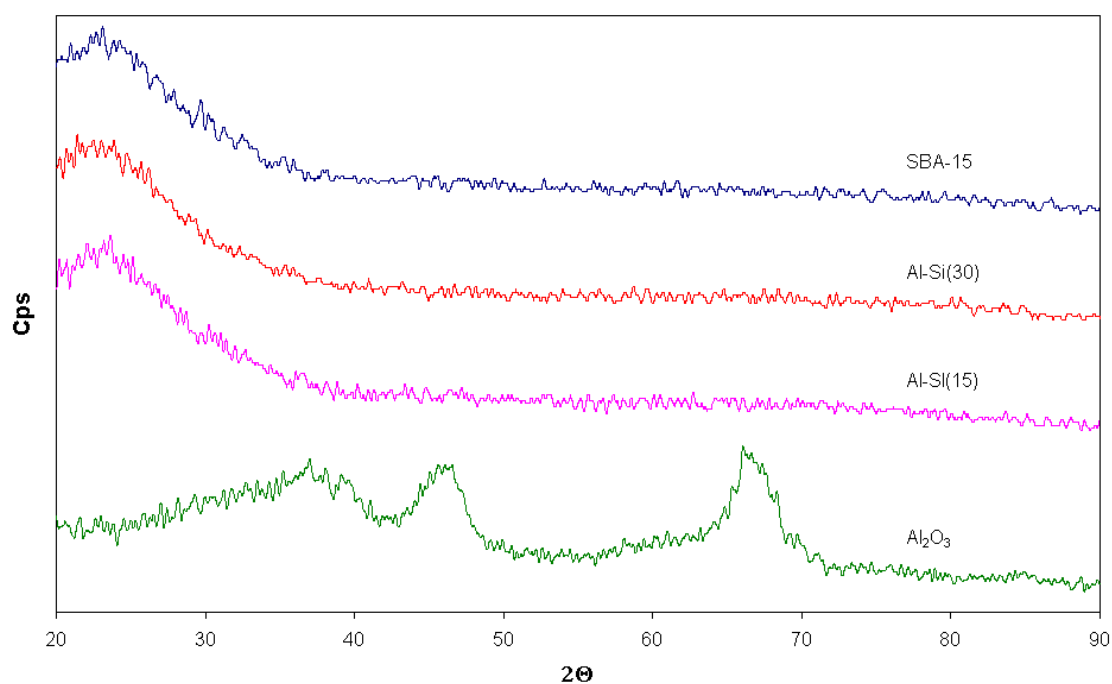
**Figura 5.20. Espectros DRS de soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al-Si(y) y SBA-15.**

Los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> son casi transparentes a la radiación arriba de 200 nm. La energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) reportada en la literatura para los materiales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> son 7.4 eV y 8 eV, respectivamente, lo cual confirma su carácter aislante [146].

Se observa que los espectros de las muestras Al-Si(15) y Al-Si(30) son prácticamente idénticos al de la SBA-15, lo que sugiere que en estas muestras no existen porciones importantes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.1.3. Difracción de rayos X.

Al observar los difractogramas mostrados en la figura 5.21 se puede determinar que la alúmina tiene un grado de cristalinidad muy bajo, y que en el caso de los sólidos  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , al ser incorporado el aluminio en la SBA-15, no se observan picos que indiquen la presencia de alguna fase cristalina. Esto está de acuerdo con el carácter amorfo de las paredes de la SBA-15. La estructura es muy parecida entre las formulaciones Al-Si(y) y la SBA-15, no detectándose  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 5.21. Difractogramas de soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Al-Si(y) y SBA-15.**

Como se muestra en la figura 5.22, el difractograma a ángulo bajo de la SBA-15 muestra cuatro picos bien resueltos que pueden ser indexados como las reflexiones (100), (110),



(200) y (210) asociadas con la simetría hexagonal  $p6mm$  [20]. Existen otros tres picos débiles en el rango  $2\theta$  de  $1^\circ$  a  $3.5^\circ$  que corresponden a las reflexiones de dispersión (300), (220) y (310) [16, 25] y que indican que la SBA-15 preparada tiene un alto grado de organización hexagonal mesoscópica. Es evidente que la estructura porosa hexagonal de la SBA-15 se mantiene prácticamente intacta después del injertado del aluminio en ella.

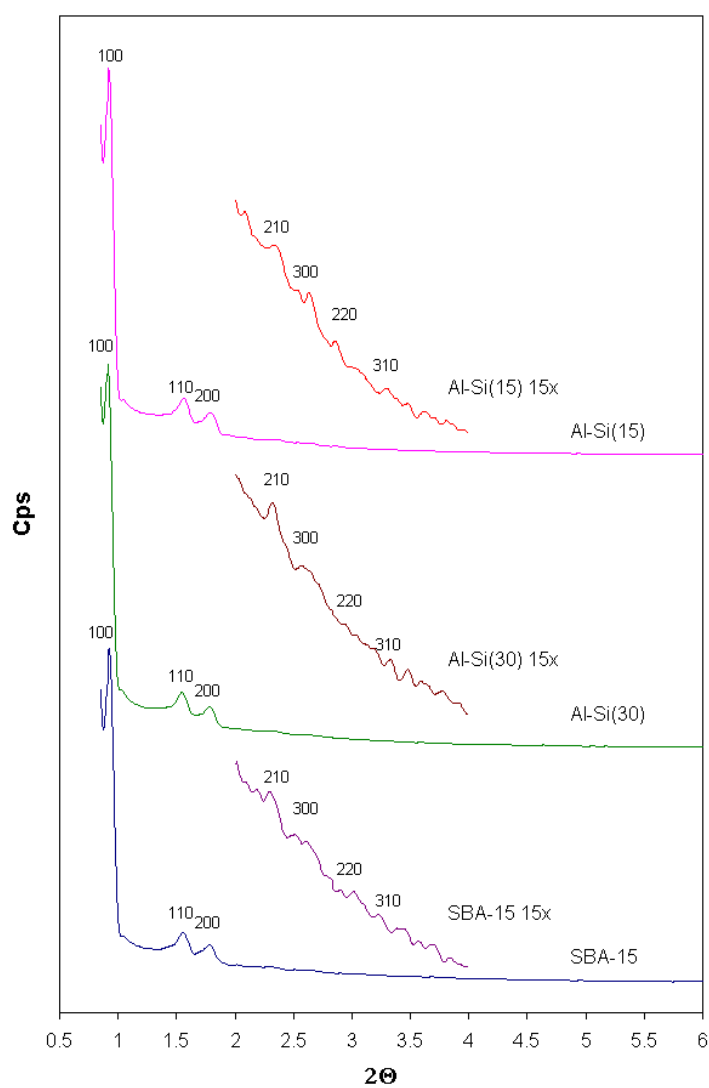


Figura 5.22. Difractogramas de soportes Al-Si(y) y SBA-15 de ángulo bajo.

El pico intenso (100) refleja un espaciado  $d_{100}$  de cerca de 95 Å, correspondiente a un parámetro de celda grande ( $a_0 \approx 110$  Å), como se observa en la tabla 5.6. El espesor de pared de estos materiales basados en la SBA-15 de más de 40 Å les concede una mayor estabilidad hidrotérmica en comparación con los materiales tipo MCM-41 cuyo espesor de pared típico es de tan sólo 10 Å [22].

**Tabla 5.6. Propiedades físicas de los materiales porosos hexagonales tipo SBA-15.**

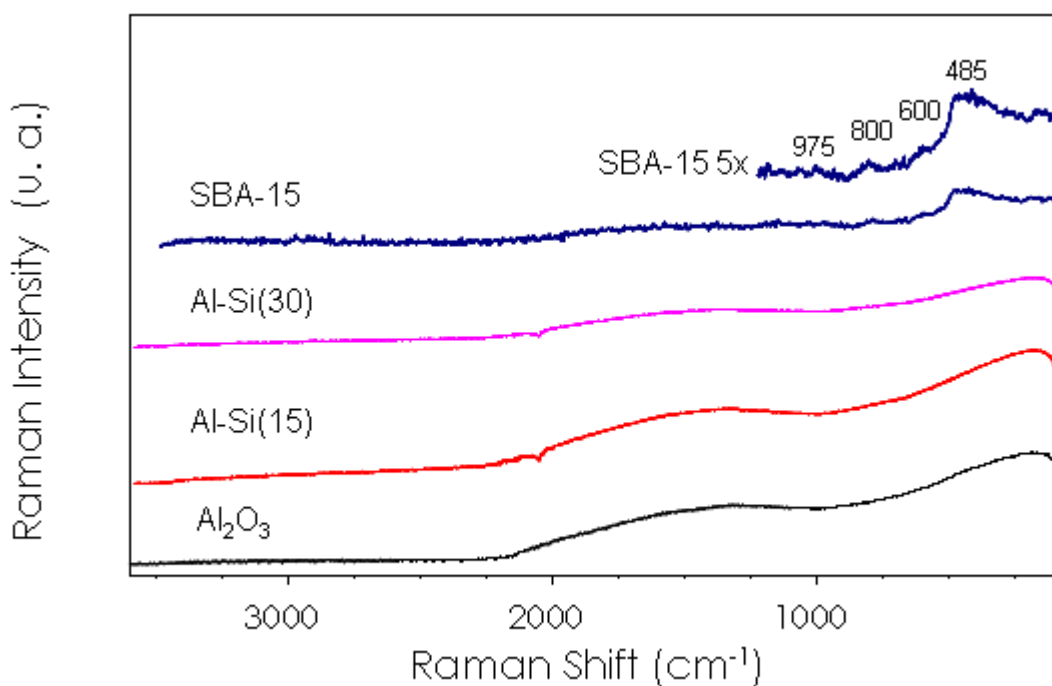
$$a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}; E = a_0 - d_{\text{poro}}$$

	$d_{100}$ (Å)	$d_{\text{poro}}$ (Å)	$a_0$ (Å)	E (Å)
<b>Al-Si(15)</b>	94.9	65.3	109.6	44.3
<b>Al-Si(30)</b>	95.9	65.6	110.8	45.2
<b>SBA-15</b>	94.9	65.8	109.6	43.8

#### 5.1.4. Espectroscopia Raman

En la figura 5.23 se muestran los espectros FT-Raman de las muestras Al-Si(y) y del material SBA-15 puro. Este último presenta características espectroscópicas similares a las del SiO<sub>2</sub> amorfo [147]. Se observan cuatro bandas, las cuales pueden ser asignadas de la siguiente manera: la que aparece a 975 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de estiramiento de grupos silanol superficiales (O<sub>3</sub>Si-OH); la de 800 cm<sup>-1</sup> está relacionada

con puentes de siloxanos (Si-O-Si) y las de  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $485\text{ cm}^{-1}$  con anillos siloxano triples y cuádruples, respectivamente. El espectro de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muestra una absorción ancha e intensa en la región de  $2200\text{ cm}^{-1}$  a  $100\text{ cm}^{-1}$  que se puede asignar al fenómeno de fluorescencia, el cual aparece típicamente con dispersores Raman muy pobres, tales como polvos altamente dispersos y pobremente cristalinos. En la muestra Al-Si (15) se presenta este mismo fenómeno.



**Figura 5.23. Espectros FT-Raman de soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Al-Si(y) y SBA-15.**

La fluorescencia se presenta al hacer incidir un fotón sobre una molécula, éste es absorbido y la molécula pasa a un estado electrónico excitado donde permanece unas decenas de nanosegundos, para saltar a otro estado excitado pero de menor energía, liberando un fotón de frecuencia más baja que el incidente. En los espectros Raman la fluorescencia suele presentarse como una suave curvatura de la línea base y puede

alcanzar una intensidad que llegue a enmascarar por completo la intensidad de las líneas Raman [148]. En las muestras Al-Si(y) pasa este mismo fenómeno.

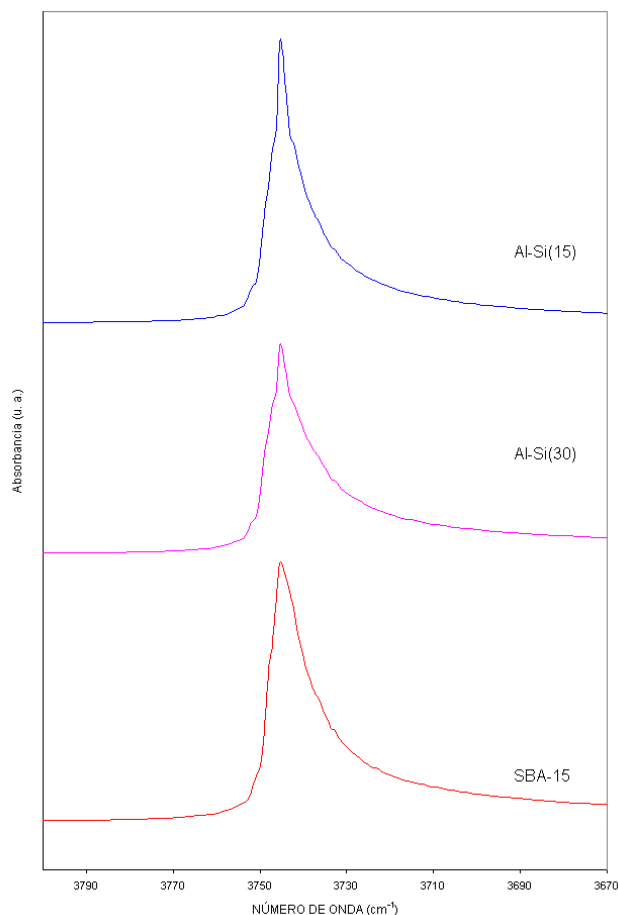
### **5.1.5. Espectroscopia FT-IR.**

En la actualidad es bien aceptado que los sitios donde se ancla el metal primario durante la etapa de calcinación son los grupos hidroxilo superficiales del soporte [56]. Es por esta razón que es importante saber si existen diferencias en los tipos de grupos OH presentes en los diferentes soportes empleados en este trabajo, por el consecuente cambio en composición.

Para el sistema Al-Si(y), en la figura 5.24 se presentan sus espectros FT-IR. Se sabe que los grupos Si-OH pueden ser asignados a la banda que aparece aproximadamente en  $3745\text{ cm}^{-1}$  [150], estando esta presente en los tres soportes que contienen  $\text{SiO}_2$ , aún cuando ya ha sido incorporado el aluminio.

Las bandas que podrían ser asignadas a grupos OH enlazados a iones aluminio en coordinación tetraédrica se presentarían aproximadamente a los  $3795\text{ cm}^{-1}$  y  $3775\text{ cm}^{-1}$ ; en cambio los que lo estarían en coordinación octaédrica lo hacen a  $3730\text{ cm}^{-1}$  y  $3680\text{ cm}^{-1}$ . De estas bandas, la única que podría estar traslapada con la de los grupos Si-OH es la de  $3730\text{ cm}^{-1}$ , que correspondería a aluminio octaédrico. El hecho de que la única banda bien definida sea la de los grupos silanoles, sugiere la posibilidad de que no

existan grupos OH enlazados a aluminio en la superficie de los catalizadores, o que su concentración sea muy baja en comparación con los primeros.



**Figura 5.24. Espectros FT-IR de los soportes SBA-15 y Al-Si(y) en la región de grupos hidroxilo.**

Para analizar los cambios en la acidez del soporte SBA-15 cuando se incorpora aluminio, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de piridina. De acuerdo a lo reportado en la literatura [151], las bandas en 1460-1445 cm⁻¹ y 1600-1633 cm⁻¹ son asignadas a los modos vibracionales  $\nu_{8a}$  y  $\nu_{19b}$  correspondientes a piridina quimisorbida sobre sitios coordinativamente insaturados de Al<sup>3+</sup> (sitios de Lewis). Las bandas a

1500-1540  $\text{cm}^{-1}$  y 1630-1640  $\text{cm}^{-1}$  son típicas de los modos vibracionales  $\nu_{8a}$  y  $\nu_{19b}$  sobre especies adsorbidas de piridina (sitios de Brönsted). La figura 5.25 muestra los espectros IR de piridina quimisorbida sobre los soportes SBA-15 y Al-Si(y). Para el soporte SBA-15 de sílice pura, son detectables 2 bandas principales en 1597 y 1443  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a los modos  $\nu_{8a}$  y  $\nu_{19b}$  de piridina enlazada a hidrógeno, respectivamente.

Los sitios ácidos deseados para la HDS de 4,6-DMDBT son los de Brönsted, cuya presencia es constatada por la presencia de la banda a 1636  $\text{cm}^{-1}$ , aunque no de manera abundante. Más adelante se busca demostrar la existencia de estos sitios ácidos en los catalizadores NiMo/Al-Si(y) y NiW/Al-Si(y).

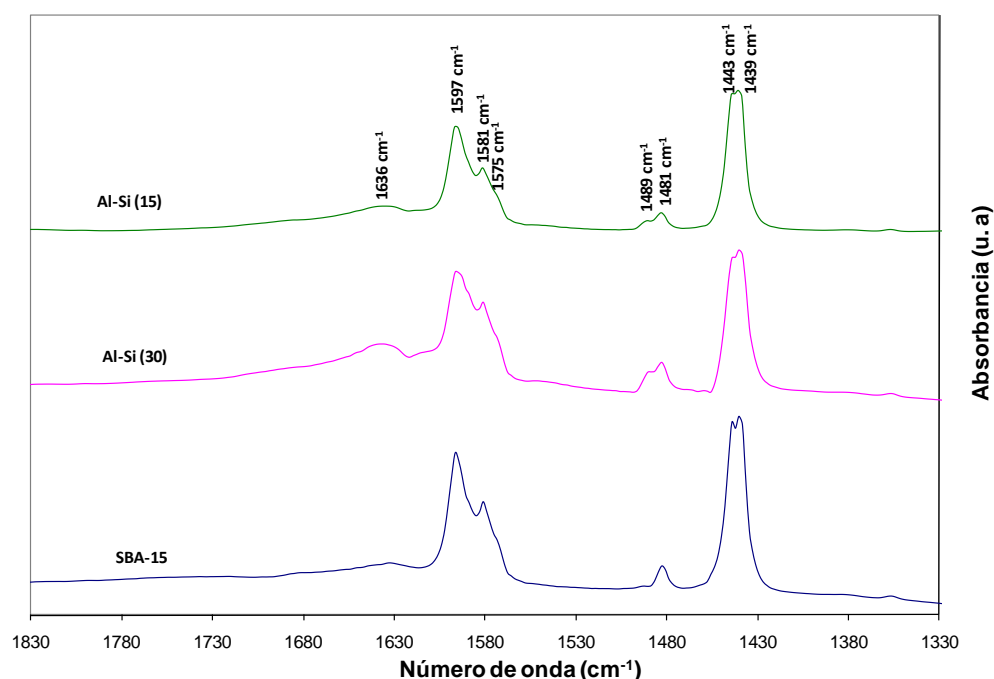


Figura 5.25. Piridina quimisorbida sobre soportes SBA-15 y Al-Si(y).

### 5.1.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

En las figuras 5.26 y 5.27 se muestran las imágenes HRTEM de la SBA-15. El arreglo hexagonal altamente ordenado de canales uniformes de aproximadamente 60 Å de diámetro y un espesor de pared de cerca de 40 Å es directamente visible. Estos valores son consistentes con aquellos obtenidos mediante fisisorción de N<sub>2</sub> y por difracción de rayos X.

El sistema ordenado hexagonal de nanotubos de la estructura mesoporosa de la SBA-15 se observa en la figura 5.26, en la cual los nanotubos yacen paralelos al haz de electrones.

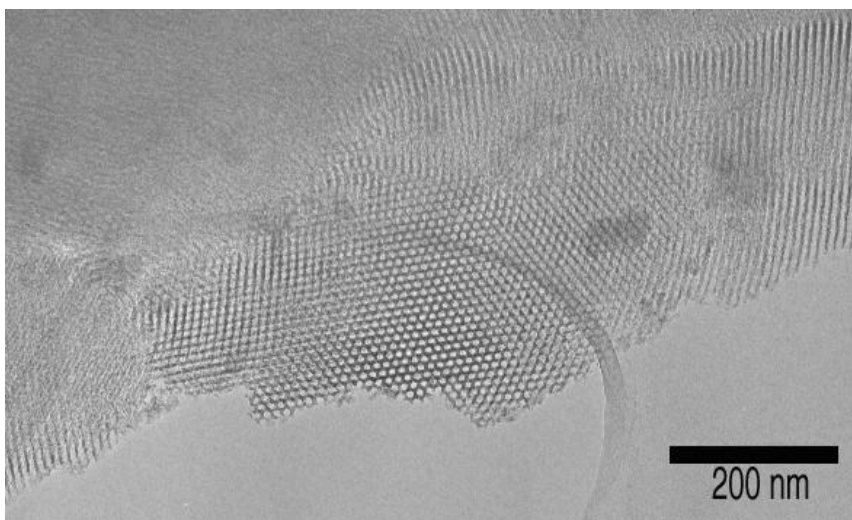
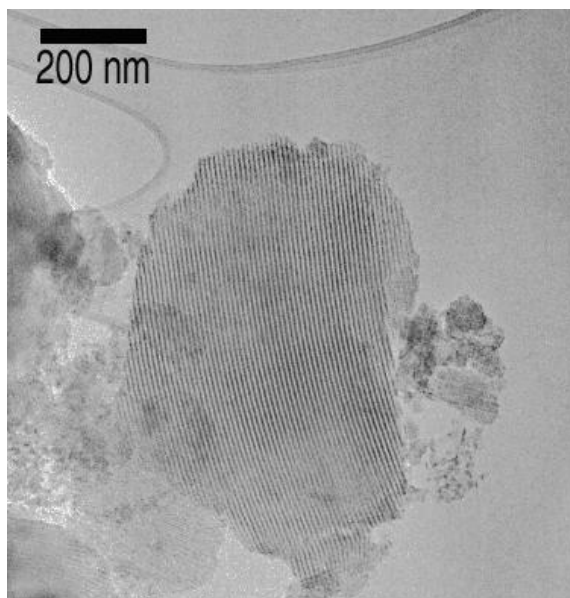


Figura 5.26. Micrografía electrónica de transmisión del soporte SBA-15.



**Figura 5.27. Micrografía electrónica de transmisión del soporte SBA-15.**

Las micrografías TEM de los soportes Al-Si(15) y Al-Si(30) son prácticamente idénticas a las presentadas para la SBA-15 pura, confirmándose el hecho de que la estructura de la SBA-15 se conserva aún después del injertado de aluminio en ella. Como ejemplo se muestra la microscopía del soporte Al-Si(15) en la figura 5.28.



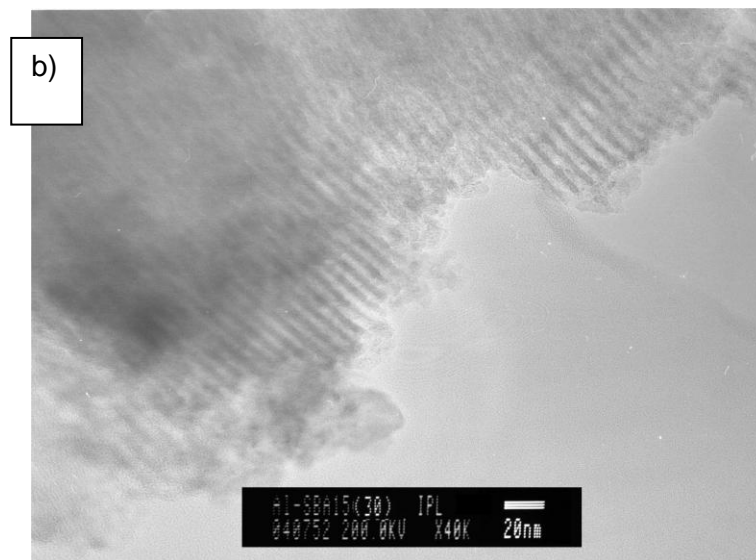
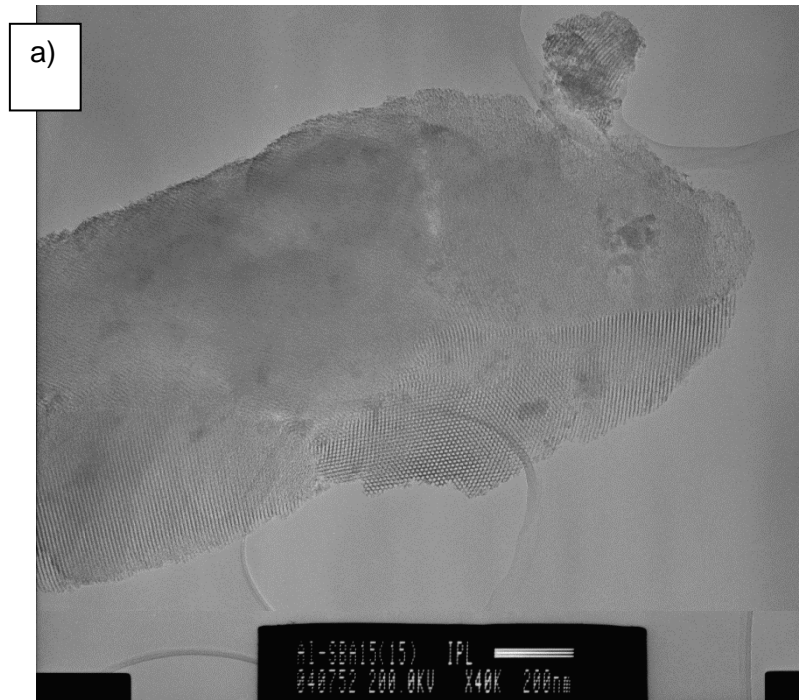


Figura 5.28. Micrografía electrónica de transmisión del soporte a) Al-Si(15) y b) Al-Si(30).

### 5.1.7. Espectroscopia $^{27}\text{Al}$ MAS NMR.

La figura 5.29 muestra los espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de los soportes Al-Si(30) y Al-Si(15). Los dos espectros muestran dos señales bien definidas aproximadamente a 50 ppm y 0 ppm. La línea a 50 ppm puede ser asignada a aluminio en un ambiente tetraédrico (unidad estructural  $\text{AlO}_4$ , Al(tet)), en el cual el aluminio está unido covalentemente a cuatro átomos de silicio vía puentes de oxígeno. La señal a 0 ppm puede ser asignada a aluminio octaédrico (unidad estructural  $\text{AlO}_6$ , Al(oct)) [58]. Los resultados muestran claramente la presencia simultánea de las unidades estructurales  $\text{AlO}_4$  y  $\text{AlO}_6$ , sin embargo al comparar la intensidad de los dos picos es evidente que hay mayor concentración de la unidad  $\text{AlO}_4$ , lo que indica que la mayor parte del aluminio injertado en la SBA-15 es de coordinación tetraédrica, es decir, que ha sido incorporado a la red de silicio. Este resultado concuerda con lo observado mediante la espectroscopia Raman.

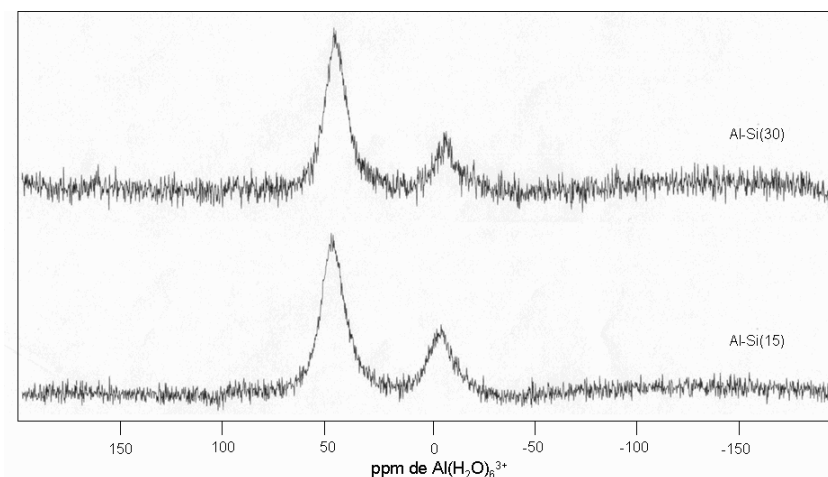
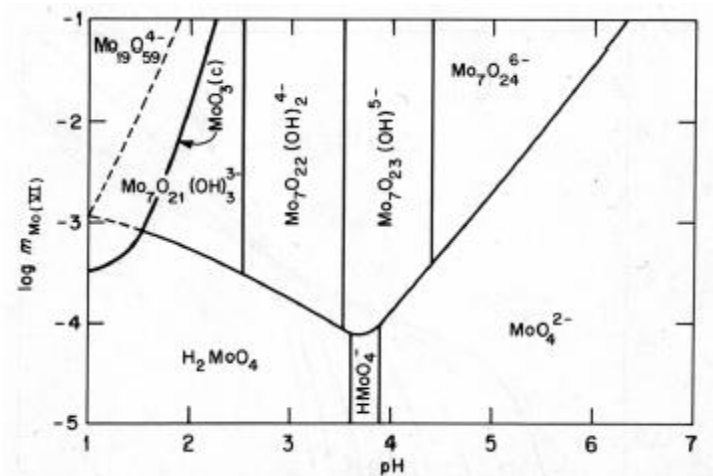


Figura 5.29. Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de los soportes Al-Si(30) y Al-Si(15) después de la calcinación.

## 5.2. CATALIZADORES.

### 5.2.1. Método de preparación de catalizadores de Mo y W.

Para obtener una solución estable del precursor  $\text{Mo}^{3+}$  se requiere un ambiente ácido. Más aún, los iones cloruro se necesitan para evitar la reoxidación del precursor de molibdeno durante el secado y las etapas iniciales de la calcinación. Sin embargo, la preparación del precursor no fue sencilla. Se hicieron varias pruebas para lograr la preparación de la solución a impregnar. Primero se empleó una mezcla 1:1 de agua desmineralizada y ácido clorhídrico como solvente para el precursor del molibdeno. En un primer intento, después de la preparación de la mezcla solvente, ésta fue agregada a una cantidad pesada de HMA. Inmediatamente después de la adición del solvente, el HMA se convirtió en un precipitado, el cual se adhería fuertemente al fondo y a las paredes del recipiente. La formación de este precipitado no fue una sorpresa, ya que es bien sabido que los precursores de molibdeno hexavalentes se convierten en  $\text{MoO}_3$  (o  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  a muy bajas concentraciones de  $\text{Mo(VI)}$ ) a valores bajos de pH, como puede verse en la figura 5.30. Con el fin de mitigar los problemas de manipulación se exploraron métodos alternativos para la preparación de la suspensión inicial.



**Figura 5.30. Especies hexavalentes de molibdeno presentes en agua desmineralizada como una función del pH [64].**

La adición de únicamente el ácido clorhídrico al HMA seguida de la adición (muy cuidadosamente) de agua no funcionó ya que no se obtenía una solución. Así mismo, la disolución de HMA en agua desmineralizada seguida de la adición lenta de ácido clorhídrico resultó en la formación de un precipitado fuertemente adherido. El ajuste de la velocidad de adición del solvente (rápida o lenta) probó fracasar en tres casos: mezclar solvente, agua primero, HCl primero). Por lo tanto se decidió finalmente cambiar el orden de mezclado del HMA y del solvente, es decir, el HMA sólido fue adicionado a una mezcla 1:1 de agua desmineralizada y ácido clorhídrico, en vez de lo contrario y se mezcló hasta disolución total. Para sorpresa de todos, en la mayoría de los casos se obtuvo una solución ligeramente amarillenta en lugar de un precipitado.

Junto con la estabilidad del soporte hacia el precursor hexavalente de molibdeno, destaca su estabilidad hacia la solución de impregnación altamente ácida. Iler recolectó datos sobre la solubilidad de la sílice amorfa a diferentes condiciones, incluyendo el pH [65], como se muestra en la figura 5.31.

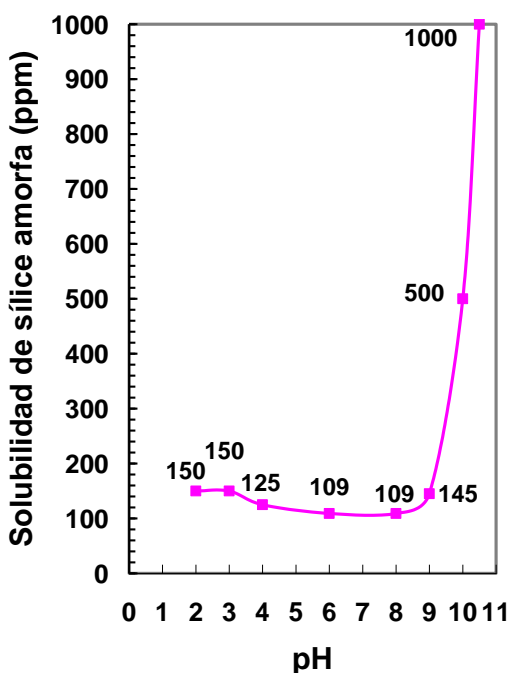


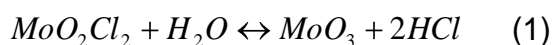
Figura 5.31. Solubilidad de la sílice amorfa en función del pH [65].

Fue demostrado que la sílice amorfa es soluble en soluciones ácidas, aunque las concentraciones (al equilibrio) de la sílice monomérica disuelta son relativamente bajas, especialmente a temperatura ambiente. Además, a pesar del hecho de que la disolución de la sílice amorfa es termodinámicamente posible, la cinética de este proceso es lenta en medio ácido (por debajo de pH 3), debido a la ausencia de una cantidad suficiente de iones hidroxilo, los cuales sirven como un “catalizador en disolución”. Debido a que la disolución ocurre en la superficie de la sílice, Iler también reportó las correlaciones entre

la rapidez de disolución y el área específica de la sílice, indicando que las sílices amorfas con altas áreas específicas exhiben altas velocidades de disolución. Entonces, aunque la disolución de la sílice es lenta en medio ácido, podría esperarse que la alta área específica de la SBA-15 en combinación con las paredes de poro amorfas facilite la disolución del soporte. Sin embargo, se encontró en la sección 5.0 de esta tesis que el soporte SBA-15 es estable respecto a las soluciones de impregnación altamente ácidas. Para comprender este proceso es necesario hablar del precursor de Mo y W obtenido.

El color amarillo de la solución de impregnación aquí empleada era la clave para revisar la lista de compuestos inorgánicos de molibdeno conocidos [66] con el fin de determinar la naturaleza exacta del “nuevo precursor de molibdeno”. En vista del color, la solubilidad, los elementos presentes en la solución, los oxo-iones de molibdeno así como los iones cloruro, el número de oxidación del Mo (6+) y consideraciones de estabilidad, el más posible candidato a ser el compuesto precursor es el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . Desafortunadamente, no se disponía de datos en solución de compuestos de molibdeno. No obstante, una investigación adicional en la literatura corroboró la suposición de la formación del  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . Cotton y Wilkinson describen la formación de oxi-aniones poliméricos de molibdeno hexavalente (como iones heptamolibdatos) en soluciones poco ácidas [67]. En “solución de ácido clorhídrico muy fuertemente ácida ( $> 6 \text{ mol l}^{-1}$ )” estos oxi-polianiones despolimerizan para generar “una especie que parece ser  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ”. En una edición posterior de su trabajo, Cotton y Wilkinson caracterizaron a las especies formadas después de disolver  $\text{MoO}_3$  en HCl como  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  y  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  [68]. Una concentración de  $6 \text{ mol l}^{-1}$  de HCl predominantemente da lugar a  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,

mientras un aumento de la concentración de HCl hasta 12 mol l<sup>-1</sup> predominantemente lo hace para [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Más aún, la disolución de MoO<sub>3</sub> en ácido clorhídrico ha sido descrita por Mellor [69], Rollinson [70] y Mackay y Mackay [71]. Cabe ser mencionado que la síntesis de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> usualmente involucra la reacción de compuestos de cloruro gaseosos (Cl<sub>2</sub> o HCl) con MoO<sub>3</sub> o MoO<sub>2</sub> a temperaturas elevadas, en la presencia o ausencia de O<sub>2</sub>, en lugar de la disolución de MoO<sub>3</sub> en ácido clorhídrico concentrado. Así formado, el MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sólido hidroliza rápidamente cuando está en contacto con agua [72-74], debido al siguiente equilibrio [72]:

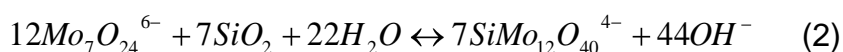


Entonces, a una concentración suficientemente ácida de HCl el MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> es una especie termodinámicamente estable [74].

En vista de estos datos reportados en la literatura, es posible entender el proceso que ocurre durante la preparación de la solución del precursor aquí empleado. Cuando el HMA es adicionado lentamente a la solución de HCl (6 mol l<sup>-1</sup>) los oxi-aniones heptamolibdato despolimerizan y forman MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Una adición muy rápida de HMA resulta en la formación de MoO<sub>3</sub> en gránulos muy finos o ácido molíbdico (MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, las nubes blancas), el cual redisuelve muy rápidamente debido al equilibrio dado en la reacción (1). Como resultado se obtiene MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> estable en la solución de HCl. En esta

solución también un poco de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  puede estar presente aunque sólo en una pequeña cantidad [73].

En el caso de la impregnación con una solución acuosa de HMA, cuyo pH no ha sido ajustado (solución acuosa), estarán presentes en la solución isopoli-aniones  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . De la literatura es bien sabido que estos aniones (poli)molibdato son capaces de provocar una interacción con la sílice, resultando en la formación de heteropoli-aniones [73], los cuales dan lugar de manera final a la  $\alpha$ -cristobalita, un compuesto cristalino de dióxido de silicio, como observó Arnoldy [75]. Aunque la destrucción del soporte SBA-15 fue aparente, no se observó a la  $\alpha$ -cristobalita. Como resultado del alto potencial termodinámico de la sílice, en las paredes amorfas de los poros ocurre la reacción con los aniones heptamolibdato, (presumiblemente) resultando en la formación del heteropoli-anión del ácido silicomolíb dico vía la reacción (2), aunque la formación de otros heteropoli-aniones no puede excluirse en esta etapa.

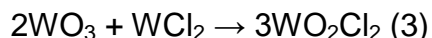


Finalmente, hay que considerar el comportamiento del complejo disuelto después del secado. Debido a que probablemente no existen interacciones electrostáticas o enlaces de hidrógeno sustanciales entre el compuesto  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  y las paredes de poro de sílice, el precursor será transportado con el flujo de solvente durante el secado. Además, es de



notarse que después del secado de una solución acuosa de HCl, se alcanza una concentración de aproximadamente 20.2% en peso de HCl, que corresponde a la concentración azeotrópica de una mezcla binaria H<sub>2</sub>O-HCl. Este comportamiento implica que la composición de la solución impregnada durante el secado es muy cercana a la composición inicial (aproximadamente 18.5% en peso de HCl). Esto significa que únicamente una pequeña disminución del pH ocurrirá durante el secado y como resultado la especie MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> inicialmente presente después de la impregnación no se convertirá en otros (potencialmente perjudiciales) compuestos de molibdeno (Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>, MoO<sub>3</sub> ó MoO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup>) durante el proceso de secado.

En cuanto a las especies de tungsteno, la que se considera precursora se prepara por reacción de redistribución del ligando:



La cual es estable también en medio ácido. Se observa en la figura 5.32 que se forma una especie análoga a la buscada de molibdeno H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, que es H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> en condiciones de pH ácido. Es por esto que se piensa que el comportamiento del tungsteno y del molibdeno es muy parecido en las condiciones de síntesis de catalizadores antes descritas.

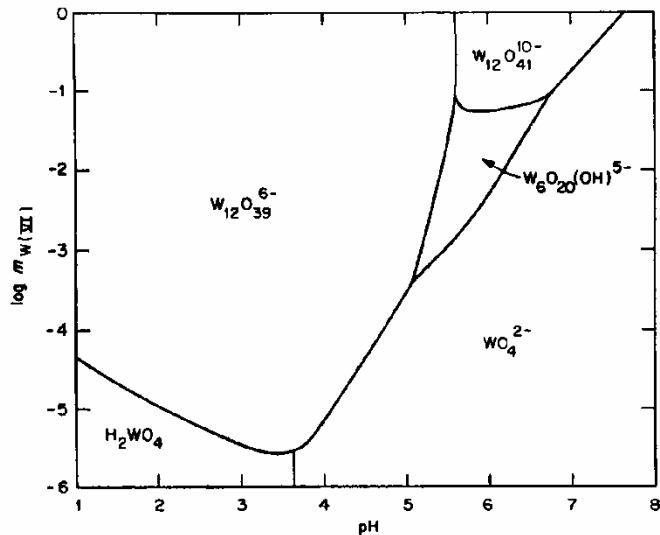


Figura 5.32. Especies hexavalentes de tungsteno presentes en agua desmineralizada como una función del pH [64].

## 5.2.2. Caracterizaciones de Catalizadores

### 5.2.2.1. Fisorción de $N_2$ .

Las isothermas de adsorción se muestran en la figura 5.33 y es evidente que la impregnación secuencial de Mo ó W y Ni prácticamente no daña la estructura de los soportes.

La distribución de tamaño de poro puede ser calculada a partir de la ecuación de Kelvin y se presenta como un gráfico BJH en la figura 5.34. En el caso de los soportes Al-SBA15 se observa una distribución de tamaño de poro muy estrecha con un valor promedio de 65 Å. En cambio, en el caso de los catalizadores soportados en materiales

Al-Si(y) sí se observa una pérdida de área, lo cual indica que al llevar a cabo la impregnación de Mo(W) y Ni hubo recubrimiento de las paredes de los poros.

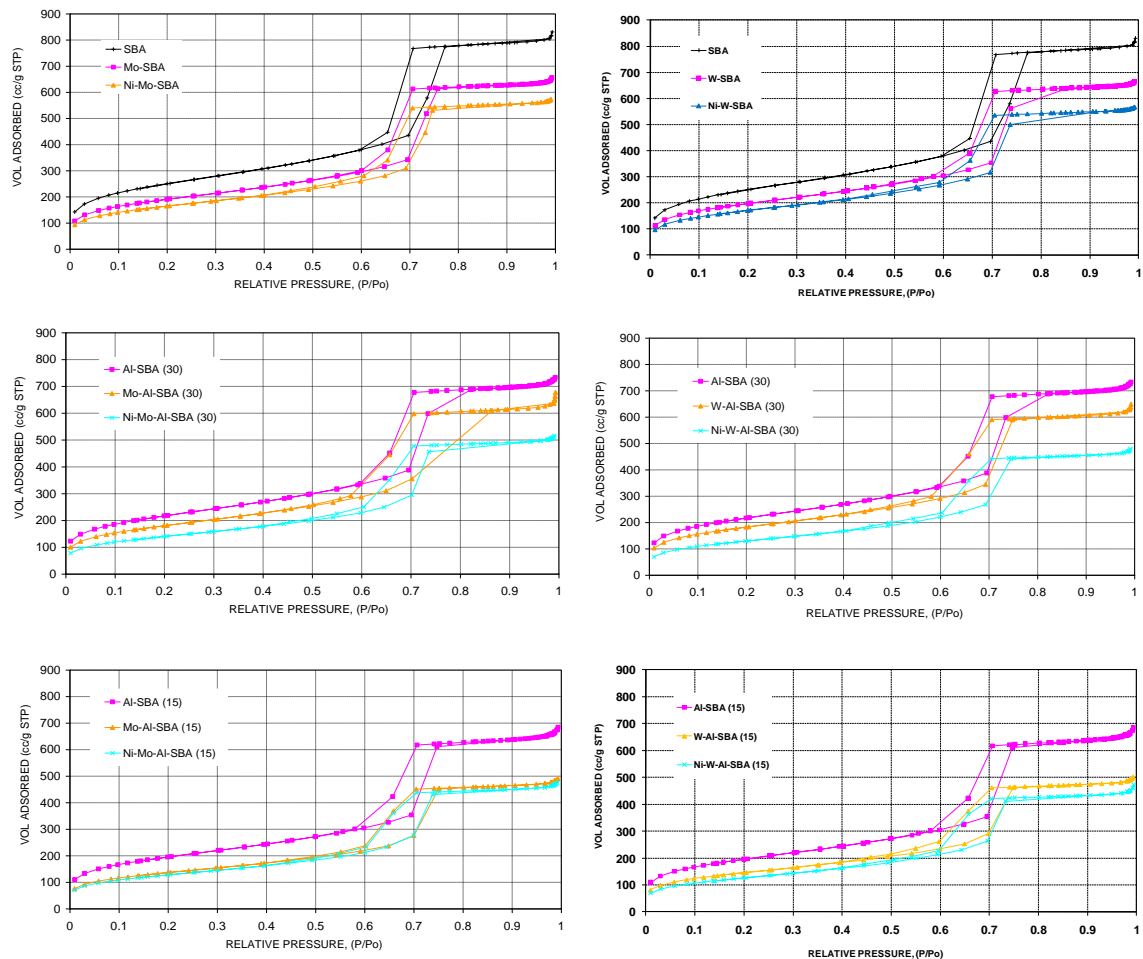
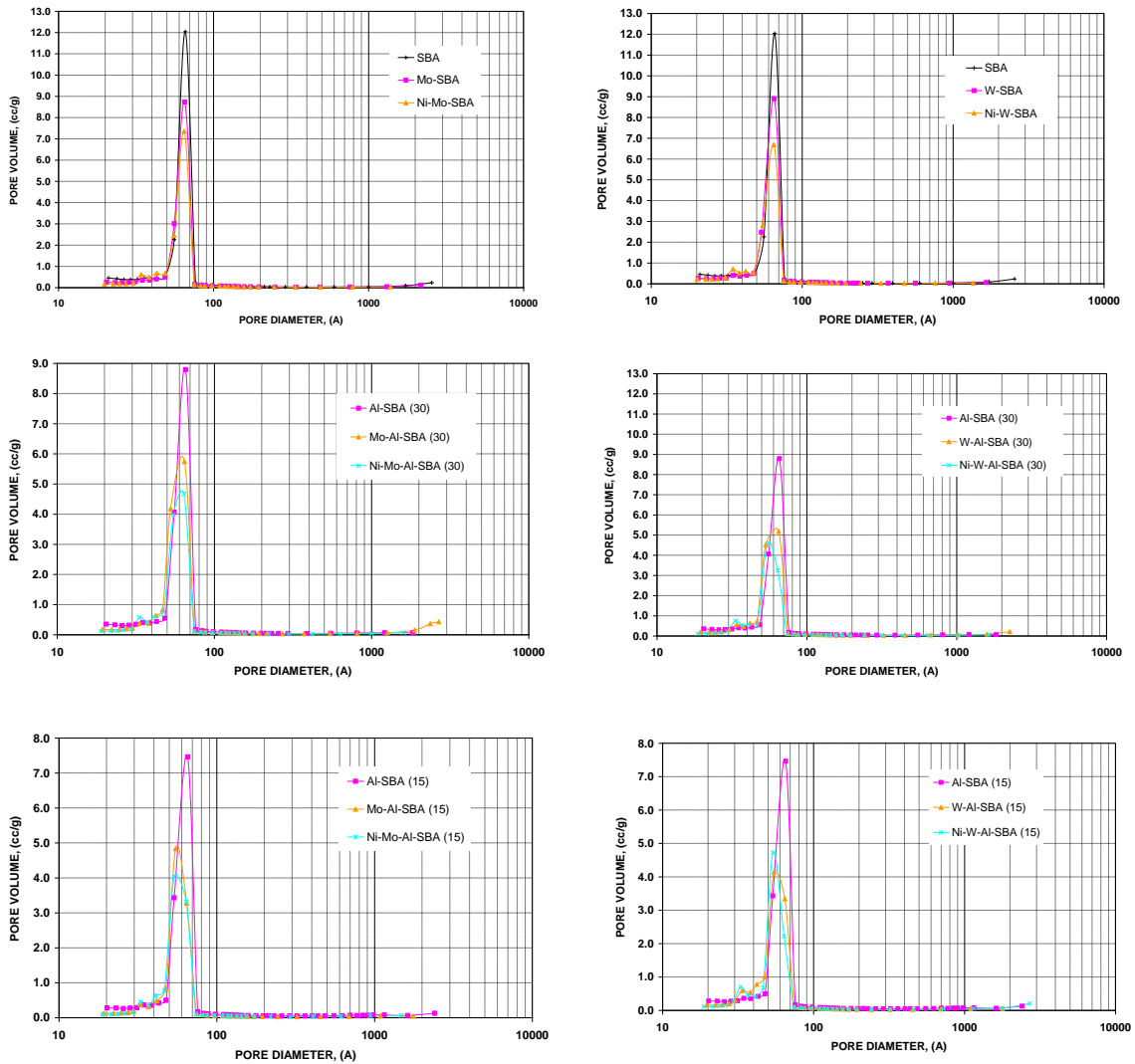


Figura 5.33. Isothermas de adsorción de catalizadores NiMo y NiW soportados en materiales Al-Si(y).

En estas mismas figuras también se puede observar que el diámetro de poro promedio se mantiene casi constante en todos los casos después de las etapas de impregnación. En general, los resultados no muestran problemas graves de taponamiento de poros, por lo que se puede inferir que los precursores de las fases activas fueron adecuadamente impregnados.



**Figura 5.34. Distribución de tamaño de poro de catalizadores NiMo y NiW soportados en materiales Al-Si(y).**

Todas estas propiedades texturales se resumen en la tabla 5.7. Cabe destacar la conservación de la estructura de la SBA-15 aún después de la impregnación de los precursores de las fases activas.

**Tabla 5.7. Área específica y diámetro de poro promedio de catalizadores NiMo y NiW soportados en óxidos mixtos Al-Si(y).**

	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro promedio (Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	218	47
W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	171	47
NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	161	47
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	175	48
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	205	48
Al-Si(15)	708	65
W/Al-Si(15)	527	55
NiW/Al-Si(15)	459	54
Mo/Al-Si(15)	496	55
NiMo/Al-Si(15)	461	55
Al-Si(30)	785	66
W/Al-Si(30)	662	65
NiW/Al-Si(30)	473	55
Mo/Al-Si(30)	655	65
NiMo/Al-Si(30)	509	64
SBA-15	903	66
W/SBA-15	712	65
NiW/SBA-15	617	65

Mo/SBA-15	688	65
NiMo/SBA-15	596	65

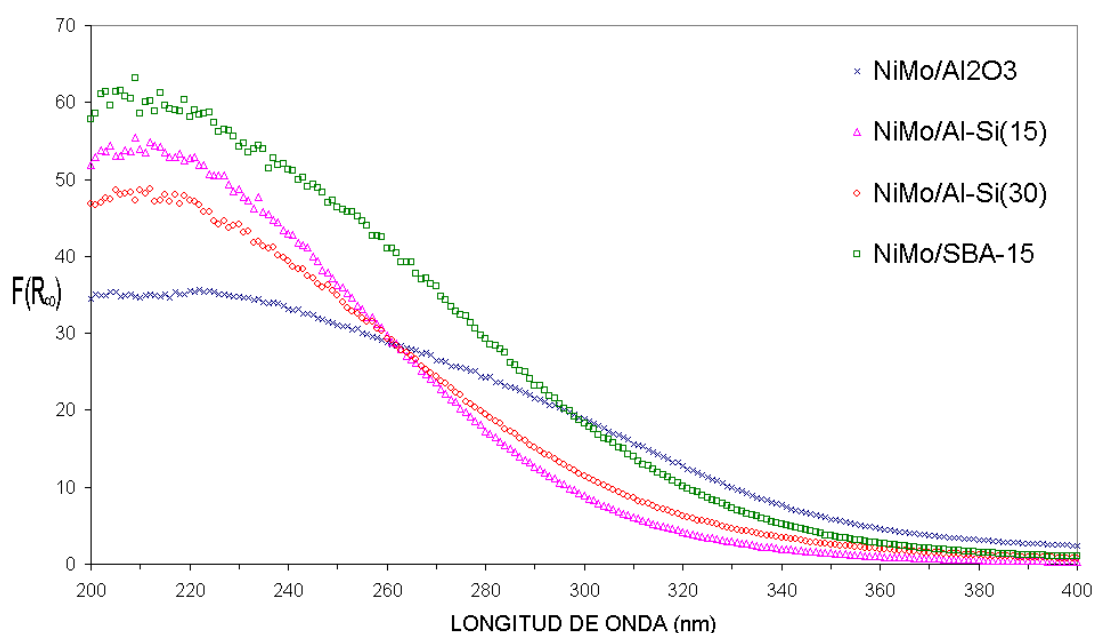
### 5.2.2.2. Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa.

Cuando se llevó a cabo el análisis de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SBA-15 y sus combinaciones, Al-Si(y), se dijo que estos materiales son casi transparentes a la radiación arriba de 200nm, por lo que la señal que se observa en estos materiales después de la incorporación del molibdeno o tungsteno y del níquel puede ser asignada a transiciones de transferencia de carga relacionadas con especies de estos metales.

En la figura 5.35 se muestran los espectros UV-Vis DRS de los catalizadores NiMo soportados en Al-Si(y). Como el molibdeno en estado de oxidación 6+ tiene una configuración electrónica  $d^0$ , la absorción observada es la debida a la transferencia de carga ligando-metal (LMCT),  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ , que se espera en el intervalo de 200 nm a 400 nm. El  $\text{Mo}^{6+}$  se puede encontrar coordinado de dos formas distintas, a las cuales corresponden distintas bandas:

- Molibdeno tetraédrico (molibdatos aislados)  $\rightarrow$  250 nm – 280 nm.
- Molibdeno octaédrico (polimolibdatos)  $\rightarrow$  300 nm – 330 nm [152, 153].

En la misma figura 5.35 se observa que en todos los catalizadores NiMo soportados en Al-Si(y) se tiene una señal intensa que comienza aproximadamente a 350 nm con un máximo cercano a 210 nm. Este máximo de absorción corresponde a la zona de molibdeno tetraédrico, pero no se debe descartar la presencia de molibdeno octaédrico porque la señal tiene su inicio en 350nm.



**Figura 5.35. Espectros UV-Vis DRS de las muestras NiMo/Al-Si(y).**

En la figura 5.36 se observa que en todos los catalizadores NiW soportados en Al-Si(y) se tiene una señal intensa que comienza aproximadamente en 360 nm. Según lo reportado en la literatura [61], la formación de una absorción constituida por dos componentes, uno centrado alrededor de 250 nm y el otro cerca de 220 nm puede ser

atribuida a transiciones de transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ , con el tungsteno en un estado de coordinación relativamente bajo (menor que 6).

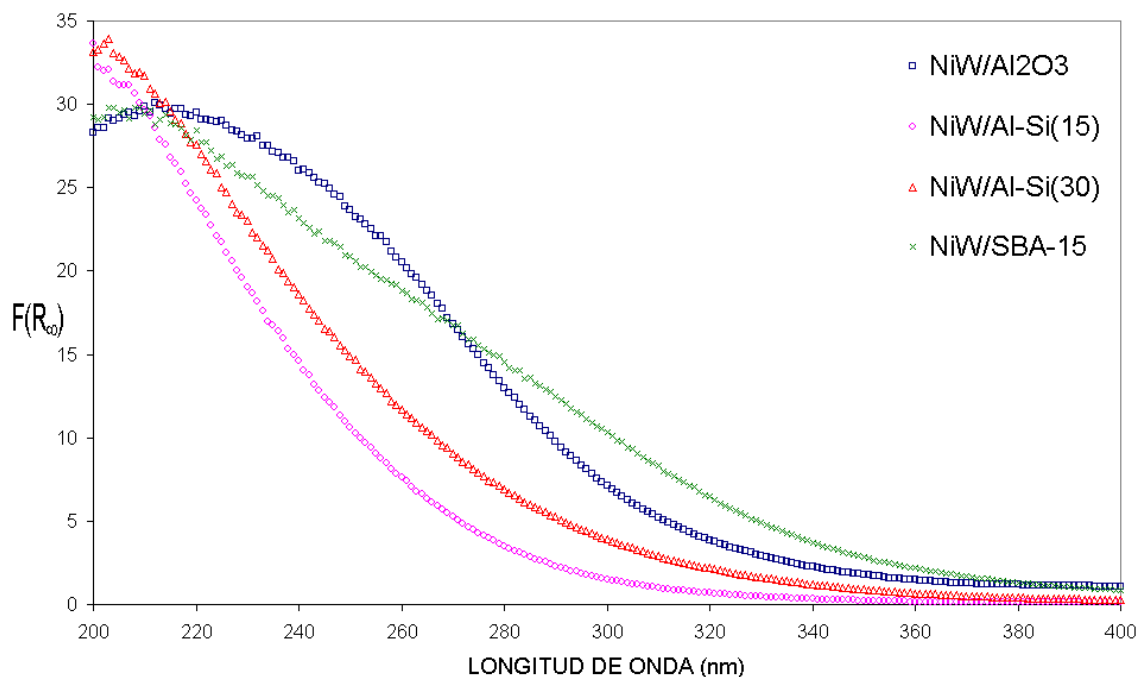


Figura 5.36. Espectros UV-Vis DRS de las muestras NiW/Al-Si(y).

Las bandas reportadas [143] de níquel son 280 nm para níquel en coordinación octaédrica en  $NiMoO_4$  y de 400 nm a 425 nm para níquel octaédrico en NiO. Para NiO másico se reportan bandas en 385, 405, 560 y 456 nm. Ninguna de estas bandas se observan con claridad en alguno de los catalizadores tanto de molibdeno como de tungsteno.



Para una interpretación más a fondo de los resultados aportados por la técnica UV-Vis DRS se calculó para cada uno de los catalizadores la energía de banda prohibida,  $E_g$ , que es la energía necesaria para hacer pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Estos valores se presentan en la tabla 5.8.

**Tabla 5.8. Energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) de los catalizadores NiMo y NiW.**

	Soporte (eV)	NiMo (eV)	NiW (eV)
$Al_2O_3$	7.4	3.9	4.2
Al-Si(15)	7.5	4.5	4.4
Al-Si(30)	7.5	4.4	5.0
$SiO_2$	8	4.1	5.2

Como ya se mencionó anteriormente, tanto la sílice como la alúmina son casi transparentes a la radiación arriba de 200 nm. Entonces, se puede pensar que la señal observada después de la síntesis de los catalizadores, se debe a especies de Mo o W. Si se comparan los bordes de absorción de los catalizadores soportados en estos materiales transparentes con los reportados en la literatura [144] (figuras 5.37 y 5.38) para patrones de Mo y W se puede pensar que las especies presentes son: para Mo,  $Mo_2O_7^{2-}$  y  $MoO_4^{2-}$ ; y para W,  $H_2W_{12}O_{24}^{10-}$  y  $WO_4^{2-}$ , respectivamente.

Como el tungsteno está presente como paratungstato,  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{24}^{10-}$  que es una especie polimérica, esta podría ser la razón de que el tungsteno se aglomere, como se detecta en las técnicas de DRX y Espectroscopia Raman

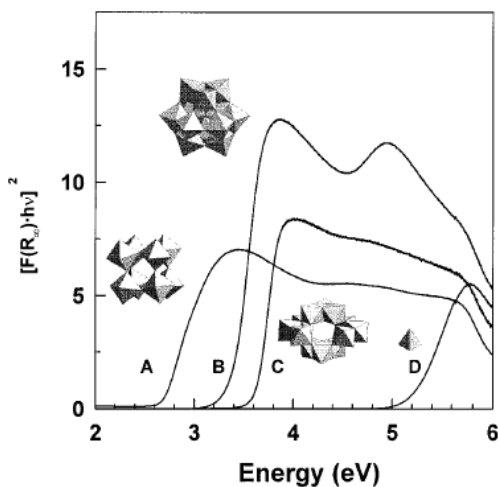


Figura 5.37. Espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de compuestos de referencia de óxido de tungsteno cristalino: A)  $\text{WO}_3$  monoclinico; B) metatungstato,  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ; C) paratungstato,  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$  y D)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  [144].

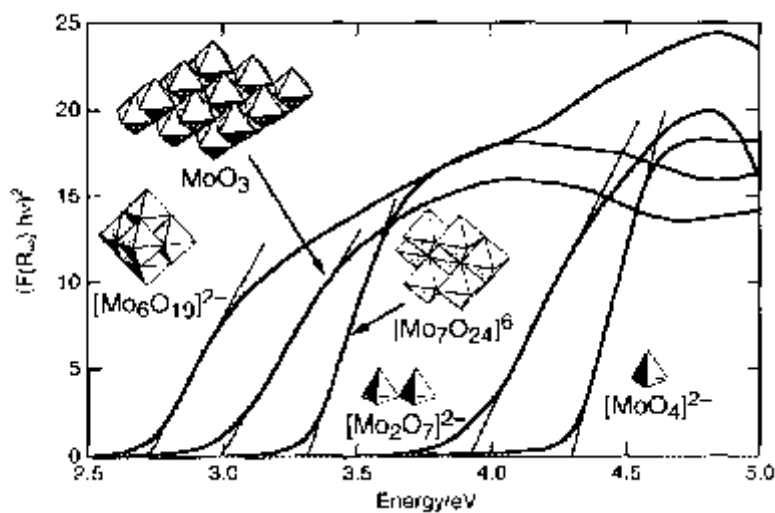
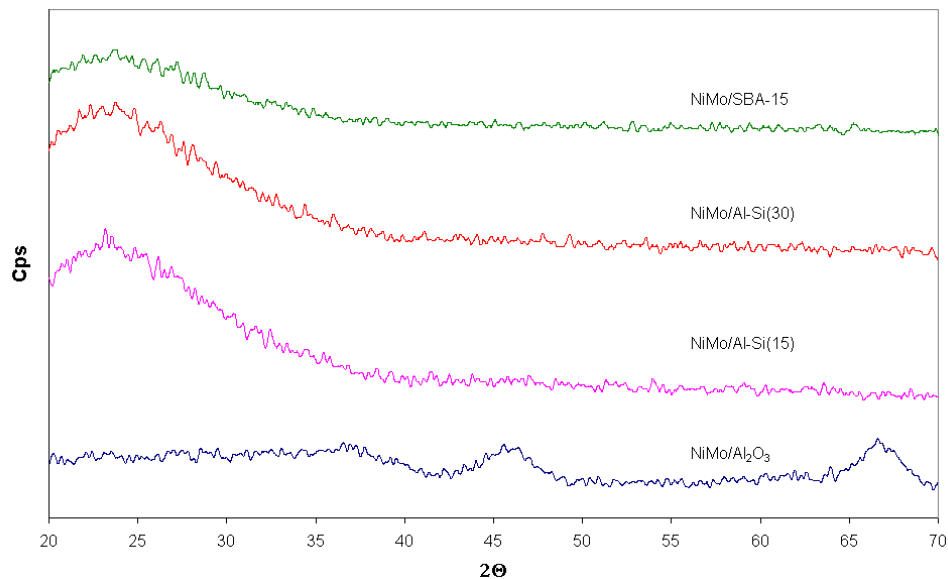


Figura 5.38. Bordes de absorción de compuestos estándar:  $(\text{tetrabutilamonio})_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $(\text{tetrabutilamonio})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  y  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [144].

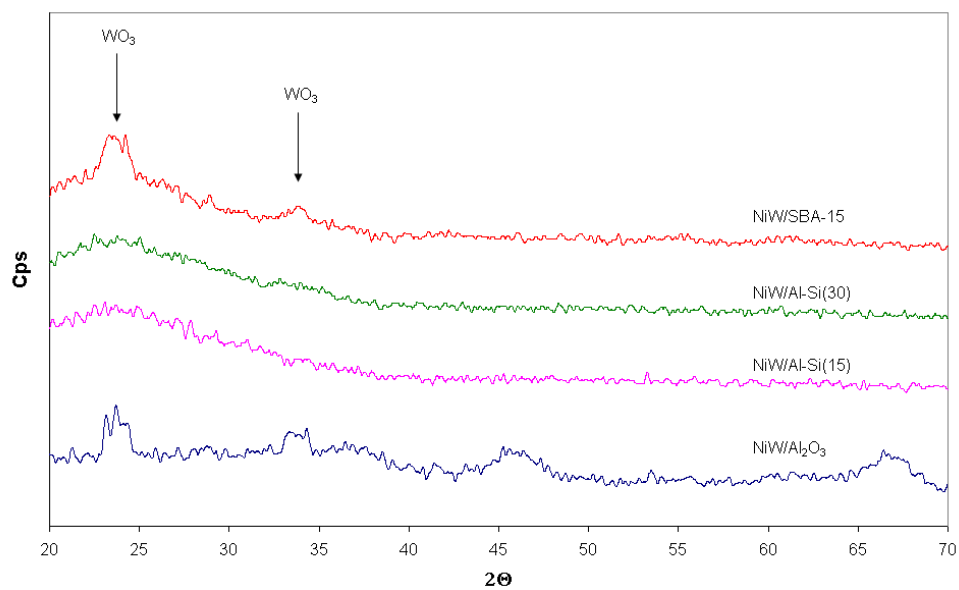
### 5.2.3. Difracción de rayos X.

El pico ancho que se presenta aproximadamente a  $23^\circ$  se asocia con  $\text{SiO}_2$  amorfo (figura 5.39). En todos los casos no se detecta la presencia de ninguna fase cristalina de algún compuesto de molibdeno o de níquel. Esto indica que no existen problemas de aglomeración del  $\text{MoO}_3$  en ninguno de los soportes empleados.

En cuanto a los catalizadores de tungsteno promovidos por níquel y soportados en Al-Si(y), es evidente la presencia de  $\text{WO}_3$  sólo en el caso del soporte de SBA-15 pura y alúmina pura (figura 5.40). Esto indica que la combinación  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  permite obtener una mejor dispersión de las fases activas. Esto se comprobará con las pruebas de actividad catalítica. Sin embargo, para que un cristal sea detectado con la técnica de difracción de rayos X, éste debe ser mayor a  $40 \text{ \AA}$ , por lo que al analizar estos resultados se puede pensar que muy pocos cristales de óxido de tungsteno se aglomeraron en presencia del promotor.



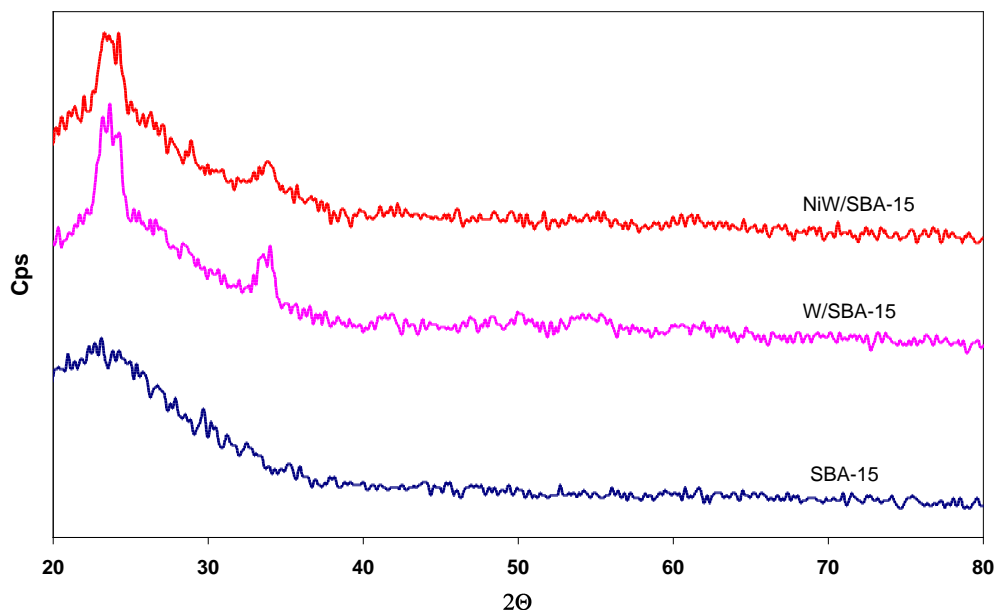
**Figura 5.39. Difractogramas de catalizadores NiMo/Al-Si(y)**



**Figura 5.40. Difractogramas de catalizadores NiW/Al-Si(y)**

En la figura 5.41 se muestran los diagramas secuenciales de la impregnación de W y Ni en el soporte SBA-15, que es el único caso donde se detectó  $WO_3$ . Se puede observar

que los cristales de  $WO_3$  son muy abundantes en la primera impregnación, disminuyendo la concentración al incorporar el Ni, debido a la redistribución del W con la impregnación del promotor.



**5.41. Difractogramas secuenciales de la preparación del catalizador NiW/SBA-15.**

Las figuras 5.42 y 5.43 presentan los difractogramas de bajo ángulo de los catalizadores NiMo y NiW soportados en SBA-15, Al-Si(15) y Al-Si(30). Aquí se observa que aún después de la impregnación de los precursores de las fases activas de molibdeno y tungsteno y del promotor níquel, la estructura hexagonal característica de los materiales tipo SBA-15 se conserva. Se muestra la preservación de los tres picos asociados a las reflexiones (100) a  $2\theta$  de  $0.93^\circ$ , (110) a  $2\theta$  de  $1.57^\circ$  y (200) a  $2\theta$  de  $1.8^\circ$ .

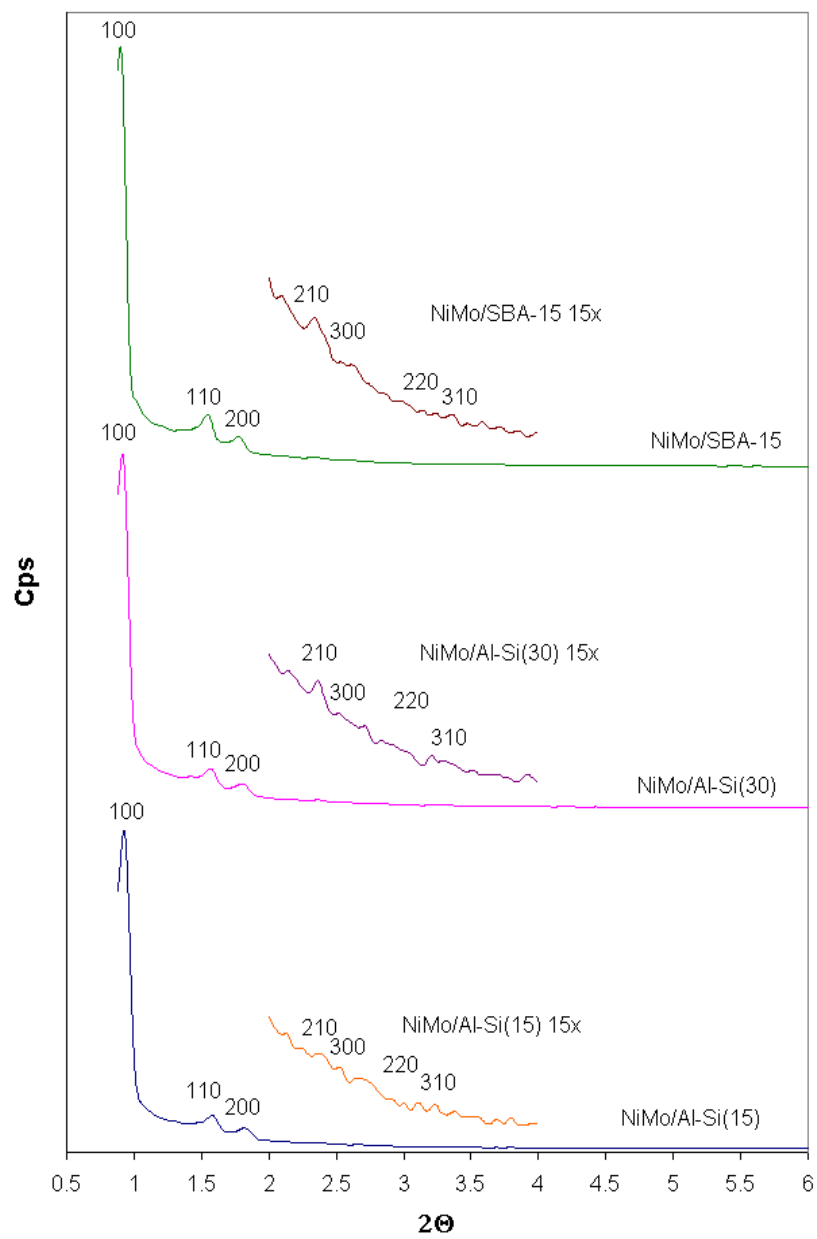
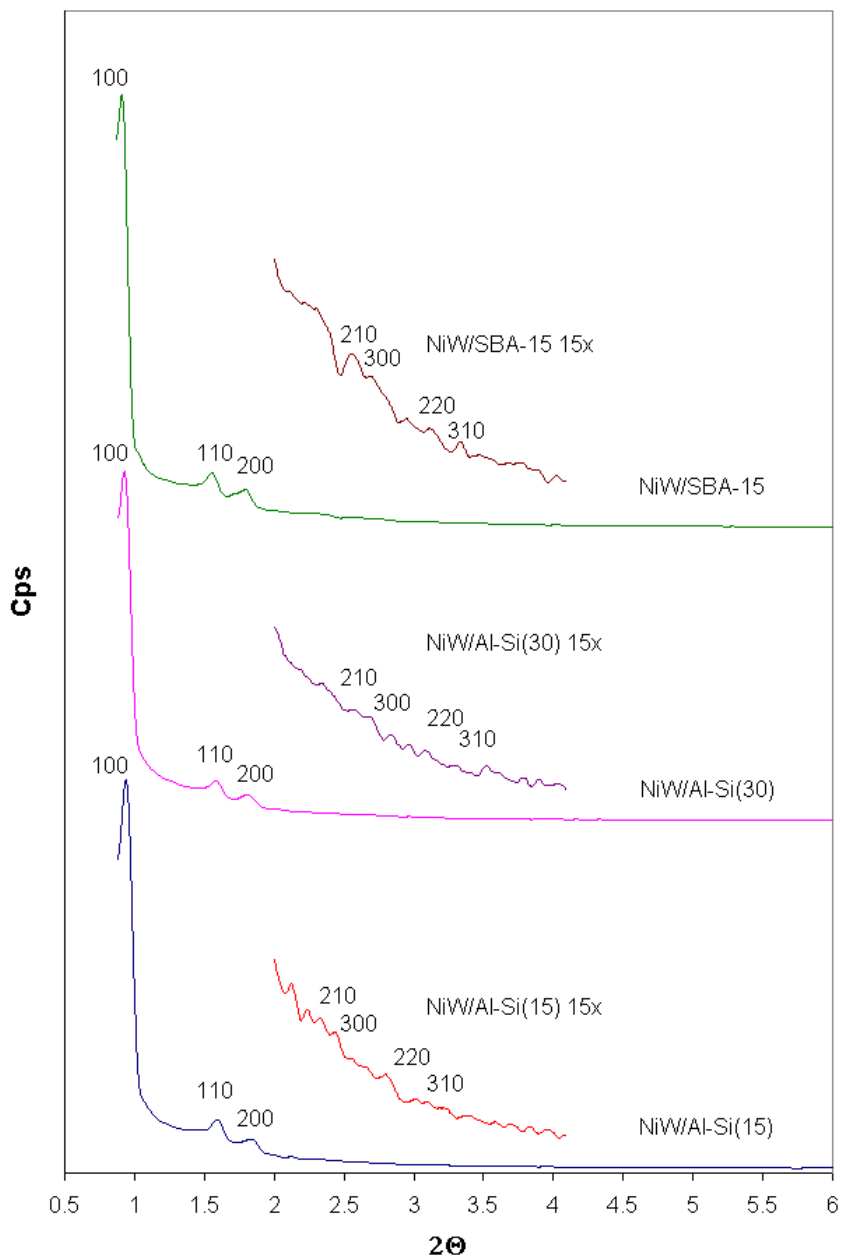


Figura 5.42. Difractogramas de catalizadores NiMo/Al-Si(y) de bajo ángulo.



**Figura 5.43. Difractogramas de catalizadores NiW/Al-Si(y) de bajo ángulo.**

El espaciado  $d_{100}$  y el parámetro  $a_0$  de todos los catalizadores (tabla 5.9) son muy similares a los encontrados para los soportes correspondientes. No así el espesor de pared que sí es mayor después de la impregnación de las soluciones de las fases

precursoras de molibdeno, tungsteno y níquel. Esto quiere decir que la estructura hexagonal del soporte no se ve alterada después de las impregnaciones y que los metales introducidos recubren las paredes de los canales hexagonales aumentando el espesor de pared.

**Tabla 5.9. Propiedades físicas de los catalizadores NiMo(W)/Al-Si(y).**

$$a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}; E = a_0 - d_{poro}$$

Catalizador	$d_{100}$ (Å)	$d_{poro}$ (Å)	$a_0$ (Å)	E (Å)
<b>SBA-15</b>	94.9	65.8	109.6	43.8
<b>NiMo/Al-Si(15)</b>	94.9	54.7	109.6	54.9
<b>NiMo/Al-Si(30)</b>	95.9	64.1	110.8	46.7
<b>NiMo/SBA-15</b>	98.1	64.6	113.3	48.7
<b>NiW/Al-Si(15)</b>	93.9	53.9	108.4	54.5
<b>NiW/Al-Si(30)</b>	94.9	54.6	109.6	55.0
<b>NiW/SBA-15</b>	97.0	65.0	112.0	47.0

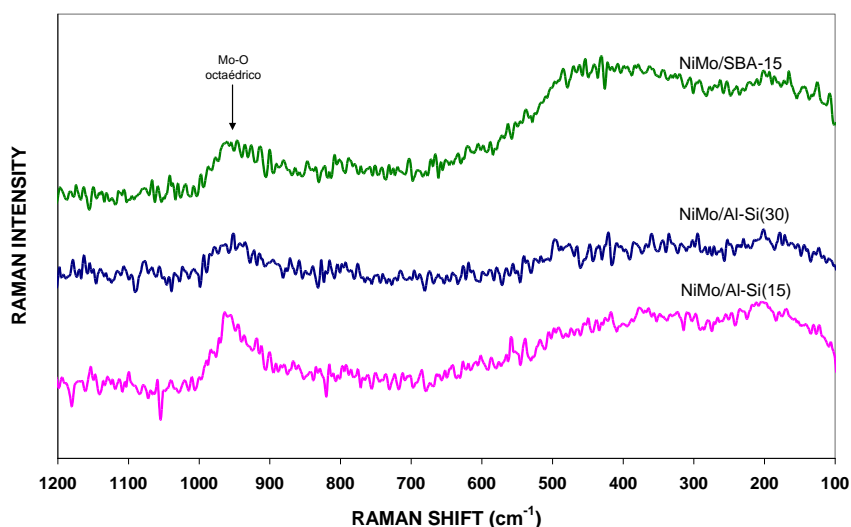
#### 5.2.2.4. Espectroscopia Raman.

Como se muestra en la figura 5.44, en los catalizadores NiMo soportados en Al-Si(y) fue posible la detección de una banda alrededor de 950-980  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es asignada a



especies octaédricas Molibdeno-Oxígeno (polimolibdatos) [155]. Esto confirma lo supuesto al analizar los espectros UV-Vis DRS, donde no se pudo determinar la presencia de molibdeno octaédrico, aunque se sospechaba.

En cuanto a los catalizadores NiW soportados en Al-Si(y) (figura 5.45), es evidente que el único catalizador donde se observa la presencia de  $WO_3$  es aquel soportado en SBA-15, en el cual se detectan las bandas a  $811$ ,  $717$ ,  $273$  y  $173$   $cm^{-1}$ , características de esta especie. Esto concuerda con lo observado en la técnica de difracción de rayos X.



**Figura 5.44. Espectros FT-Raman de los catalizadores NiMo soportados en Al-Si(y).**

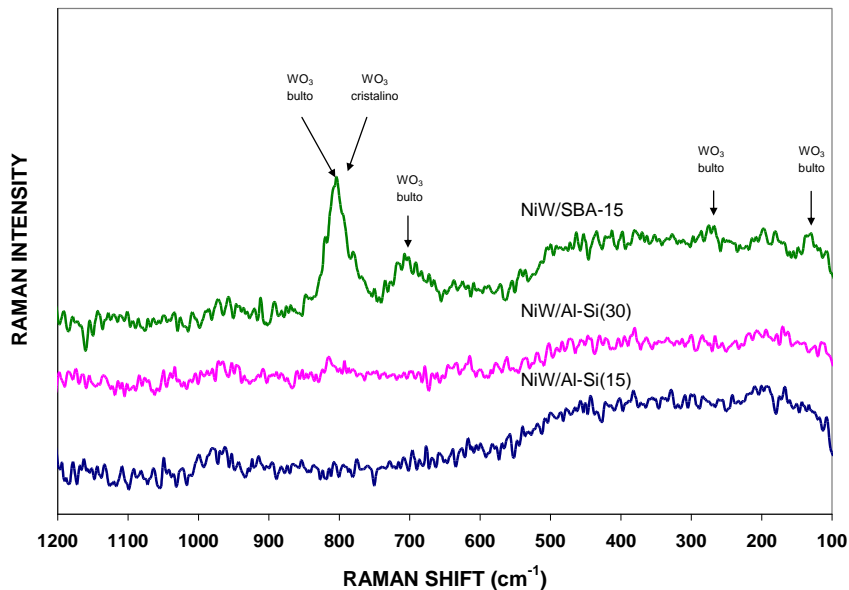


Figura 5.45. Espectros FT-Raman de los catalizadores NiW soportados en Al-Si(y).

### 5.2.2.5. Espectroscopia $^{27}\text{Al}$ MAS NMR.

Como se puede apreciar en las figuras 5.46 y 5.47, después de la incorporación del molibdeno aparece un pico en aproximadamente 10 ppm, el cual puede ser asignado a “una forma hidratada de un molibdato de aluminio  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ”. Se piensa que se trata de un heteropolimolibdato tipo Anderson  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  [190]. La formación de este ión alúminomolibdato se explica a través de la disolución de la alúmina y la reacción del  $\text{Al}^{3+}$  disuelto con el heptamolibdato durante la etapa de impregnación en la preparación del catalizador. Puede suponerse que el  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  se forma como resultado de la interacción de especies de Mo con especies de aluminio extra-red “altamente reactivas”. Al incorporar el Ni, éstas especies prácticamente desaparecen, por lo que el aluminio vuelve a estar en un ambiente como el detectado en el soporte. Este fenómeno podría

deberse también al hecho de que estas especies  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  o alguna otra especie similar, podrían formarse con aluminio incorporado a la red que se deforma, pero que al sentir al níquel, el Mo prefiere interactuar con él y el aluminio de la red vuelve a su ambiente original. También es evidente en los catalizadores la persistencia de la mayor parte del aluminio incorporado dentro de la red de silicio, ya que el pico de aluminio tetraédrico permanece prácticamente constante.

En el caso de los catalizadores de W (figuras 5.48 y 5.49), no se aprecia ninguna especie nueva de aluminio. Sólo aumenta la proporción de aluminio octaédrico al incorporarse el W, pero con el promotor Ni, se restablece la predominancia de aluminio tetraédrico, incorporado en la red de silicio. La técnica de DRX ya había sugerido la posibilidad de una redispersión del W al incorporar el promotor Ni.

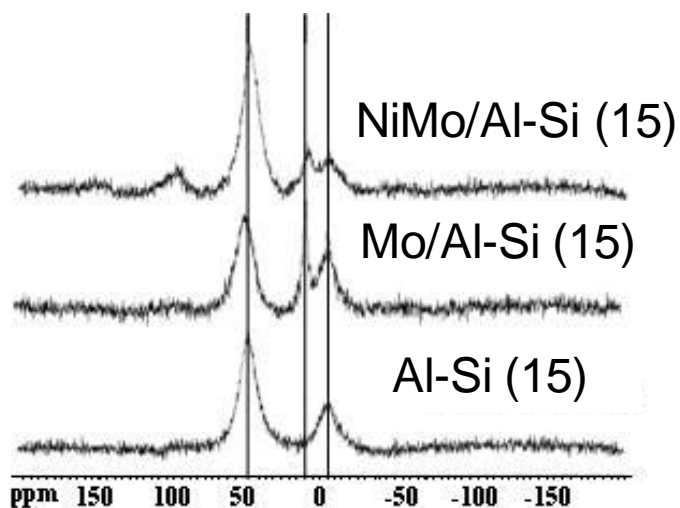


Figura 5.46. Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR antes y después de la impregnación de Mo y Ni en el soporte Al-Si(15).

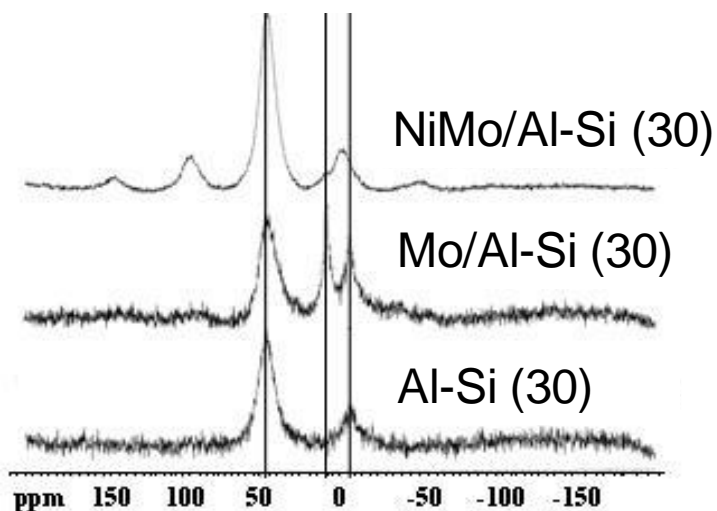


Figura 5.47. Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR antes y después de la impregnación de Mo y Ni en el soporte Al-Si(30).

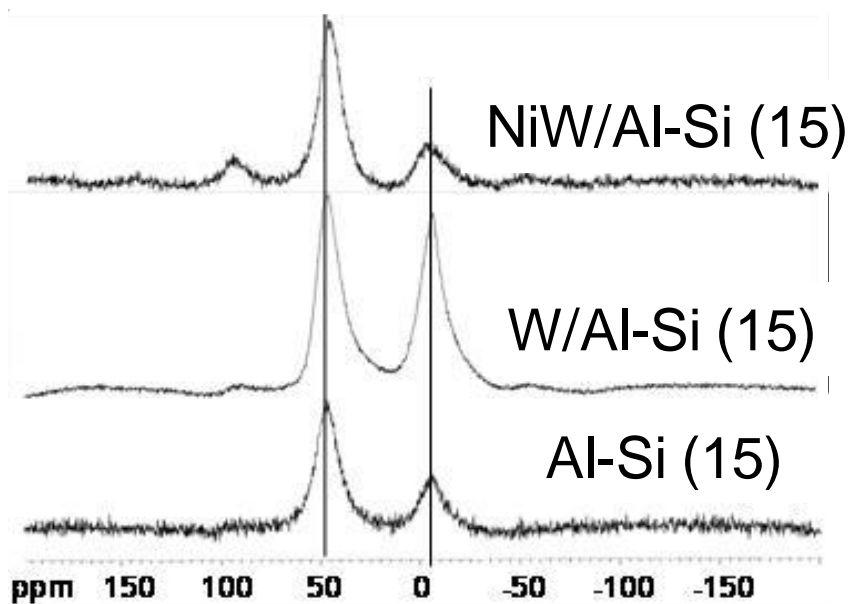


Figura 5.48. Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR antes y después de la impregnación de W y Ni en el soporte Al-Si(15).

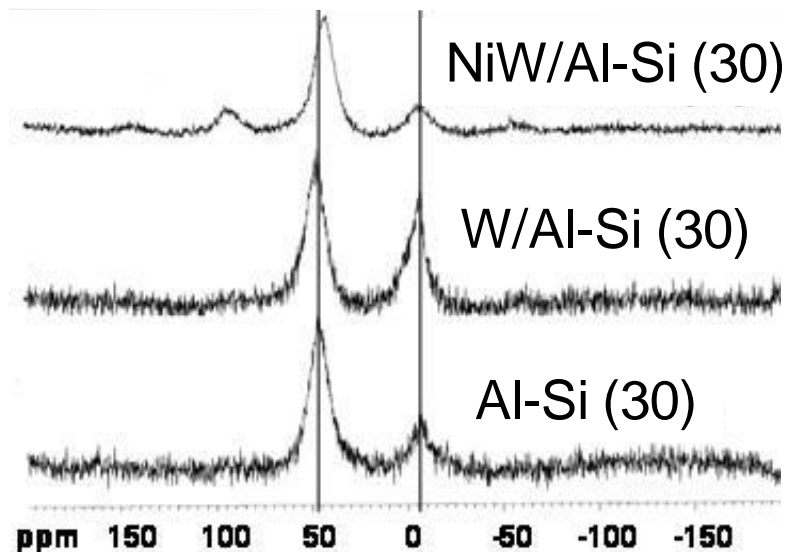


Figura 5.49. Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR antes y después de la impregnación de W y Ni en el soporte Al-Si(30).

### 5.2.6. Espectroscopia de Infrarrojo.

En las figuras 5.50 y 5.51 se presentan los espectros FT-IR en la región de los hidroxilos obtenidos durante la preparación secuencial de catalizadores NiMo y NiW. Se sabe que los grupos Si-OH pueden ser asignados a la banda que aparece aproximadamente en  $3745\text{ cm}^{-1}$  [81], estando esta presente en los tres soportes que contienen  $\text{SiO}_2$ , aún cuando ya ha sido incorporado el aluminio.

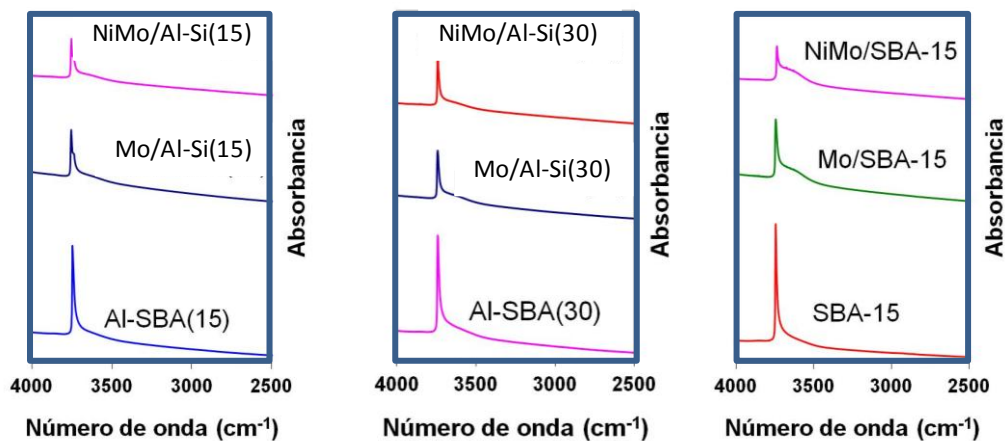


Figura 5.50. Espectros FT-IR en la región de hidroxilos de catalizadores NiMo en soportes Al-Si(y).

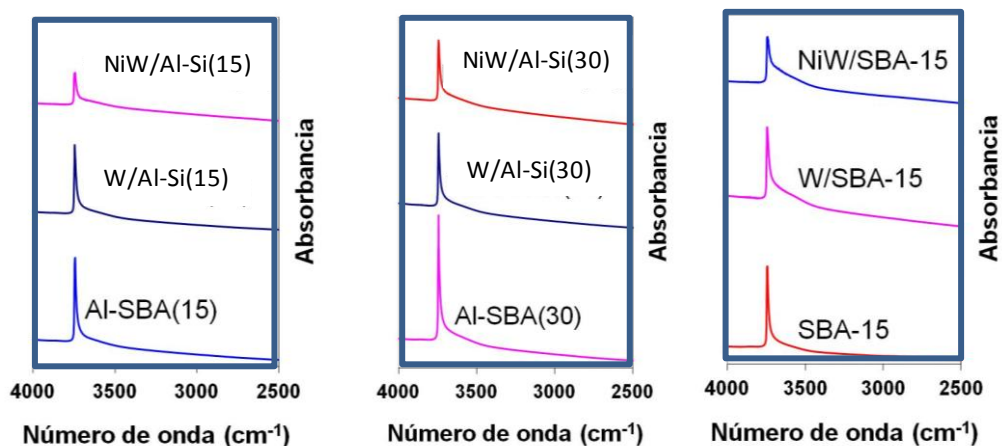


Figura 5.51. Espectros FT-IR en la región de hidroxilos de catalizadores NiW en soportes Al-Si(y).

Esta información sugiere que durante la preparación de los catalizadores, tanto Mo y W como Ni se anclan preferentemente en grupos silanol, debido a que el aluminio está incorporado en la red. En el caso de los catalizadores NiMo, se observa un ensanchamiento a la derecha de la banda de silanoles. Esto puede deberse a la interacción del Mo con el aluminio, observada a través de la técnica de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. Sin embargo, una vez que se incorpora el Ni, el aluminio vuelve a su arreglo inicial.

Además es evidente en los catalizadores de Mo el consumo de grupos silanoles, por la disminución de intensidad en su banda característica.

Para determinar el grado de insaturación de los sitios de Mo ó W y Ni, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de NO sobre catalizadores sulfurados seguidos mediante espectroscopía FTIR. Los experimentos de adsorción de NO buscan estudiar las fases sulfuradas de molibdeno, tungsteno y níquel. Para los catalizadores NiW se ha reportado la existencia de cuatro bandas asignadas a NO adsorbido sobre Ni<sup>2+</sup> sulfurado a 1850 cm<sup>-1</sup>, sobre W<sup>4+</sup> sulfurado a 1780 cm<sup>-1</sup>, Ni<sup>2+</sup> y W<sup>4+</sup> sulfurados a 1832 cm<sup>-1</sup> y finalmente Ni<sup>2+</sup> sobre especies oxidadas a 1900 cm<sup>-1</sup> [156]. Los espectros FTIR de adsorción de NO (Figura 5.52) muestran para todos los catalizadores NiW/Al-Si (y) una banda única ancha en 1720-1900 cm<sup>-1</sup>, la cual se ensancha hasta 1940 cm<sup>-1</sup> en los catalizadores donde el soporte ha sido modificado con aluminio.

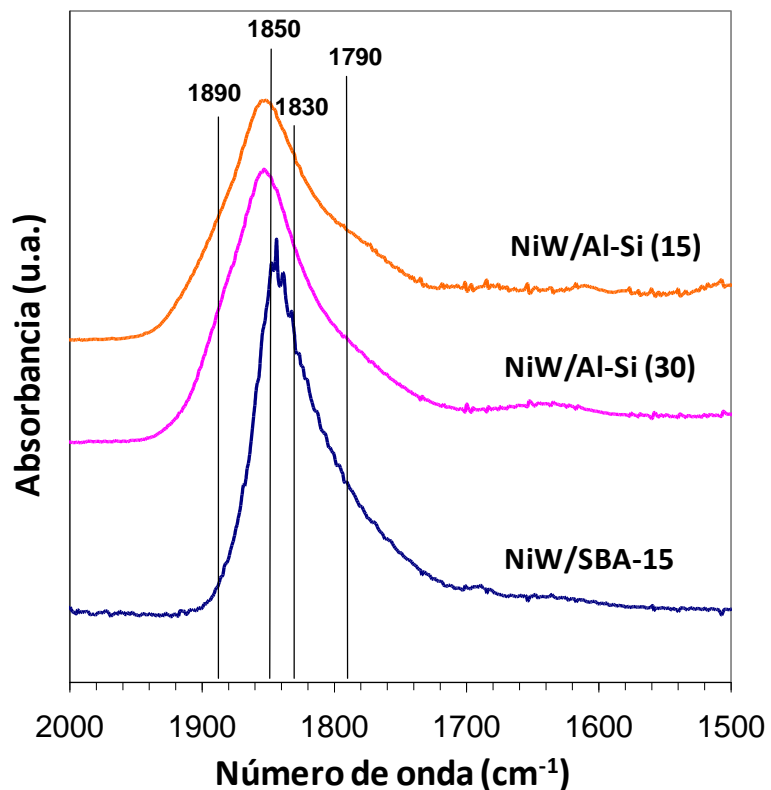


Figura 5.52. Espectroscopías FTIR de NO adsorbido sobre catalizadores NiW/Al-Si(y)

Después de un proceso de deconvolución (Figura 5.53) es evidente la presencia de bandas en 1850, 1800 y 1832  $\text{cm}^{-1}$  en cada catalizador. Pero únicamente en aquellos modificados con aluminio la banda a 1900  $\text{cm}^{-1}$  está presente. Esta banda es característica de especies  $\text{Ni}^{2+}$  coordinativamente insaturadas las cuales no están asociadas con la fase activa en las reacciones de HDS. El cociente entre la intensidad de las banda en 1850  $\text{cm}^{-1}$  y la que se encuentra en 1800  $\text{cm}^{-1}$  da una idea acerca de la proporción de sitios coordinativamente insaturados o CUS ( $\text{CUS-Ni}^{2+}/\text{CUS-W}^{4+}$ ). Estos cocientes se muestran en la Tabla 5.10.



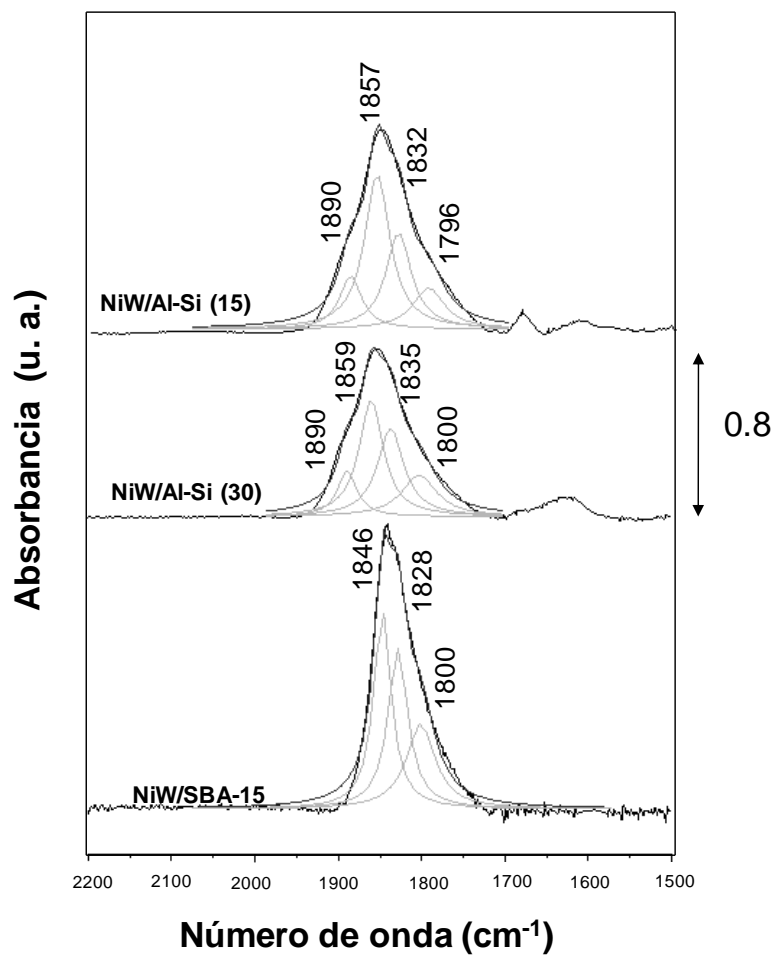


Figura 5.53. Deconvolución de espectros FTIR de NO adsorbido sobre catalizadores NiW/Al-Si(y).

Tabla 5.10. Proporción de CUS en catalizadores NiW.

	NO sobre CUS Ni <sup>2+</sup> /NO sobre CUS W <sup>4+</sup>
NiW/SBA-15	2.302
NiW/Al-SBA15 (30)	2.796
NiW/Al-SBA15 (15)	3.757

La proporción de CUS aumenta con la cantidad de aluminio incorporado en el soporte, indicando un alto número de sitios CUS de  $\text{Ni}^{2+}$  posiblemente asociados con cristales de  $\text{WS}_2$  promovidos con níquel como ya ha sido reportado anteriormente [157].

En el caso de los catalizadores NiMo, para la fase oxidada de Mo se ha reportado la existencia de 2 bandas para NO en la región de infrarrojo, en  $1800\text{-}1815\text{ cm}^{-1}$  y en  $1700\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$  relacionadas con vibraciones de estiramiento N-O simétricas y antisimétricas, respectivamente. En estado sulfurado, estas bandas aparecen desplazadas hacia números de onda menores a lo mucho por  $40\text{ cm}^{-1}$  [156]. La figura 5.54 muestra los espectros FTIR de adsorción de NO de los catalizadores NiMo.

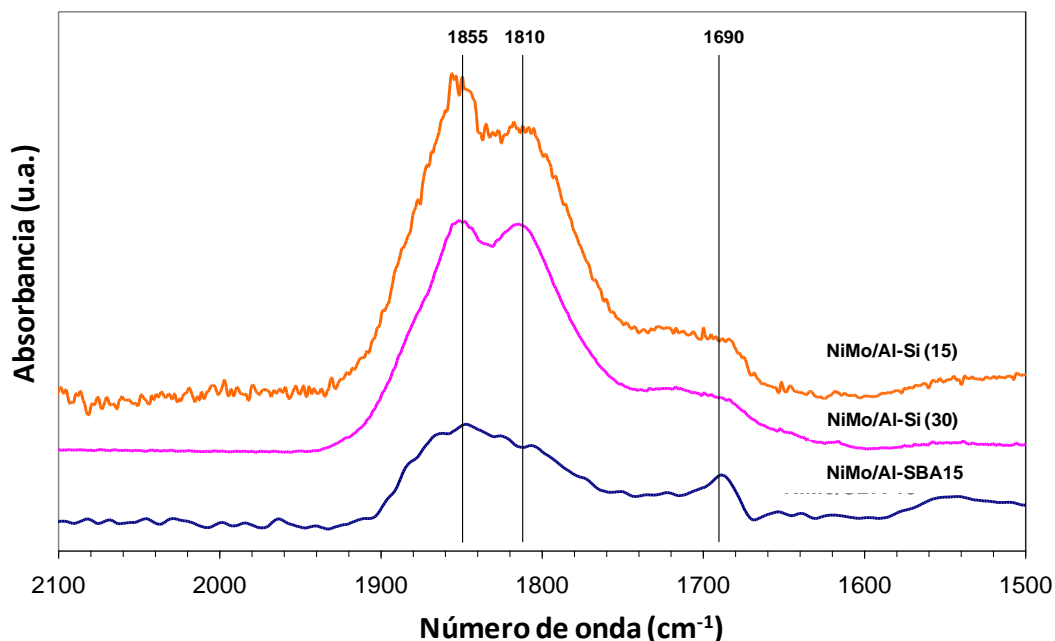


Figura 5.54. Espectroscopías FTIR de NO adsorbido sobre catalizadores NiMo/Al-Si(y)

Los catalizadores bimetálicos presentan 2 bandas asociadas a Mo en 1690 y 1810  $\text{cm}^{-1}$  y una adicional en 1855  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es asociada con sitios  $\text{CUS-Ni}^{2+}$ .

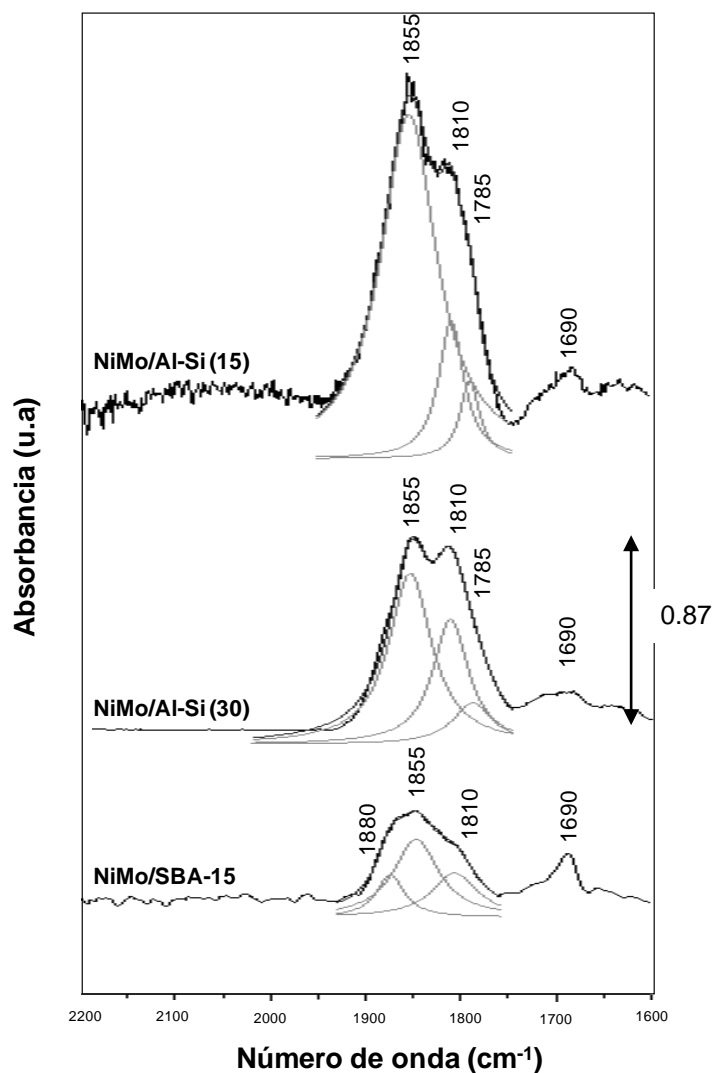


Figura 5.55. Deconvolución de espectros FTIR de NO adsorbido sobre catalizadores NiMo/Al-Si(y).

Después de llevar a cabo la deconvolución de los espectros FTIR (figura 5.55), el cociente de la intensidad de las bandas a 1855 y 1690  $\text{cm}^{-1}$  da una idea de la proporción

de sitios coordinativamente insaturados (CUS-Ni<sup>2+</sup>/CUS-Mo<sup>4+</sup>) y su valor se presenta en la tabla 5.11.

**Tabla 5.11. Proporción de CUS en catalizadores NiMo.**

	<b>CUS- Ni<sup>2+</sup>/ CUS Mo<sup>4+</sup></b>
NiMo/SBA-15	<b>1.75</b>
NiMo/Al-SBA15 (30)	<b>3.59</b>
NiMo/Al-SBA15 (15)	<b>5.33</b>

El valor del cociente CUS-Ni<sup>2+</sup>/CUS-Mo<sup>4+</sup>, como en el caso de los catalizadores de W, aumenta con la cantidad de aluminio incorporado en el soporte, indicando un número más alto de sitios CUS-Ni<sup>2+</sup> posiblemente asociados con cristales MoS<sub>2</sub> promovidos por níquel, igual que en el caso de catalizadores de W [158]. El aumento en el cociente CUS-Ni<sup>2+</sup>/CUS-Mo<sup>4+</sup> sugiere una mayor población de sitios de Mo promovidos por Ni cuando el aluminio se incorpora en la estructura de la SBA-15. Este hecho puede deberse a una dispersión mayor de Mo (más Mo promovible) o a un mayor nivel de promoción a dispersión similar.

La técnica de adsorción de piridina también fue seguida por Espectroscopia FTIR. Se llevó a cabo con el fin de identificar el tipo de sitios ácidos presentes en catalizadores NiMo(W)/Al-Si(y) bajo condiciones de vacío y temperatura controlada en la región de grupos hidroxilo (4000-2500 cm<sup>-1</sup>). La piridina es una base débil que únicamente puede

titular sitios ácidos. Sin embargo, la piridina puede titular tanto sitios ácidos de Brönsted como de Lewis. Las bandas a  $1547$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Brönsted y las que se encuentran a  $1454$  y  $1622\text{ cm}^{-1}$  se asignan a sitios ácidos de Lewis. Las bandas a  $1446$  y  $1597\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a piridina enlazada a hidrógeno. La banda a  $1490\text{ cm}^{-1}$  se relaciona tanto con sitios ácidos de Brönsted como de Lewis [159]. La Figura 5.56 muestra que únicamente los catalizadores soportados sobre SBA-15 modificada con aluminio presentan sitios ácidos de Brönsted, asociados con el carácter ácido requerido para mejorar el desempeño de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, como se supuso en la hipótesis de este trabajo de tesis.

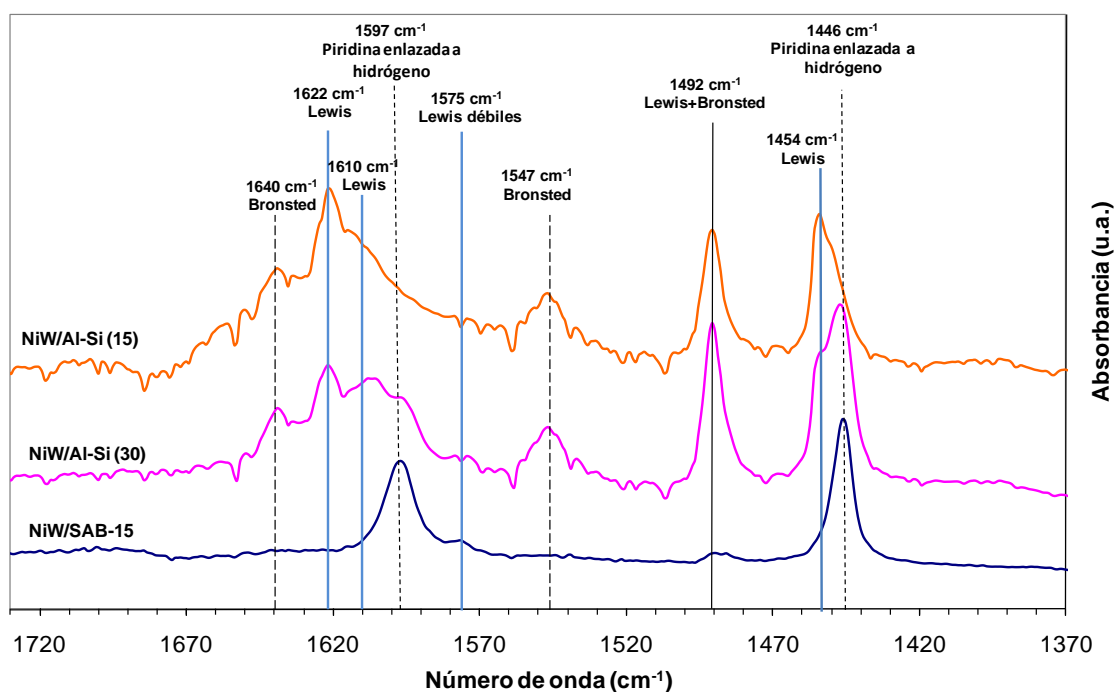


Figura 5.56. Piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Brönsted y Lewis en catalizadores NiW/Al-Si(y).

En el caso de los catalizadores NiMo, en la figura 5.57 se observan las bandas asociadas a la adsorción de piridina sobre los diferentes sitios ácidos de Brönsted y Lewis. La tendencia para catalizadores NiMo y NiW es la misma: predomina la existencia de sitios de Lewis.

Estos resultados nos llevan a pensar que la mayoría de los sitios ácidos sobre materiales sílice-alúmina son del tipo de Lewis o aceptores de electrones y que la acidez tipo Brönsted resulta de una interacción secundaria entre la molécula quimisorbida sobre el sitio de Lewis y un grupo SiOH adyacente. Es de esperarse entonces, un comportamiento moderadamente ácido en las pruebas de actividad catalítica durante la HDS de 4,6-DMDBT.

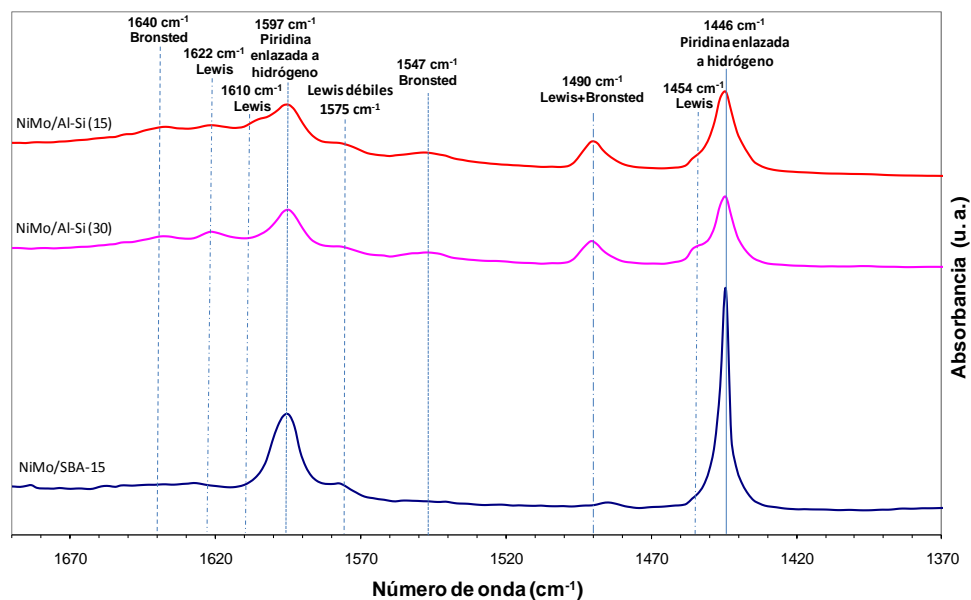


Figura 5.57. Piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Brönsted y Lewis en catalizadores NiMo/Al-Si(y).

### 5.2.7. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución de catalizadores sulfurados.

Las imágenes HRTEM (figuras 5.58 a 5.63) de los catalizadores sulfurados muestran la existencia de las típicas estructuras de  $WS_2$  y  $MoS_2$  apiladas. En los catalizadores soportados en SBA-15 pura es evidente que estas estructuras son largas y curvadas, mientras que sobre las formulaciones modificadas con aluminio son más cortas y ordenadas, inclusive sobre el catalizador NiW/Al-Si(15) se puede observar un arreglo hexagonal (figura 5.63). Sin embargo, el número de capas disminuye con el contenido de aluminio. Los cristales de  $WS_2$  y  $MoS_2$  más cortos y rectos con un bajo número de capas apiladas pueden relacionarse con un mejor desempeño en procesos de hidrogenación [160].

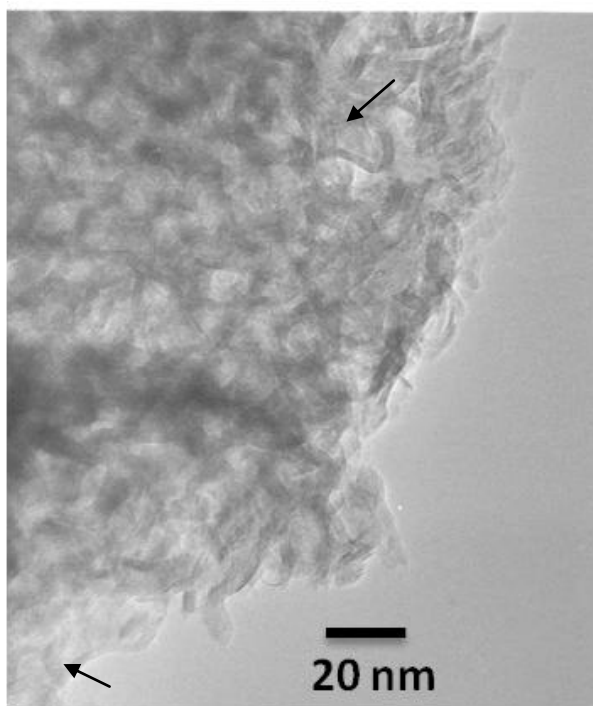


Figura 5.58. Microscopía HRTEM del catalizador NiMo/SBA-15 sulfurado.

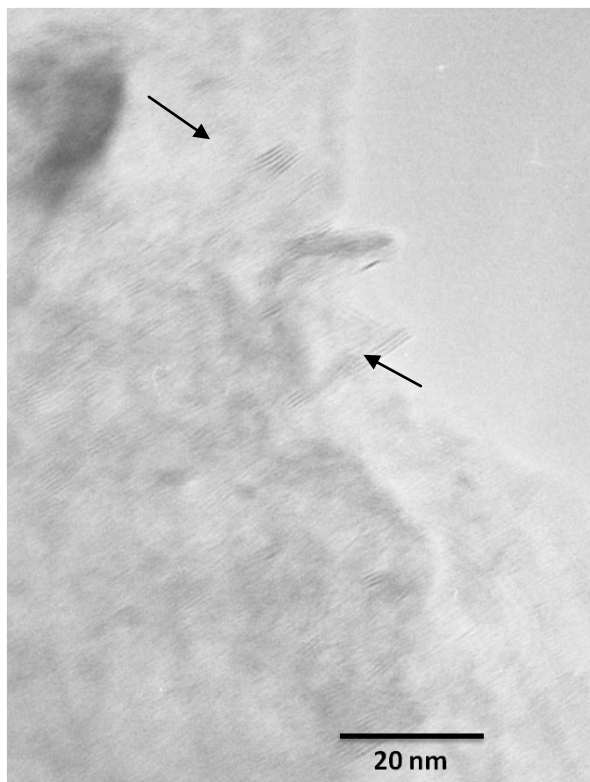


Figura 5.59. Microscopía HRTEM del catalizador NiMo/Al-Si (30) sulfurado.

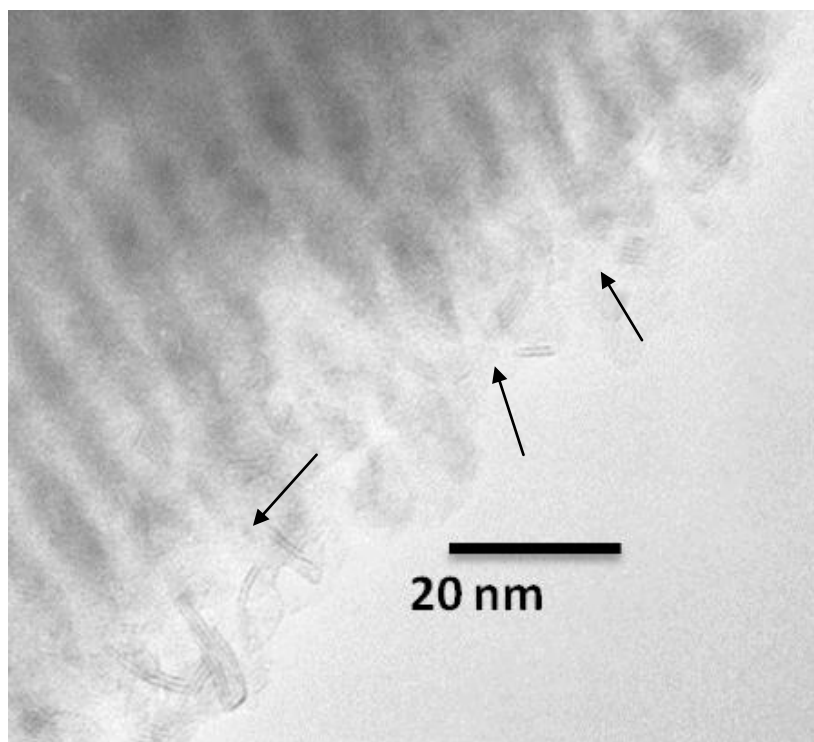


Figura 5.60. Microscopía HRTEM del catalizador NiMo/Al-Si(15) sulfurado.



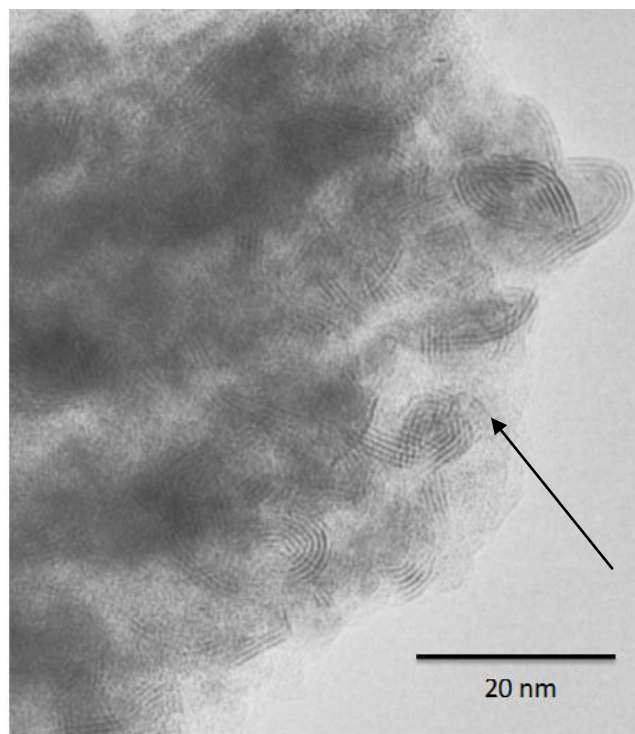


Figura 5.61. Microscopía HRTEM del catalizador NiW/SBA-15 sulfurado.

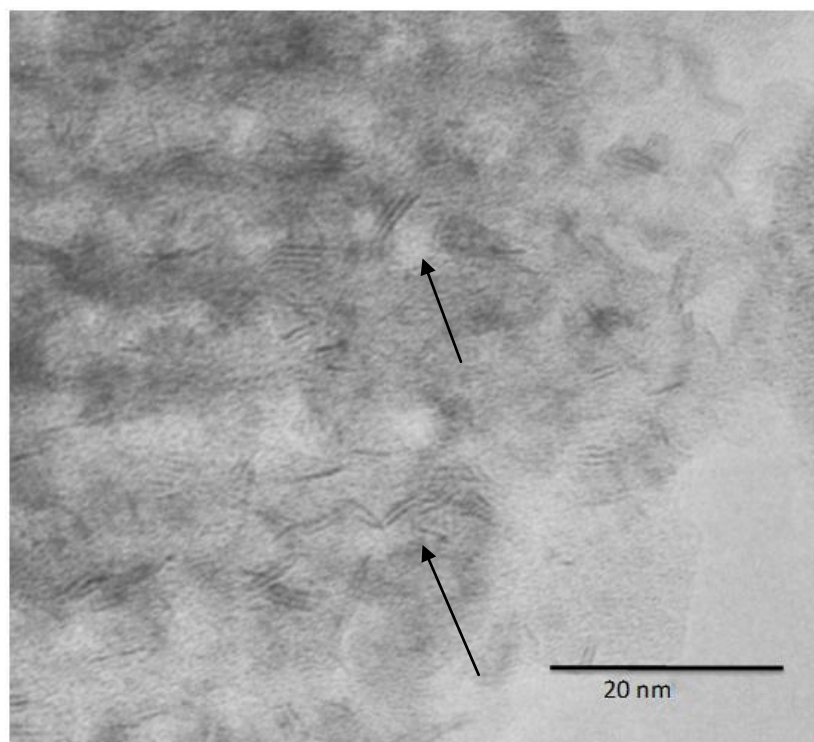
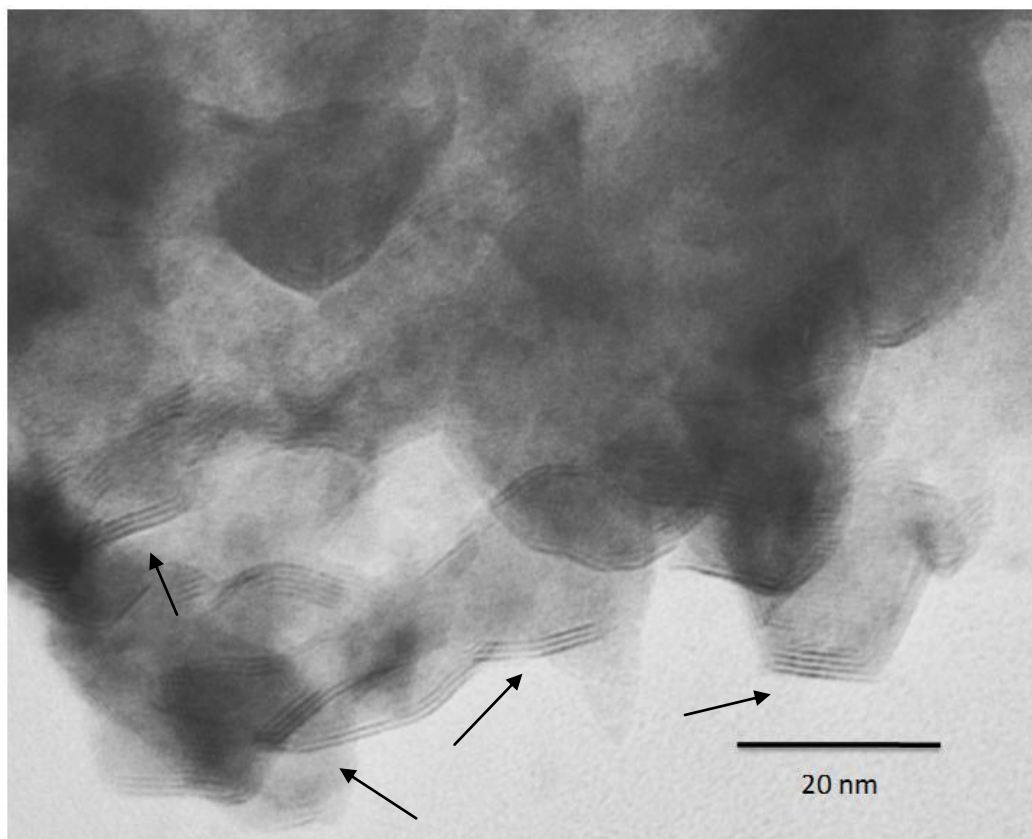


Figura 5.62. Microscopía HRTEM del catalizador NiW/Al-Si(30) sulfurado.



**Figura 5.63. Microscopía HRTEM del catalizador NiW/Al-Si(15) sulfurado.**

El MoS<sub>2</sub> del tipo Ni-Mo-S (fase activa) se presenta con baja dispersión, al consistir en capas múltiples no enlazadas al soporte. El grado de apilamiento en MoS<sub>2</sub> y estructuras Ni-Mo-S se puede controlar mediante la manipulación de las propiedades del soporte. El aluminio incorporado en la red de la SBA-15 favorece la formación de cristales de MoS<sub>2</sub> cortos y poco apilados.

### 5.3. Actividad Catalítica.

#### 5.3.1 HDS 4,6-DMDBT.

Al analizar los resultados obtenidos para la conversión a 6 horas de reacción de todos los catalizadores aquí empleados (figura 5.64), los catalizadores que alcanzaron la mayor conversión de 4,6-DMDBT son, en orden decreciente, aquellos de molibdeno y tungsteno soportados en Al-Si(15) y Al-Si(30). Se hizo la comparación con un catalizador comercial con formulación NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual presentó una alta conversión del 98%, la cual fue un poco inferior a la encontrada para NiMo/Al-Si(15). Cabe mencionar que este catalizador presentó un área específica, determinada de la misma forma que el resto de los catalizadores aquí empleados, de 149 m<sup>2</sup>/g.

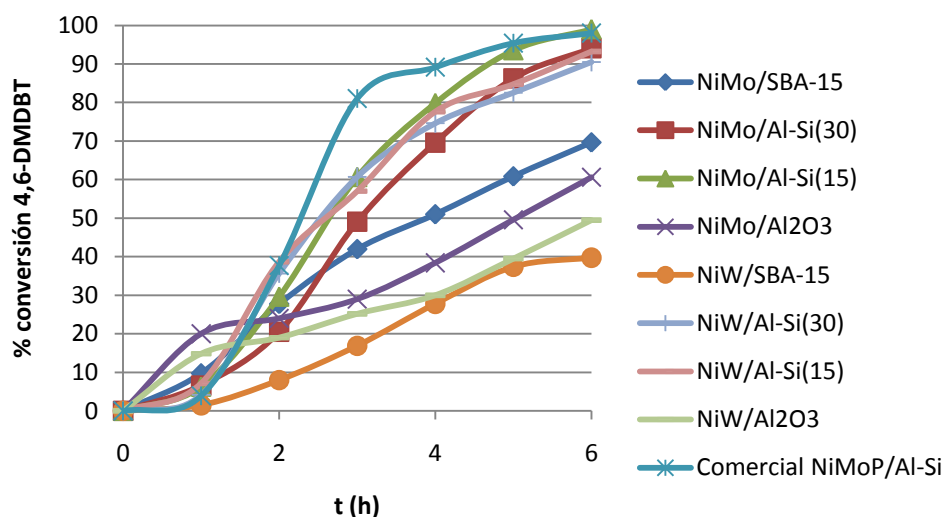


Figura 5.64. Conversión durante las seis horas de reacción de los catalizadores NiMo y NiW en la HDS de 4,6-DMDBT.

En la tabla 5.12 se presentan los valores de las constantes de rapidez de reacción ( $k$ ), observándose que por mucho éstas son más altas en los catalizadores de SBA-15 modificada con aluminio, respecto a los soportes puros. Cabe destacar que aunque la mayor constante de rapidez de reacción pertenece al catalizador comercial, le sigue muy cerca el catalizador NiMo/Al-Si(15) y la conversión después de 6 horas es prácticamente igual, aún cuando el catalizador comercial contiene en su formulación P como aditivo.

**Tabla 5.12. Constantes de rapidez de reacción de HDS de 4,6-DMDBT,  $k$  ( $\text{h}^{-1}$ ) de los catalizadores NiMo y NiW.**

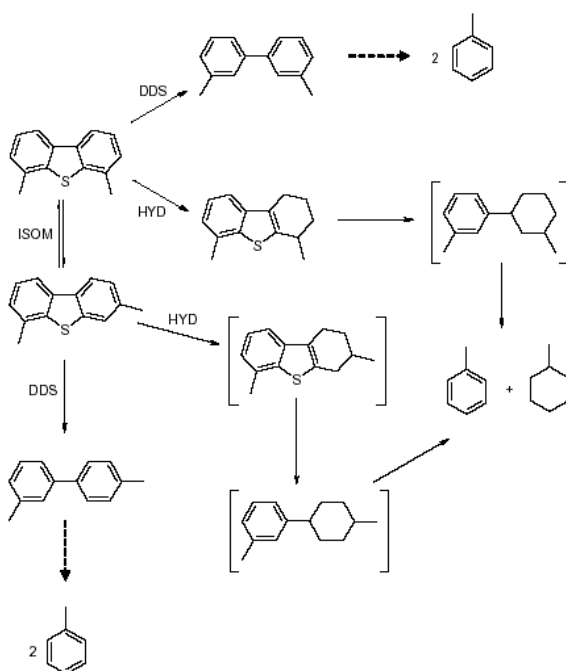
Catalizador	$k$ ( $\text{h}^{-1}$ )
NiMo/SBA-15	0.19
NiMo/Al-Si(30)	0.40
NiMo/Al-Si(15)	0.55
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16
NiW/SBA-15	0.09
NiW/Al-Si(30)	0.35
NiW/Al-Si(15)	0.38
NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11
NiMo/Al-Si	0.61

Los catalizadores soportados en materiales tipo Al-Si(y), muestran una alta actividad catalítica, aunque menor a la que presenta el catalizador comercial. En contraste, aquellos soportados en SBA-15 pura presentaron actividades catalíticas pobres, principalmente el NiW. Como ya se determinó mediante la caracterización de los

soportes Al-Si(15) y Al-Si(30) con las técnicas de espectroscopía Raman y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, el aluminio en estos materiales se encuentra principalmente incorporado en la red de silicio. La sílice puede ser concebida como un ente formado por tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , estando cada oxígeno compartido por dos tetraedros. La sustitución de silicio por aluminio da lugar a la estructura  $\text{AlO}_4^{5-}$ , por lo que por cada átomo de aluminio introducido existe un exceso de carga negativa que necesita ser balanceada: si esto es hecho por un protón, el material presenta un cierto carácter ácido, lo cual se comprobó mediante la técnica de adsorción de piridina, seguida por la técnica espectroscópica de FTIR. En este caso, la distribución de productos en los catalizadores soportados en alúmina o sílice puras debe ser diferente a aquellos que lo están en Al-Si(y).

En cuanto al metal empleado como catalizador, se observa que en general son más activos los catalizadores de molibdeno respecto a los de tungsteno soportados en un mismo material. Según las caracterizaciones de difracción de rayos X y espectroscopia Raman, el molibdeno se dispersó mejor que el tungsteno. Se detectó incluso molibdeno octaédrico en los soportes Al-Si(y) y SBA-15, el cual se piensa como precursor de la fase activa del catalizador [17]. Estos resultados sugieren la necesidad de encontrar un método que permita dispersar mejor el tungsteno, aunque no hay que olvidar el hecho de que la SBA-15 modificada con Al dispersó mejor el W respecto al soporte de SBA-15 pura.

La mayoría de los autores que han llevado a cabo experimentos que involucran catalizadores de hidrotratamiento con materiales ácidos, han propuesto que la mejora en la reactividad de los compuestos como el 4,6-DMDBT se debe al desplazamiento de los grupos metilo (isomerización) o a la desproporción [161-168]. Muchos mecanismos de reacción han sido propuestos en este respecto, y pueden ser resumidos en el siguiente esquema:



**Figura 5.65. Transformación del 4,6-DMDBT en catalizadores de hidrotratamiento con contenido ácido. Principales etapas de reacción para la HDS del reactante y de su 3,6-dimetilisómero [169].**

El 4,6-DMDBT da lugar a tres productos principales de reacción: el 3,3'-dimetilbifenilo (DMBF) por la ruta de desulfuración directa, DDS; el 4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (DMTHDBT) por la ruta de hidrogenación previa a la desulfuración, HYD y el 3,6-dimetildibenzotiofeno (3,6-DMDBT) mediante la ruta de isomerización, ISOM, a la cual la desproporción debe ser adicionada. De hecho, varios isómeros han sido

observados, pero únicamente el 3,6-DMDBT ha sido identificado. El DMBF sí ha sido encontrado en los productos de reacción, pero el producto final de la ruta de HYD, el 3-(3'-metilciclohexil)tolueno), algunas veces no es obtenido [170-171], contrario a lo que ocurre en los catalizadores soportados en alúmina. Similarmente, el 3-(4'-metilciclohexil)tolueno) y los compuestos correspondientes resultantes de la HDS de los productos de desproporciónación no son detectados. Esto se debe al rompimiento rápido de estos compuestos en tolueno y metilciclohexano (figura 5.66).

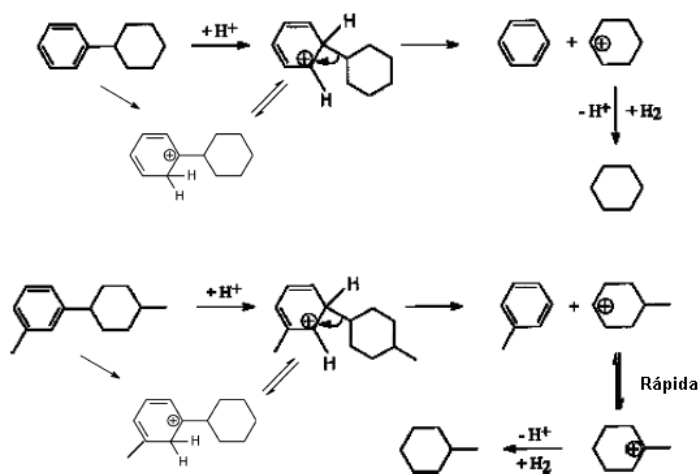
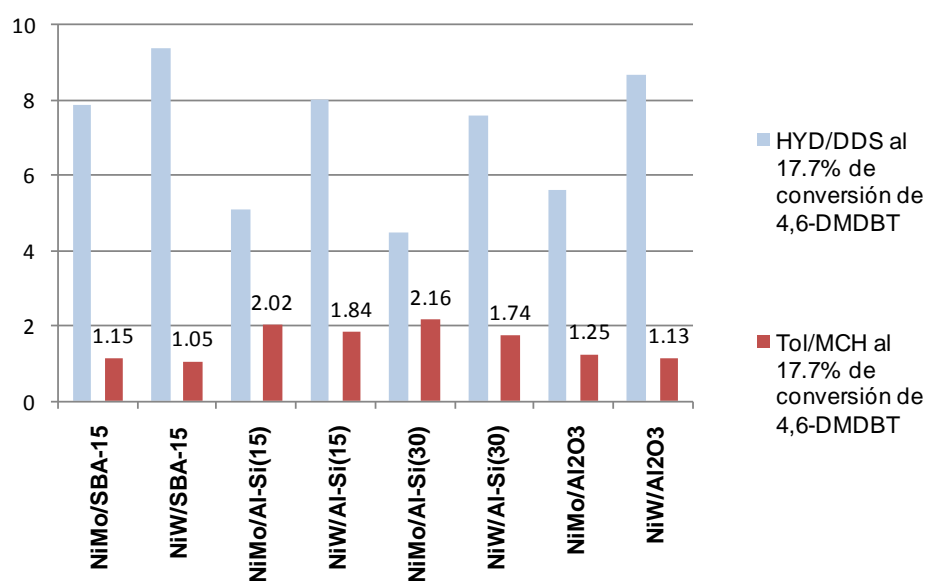


Figura 5.66. Hidro-rompimiento de ciclohexilbencenos [169].

En algunos estudios [161, 172], se ha encontrado al tolueno en exceso con respecto al metilciclohexano mostrando que los metilbifenilos también pueden romperse en tolueno a través de un mecanismo que correspondería al inverso de la condensación del benceno en bifenilo [161]. Esto depende obviamente de las condiciones de reacción, pero en la mayoría de los casos se han obtenido cantidades equimolares de tolueno y metilciclohexano, lo cual significa que es esencialmente el metilciclohexiltolueno el que

se está rompiendo. Tanto la isomerización como la desproporción son catalizadas con centros ácidos de Brönsted los cuales no se presentan en los catalizadores soportados en alúmina.

Para llevar a cabo el análisis de los productos de reacción, se consideraron como productos de la ruta de HYD el dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (THDMDBT) y dimetilciclohexilbenceno (DMCHB). Como producto de la ruta de DDS se consideró el dimetilbifenilo (DMBF). El cociente de los productos vía HYD respecto a aquellos obtenidos por DDS se presenta en la figura 5.67. Aquí mismo se presenta la relación tolueno/metilciclohexano, todo calculado a una conversión del 17% del 4,6-DMDBT.

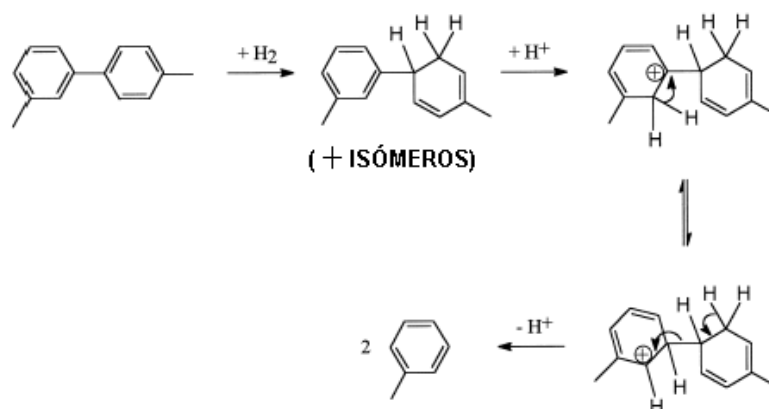


**Figura 5.67. Relación de productos de reacción HYD/DDS y tolueno/metilciclohexano.**



Se observa en todos los casos que la relación HYD/DDS es mayor que uno, confirmándose que la HDS de 4,6-DMDBT, aún sobre catalizadores promovidos, se lleva a cabo principalmente mediante la ruta de HYD. En la misma figura 5.67 se observa que en los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o SBA-15 la relación Tol/MCH es aproximadamente uno, lo que indica que es DMCHB lo que se está rompiendo, principalmente. Cabe mencionar que las cantidades encontradas de Tol y MCH en estos catalizadores es muy baja ya que el rompimiento del DMBF y DMCHB es catalizado por acidez.

En el caso de los catalizadores mixtos Al-Si(y), se presentan relaciones Tol/MCH mayores a la unidad, lo cual justifica la ruta de reacción de isomerización como se muestra en la figura 5.65. Según esta ruta es factible que con la acidez del soporte se llegue hasta la formación de tolueno (figura 5.68).



**Figura 5.68. Hidro-rompimiento del 3,4'-dimetilbifenilo.**

Estos resultados están de acuerdo con lo encontrado en las caracterizaciones de Espectroscopía Raman y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, donde se demuestra que la mayor parte del

aluminio está incorporado en la red de silicio en coordinación tetraédrica con cuatro átomos de silicio vía puentes de oxígeno, dando lugar a los llamados hidroxilos estructurales que sirven como sitios ácidos de Brønsted en los soportes Al-Si(15) y Al-Si(30). Esta acidez, comprobada por la adsorción de piridina seguida por FT-IR, favorece las rutas isomerización (migración de los metilos) e hidrogenación de los anillos aromáticos.

### 5.3.2. HYD de Naftaleno.

En la figura 5.69 se presenta la conversión de HYD de Naftaleno de todos los catalizadores soportados en formulaciones Al-Si(y) y SBA-15. Se puede observar que en esta reacción los catalizadores más activos son NiW/Al-Si(15) y NiW/Al-Si(30). En cambio, NiMo/Al-Si(30) que fue el más activo en la HDS de 4,6-DMDBT tuvo un desempeño más bajo.

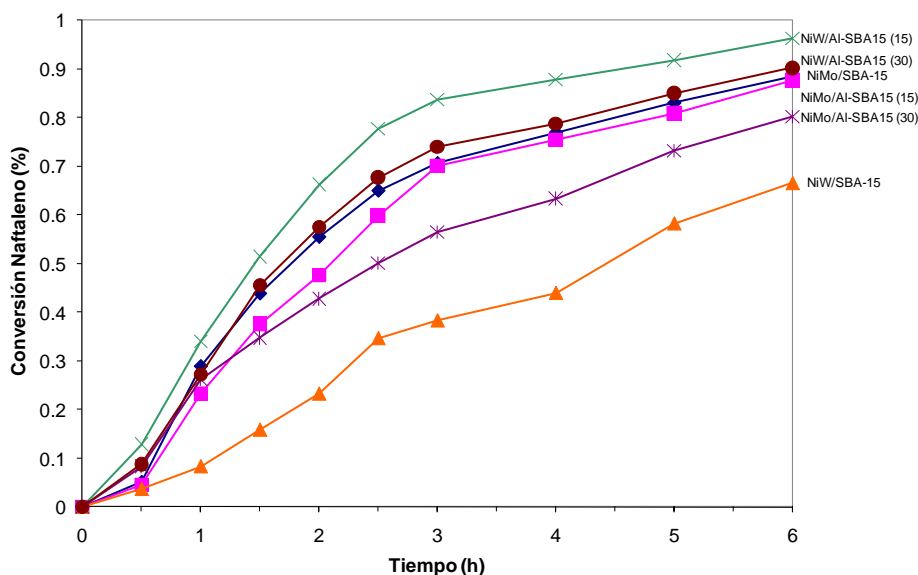


Figura 5.69. Actividad catalítica en la HYD de Naftaleno.

Como se observa en la tabla 5.13, las constantes de rapidez para la HYD de naftaleno, considerando una cinética de pseudoprimer orden, siguen una tendencia diferente en catalizadores de Mo que de W al compararlos con el poder hidrogenante determinado en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

**Tabla 5.13. HYD de naftaleno.**

	<b>Conversión de naftaleno a 6h</b>	<b>k (h<sup>-1</sup>)</b>	<b>HYD/DDS en HDS de 4,6-DMDBT</b>
<b>NiW/SBA15</b>	0.67	0.19	9.4
<b>NiW/Al-Si(30)</b>	0.90	0.40	7.6
<b>NiW/Al-Si(15)</b>	0.96	0.56	8.0
<b>NiMo/SBA15</b>	0.88	0.37	7.9
<b>NiMo/Al-Si(30)</b>	0.80	0.27	4.5
<b>NiMo/Al-Si(15)</b>	0.87	0.36	5.1

Los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 modificada con aluminio, que fueron de los más activos en la HDS de 4,6-DMDBT se encuentran entre los menos reactivos durante la HYD de naftaleno. Esto quiere decir que su mayor desempeño en esta reacción de HDS no tiene que ver directamente con la capacidad hidrogenante de éstos, sino con la acidez superficial tipo Brønsted que se determinó a través de las caracterizaciones practicadas a los catalizadores.

### 5.3.3. HDN de carbazol.

Al igual que la reacción de HYD de naftaleno, la reacción de HDN del carbazol puede usarse también para caracterizar la capacidad hidrogenante de los catalizadores aquí evaluados. En base a los datos obtenidos en las pruebas de HDS de 4,6-DMDBT e HYD de naftaleno, se tomó la decisión de probar solamente los catalizadores NiMo(W)/Al-Si(15) y NiMo(W)/SBA-15, que eran los que habían demostrado ser los más y menos activos, respectivamente. Nagai et al. [173], proponen la siguiente ruta de reacción para la HDN de carbazol (figura 5.70).

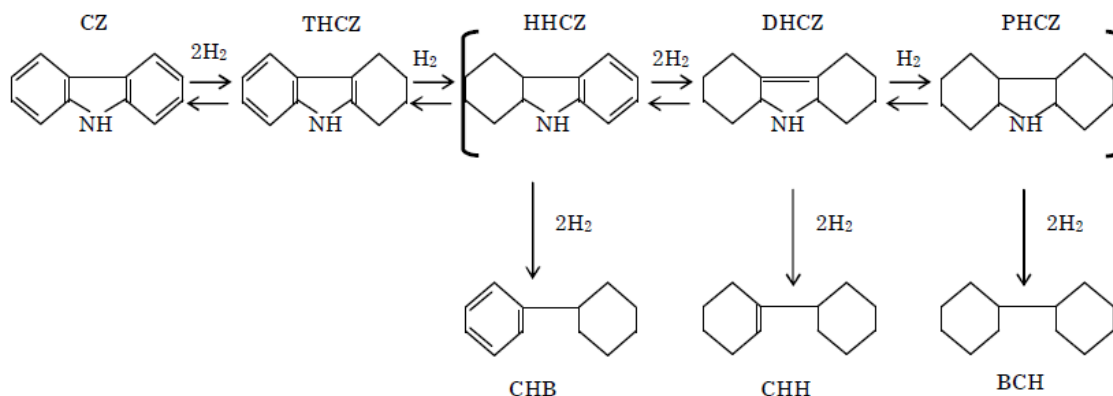
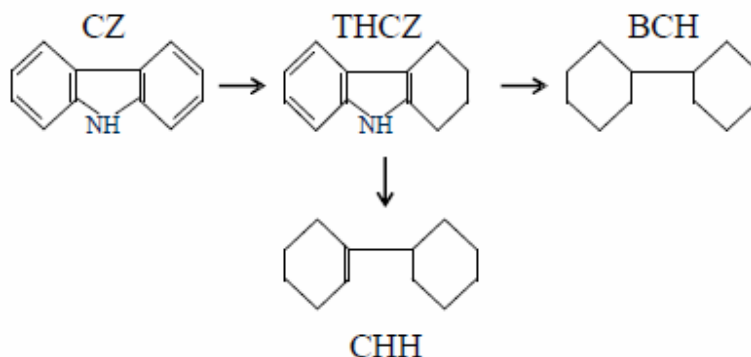


Figura 5.70. HDN de carbazol.

Se puede observar que el carbazol reacciona primero de manera reversible por la vía de hidrogenación de uno de los anillos bencénicos para producir tetrahydrocarbazol (THCZ), éste a su vez produce reversiblemente y de manera rápida otros compuestos hidrogenados como son el hexahydrocarbazol (HHCZ),

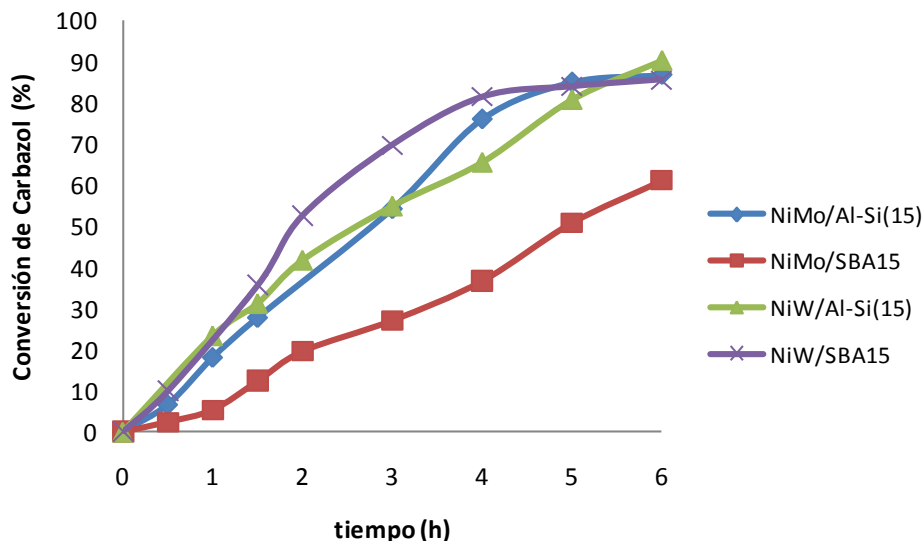
decahidrocarbazol (DHCZ) y perhidrocarbazol (PHCZ). El paso posterior a la hidrogenación es la hidrogenólisis de los compuestos hidrogenados para producir ciclohexilbenceno (CHB), biciclohexilo (BCH), ciclohexilciclohexeno (CHH) respectivamente. La reacción que se lleva a cabo primero es la hidrogenación y no la hidrogenólisis como sucede en la HDS de DBT. El bifenílo (BF) es una molécula insaturada aromática que, como era de esperarse, no se produce en la HDN de CZ debido a que es producto de una hidrogenólisis directa, hecho que no se he reportado.

Nagai et al. [174] también encontraron que la presencia de los compuestos hidrogenados intermedios depende en gran medida de las condiciones de reacción, ya que en sus experimentos sólo encontraron al THCZ como producto hidrogenado y al BCH y CHB como productos desnitrogenados (Figura 5.71).



**Figura 5.71. Esquema simplificado de la reacción de HDN de carbazol.**

Las curvas de conversión de carbazol para los cuatro catalizadores aquí analizados se muestran en la figura 5.72.



**Figura 5.72. Evolución de la conversión de carbazol en la reacción de HDN.**

Se observa que la conversión en todos los catalizadores, excepto NiMo/SBA15, después de 6 horas de reacción es prácticamente la misma. Sin embargo, la pendiente de las curvas es diferente, lo que indica que la constante de rapidez de reacción es diferente para cada caso. Si se comparan las conversiones a las 3 horas de reacción es más evidente una diferencia en el comportamiento catalítico. NiW/SBA-15 es el más activo con 70% de conversión mientras NiMo/SBA-15 es el menos activo con sólo el 25%. Ambos catalizadores modificados con aluminio, NiMo/Al-Si(15) y NiW/Al-Si(15) presentan prácticamente la misma conversión, con un valor de aproximadamente 50%. Esta tendencia en la conversión corresponde con el valor de la constante de rapidez de reacción que se reporta para cada catalizador en la tabla 5.14, la cual se determinó al suponer una cinética de pseudoprimer orden.

**Tabla 5.14. HDN de Carbazol.**

Catalizador	Conversión de carbazol después de 6h de reacción (%)	$K_{CZ}$ ( $h^{-1}$ )	Selectividad al 50% de conversión de carbazol		
			THCZ (%)	BCH (%)	CHH (%)
NiMo/Al-Si(15)	86.9	0.391	31.9	56.9	11.2
NiMo/SBA15	61.1	0.161	35.1	41.7	23.2
NiW/Al-Si(15)	90.3	0.384	53.2	37.8	9.0
NiW/SBA15	85.7	0.403	67.1	21.7	11.2

Es evidente que los catalizadores NiW y NiMo soportados en Al-Si(15) tienen la más alta conversión de carbazol, lo que indica su alta capacidad hidrogenante. Es particularmente interesante el hecho de que el catalizador NiW/SBA-15 tiene un poder hidrogenante durante la reacción de HDN de carbazol similar al de NiMo/Al-Si(15). Esto confirma lo propuesto en el análisis de la HDS de 4,6-DMDBT donde se mencionó que el buen desempeño cinético de los catalizadores de SBA-15 modificados con alúmina se debe a que promueven la isomerización del 4,6-DMDB, a parte de facilitar la ruta de HYD previa a la desulfuración de esta molécula ya que todos los catalizadores aquí evaluados tienen buena capacidad hidrogenante.

Estos resultados indican que la reacción de HYD no se da principalmente en los sitios CUS  $Ni^{2+}$ . Recientemente Topsoe ha demostrado la existencia de sitios BRIM (a parte de los RIM y EDGE) en los planos basales de los cristales de  $MoS_2$  y NiMoS, y que estos sitios tienen carácter metálico por lo que pueden operar como sitios de hidrogenación.

Para el 4,6-DMDBT es muy posible que el anillo se hidrogene en sitios BRIM pero que el rompimiento del enlace C-S se lleva a cabo en los sitios CUS Ni<sup>2+</sup>. Entonces en la HYD de naftaleno los sitios BRIM serían los importantes. Lo mismo aplicaría para la HDN de carbazol, el cual necesita hidrogenarse antes de romper el enlace C-N [189].

Además, al analizar la selectividad de los productos de la reacción al 50% de conversión del CZ se observa que la mayor parte del CZ se transforma en THCZ en los catalizadores de W, independientemente del soporte. En cambio, los catalizadores de Mo presentan una mayor abundancia del producto BCH, esto sugiere que estos últimos catalizadores promueven un grado de hidrogenación mayor. Entonces, si la conversión en reacciones de hidrogenación es prácticamente la misma para estos 4 catalizadores analizados, se confirma el hecho de que la acidez superficial de los catalizadores de SBA-15 modificados con Al es la responsable de su alto desempeño catalítico en la HDS de moléculas refractarias, como el 4,6-DMDBT.

#### **5.4. Discusión General.**

Los resultados de la caracterización indican que el aluminio injertado sobre la SBA-15 está en coordinación tetraédrica sugiriendo su incorporación dentro de la red de sílice. Después de la impregnación de Mo o W y Ni usando el método antes descrito, la estructura hexagonal característica de la SBA-15 es preservada y no se detectan especies cristalinas de Mo, W o Ni en los catalizadores modificados con aluminio, indicando una buena dispersión de las fases metálicas. Además, el área específica y el



diámetro de poro de los catalizadores son similares a los del soporte correspondiente. El aumento en el cociente  $CUS-Ni^{2+}/CUS-W^{4+}$  y  $CUS-Ni^{2+}/CUS-Mo^{4+}$ , respectivamente, indica que el número de sitios asociados a la fase sulfurada de níquel aumenta con la incorporación de aluminio en la red de la SBA-15, lo cual concuerda con la dispersión observada en las microscopías HRTEM de los catalizadores. También se observa la presencia de sitios ácidos de Brønsted, relacionados con altas actividades catalíticas de HDS, únicamente en los soportes de SBA-15 modificados con aluminio, donde el Al se incorporó dentro de la red de la SBA-15.

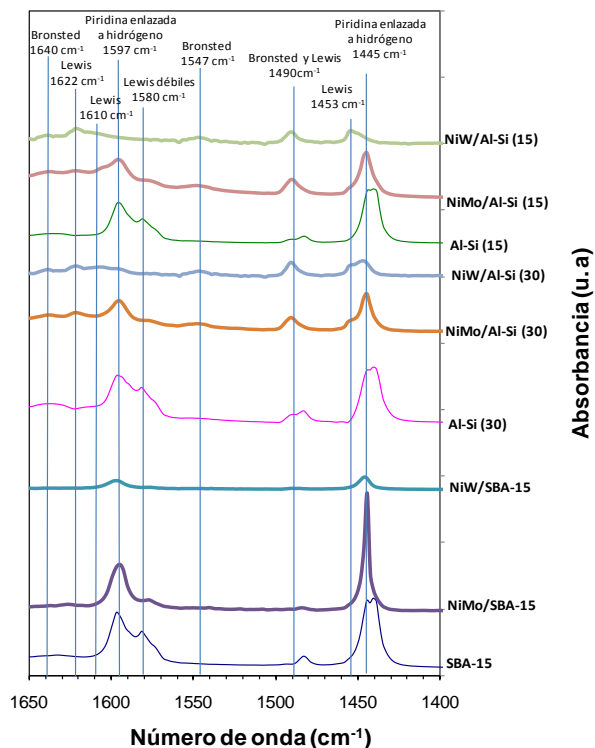
En la tabla 5.15 se resume el comportamiento catalítico de los materiales evaluados, tanto en HYD de naftaleno como en HDS de 4,6-DMDBT. También se incluye la abundancia de CUS y la relación de productos HYD/DDS derivada de la HDS de 4,6-DMDBT. Es evidente que los catalizadores NiMo/Al-Si(15) y NiMo/Al-Si(30) son los más activos en la HDS de 4,6-DMDBT y además los que contienen una proporción de CUS  $Ni^{2+}$  mayor, lo cual refuerza la afirmación de que estos sitios son los activos para esta reacción. Sin embargo, es notable el hecho de que estos catalizadores son de los menos activos en HYD de Naftaleno y los que presentan más baja proporción de productos HYD/DDS en la HDS de 4,6-DMDBT. Estos resultados indican que los soportes Al-Si(y) favorecen la reacción de HDS del 4,6-DMDBT pero no porque favorezcan la ruta de hidrogenación previa a la desulfuración, sino que favorecen la isomerización del 4,6-DMDBT previa a la desulfuración, gracias a su acidez superficial lo que se constató mediante Espectroscopia de Infrarrojo y  $^{27}Al$  MAS NMR, aún cuando la ruta de HYD es la predominante en todos los casos.

Tabla 5.15. Comparación de actividad catalítica.



<b>HDS</b> <b>4,6-DMDBT</b>	NiMo/Al-Si(15) k= 0.44 h <sup>-1</sup>	NiW/Al-Si(15) k= 0.41 h <sup>-1</sup>	NiMo/Al-Si(30) k= 0.39 h <sup>-1</sup>	NiW/Al-Si(30) k= 0.0.38 h <sup>-1</sup>	NiMo/SBA-15 k= 0.20 h <sup>-1</sup>	NiW/SBA-15 k= 0.14 h <sup>-1</sup>
<b>CUS</b> <b>Ni<sup>2+</sup>/CUS</b> <b>Mo<sup>4+</sup>(W<sup>4+</sup>)</b>	NiMo/Al-Si(30) 3.59	NiMo/Al-Si(15) 5.33	NiW/Al-Si(15) 3.76	NiW/Al-Si(30) 2.80	NiW/SBA-15 2.30	NiMo/SBA-15 1.75
<b>HYD/DDS</b>	NiW/SBA-15 9.4	NiW/Al-Si(15) 8.0	NiMo/SBA-15 7.9	NiW/Al-Si(30) 7.6	NiMo/Al-Si(15) 5.1	NiMo/Al-Si(30) 4.5
<b>HYD</b> <b>naftaleno</b>	NiW/Al-Si(15) k= 0.56 h <sup>-1</sup>	NiW/Al-Si(30) k= 0.40 h <sup>-1</sup>	NiMo/SBA-15 k= 0.37 h <sup>-1</sup>	NiMo/Al-Si(15) k= 0.36 h <sup>-1</sup>	NiMo/Al-Si(30) k= 0.26 h <sup>-1</sup>	NiW/SBA-15 k= 0.19 h <sup>-1</sup>
<b>HDN</b> <b>carbazol</b>	NiW/SBA-15 k= 0.40 h <sup>-1</sup>	NiMo/Al-Si(15) k= 0.39 h <sup>-1</sup>	NiW/Al-Si(15) k= 0.38 h <sup>-1</sup>	-	-	NiMo/SBA-15 k= 0.16 h <sup>-1</sup>

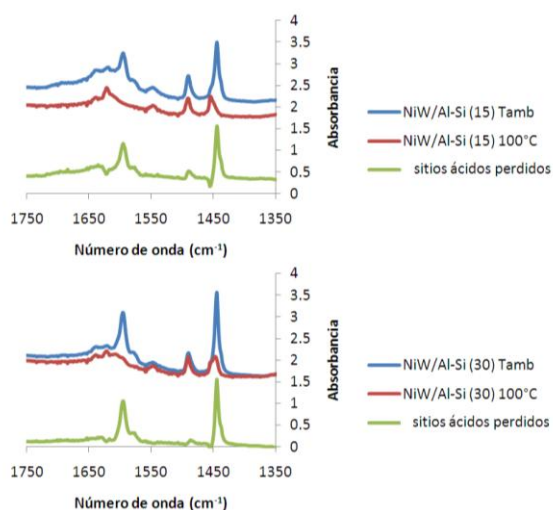
La presencia de sitios ácidos de Brönsted, como se demostró con la adsorción de piridina, aunque estén en baja concentración, son los responsables de la alta actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre formulaciones Al-Si(y). Esta baja acidez también permite mantener la calidad de la carga en el reactor, ya que no se observa el rompimiento desmedido de moléculas, fenómeno que podría observarse con una alta acidez en el catalizador. Esta comparación de tipos de sitios ácidos presentes en cada catalizador se enfatiza en la figura 5.73. Se aprecia entonces que en los catalizadores soportados sobre SBA-15 sólo hay unos pocos sitios ácidos de Lewis débiles (1580 cm<sup>-1</sup>) y predominantemente piridina enlazada a hidrógeno. En cambio en los catalizadores cuyo soporte de SBA-15 fue modificado con Al, se observa la presencia tanto de sitios ácidos de Lewis como de Brönsted.



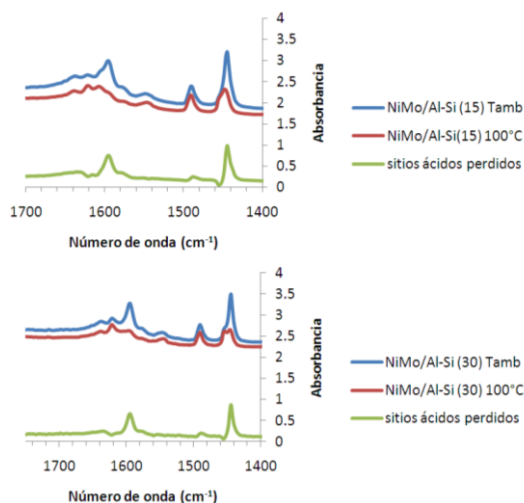
**Figura 5.73. Comparación de tipos de sitios ácidos sobre los diferentes catalizadores a través de la adsorción de piridina FT-IR.**

Además, la mayor actividad en la HDS de 4,6-DMDBT corresponde a los catalizadores NiMo/Al-Si (15) y NiMo/Al-Si (30), los cuales presentan los sitios ácidos más fuertes, como se puede apreciar en las figuras 5.74 y 5.75. Aquí se presentan los espectros FTIR para la adsorción de piridina sobre los catalizadores sulfurados cuyo soporte de SBA-15 fue modificado con aluminio a dos temperaturas diferentes: temperatura ambiente y a 100°C. También se presenta la resta de los espectros tomados a estas dos temperaturas, indicándose así los sitios perdidos por elevación de temperatura y evacuación a vacío. Las muestras que más sitios ácidos perdieron por calentamiento son las de W, lo que indica que presentan sitios ácidos comparativamente más débiles. Este comportamiento se observa en los picos a  $1575\text{ cm}^{-1}$  (Sitios ácidos de Lewis

débiles),  $1490\text{ cm}^{-1}$  (Lewis y Brönsted),  $1446$  y  $1597\text{ cm}^{-1}$  (piridina enlazada a hidrógeno) y  $1640\text{ cm}^{-1}$  (sitios ácidos de Brönsted). También se observa una aumento en el número de sitios ácidos de Lewis a  $1454$  y  $1622\text{ cm}^{-1}$  al aumentar la temperatura tanto para catalizadores NiMo como NiW, pero estos últimos lo hacen en menor proporción.



**Figura 5.74. Pérdida de sitios ácidos de Brönsted y Lewis en catalizadores NiW/Al-Si(15) y NiW/Al-Si(30).**



**Figura 5.75. Pérdida de sitios ácidos de Brönsted y Lewis en catalizadores NiMo/Al-Si(15) y NiMo/Al-Si(30).**

Esto explica porque los catalizadores NiW fueron menos activos en HDS de 4,6-DMDBT que los NiMo, aún en soportes de SBA-15 modificada con aluminio: los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 modificada con aluminio presentan sitios ácidos más fuertes que los análogos NiW, además de tener una mayor proporción de sitios ácidos de Brönsted y de CUS Ni<sup>2+</sup>/CUS Mo<sup>4+</sup>. Además de que los catalizadores NiMo presentaron mejor dispersión como se constató con las técnicas de DRX, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis. A través de la técnica HRTEM se determinó que los catalizadores con aluminio modificando el soporte de SBA-15 presentaron cristales más pequeños de MoS<sub>2</sub> ó WS<sub>2</sub> y más rectos que se relacionan con un buen desempeño en procesos de hidrogenación.

## 6. CONCLUSIONES

De acuerdo al objetivo general de este trabajo experimental, se esperaba encontrar que el empleo de un soporte diferente a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , convencionalmente empleado en procesos de HDS, como las formulaciones de SBA-15 modificadas con alúmina induciría cambios en la estructura superficial del soporte SBA-15, provocando consecuentemente variaciones en la estructura de las especies oxidadas de tungsteno y molibdeno, precursoras de la fase activa sulfurada, y que estos cambios se reflejarían en la evaluación de actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.

Al utilizar el soporte SBA-15 como fuente de  $\text{SiO}_2$  se obtendrían catalizadores con gran área específica y poros con diámetro considerable, pero con baja actividad catalítica por la naturaleza amorfa de las paredes, ya que carecen de sitios ácidos. La modificación con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permitiría obtener sitios ácidos que podrían promover nuevas rutas de reacción (como la isomerización) en la HDS de moléculas refractarias como el 4,6-DMDBT y una dispersión mayor.

Después de analizar los resultados obtenidos en la presente investigación, se puede concluir lo siguiente:

- Al utilizar el material SBA-15 como fuente de SiO<sub>2</sub> se obtuvieron soportes mesoporosos con arreglo hexagonal uniforme y paredes de poro de más de 40Å, lo que sugiere un material estable. Así mismo, todos los catalizadores NiMo y NiW, aún los ya modificados con Al, contaron con un área específica en el rango de 500 a 700 m<sup>2</sup>/g, aproximadamente, que es mucho mayor que la alúmina convencional y parecida a una SBA-15.
- La modificación con aluminio de la SBA-15 mediante la técnica de injertado químico permitió conservar la estructura mesoporosa del material sin dañarla de manera significativa, pero sólo a bajas cargas de Al. El aluminio incorporado en la red de sílice generó la presencia de sitios ácidos de Brönsted, aunque no de manera abundante.
- La técnica de impregnación de precursores de Mo y W utilizando una solución ácida preservó la estructura característica de la SBA-15 y sus propiedades texturales. Se obtuvo una buena dispersión de especies precursoras tanto para catalizadores Mo como W, aunque estos últimos sí mostraron la presencia de WO<sub>3</sub> aglomerado cuando se soportaba en SBA-15 pura. Por lo tanto la modificación de la SBA-15 con Al mejora la dispersión de las especies precursoras. También al aumentar el contenido de Al en la red de sílice, aumenta la proporción de sitios coordinativamente instaurados CUS Ni<sup>2+</sup>/CUS Mo<sup>4+</sup> y CUS Ni<sup>2+</sup>/ CUS W<sup>4+</sup>, lo que indica una mejor promoción de Mo y W por Ni cuando el aluminio se incorpora en la red de sílice.
- A través de la caracterización (Espectroscopia Raman, <sup>27</sup>Al MAS NMR y Adsorción de piridina seguida por espectroscopia FT-IR) de los catalizadores se determinó

que mediante el método de precipitación utilizado el aluminio se incorpora a la red de silicio. Estos sitios ácidos de Brönsted son deseables para la ruta de isomerización en la HDS de 4,6-DMDBT. Sin embargo, son poco abundantes, por lo que la acidez fue moderada. Esto se comprobó al analizar los productos de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT donde se detectaron cantidades más abundantes de los productos de la ruta de HYD previa a la HDS, y ningún isómero del 4,6-DMDBT.

- En general se observa que los catalizadores NiMo/Al-Si(y) son más activos en la HDS de 4,6-DMDBT que los de tungsteno sobre un mismo soporte, tal vez debido al hecho de que se pudo dispersar mejor el molibdeno, según se constata mediante las técnicas de caracterización de Difracción de rayos X y Espectroscopia Raman, a que el número de CUS Ni<sup>2+</sup>/CUS Mo<sup>4+</sup>(W<sup>4+</sup>) es mayor para los catalizadores con Al y a la mayor fuerza ácida de los sitios que presenta su superficie. Todos los catalizadores empleados favorecen la ruta de hidrogenación previa a la desulfuración en la HDS de 4,6-DMDBT, aunque la distribución de productos de reacción (tolueno y metilciclohexano) es diferente según el material soporte. Estas tendencias en actividad durante la HDS de 4,6-DMDBT no se pueden explicar como diferencias en la estructura de las especies superficiales de molibdeno o tungsteno ya que no hay cambios detectables en éstas con las técnicas de caracterización aquí empleadas, al variar la composición del soporte. El óxido mixto Al-Si(y) tiene incorporado el aluminio en la red de silicio en coordinación tetraédrica con cuatro átomos de silicio vía puentes de oxígeno, dando lugar a los llamados



hidroxilos estructurales que sirven como sitios ácidos de Brönsted, lo cual se pudo constatar mediante la técnica de adsorción de piridina seguida por FTIR. Mediante las reacciones de HYD de naftaleno y HDN de carbazol se pudo demostrar que la capacidad hidrogenante de los catalizadores aquí evaluados no es determinante para la HDS del 4,6-DMDBT. Esto indica que parte del mejor desempeño catalítico de los catalizadores NiMo y NiW modificados con Al se debe atribuir a la acidez superficial de Brönsted obtenida en los soportes de SBA-15.

### **Conclusión General.**

A partir de lo establecido en la hipótesis de este trabajo, se puede concluir que el modificar el soporte de SBA-15 con Al indujo cambios en la estructura que permitieron la generación de sitios ácidos de Brönsted en catalizadores de HDS NiMo y NiW. La modificación del soporte SBA-15 con Al originó cambios en la estructura superficial del soporte, provocando consecuentemente variaciones en la estructura de las especies oxidadas de tungsteno y molibdeno, precursoras de la fase activa sulfurada, mejorando la dispersión y aumentando la relación  $CUS Ni^{2+}/CUS Mo^{4+}$  ó  $W^{4+}$ . La preparación de los catalizadores usando precursores en medio ácido permitió la conservación de la estructura mesoporosa ordenada de la SBA-15. Los cambios estructurales generados se reflejaron en la actividad catalítica de los catalizadores aquí preparados durante la HDS de 4,6-DMDBT, principalmente en el caso NiMo/Al-Si(y) que fueron los más activos ya que aunque la ruta de HYD es la principal, la acidez de Brönsted permitió que la conversión aumentara al favorecer la ruta de ISOM.

# REFERENCIAS

- [1] P. Michaud, J. L. Lemberon, G. Pérot, *Appl. Catal. A: General* 169 (1998) 343.
- [2] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schultz, M. Breyse, S. Kaztelan, *J. Catal.* 191 (2000) 409.
- [3] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *Appl. Catal. A: General* 187 (1999) 179.
- [4] B. C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* 16 (1997) 3213.
- [5] W. Hölderich, M. Hesse, M. Näumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 226.
- [6] B. Notari, *Adv. Catal.* 41 (1996) 253.
- [7] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1144.
- [8] N. A. Melosh, P. Lipic, F. S. Bates, F. Wudl, G. D. Stucky, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, *Macromolecules* 32 (1999) 4332.
- [9] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 994.
- [10] N. A. Melosh, P. Davidson, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 823.
- [11] P. Feng, X. Bu, D. J. Pine, *Langmuir* 16 (2000) 5304.
- [12] M. G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. Catal.* 129 (1991) 159.
- [13] C. B. Khouw, M. E. Davis, *J. Catal.* 115 (1995) 77.
- [14] A. Tuel, P. Buskens, P. A. Jacobs, *Appl. Catal.* 102 (1993) 69.
- [15] P. B. Venuto, *Microporous Mater.* 2 (1994) 297.

- [16] J. S. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [17] 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.C. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [18] A. Chenite, Y. L. Page, A. Sayari, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1015.
- [19] A. Corma, M. S. Grande, V. González-Alfaro, A. V. Orchilles, *J. Catal.* 159 (1996) 375.
- [20] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [21] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [22] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.* 11(1999) 1621.
- [23] Satterfield, C. "Heterogeneous Catalysis in Practice" McGraw-Hill Book Company, 1980, U. S. A.
- [24] Van Santen, R. A., Niemantsverdriet, J. W. "Chemical Kinetics and Catalysis", Plenum Press, 1995.
- [25] D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.
- [26] T. Tatsumi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata. *Chem. Lett.* 42(1997) 469.
- [27] Szostak, R. "Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification" Van Nostrand Reinhold: New York, 1989; pp 211-238.

- [28] A. Corma Chem. Rev. 97(1997)2373.
- [29] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. Brinker, J. Chem. Mater. 8 (1996) 1682.
- [30] K. Moller, T. Bein, Chem. Mater. 10(1998) 2950.
- [31] Y. J. Ying, C.P. Mehnert, M. S. Wong, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 38(1999) 56.
- [32] Z. Luan, E. M. Maes, P. A. W van der Heide, D. Zhao, R. S. Czernuszewicz, L. Kevan, Chem. Mater. 11(1999) 3680.
- [33] M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, Chem. Mater.12(2000)898.
- [34] Y. Yue, A. Gedeon, J. L. Bonardet, N. Melosh, J. B. D'Espinose, J. Fraissard, Chem. Commun. 190(1999)1967.
- [35] Y. Han, F. S. Xiao, S. Wu, Y. Sun, X. Meng, D. Li, Lin, S. Deng, X. J. Ai Phys. Chem. B 105(2001)7963.
- [36] B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, Chem. Mater. 13(2001)552.
- [37] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, Microporous Mater. 2(1993)17.
- [38] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker, O. H. Ellestad, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1994)1493.
- [39] A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, J. Catal. 148(1994)569.
- [40] V. Luca, D. J. MacLachlan, R. Bramley, K. Morgan, J. Phys. Chem. 100(1996)1793.
- [41] Z. Luan, H. He, C. F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, J. Phys. Chem. 99(1995)1018.
- [42] R. Ryoo, S. Jun, J. M. Kim, M. Kim, J. Chem. Commun. (1997)2225.

- [43] S. A. Bagshaw, F. D. Renzo, F. Fajula, Chem. Commun.(1996) 2209.
- [44] M. E. Raimondi, E. Gianotti, L. Marchese, G. Martra, T. Maschmeyer, J. M. Seddon, S. Coluccia, J. Phys. Chem. B 104(2000)7102.
- [45] J. E. Haskouri, S. Cabrera, M. Gutierrez, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, M. D. Marcos, P. Amorós, Chem.Commun. (2001)309.
- [46] S. A. Bagshaw, T. Kemmitt, N. B. Milestone, Micro. Mesoporous Mater. 22(1998)419.
- [47] H. Hamdan, S. Endud, H. He, M. N. M. Muhid, J. Klinowski, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92(1996)2311.
- [48] I.E. Wachs, Chem. Eng. Sci. 45 (1990) 2561.
- [49] C. Song, K.M. Reddy, Appl. Catal. A 176 (1999) 1.
- [50] K.M. Reddy, B. Wei, C. Song, Catal. Today 43 (1998) 261.
- [51] E.J.M. Hensen, P.J. Kooyman, Y. van der Meer, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, J. Catal. 199 (2001) 224.
- [52] R.K. Rana, B. Viswanathan, Catal. Lett. 52 (1998) 25.
- [53] J-Y. Piquemal, E. Briot, M. Vennat, J-M. Brégeault, G. Chottard and J-M. Manoli, Chem. Commun. (1999) 1195.
- [54] J-Y. Piquemal, J-M. Manoli, P. Beaunier, A. Ensuque, P. Tougne, A-P. Legrand and J-M. Brégeault, Micropor. Mesopor. Mater. 29(1999) 291.
- [55] W. Zhang, J. Wang, P.T. Tanev and T.J. Pinnavaia, Chem. Commun. (1996) 979.

- [56] M. de Boer, R.G. Leliveld, A.J. van Dillen, J.W. Geus, H.G. Brull, *Appl. Catal. A*, 102 (1993) 35.
- [57] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, *J. Catal.*, 199 (2001) 19.
- [58] N.G. Kostova, A.A. Spojakina, K. Jiratova, O. Solcova, L.D. Dimitrov, L.A. Petrov, *Catal. Today*, 65 (2001) 217.
- [59] T. Klimova, E. Rodríguez, M. Martínez, J. Ramírez, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45 (2001) 257.
- [60] R.K. Rana, B. Viswanathan, *Catal. Lett.* 52 (1998) 25.
- [61] S-T. Wong, H-P. Lin, C-Y. Mou, *Appl. Catal. A* 198 (2000) 103.
- [62] M. Cheng, F. Kumata, T. Saito, T. Komatsu, T. Yashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117 (1998) 485.
- [63] Lensveld, D., Tesis doctoral, Universidad de Utrecht, Holanda, 2003.
- [64] Baes C.F. and Mesmer R.E. "The Hydrolysis of Cations", John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1976.
- [65] Iler R.K. "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1979.
- [66] CRC Handbook of Chemistry and Physics, published by CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA, tabla "Physical Constants of Inorganic Compounds"
- [67] Cotton F.A. and Wilkinson G. "Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text", 2nd Edition, Interscience Publishers (John Wiley & Sons), New York, USA, 1966, pp. 937.

- [68] Cotton F.A. and Wilkinson G. "Advanced Inorganic Chemistry", 5th Edition, Interscience Publishers (John Wiley & Sons), New York, USA, 1988, p. 829.
- [69] Mellor J.W. "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Volume XI, Longmans, Green and Co. Ltd., London, UK, 1931, p. 619.
- [70] Rollinson C.L., "Comprehensive Inorganic Chemistry" (J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm and A.F. Trotman-Dickenson, editors), Pergamon Press, Oxford, UK, 1973, p. 732.
- [71] Mackay K.M., Mackay R.A. "Introduction to Modern Inorganic Chemistry", 4<sup>th</sup> Edition, Blackie & Son Ltd., Glasgow. London, UK (USA, Canada and Mexico: Prentice Hall), 1989, p. 247.
- [72] Mellor J.W. "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Volume XI, Longmans, Green and Co. Ltd., London, UK, 1931, p. 632.
- [73] Cotton F.A., Wilkinson G. "Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text", 2nd Edition, Interscience Publishers (John Wiley & Sons), New York, USA, 1966, p. 959.
- [74] Canterford J.H., Colton R. "Halides of the Second and Third Row Transition Metals", Interscience Publishers (John Wiley & Sons), London, UK, 1968, p. 223.
- [75] Arnoldy P., Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, The Netherlands, 1985, chapter 5.
- [76] J.A.R. van Veen, E. Gerkema, A.M. van der Kraan, A. Knoester, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 22 (1987) 1684.
- [77] R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, J. Catal. 185 (1999) 199.
- [78] L. Medici, R. Prins, J. Catal. 163 (1996) 38.

- [79] R. Cattaneo, Th. Weber, T. Shido, R. Prins, *J. Catal.* 191 (2000) 225.
- [80] A.M. de Jong, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17722.
- [81] T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada, *Catal. Today* 45 (1998) 271.
- [82] Y. Ohta, T. Shimizu, T. Honma, M. Yamada, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 127 (1999) 161.
- [83] R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, *J. Catal.* 185 (1999) 199.
- [84] L. Medici, R. Prins, *J. Catal.* 163 (1996), 38.
- [85] R. Cattaneo, Th. Weber, T. Shido, R. Prins, *J. Catal.* 191 (2000) 225.
- [86] A.M. de Jong, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17722.
- [87] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Top. Catal.* 13 (2000) 99.
- [88] L. Coulier, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen and J.W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* 197 (2001) 26.
- [89] T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada, *Catal. Today* 45 (1998) 271.
- [90] G. Kishan, L. Coulier, V. H. J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* 196 (2000) 180.



- [91] H.R. Reinhoudt, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, Fuel. Proc. Tech. 61 (1999) 43.
- [92] G. Kishan, L. Coulier, V. H. J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, J. Catal. 196 (2000) 180.
- [93] R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, J. Catal. 185 (1999) 199.
- [94] L. Medici, R. Prins, J. Catal. 163 (1996) 38.
- [95] R. Cattaneo, Th. Weber, T. Shido, R. Prins, J. Catal. 191, 225 (2000).
- [96] A.M. de Jong, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, J. Phys. Chem. 100 (1996) 17722.
- [97] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, Top. Catal. 13 (2000) 99.
- [98] G. Kishan, L. Coulier, V. H. J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, J. Catal. 196 (2000) 180.
- [99] G. Kishan, L. Coulier, V. H. J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (2000)1103.
- [100] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, J. Catal. 197 (2001) 26.
- [101] G. Kishan, L. Coulier, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, J. Catal. 200 (2001) 194.

- [102] M.W.J. Crajé, S.P.A. Louwers, V.H.J. de Beer, R. Prins, A.M. van der Kraan, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5445.
- [103] C.A. Bertran, N. T. da Silva, G. P. Thim, *J. of Non-Crystalline Solids* 273 (2000) 140.
- [104] R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, *J. Catal.* 185 (1999) 199.
- [105] M.S. Thompson, European patent application, 01.181.035.A2 (1986).
- [106] S.P.A. Louwers, R. Prins, *J. Catal.* 133 (1992) 94.
- [107] K. Hiroshima, T. Mochizuchi, T. Honma, T. Shimizu, M. Yamada, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 433.
- [108] K. Inamura, K. Uchikawa, S. Matsuda, Y. Akai, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 468.
- [109] R. Candia, O. Sørensen, J. Villadsen, N. Y. Topsøe, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 123.
- [110] S. Eijsbouts, *Appl. Catal. A* 158 (1997) 53.
- [111] P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7060.
- [112] P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 102, (1998) 2722.
- [113] T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada, *Catal. Today* 45 (1998) 271.
- [114] M. Ziolek, I. Nowak, P. Decyk, J. Kujawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117 (1998) 509.
- [115] J. Cui, Y.H. Yue, W.Y. Dong, Z. Gao, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 687.
- [116] Y. Yue, Y. Sun, Z. Gao, *Catal. Lett.* 47 (1997) 167.

- [117] U. Junges, S. Disser, G. Schmid, F. Schüth, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117 (1998) 391.
- [118] T. Halachev, R. Nava, L. Dimitrov, *Appl. Catal. A* 169 (1998) 111.
- [119] A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, J.B. Montón, *J. Catal.* 153 (1995) 25.
- [120] T. Klimova, J. Ramírez, M. Calderón, J.M. Domínguez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117 (1998) 493.
- [121] M. Hartmann, A. Pöpl, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 17494.
- [122] M. Hartmann, A. Pöpl, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9906.
- [123] M. Hartmann, A. Pöpl, L. Kevan, *Stud. Surf. Sci. Catal* 101 (1996) 801.
- [124] S. Djangkung Sumbogo Murti, H. Yang, K. H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 442.
- [125] T. C. Ho, *J. Catal.* 219 (2003) 442.
- [126] B. Pawelec, R. M. Navarro, J. M. Campos-Martin, A. López Agudo, P. T. Vasudevan, J. L. G. Fierro, *Catal. Today* 86 (2003) 73.
- [127] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscow, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [128] Z. Luan, H. He, C. F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1018.
- [129] Levine, I., "Fisicoquímica", McGraw-Hill, España, 1991.
- [130] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207.
- [131] Smith J. M., "Ingeniería de la Cinética Química", CECSA, México, 2000, pp 385-391.

- [132] Delannay F., "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Marcel Dekker, Inc., 1984, E. U. A.
- [133] J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Catal. 170 (1997) 108.
- [134] Kortüm G., "Reflectance spectroscopy. Principles, methods and applications", Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [135] Welle M. T., "Inorganic Materials Chemistry", Oxford University Press, Gran Bretaña, 1994 pp 1-25.
- [136] G. Oliveri, G. Ramis, G. Busca, V. Sánchez-Escribano, J. Mater. Chem. 3-12 (1993) 1239.
- [137] G. Busca, Catal. Today 27 (1996) 323.
- [138] Turrell G., "Raman microscopy developments and applications", London Academic Press, 1, 1996.
- [139] M. Pelletier, J. Appl. Spectrosc. 57 (2003) 1, 20A.
- [140] Niemantsverdriest J. W., "Spectroscopy in Catalysis: An introduction". Wiley-VCH, 2007.
- [141] Yacaman M. J., Reyes J.; "Microscopía Electrónica. Una visión del microcosmos". Fondo de Cultura Económica, México, 1995.
- [142] Burriel F., Arribas S., Lucena F., Hernández J., "Química Analítica Cualitativa", Paraninfo, España, 2001.
- [143] R. Zăvoianu, C. R. Dias, and M. F. Portela, React. Kinet. Catal. Lett, 22 (2001) 201.

- [144] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 630.
- [145] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscow, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [146] Hench L. L., West J. K.; "Principles of electronic ceramics"; Wiley Interscience, U. S. A., 1990 p. 91.
- [147] N. Das, H. Eckert, H. Hu, I. E. Wachs, J. F. Walzer, F. J. Feher, *J. Phys. Chem.* 97(1993) 8240.
- [148] D. Rendell, Fluorescence and phosphorescence spectroscopy, *Col. Analytical chemistry by Open Learning*, Nov. 1995.
- [149] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, *Catal. Today*, 98 (2004) 19.
- [150] M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 898.
- [151] R. Ryoo, J. M. Kim, C. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17718.
- [152] N. Giordano, J. Bart, A. Vaghi, A. Castellan, A. Martinotti, *J. Catal.* 36 (1975) 81.
- [153] P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breyse, *J. Catal.* 153 (1995) 17.
- [154] P. Tittarelli, A. Iannibello, P. L. Villa, *J. Solid State Chemistry*, 37 (1981) 95.
- [155] Grasselli J. G., Bulkin B. J., "Analytical Raman Spectroscopy", *Chemical Analysis Series*, John Wiley & Sons, Vol. 114 (1991) 325-395.
- [156] L. Portela, P. Grange and B. Delmon, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 37 (1995) 699.

- [157] J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, *Catal. Today* 43 (1998) 123.
- [158] X. Wang, U. S. Ozkan, *J. Catal.*, 227 (2004) 492.
- [159] Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng and C. Li, *J. Phys. Chem. B.*, 108 (2004) 9739.
- [160] M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.*, 149 (1994) 414.
- [161] P. Michaud, J. L. Lemberon, G. Pérot, *Appl. Catal. A* 169 (1998) 343.
- [162] T. Isoda, S. Nagao, Y. Korai, I. Mochida, *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Petrol. Chem.* 41 (1996) 563.
- [163] T. Isoda, Y. Takase, H. Takagi, K. Kusakabe, S. Morooka, *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Petrol. Chem.* 43 (1998) 547.
- [164] T. Isoda, Y. Takase, K. Kusakabe, S. Morooka, *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Petrol. Chem.* 43 (1998) 575.
- [165] T. Isoda, Y. Takase, K. Kusakabe, S. Morooka, *Energy Fuels* 14 (2000) 585.
- [166] T. Isoda, S. Nagao, Y. Korai, I. Mochida, *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Petrol. Chem.* 41 (1996) 559.
- [167] T. Fujikawa, O. Chiyoda, M. Tsukagoshi, K. Idei, S. Takehara, *Catal. Today* 45 (1998) 307.
- [168] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catal. Today* 39 (1997) 13.
- [169] G. Pérot, *Catal. Today* 86 (2003) 111.
- [170] M. V. Landau, D. Berger, M. Herskowitz, *J. Catal.* 158 (1996) 236.

- [171] F. Bataille, J. L. Lemberon, G. Pérot, P. Leyrit, T. Cseri, N. Marchal, S. Kasztelan, *Appl. Catal. A* 220 (2001) 191.
- [172] E. Lecrenay, I. Mochida, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 106 (1997) 333.
- [173] M. Nagai, Y. Goto, A. Irisawa, S. Omi, *J. Catal.* 191 (2000) 128.
- [174] M. Nagai, Y. Goto, A. Miyata, M. Kiyoshi, K. Hada, K. Oshikawa, S. Omi, *J. Catal.* 182 (1999) 292.
- [175] D.J. Lensveld, J.G. Mesu, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45 (2001) 401.
- [176] D.J. Lensveld, J.G. Mesu, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 143 (2002) 647.
- [177] G. M. Esquivel, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, *Catal. Today* 148 (2009) 36–41.
- [178] G. Macías, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, *Catal. Today* 133–135 (2008) 261–266.
- [179] R. Contreras, J. Ramírez, R. Cuevas-García, A. Gutiérrez-Alejandre, P. Castillo-Villalón, G. Macías, Iván Puente-Lee, *Catal. Today* 148 (2009) 49–54.
- [180] Y. Wang, J. Ma, D. Liang, M. Zhou, F. Li, R. Li, *J Mater Sci* 44 (2009) 6736–6740.
- [181] Z. D. Huang, W. Bensch, L. Kienle, S. Fuentes, G. Alonso, C. Ornelas, *Catal Lett* 127 (2009) 132–142.
- [182] Z. D. Huang, W. Bensch, L. Kienle, S. Fuentes, G. Alonso, C. Ornelas, *Catal Lett* 124 (2008) 24–33.

- [183] Z. D. Huang , W. Bensch, L. Kienle, S. Fuentes, G. Alonso, C. Ornelas, *Catal Lett* 122 (2008) 57–67.
- [184] K. Soni, K. C. Mouli, A. K. Dalai, J. Adjaye, *Catal Lett* 136 (2010) 116–125.
- [185] Z. Huang, W. Bensch, W. Sigle, P. A. van Aken, L. Kienle, T. Vitoya, H. Modrow, T. Ressler, *J Mater Sci* 43 (2008) 244–253.
- [186] R. Herbert, D. Wang, R. Schomäcker, R. Schlögl, C. Hess, *ChemPhysChem* 10 (2009) 2230 – 2233.
- [187] K. Jeyakumar, D. K. Chand, *J. Chem. Sci.* 121 (2009) 111–123.
- [188] D. Zhang, A. Duan, Z. Zhao, X. Wang, G. Jiang, J. Liu, C. Wang, M. Jin, *Catal. Today* 175 (2011) 477– 484.
- [189] A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, *Catal. Today* 153 (2010) 1–68.
- [190] T. Klimova, *Appl. Catal.* 253 (2003) 321.
- [191] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, *Appl. Catal.* 240 (2003) 29.



# APÉNDICES

## Apéndice I.

### Catalizadores NiMo(W)/Al-Si(x)

#### Preparación de Soportes.

$$y = \frac{\text{moles de Si}}{\text{moles de Al}}$$

Para inyectar el aluminio en 1g de SiO<sub>2</sub>.

$$1g \text{ SiO}_2 \left( \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60g \text{ SiO}_2} \right) = 1.67 * 10^{-2} \text{ mol SiO}_2$$

$$1.67 * 10^{-2} \text{ mol de SiO}_2 \left( \frac{1 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol SiO}_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Al}}{y \text{ mol Si}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol IPA}}{1 \text{ mol Al}} \right) \left( \frac{204.25g \text{ IPA}}{1 \text{ mol Al(iPrO)}_3} \right) * \left( \frac{1}{0.98 \text{ pureza}} \right) = g \text{ IPA}$$

#### Preparación de Catalizadores NiMo/Al-Si(y).

La carga de MoO<sub>3</sub> en todos los catalizadores es de 12% en peso y la de NiO de 3% en peso.

Para preparar 1g de catalizador:

$$0.12g \text{ MoO}_3 \left( \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94g \text{ MoO}_3} \right) \left( \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) \left( \frac{1235.86g \text{ HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \left( \frac{1}{.99 \text{ de pureza}} \right) = 0.1487g \text{ HMA}$$

Para impregnar 0.85g de soporte

$g \text{ soporte impregnado} * \text{volumen poro} = \text{ml solución a impregnar}$

Para la impregnación de níquel se llevó a cabo la siguiente secuencia de cálculo:

$$0.03g \text{ NiO} \left( \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7g \text{ NiO}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol NiCO}_3}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left( \frac{118.7g \text{ NiCO}_3}{1 \text{ mol NiCO}_3} \right) = 0.04767g \text{ NiCO}_3$$

Para impregnar 0.97g de catalizador

$g \text{ catalizador impregnado} * \text{volumen poro} = \text{ml solución a impregnar}$

### **Preparación de Catalizadores NiW/Al-Si(y).**

La carga de  $\text{WO}_3$  en todos los catalizadores es de 12% en peso y la de NiO de 3% en peso.

Para preparar 1g de catalizador:

$$0.12g \text{ WO}_3 \left( \frac{1 \text{ mol WO}_3}{231.85g \text{ WO}_3} \right) \left( \frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol WO}_3} \right) \left( \frac{2972g \text{ MTA}}{1 \text{ mol MTA}} \right) \left( \frac{1}{.99 \text{ de pureza}} \right) = 0.1295g \text{ MTA}$$

Para impregnar 0.85g de soporte

$g \text{ soporte impregnado} * \text{volumen poro} = \text{ml solución a impregnar}$

Para la impregnación de níquel se llevó a cabo la siguiente secuencia de cálculo:

$$0.03g \text{ NiO} \left( \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7g \text{ NiO}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol NiCO}_3}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left( \frac{118.7g \text{ NiCO}_3}{1 \text{ mol NiCO}_3} \right) = 0.04767g \text{ NiCO}_3$$

Para impregnar 0.97g de catalizador

$g \text{ catalizador impregnado} * \text{volumen poro} = \text{ml solución a impregnar}$

## Apéndice II.

### RAPIDEZ DE REACCIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-DMDBT.

La ecuación de diseño para un reactor por lotes isotérmico se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{t}{C_{A0}} = \int \frac{dX_A}{R_A}$$

t = tiempo de reacción

$C_{A0}$  = concentración molar inicial de 4,6-DMDBT

$X_A$  = conversión de 4,6-DMDBT

$R_A$  = rapidez de reacción expresada como moles de 4,6-DMDBT convertidas por hora - litro.

$$X_A = \frac{\text{moles convertidas de 4,6 - DMDBT}}{\text{moles iniciales de 4,6 - DMDBT}}$$

Si se considera una cinética de pseudoprimer orden respecto al reactivo limitante 4,6-DMDBT<sup>[55]</sup>,<sup>[88]</sup>,<sup>[89]</sup>, entonces se puede decir que:

$$\frac{t}{C_{A0}} = \int \frac{dX_A}{kC_{A0}(1 - X_A)}$$

que integrando con límites desde  $X_{A0}$  (conversión de 4,6-DMDBT inicial) hasta  $X_A$  (conversión de 4,6-DMDBT en el tiempo a analizar) nos da:

$$k = -\frac{\ln(1 - X_A)}{t}$$

Con esta ecuación se puede calcular la k de cada reacción en h<sup>-1</sup>.